

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

ЖОЛОБ НАЗАР РОМАНОВИЧ


УДК 622.244.442

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**БІОПОЛІМЕРНА СИСТЕМА ДЛЯ БУРІННЯ СВЕРДЛОВИН**  
**В УМОВАХ ВИСОКИХ ПЛАСТОВИХ ТИСКІВ І ТЕМПЕРАТУР**

185 – Нафтогазова інженерія та технології

18 – Виробництво та технології

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело  Н. Р. Жолоб

Науковий керівник

Мислюк Михайло Андрійович  
доктор технічних наук, професор

Івано-Франківськ – 2024

## АНОТАЦІЯ

*Жолоб Н. Р.* Біополімерна система для буріння свердловин в умовах високих пластових тисків і температур. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 185 – Нафтогазова інженерія та технології (18 – Виробництво та технології). – Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, 2024.

До найважливіших і найперспективніших напрямків нарощування вуглеводневих ресурсів та їх запасів в Україні відноситься освоєння потенціалу геологічних структур на глибинах 5000 – 8000 м. Важливу роль при спорудженні глибоких свердловин у складних гірничогеологічних умовах відіграють безглинисті біополімерні промивальні системи, які забезпечують ефективність буріння та високу якість розкриття продуктивних горизонтів. Поширення застосування біополімерних систем на великі глибини, для яких характерні високі пластові тиски і температури, обмежується їх термостійкістю і густиною. Одним із шляхів вирішення даної проблеми є розробка високомінералізованих термостійких біополімерних систем.

В дисертаційній роботі на основі аналізу залежності інтегрального показника  $\varepsilon$  реологічних властивостей від температури  $T$  обґрунтовано методику оцінки температури  $T_m$  початку руйнування впорядкованої структури як критерію термічної стійкості біополімерних систем на основі камеді ксантана, яка визначається за характерною особливістю кривої  $\varepsilon(T)$  зміни інтегрального показника від температури. Вивчено термічну стійкість найбільш поширених біополімерних реагентів в середовищі одновалентних солей. Встановлено, що серед досліджуваних біополімерів найвищий рівень термічної стійкості забезпечує камедь ксантана в середовищі розчинів формиатних солей. Залежно від ступеня мінералізації її термостійкість може перевищувати 200 °С.

Доведено, що в результаті взаємодії формиатних солей і камеді ксантана відбувається утворення та перерозподіл водневих зв'язків між сіллю і біополімером, а також утворення полімерних асоціатів та нових видів зв'язку – міжмолекулярних і

внутрішньо-молекулярних, які сприяють підвищенню термічної стійкості і реологічних властивостей камеді ксантана. Встановлено, що при спільному застосуванні формиату калію і натрію спостерігається синергетичне підвищення термостійкості камеді ксантана.

Досліджено вплив солей мурашиної кислоти на термостійкість реагентів-стабілізаторів на основі крохмалю та ефірів целюлози. Показано, що карбоксиметилкрохмаль у найбільшій мірі відповідає вимогам до високотемпературного реагента-стабілізатора біополімерних систем на основі формиатів калію та натрію і може застосовуватися до температури 175 °С. Встановлено, що підвищення концентрації реагентів-стабілізаторів не призводить до зростання граничної температурної межі застосування біополімерних систем, а впливає тільки на величину показника *НТНР* фільтрації. Розширення температурних меж застосування можливе за рахунок підвищення концентрацій солей.

На підставі досліджень розроблено рецептуру біополімерної системи Біокар-ТФ для буріння свердловин в умовах високих пластових тисків і температур, яка ґрунтується на здатності високорозчинних формиатних солей підвищувати термічну стійкість полісахаридних реагентів і забезпечувати густину промивальної рідини на рівні 1700 кг/м<sup>3</sup>. Рецептура розробленої біополімерної системи захищена патентом 124224 України на винахід.

Визначено, що при спільному застосуванні формиатів калію та натрію відбувається синергетичне посилення спільної інгібуючої дії іонів K<sup>+</sup> та Na<sup>+</sup>. Комбінація солей при вмісті формиату натрію 50 % дозволяє досягти рівня показника стійкості аргіліту 99,4 %, що на 3,5 % перевищує максимальний показник для формиату калію. Доказано, що температура не послаблює інгібуючу дію солей-інгібіторів на глинисті породи. Показано, що аніони органічних солей вагомо переважають неорганічні аніони за впливом на стійкість глинистих порід. Це значно підвищує їх роль в процесах інгібування та забезпечує переваги органічних солей над традиційними неорганічними інгібіторами.

Встановлено, що за впливом на глинисті породи біополімерні системи на основі формиатів калію і натрію близькі до систем на вуглеводневій основі і можуть

використовуватися у складних гірничогеологічних умовах. Показано, що формиати натрію і калію забезпечують низькі трибометричні властивості біополімерної системи Біокар-ТФ, які наближаються до рівня систем на вуглеводневій основі без застосування спеціальних мастильних добавок.

Вивчено вплив твердих обважнювачів на технологічні властивості системи Біокар-ТФ та встановлено граничні межі їх використання для: мікромармура – 1640 кг/м<sup>3</sup>, сидериту – 1725 кг/м<sup>3</sup> та гематиту – 2000 кг/м<sup>3</sup>. Показано, що застосування бариту для обважнення промивальних систем, які містять формиат калію, є недопустимим через утворення токсичних сполук барію.

Уточнено методичні засади оцінки коефіцієнта відновлення проникності кернів для високомінералізованих систем на основі солей мурашиної кислоти. Встановлено, що потік сухого газу із ресивера сприяє осушенню фільтрату технологічної рідини в порах керна, спричиняє кристалізацію та випадіння солей із подальшим блокуванням каналів фільтрації. Для об'єктивної оцінки впливу технологічної рідини на породу-колектор необхідно при очищенні керна використовувати вологий газ.

Досліджено реологічні і структурно-механічні властивості біополімерної системи Біокар-ТФ залежно від концентрацій ксантанової камеді, крохмалю та формиату калію при температурах 25 – 170 °С, а також фільтраційні властивості і проникність сформованої фільтраційної кірки залежно від концентрацій реагентів, зміни температур, перепаду тиску та проникності керамічного фільтра. На основі досліджень побудовано регресійні залежності в класі поліноміальних моделей другого порядку для показників реологічних, структурно-механічних і фільтраційних властивостей, які є інформаційним забезпеченням задачі вибору оптимальної рецептури системи Біокар-ТФ для конкретних гірничогеологічних умов буріння свердловини.

Проведено промислові випробування біополімерної системи Біокар-ТФ на свердловинах 43 Семиренківського ГКР і 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР, якими підтверджено високу термічну стійкість системи та достовірність її визначення за методикою, розробленою в дисертаційній роботі. Встановлено тривалу стабільність технологічних параметрів, інгібуючу дію на глинисті породи та високу

якість розкриття продуктивних горизонтів в умовах температур до 170 °С. Доведено можливість підбору рецептури промивальної системи Біокар-ТФ для реалізації проєктів із поглиблення та відновлення свердловин старого фонду з метою розвідки покладів на великих глибинах з обсадних колон малих діаметрів.

Дослідженнями на кернах встановлено, що біополімерна система Біокар-ТФ забезпечує мінімальне забруднення пластів, ефективне використання кислотних обробок і за якістю первинного розкриття є екологічною альтернативою промивальним системам на вуглеводневій основі. Важливу роль при розкритті продуктивних горизонтів відіграє реагент Алеврон, який сприяє формуванню щільної непроникної фільтраційної кірки та ефективно зменшує показник фільтрації системи Біокар-ТФ.

Показано, що біополімерна система Біокар-ТФ володіє високою стійкістю до ферментативного розкладання та стабільністю технологічних властивостей при її тривалому зберіганні для повторного використання на наступних свердловинах.

**Ключові слова:** біополімерна система, буріння, буровий розчин, відновлення свердловин, дебіт, інгібуючі властивості, моделювання, первинне розкриття продуктивних пластів, промивальна рідина, реологія, розчин хімічних композицій, свердловина, термічна стійкість, фільтрація, форміати.

## ABSTRACT

*N. R. Zholob.* Biopolymer system for well drilling under conditions of high reservoir pressures and temperatures. – Manuscript.

Theses for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 185 - Oil and Gas Engineering and Technology (18 – Production and Technology) – Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, 2024.

One of the most important and promising areas for increasing hydrocarbon resources and reserves is the development of geological structures at depths of 5000 – 8000 m. Drilling fluids play an important role in the success of deep well drilling in difficult geological conditions. Biopolymer systems ensure drilling efficiency and minimal formation damage.

Extended utilization of biopolymer systems to deeper depths, which are characterized by high reservoir pressures and temperatures, is limited by their thermal stability and density. One of the solutions to this issue is the development and implementation of highly mineralized biopolymer systems with high thermal stability.

In this dissertation, based on the analysis of the dependence of the integral index  $\varepsilon$  of the rheological properties on the temperature  $T$ , the methodology for estimating the destruction onset temperature of the ordered polymer structure  $T_m$  as a criterion for the thermal stability of biopolymer systems based on xanthan gum, which is determined by the characteristic feature of the curve  $\varepsilon(T)$  of the change of the integral index on the temperature, was substantiated. The thermal stability of the most common biopolymer agents in the environment of monovalent salts was investigated. It was found that among the studied biopolymers, the highest level of thermal stability is provided by xanthan gum in the environment of formate salts. Depending on the mineralization, its thermal stability can exceed 200 °C.

It was proved that the interaction of formate salts and xanthan gum results in the formation and redistribution of hydrogen bonds between the salt and the biopolymer, as well as the formation of new types of bonds – intermolecular and intramolecular, and polymeric associates, which contribute to the increase in thermal stability and rheological properties of xanthan gum. It was established that the combined use of potassium and sodium formate results in a synergistic increase in the thermal stability of xanthan gum.

The effect of formic acid salts on the thermal stability of stabilizing agents based on starch and cellulose esters was studied. It was shown that carboxymethyl starch meets the requirements for a high-temperature stabilizer agent for drilling muds based on potassium and sodium formate to the greatest extent and can be used up to a temperature of 175 °C. It was established that an increase in the concentration of stabilizing agents does not lead to an increase in the temperature limit of drilling muds, but only affects the value of HTHP filtration loss. Expansion of the temperature limits is possible only by increasing the concentration of salts.

Based on the conducted research, a formulation of the Biocar-TF biopolymer system for drilling wells under high formation pressures and temperatures was developed. It is

based on the ability of formate salts to increase the thermal stability of polysaccharide agents, and due to their high solubility, to obtain a mud density of 1700 kg/m<sup>3</sup>. The formulation of the developed biopolymer system is protected by a Ukrainian patent for an invention 124224.

It was determined that the combined use of potassium and sodium formates synergistically enhances the joint inhibitory effect of K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> ions. The combination of salts with a sodium formate content of 50 % allows achieving a level of shale recovery of 99.4 %, which is 3.5 % higher than the maximum value for potassium formate. It was proved that temperature does not weaken the inhibitory effect of salts on clay rocks. It was found that organic salt anions significantly outweigh inorganic anions in terms of their effect on the stability of clay rocks, which significantly increases their role in the inhibition processes and provides advantages of organic salts over traditional inorganic salt inhibitors.

It was established that biopolymer systems based on potassium and sodium formate are similar to hydrocarbon-based drilling fluids in terms of their effect on clay rocks and can be used in the most difficult mining and geological conditions. It was established that sodium and potassium formates, especially their combined use, provide flushing systems with extremely low tribometric properties. It was shown that, potassium and sodium formate provide low tribometric properties of the Biocar-TF system, which are close to the level of oil-based systems without the use of special lubricant additives.

The influence of solid weighting agents on the technological properties of the Biocar-TF biopolymer system was studied. Their maximum limits of use for: micromarble – 1640 kg/m<sup>3</sup>, siderite – 1725 kg/m<sup>3</sup>, hematite – 2000 kg/m<sup>3</sup> were established. It was shown that the use of barite for weighting drilling muds containing potassium formate, is unacceptable due to the formation of toxic barium compounds.

Methodological principles of evaluation of the core permeability recovery coefficient for highly mineralized drilling muds based on formic acid salts were clarified. It was established that the flow of dry gas from the receiver contributes to the drying of the drilling mud filtrate in the pores of the core and causes crystallization and precipitation of salts with subsequent blocking of filtration channels. For an objective assessment of the impact of the drilling mud on the reservoir rock during core cleaning, it is necessary to use wet gas.

Rheological properties and gel strengths of the Biocar-TF biopolymer system depending on the concentrations of xanthan gum, starch, and potassium formate at temperatures of 25 – 170 °C, as well as the filtration properties and permeability of the formed mud cake depending on the concentrations of agents, temperature changes, pressure drop, and permeability of the ceramic filter were studied. Based on the research, regression dependencies in the class of second-order polynomial models were constructed for rheological, gel strengths, and filtration properties, which provide information for the task of selecting the optimal formulation of the Biocar-TF system for specific mining and geological drilling conditions.

Industrial tests of the Biocar-TF system at wells 43 of Semyrenkivske GCF and 11 of Olefirivske block of Semyrenkivske GCF were conducted. Tests confirmed the high thermal stability of the Biocar-TF system and the reliability of its determination using the methodology developed in this dissertation. Long-term stability of technological parameters, inhibitory effect on clay rocks and high quality of initial exposure of productive horizons under temperatures up to 170 °C were established. Possibility of selecting the formulation of the Biocar-TF biopolymer system for the implementation of projects for deepening and rehabilitation of old wells to explore deposits at great depths from small-diameter casing was proved.

Studies on cores was established that the Biocar-TF biopolymer system ensures minimal formation damage, allows for effective acid stimulation of the formation and is an environmentally friendly alternative to oil-based muds weighted with barite in terms of the quality of initial exposure of productive horizons. An important role in the initial exposure of productive horizons play Alevron agent that promotes the rapid formation of a dense impermeable mud cake and effectively reduces the amount of filtration loss of the Biocar-TF biopolymer system.

The high resistance to enzymatic decomposition and stability of technological properties of the Biocar-TF biopolymer system during its long-term storage for further use in subsequent wells were shown.

**Key words:** biopolymer system, drilling, drilling fluid, filtration loss, flushing fluid, formate, inhibition properties, initial exposure of productive horizons, modeling, production



rate, rheology, solution of chemical compositions, thermal stability, well, well rehabilitation.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

### Наукові праці, в яких опубліковано основні результати дисертації

1. Myslyuk M., **Zholob N.** Investigation of filtration properties of a formate-based mud system under high temperature conditions. *Upstream oil and gas technology*. 2021. Vol. 7. P. 100056. URL: <https://doi.org/10.1016/j.upstre.2021.100056>. **(індексується в Scopus та Web of Science)**. *Особистий внесок: експериментально дослідив фільтраційні властивості біополімерної системи Біокар-ТФ в умовах високих температур. Побудував регресійну модель для показника НТНР фільтрації.*
2. Myslyuk M.A., Voloshyn Y.D., **Zholob N.R.** Assesment of rheological properties of drilling fluids based on rotational viscometry data. *SOCAR proceedings special issue*. 2023. No. 2. P. 041–053. URL: <https://doi.org/10.5510/OGP2023SI200879>. **(індексується в Scopus та Web of Science, Q3)**. *Особистий внесок: провів дослідження реологічних властивостей та обробку експериментальних даних.*
3. Myslyuk M.A., **Zholob N.R.** To the assessment of thermal stability of biopolymer systems. *Journal of hydrocarbon power engineering*. 2023. Vol. 10. No. 1. P. 1–7. URL: [https://doi.org/10.31471/2311-1399-2023-1\(19\)-1-7](https://doi.org/10.31471/2311-1399-2023-1(19)-1-7). **(наукове фахове видання України)**. *Особистий внесок: уточнив методіку визначення температури  $T_m$  та показав правомірність використання і високу точність даного показника як критерія термічної стійкості біополімерних систем.*

### Тези наукових конференцій

4. **Zholob N.**, Luban Y., Luban S. Research of thermal stability of biopolymer systems weighted by formic acid salt. *X міжнародова конференція «Geopetrol 2016»* : Prace naukowe Instytutu Nafty i Gazu Państwowego Instytutu Badawczego nr 209, Zakopane-Kościelisko, 19–22 September 2016. Kraków, 2016. P. 283–286.

5. Мислюк М.А., **Жолоб Н.Р.** Исследование реологических свойств биополимерной системы Биокар, утяжеленной водорастворимыми солями, в условиях аномально высоких температур. *XI międzynarodowa konferencja «Geopetrol 2018»* : materiały konferencyjne, Zakopane-Kościelisko, 17–20 September 2018. Kraków, 2018. P. 497–502.

6. **Жолоб Н.Р.**, Ляшенко С.О., Лубан С.В., Лубан Ю.В. Інгібуючі властивості солей та сольових сумішей. *Міжнародна конференція GeoDrilling II «Буріння і розкриття пластів – 2017»* : Матеріали конференції, м. Полтава, 17 лютого 2017 р. Полтава. 2017. С. 63–67.

7. Ляшенко С.О., **Жолоб Н.Р.**, Лубан С.В., Лубан Ю.В. Коррозионная активность растворов солей в условиях высоких температур и пути её уменьшения. *Міжнародна конференція GeoDrilling II «Буріння і розкриття пластів – 2017»* : Матеріали конференції, м. Полтава, 17 лютого 2017 р. Полтава. 2017. С. 90–92.

8. Лубан Ю.В., Лубан С.В., **Жолоб Н.Р.**, Онищенко В.П., Король Н.О. Високомінералізовані біополімерні бурові розчини, як альтернатива застосуванню обважнених РВО. *Міжнародна конференція GeoDrilling III «Буріння і розкриття пластів – 2019»* : Матеріали конференції, м. Полтава, 17–19 квітня 2019 р. Полтава. 2020. С. 91–94.

9. **Жолоб Н.Р.**, Лубан С.В., Король Н.О., Лубан Ю.В. Дослідження взаємодії фільтратів бурових і цементних розчинів та мінімізація її негативних наслідків. *Нафтогазова енергетика 2015* : матеріали 4-ої міжнародної науково-технічної конференції., м. Івано-Франківськ, 21–24 квітня 2015 р. Івано-Франківськ, 2015. С. 172–179.

10. Лубан С.В., Король Н.О., **Жолоб Н.Р.** До питання взаємодії фільтратів бурових і цементних розчинів у поровому середовищі пластів-колекторів. *Нафтогазова освіта та наука: стан та перспективи* : матеріали Міжнар. наук.-техн. конф., присвяч. 70-річчю газонафтопром. фак., м. Івано-Франківськ, 10–12 грудня 2014 р. Івано-Франківськ, 2015. С. 230–233.

## Патенти

11. Безглинистий буровий розчин: пат. 124224 Україна: С09К 8/08 (2006.01).  
№ а202004871 / Н.Р. Жолоб, Ю.В. Лубан, С.В. Лубан, І.І. Полетучій; заявл.  
30.07.2020 ; опубл. 04.08.2021, Бюл. № 31. **(патент на винахід)**. *Особистий внесок:  
розробив рецептуру біополімерної системи Біокар-ТФ.*

## ЗМІСТ

|   |     |
|---|-----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....   | 4   |
| ВСТУП .....   | 5   |
| РОЗДІЛ 1  |     |
| БІОПОЛІМЕРНІ СИСТЕМИ ДЛЯ БУРІННЯ СВЕРДЛОВИН В УМОВАХ<br>ВИСОКИХ ПЛАСТОВИХ ТИСКІВ І ТЕМПЕРАТУР .....   | 11  |
| 1.1 Біополімерні системи: властивості та методи їх регулювання .....                                  | 11  |
| 1.2 Біополімерні реагенти для високих температур .....  | 23  |
| 1.3 Застосування солей в біополімерних системах .....   | 30  |
| Висновки до розділу 1 .....   | 36  |
| РОЗДІЛ 2  |     |
| ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБҐРУНТУВАННЯ ПОЛІМЕР-СОЛЬОВОЇ ОСНОВИ<br>БІОПОЛІМЕРНОЇ СИСТЕМИ .....                   | 37  |
| 2.1 Оцінка термічної стійкості біополімерних систем .....   | 37  |
| 2.2 Дослідження взаємодії біополімерів із органічними та<br>неорганічними солями .....                | 43  |
| 2.3 Стабілізуючі властивості полісахаридних полімерів в середовищі<br>солей мурашиної кислоти .....   | 61  |
| 2.4 Концепція рецептури біополімерної системи для умов<br>високих пластових тисків і температур ..... | 67  |
| Висновки до розділу 2 .....   | 70  |
| РОЗДІЛ 3  |     |
| ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СОЛЕЙ НА ВЛАСТИВОСТІ<br>БІОПОЛІМЕРНОЇ СИСТЕМИ БІОКАР-ТФ .....                      | 72  |
| 3.1 Вплив солей на інгібуючі властивості .....  | 72  |
| 3.2 Вплив солей мурашиної кислоти на трибометричні властивості .....                                  | 84  |
| 3.3 Регулювання густини .....   | 88  |
| 3.4 Вплив системи Біокар-ТФ на колекторські властивості порід .....                                   | 95  |
| Висновки до розділу 3 .....   | 102 |

## РОЗДІЛ 4

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОПОЛІМЕРНОЇ СИСТЕМИ

|  |     |
|--|-----|
| БІОКАР-ТФ В УМОВАХ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР .....              | 104 |
| 4.1 Дослідження реологічних властивостей .....           | 104 |
| 4.2 Дослідження структурно-механічних властивостей ..... | 121 |
| 4.3 Дослідження фільтраційних властивостей .....         | 124 |
| 4.4 Дослідження проникності фільтраційної кірки .....    | 137 |
| Висновки до розділу 4 .....                              | 142 |

## РОЗДІЛ 5

## ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ

|   |     |
|---|-----|
| БІОПОЛІМЕРНОЇ СИСТЕМИ БІОКАР-ТФ .....   | 144 |
| 5.1 Використання біополімерної системи Біокар-ТФ при бурінні<br>свердловини 43 Семиренківського ГКР ..... | 144 |
| 5.2 Буріння бокового стовбуру свердловини<br>11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР .....           | 158 |
| 5.3 Оцінка впливу системи Біокар-ТФ<br>на якість розкриття продуктивних пластів .....                     | 169 |
| 5.4 Тривале зберігання системи Біокар-ТФ .....  | 175 |
| Висновки до розділу 5 .....   | 177 |
| ВИСНОВКИ .....  | 178 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....  | 180 |
| ДОДАТКИ .....   | 201 |

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

- АВПТ – аномально високі пластові тиски;  
АНПТ – аномально низькі пластові тиски;  
ГДК – гранично допустима концентрація;  
ГДС – геофізичні дослідження свердловин;  
ГЕЦ – гідроксиетилцелюлоза;  
ГКР –газоконденсатне родовище;  
ДДз – Дніпровсько-Донецька западина;  
ЕКР – екструзійний крохмальний реагент;  
ІЕР – інвертно-емульсійний розчин;  
ІЧ – інфрачервоний;  
КЛС – калібратор лопатевий спіральний;  
КМК – карбоксиметильований крохмаль;  
КМЦ – карбоксиметилцелюлоза;  
КНБК – компоновка низу бурильної колони;  
КТК – коефіцієнт тертя кірки;  
НАН – національна академія наук;  
НДІ – науково-дослідний інститут;  
ОТЦ – очікування твердіння цементу;  
ПАР – поверхнево-активна речовина;  
ПАЦ – поліаніонна целюлоза (polyanionic cellulose);  
ПЕГ – поліетиленгліколь;  
РПС – розріджувач полімерних систем;  
СНЗ – статичне напруження зсуву (за 10 с і 10 хв);  
ТОВ – товариство з обмеженою відповідальністю;  
АРІ – американський нафтовий інститут (American petroleum institute);  
НТНР – умови при високих температурах і тисках (high temperature high pressure);  
PDC – polycrystalline diamond compact bit.

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Досягнення енергонезалежності України потребує вагомого підвищення видобутку власної вуглеводневої сировини. Одними із факторів, що перешкоджають освоєнню вітчизняних вуглеводневих ресурсів, є виснаження більшості існуючих родовищ на 70 – 90 % і тимчасова відсутність робіт на морському шельфі. В таких умовах важливим напрямком нарощування запасів та видобутку вуглеводнів залишається освоєння потенціалу великих глибин.

Україна займає одне з перших місць у світі за кількістю родовищ з покладами на глибинах більше 5000 м і відноситься до найбільш перспективних регіонів для пошуку та видобування вуглеводнів на глибинах понад 6000 м. Дослідження академіка НАН України О.Ю. Лукіна та його школи [39, 40] підтверджують потужний вуглеводневий потенціал надглибоких надр та доцільність глибокого буріння.

Буріння на великих глибинах пов'язане із розкриттям зон аномально високих пластових тисків і температур, що ускладнює геолого-технічні умови ведення робіт і потребує розробки та впровадження технологій, здатних забезпечити їх успішність та економічну ефективність. Важливу роль для вирішення таких задач відіграють системи промивальних рідин, які мають забезпечити умови збереження стійкості стовбурів свердловин та мінімізувати негативний техногенний вплив на колекторські властивості продуктивних горизонтів.

Значний внесок у розвиток рецептур промивальних систем, дослідження їх реологічної поведінки, вивчення питань стійкості гірського масиву та якісного розкриття продуктивних пластів зроблено вітчизняними і зарубіжними науковцями, серед яких: Аветисов А.Г., Адель І.Б., Аміян В.А., Ананьєв А.М., Ангелопуло О.К., Андрусак А.М., Баранов В.С., Бачеріков О.В., Бейзик О.С., Богославець В.В., Булатов А.І., Васильченко А.О., Вітрик В.Г., Войтенко В.С., Городнов В.Д., Грей Дж.Р., Давиденко О.М., Дарлі Г.С.Г., Допілко Л.Й., Жигач К.Ф., Жуховицький С.Ю., Кістер Е.Г., Крецул В.В., Крилов В.І., Круглицький М.М., Кулагін П.Г., Кунцяк Я.В., Кустурова О.В., Левченко А.Т., Леонов Є.Г., Ліпкес М.І.,

Лубан В.З., Лубан С.В., Лубан Ю.В., Мавлютов М.Р., Міскарлі А.К., Мірзаджанзаде Н.Х., Мислюк М.А., Мухін А.В., Мухін Л.К., Овнатанов Г.Т., Овчаренко Ф.Д., Оринчак М.І., Паус К.Ф., Пеньков О.І., Непомнящий А.С., Ребіндер П.А., Резниченко І.Н., Роджерс В.Ф., Розенгафт А.Г., Рябоконт С.О., Рязанов Я.А., Салижин Ю.М., Сенкевич Е.С., Скальська У.Л., Тимохін І.М., Титаренко Н.Х., Токунов В.І., Харів І.Ю., Хейфіц І.Б., Щукін Н.В. та інші.

Згідно сучасних уявлень традиційні системи глинистих і полімер-глинистих промивальних рідин, обважнені баритом та стабілізовані лігносульфонатними або акриловими реагентами, що до останнього часу широко застосовувалися при бурінні в складних термобаричних умовах, не відповідають вимогам збереження природних колекторських властивостей пластів та призводять до вагомої втрати продуктивності свердловин. Використання альтернативних промивальних систем на вуглеводневій основі часто обмежується технологічними аспектами спорудження свердловин і екологічною небезпекою.

Найбільш перспективними є безглинисті біополімерні системи, які екологічно безпечні та сприяють якісному розкриттю продуктивних горизонтів серед інших промивальних систем на водній основі. Висока ефективність таких систем обумовлена низькими фільтраційними властивостями, а також розчинністю твердої фази кислотами та схильністю до біологічного розкладання полісахаридних компонентів. Завдяки високим інгібуючим та унікальним реологічним властивостям біополімерні системи створюють умови для успішного буріння горизонтальних і похило-скерованих свердловин, ефективного очищення стовбуру від шламу та безаварійного розкриття нестійких і схильних до осипів інтервалів. Завдяки своїм реологічним властивостям та екологічній безпеці біополімерні системи становлять реальну технологічну альтернативу промивальним системам на вуглеводневій основі.

Проте застосування біополімерних систем на великих глибинах обмежується їх термічною стійкістю та граничною концентрацією твердих обважнювачів. Існуючі методи регулювання таких показників не дозволяють перевищити межу термостійкості на рівні 140 °С та збільшити густину понад 1400 кг/м<sup>3</sup> без значного зростання фільтраційних і реологічних властивостей. Отже перспективи подальшого



розвитку глибокого буріння в Україні пов'язані із необхідністю створення та впровадження промивальних систем на біополімерній основі, які позбавлені існуючих технологічних обмежень. Таким вимогам відповідають мінералізовані біополімерні системи, в яких підвищення термічної стійкості і граничної густини досягається за рахунок високої концентрації водорозчинних солей без використання нерозчинних твердих обважнювачів. Оскільки подібні системи при бурінні свердловин на родовищах України раніше не застосовувалися, існує потреба у розробці їх оптимальних рецептур, вивченні реологічних і фільтраційних властивостей та практичному відпрацюванні технології їх регулювання в умовах високих тисків і температур.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана згідно тематичних планів наукових досліджень Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу та відповідає державній галузевій програмі «Енергетична стратегія України на період до 2030 року» (розділ 6, пп. 6.1.2 і 6.2.2).

**Мета і завдання досліджень.** Метою досліджень є підвищення якості розкриття продуктивних горизонтів та стійкості стовбурів свердловин в умовах високих пластових тисків і температур за рахунок розширення області використання біополімерних систем.

Досягнення поставленої мети пов'язане з вирішенням таких основних завдань досліджень:

1. Удосконалення методики оцінки термічної стійкості біополімерних систем.
2. Обґрунтування рецептур біополімерної системи Біокар-ТФ для умов високих пластових тисків і температур.
3. Дослідження реологічних, структурно-механічних і фільтраційних властивостей біополімерної системи Біокар-ТФ в умовах високих температур.
4. Промислове впровадження розроблених рецептур біополімерної системи Біокар-ТФ при бурінні глибоких свердловин на родовищах України.

*Об'єктом дослідження* дисертаційної роботи є системи біополімерних бурових розчинів для буріння глибоких свердловин, а *предметом дослідження* – технологічні

властивості біополімерних систем в умовах високих температур.

**Методи дослідження.** Технологічні властивості біополімерних систем вивчали за стандартними методами контролю. Реологічні властивості із урахуванням температурних умов досліджували на ротаційному НТНР віскозиметрі OFITE 1100. Обробку отриманих даних здійснювали за допомогою програмного комплексу «Реометрія 2.0». Фільтраційні властивості бурових розчинів у вибієйних умовах вивчали на приладі НТНР Filter Press OFITE через паперовий фільтр та керамічні диски різної проникності.

Дослідження міжмолекулярних, внутрішньо-молекулярних (водневих) та інших видів зв'язків, що виникають при взаємодії камеді ксантана з форміатом калію, проводили методом ІЧ-спектроскопії на приладі TENSOR-37 із використанням перетворення Фур'є.

Вплив біополімерної системи на якість розкриття продуктивних пластів оцінювали на керновому матеріалі з використанням лабораторного обладнання для дослідження відновлення проникності кернів виробництва DCI Test Systems та Chandler Engineering (США).

### **Наукова новизна одержаних результатів**

Розроблено методику оцінки термічної стійкості  $T_m$  біополімерних систем на основі камеді ксантана, яка ґрунтується на використанні емпіричної залежності інтегрального показника  $\epsilon$  реологічних властивостей від температури  $T$ .

Вперше виявлено, що при спільному застосуванні форміатів калію і натрію спостерігається синергетичне підвищення термостійкості та інгібуючих властивостей, а також пониження трибометричних фрикційних показників біополімерних систем до рівнів, яких неможливо досягти при індивідуальному застосуванні кожної з таких солей.

Побудовано регресійні моделі для показників реологічних і структурно-механічних властивостей біополімерної системи Біокар-ТФ залежно від концентрацій ксантанової камеді, крохмалю та форміату калію при температурах 25 – 170 °С, а також для фільтраційних властивостей залежно від концентрацій ксантанової камеді, крохмалю, реагенту Алеврон та форміату калію при температурах 130 – 170 °С,

перепадах тиску 1 – 5 МПа та проникності керамічного фільтру 0,95 – 7,2 Д.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає у розширенні області використання біополімерних безглинистих систем та адаптація їх для буріння в умовах високих пластових тисків і температур.

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати наукових праць, опублікованих у співавторстві, отримано здобувачем самостійно. Уточнено методику оцінки термостійкості  $T_m$  біополімерних систем на основі камеді ксантана із використанням залежності інтегрального показника реологічних властивостей  $\epsilon$  від температури [137]. Обґрунтовано рецептуру біополімерної системи Біокар-ТФ і технологію її приготування [2, 10, 193]. Вивчено інгібуючі властивості солей та встановлено підсилення дії композицій форміатних солей на глинисті породи [23]. Вивчено корозійну активність розсолів солей при високих температурах [25]. Досліджено фільтраційні, реологічні та структурно-механічні властивості біополімерної системи Біокар-ТФ в умовах високих температур [41, 45, 133, 136], а також фізико-хімічну взаємодію фільтратів бурових і цементних розчинів у поровому середовищі пластів-колекторів [15, 36].

**Апробація матеріалів дисертації.** Основні результати досліджень доповідалися й обговорювалися на:

міжнародній науково-технічній конференції «Нафтогазова освіта та наука: стан та перспективи», присвяченій 70-річчю газонафтопромислового факультету (м. Івано-Франківськ, 10 – 12 грудня 2014 р.);

IV міжнародній науково-технічній конференції «Нафтогазова енергетика 2015» (м. Івано-Франківськ, 21 – 24 квітня 2015 р.);

X Międzynarodowa Konferencja Geopetrol 2016 nt.: «Współpraca nauki i przemysłu w rozwoju poszukiwań i eksploatacji złóż węglowodorów» (Zakopane-Kościelisko, 19 – 22.09.2016 r.);

міжнародній конференції GeoDrilling II «Буріння і розкриття пластів – 2017» (м. Полтава, 15 лютого 2017 р.);

XI Międzynarodowa Konferencja Geopetrol 2018 nt.: «Rozwój technik poszukiwania i eksploatacji złóż węglowodorów» (Zakopane-Kościelisko, 17 – 20.09.2018 r.);

міжнародній конференції GeoDrilling III «Буріння і розкриття пластів – 2019» (м. Полтава, 17 – 19 квітня 2019 р.);

міжнародній науково-технічній конференції «Нафтогазова енергетика 2019» (м. Івано-Франківськ, 27 – 29 травня 2019 р.).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 11 наукових праць, з яких 1 стаття у фаховому виданні, що входить до переліку МОН України, 2 статті в зарубіжних виданнях, які індексуються в науково-метричних базах Scopus і WOS, 7 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях, 1 патент України на винахід.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, основних висновків, списку використаної літератури і додатків. Обсяг дисертації становить 243 сторінки, у тому числі 30 таблиць та 93 рисунки. Список використаних джерел налічує 193 найменування. Обсяг 9-ти додатків становить 42 сторінки.

Автор висловлює щире подяку науковому керівнику докт. техн. наук, проф. Мислюку М.А. за цінні поради та настанови при виконанні роботи, а також співробітникам ТОВ «Геосинтез Інженірінг» за допомогу в експериментальних дослідженнях та проведенні промислових робіт.

## РОЗДІЛ 1

### БІОПОЛІМЕРНІ СИСТЕМИ ДЛЯ БУРІННЯ СВЕРДЛОВИН В УМОВАХ ВИСОКИХ ПЛАСТОВИХ ТИСКІВ І ТЕМПЕРАТУР

#### 1.1 Біополімерні системи: властивості та методи їх регулювання

Безглинисті промивальні системи на основі полісахаридних реагентів є найбільш ефективними і перспективними з точки зору забезпечення безаварійного буріння та якісного розкриття продуктивних пластів у складних гірничо-геологічних умовах. В основу більшості рецептур таких рідин покладена взаємодія молекул камеді ксантана з етерифікованими полімерами крохмалю або целюлози, наслідком якої є набуття системою унікальних псевдопластичних та тиксотропних властивостей [56, 71, 117, 142, 183].

У водному розчині камедь ксантана може існувати у двох різних молекулярних конформаціях. У розчинах із низькою іонною силою або при високій температурі ланцюги камеді ксантана приймають випадкову конфігурацію спіралі, оскільки аніонні бічні ланцюги відштовхуються один від одного (рис. 1.1а). Однак, навіть незначне додавання електроліту зменшує електростатичне відштовхування між бічними ланцюгами, що дозволяє їм обкручуватись навколо основного молекулярного ланцюга, внаслідок чого він виправляється у відносно жорсткий спіральний стрижень (рис. 1.1б) [130, 140].

У безсольових розчинах в'язкісні властивості визначаються переплетенням випадкових полімерних клубків, наскільки це дозволяє взаємне відштовхування негативно заряджених бічних ланцюгів. У присутності електролітів утворюється тривимірна просторова сітка з подвійних спіралей камеді ксантана (рис. 1.1в). Ця сітка з переплутаних жорстких молекул пояснює характерні реологічні властивості ксантана при низьких швидкостях зсуву [81, 128, 140, 186].

Із підвищенням швидкості зсуву слабка просторова структура частково руйнується, а молекулярні ланцюги полімеру вирівнюються в напрямку дії сили зсуву. Відповідно ефективна в'язкість розчину зі збільшенням швидкості зсуву

зменшується. Проте, коли зсувна дія припиняється, молекулярні зв'язки і просторова структура миттєво відновлюються (рис. 1.2) [140, 186]. Завдяки цьому забезпечується ефективне очищення вибою свердловини при мінімальних циркуляційних тисках (рис. 1.3).

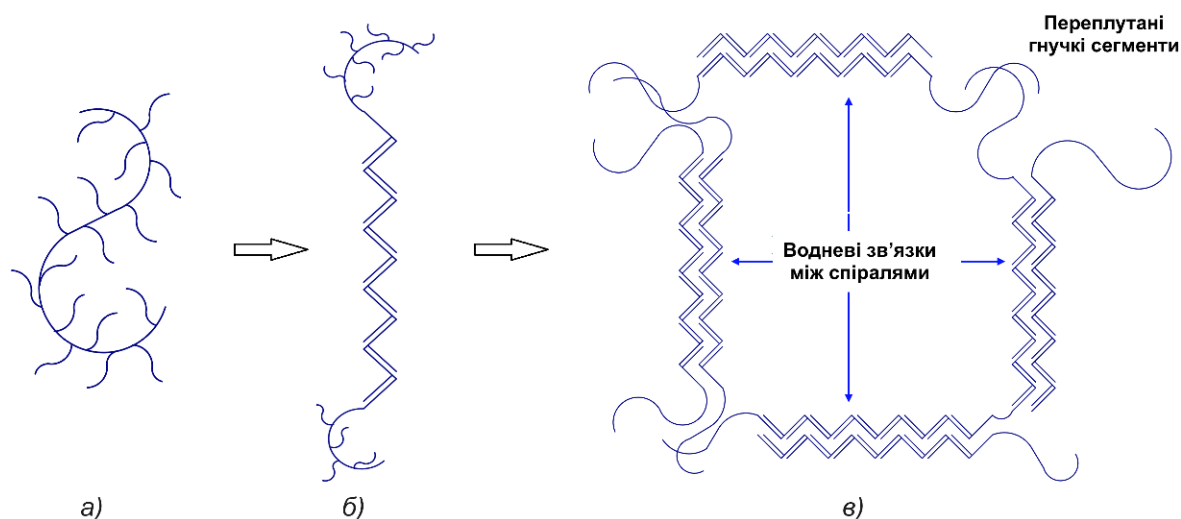


Рисунок 1.1 – Конформація камеді ксантану: а) неупорядкований стан; б) упорядкований стан; в) утворення тривимірної просторової сітки

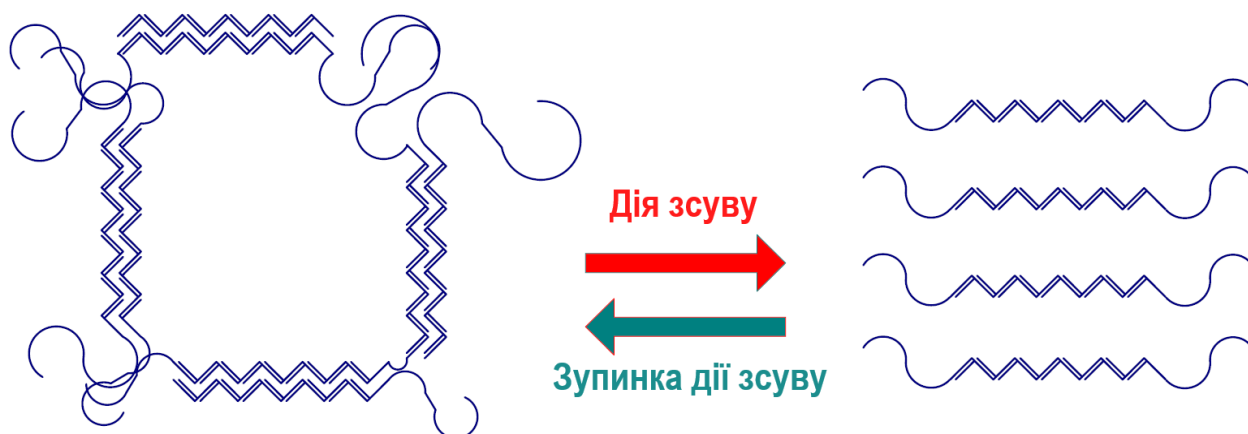


Рисунок 1.2 – Вплив зсуву на полімерні зв'язки камеді ксантану

Розчин камеді ксантану не володіє тиксотропними властивостями. Міцність міжмолекулярних водневих зв'язків, які формують просторову сітку із подвійних спіралей, майже не змінюється у часі. Їх зміцненню заважають процеси електростатичного відштовхування, які протікають на молекулярному рівні [131].

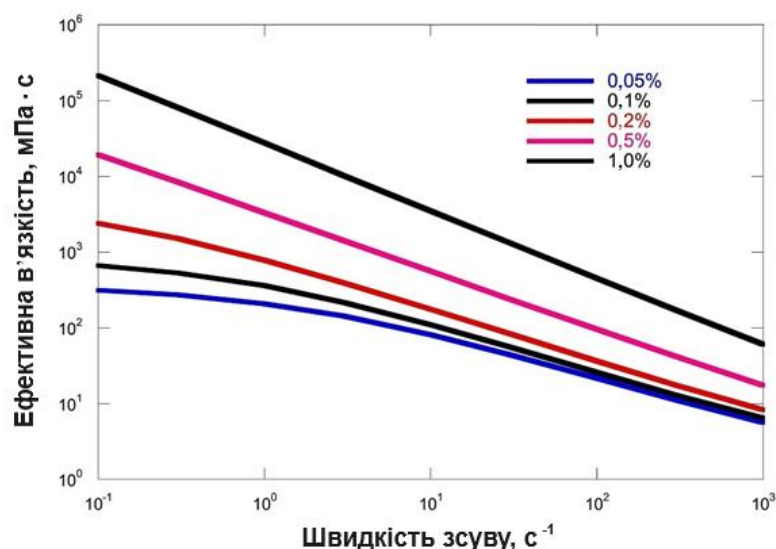


Рисунок 1.3 – Залежність ефективної в'язкості розчинів ксантанової камеді від швидкості зсуву

Одним зі шляхів формування просторової тиксотропної структури є взаємодія молекул камеді ксантана з молекулами естерів крохмалю або целюлози. Карбоксиметильні групи (-COOH), які присутні в естифікованих формах крохмалю або целюлози, можуть реагувати з гідроксильними (-OH) групами камеді ксантана з утворенням хімічних зв'язків, що зміцнюються у часі та сприяють формуванню тиксотропного гелю.

Взаємодія камеді ксантана і КМК була вивчена методом <sup>13</sup>C ядерного магнітного резонансу (ЯМР) [112, 167]. На рис. 1.4 показано ядерно-магнітні спектри атомів вуглецю для камеді ксантана, КМК і їх суміші [167]. Для КМК характерні резонансні піки C1, C4 і C6 одиниць глюкози крохмалю при 96,85, 76,22 і 54,60 ppm, а також піки в діапазоні 66,50 – 66,88 ppm для C2, C3 і C5. Піка 171,92 ppm показує наявність карбоксиметильної групи (-CH<sub>2</sub>COO) [161]. По відношенню до КМК у комплексі камедь ксантана – КМК не з'являється нового характеристичного піку, що вказує на відсутність нових груп. Проте відмічається збільшення сили водневих зв'язків між молекулами камеді ксантана і КМК, яке проявляється в зміщенні карбоксиметильної групи (-CH<sub>2</sub>COO) зі 171,92 до 172,25 ppm у високому полі. Внаслідок зміцнення водневих зв'язків між молекулами камеді ксантана і естифікованих форм крохмалю або целюлози відбувається формування гелю.

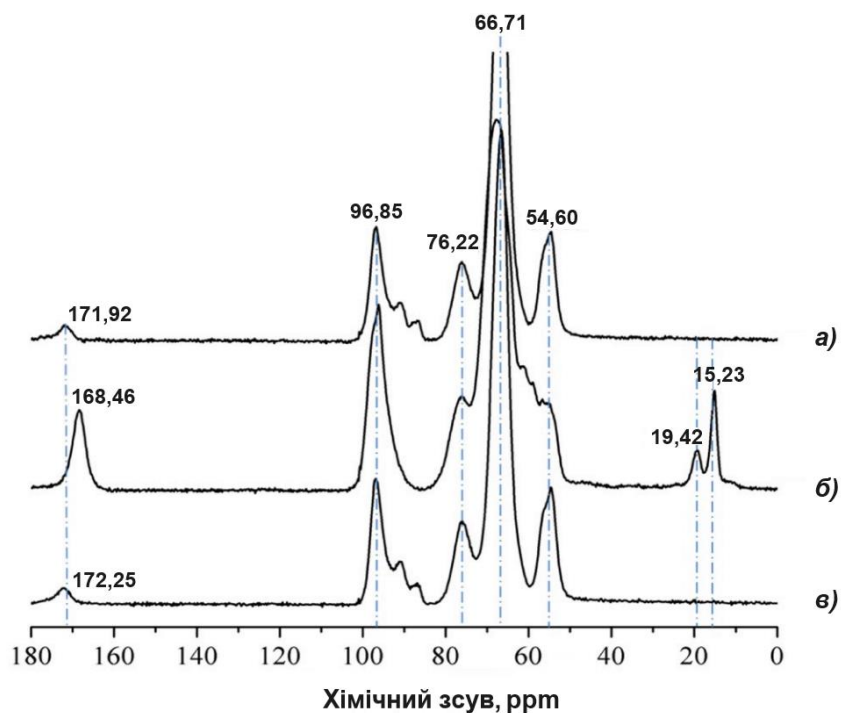


Рисунок 1.4 – Спектри  $^{13}\text{C}$  ЯМР: а) КМК; б) камедь ксантана; в) суміш камедь ксантана – КМК

Слід зазначити, що численними дослідниками здійснювалися спроби формування тиксотропної структури в системах біополімерних розчинів за рахунок інших фізико-хімічних процесів: утворення органо-мінеральних конденсаційних сполук, зшивання полімерних ланцюгів комплексоутворюючими полівалентними речовинами [69], суміщення камеді ксантана з гуматними [29, 30] та акриловими реагентами [31, 34] тощо. Проте з різних причин такі підходи не знайшли свого подальшого розвитку та не мали широкого практичного впровадження.

Аналіз сучасних рецептур біополімерних систем [3, 4, 9] показав, що незважаючи на різні торгові назви, вони мають близький склад та подібні технологічні властивості. Типова рецептура містить: камедь ксантана як структуроутворювач, крохмальний або целюлозний стабілізатор, неорганічний інгібітор – хлорид калію, карбонат кальцію як кіркоутворюючий компонент, регулятор показника  $pH$ . Додатково до складу системи можуть входити антиферментатори, органічні інгібітори, мастильні домішки, органічні кольматанти тощо.

Біополімерні системи характеризуються низькою фільтрацією, високою миттєвою тиксотропією та унікальними реологічними властивостями, що проявляються у



високій псевдопластичності. Такі промивальні рідини схильні до біологічного розкладання, мають високий вміст кислоторозчинних компонентів та жорсткі обмеження до рівня показника  $pH$  середовища і температури.

Регулювання технологічних властивостей біополімерних систем здійснюється шляхом зміни концентрацій компонентів, які входять до їх складу. Підвищення концентрації камеді ксантана веде до зростання реологічних та структурно-механічних показників, підсилення псевдопластичності рідини [20, 21]. Як побічна дія при цьому спостерігається незначне зменшення показника фільтрації. Збільшення вмісту реагента-стабілізатора призводить до зменшення показника фільтрації, при цьому в результаті синергетичної взаємодії з біополімером спостерігається зростання реологічних та структурно-механічних властивостей [22].

Характерною ознакою безглинистих біополімерних промивальних систем, що сприяла їх розповсюдженню у світовій практиці, є спроможність до створення технологічних умов для якісного розкриття продуктивних пластів при бурінні, збереження їх фільтраційних властивостей та забезпечення максимальної продуктивності свердловин [3, 117, 142]. Значною мірою це досягається внаслідок майже миттєвого утворення непроникного кольматаційного бар'єру на поверхні пористого середовища, для чого використовують спеціальні реагенти-кольматанти різного фракційного складу. Найчастіше основою ізолюючого кольматаційного шару на поверхні проникного пласта є жорсткі частки дрібнозернистого меленого мармуру, який легко розчиняється соляною кислотою.

При правильному підборі типорозміру кольматанта забезпечується мінімальне проникнення вглибину пласта фільтрату та твердої фази промивальної рідини. Це досягається за рахунок утворення непроникного бар'єра протягом короткого проміжку часу та у безпосередній близькості до стінки свердловини. Отже, для забезпечення максимального ізолюючого ефекту вкрай важливим є розподіл кольматуючих частинок за розмірами та їх співвідношення із розмірами тріщин або пор породи-колектора [96, 123, 146].

Проте питання підбору оптимального розміру частинок кольматанта досі залишається не достатньо вирішеним. Традиційно для підбору розміру частинок

кольматанта при бурінні використовують правило Абрамса [67]. Згідно його постулатів середній розмір частинок, які здатні створювати арочні перемички в поровому просторі проникного пласта, має бути рівний або трохи більше  $1/3$  середнього розміру пор. Надалі було встановлено, що концентрація таких частинок має бути не менша, ніж 5 % від об'єму твердої фази промивальної рідини, а оптимальний діапазон розмірів частинок визначений як  $1/3 - 1/7$  від середнього розміру пор [146].

У [124] було висунуте інше припущення, згідно з яким утворення арочних перемичок і кольматація простору між арочними перемичками досягається, якщо розмір частинок кольматанта може знаходитися в межах  $1/2 - 2/3$  від середнього діаметра пор пласта.

Відоме також «Правило D90», відповідно до якого розмір частинок має бути рівним або близьким до максимального розміру порових каналів або розкриття тріщин [96].

Новим підходом до вибору фракційного складу і концентрації кольматанта став метод на основі модифікованої теорії ідеальної упаковки (ІРТ – Ideal Packing Theory), що використовує графічні побудови для визначення оптимальної концентрації частинок, придатних для утворення арочних перемичок при заданих характеристиках пласта. Теорія ідеальної упаковки отримала подальший розвиток і набула широкого застосування в промислових умовах [66, 146, 192].

Застосування математичних методів потребує достовірної вихідної інформації про структуру порового простору колекторів і є можливим лише в умовах розкриття добре вивчених покладів, що складаються з одного пласта або кількох однорідних пластів з близькими характеристиками. Через значний ступінь неоднорідності продуктивних горизонтів та відсутність даних про реальний розмір пор для визначення розміру часток кольматанта пропонується використовувати величину проникності. Згідно з емпіричним правилом величина середнього розміру пор ( $y$  мкм) визначається як квадратний корінь із величини проникності ( $y$  мД). Проте навіть прихильники такого методу вказують на можливість виникнення значних похибок [27].

Проблема підбору фракційного складу та оптимального розподілу частинок кольматанта ускладнюється через доведену їх вагому деградацію в процесі циркуляції промивальної рідини під час буріння [68, 162, 185]. Зменшення розміру частинок кольматанта може знизити ізолюючу ефективність промивальної системи, призвести до глибокого проникнення фільтрату і твердих частинок вглибину пласта та погіршити продуктивність свердловини [185].

В умовах родовищ України, більшість покладів яких мають багатопластову структуру і характеризуються неоднорідністю порового простору, визначення оптимального розміру частинок жорсткого кольматанта математичними методами для кожної конкретної свердловини є надзвичайно складною технологічною задачею. Існують навіть погляди, що витрати на збирання геологічної інформації та її комп'ютерну обробку є невиправданими з економічної та технологічної точок зору, оскільки не дозволяють забезпечити створення непроникного ізоляційного шару в процесі буріння [8].

В умовах невизначеності інформації широкого використання набув метод перекриття найбільшого діапазону частинок (Shotgun) [146]. Суть методу полягає в змішуванні кольматантів різного фракційного складу в пропорціях, що забезпечують найширший діапазон розмірів частинок.

Іншим шляхом вирішення даної проблеми є перехід до використання композитних кольматантів, що містять у своєму складі як жорсткі, так і пружні частинки. До класу пружних кольматантів відносяться органічні матеріали, які мають схильність до пружного деформування під тиском всередині порового простору колектора. Завдяки цьому пружні кольматанти мають кращі розклинюючі властивості та більше зчеплення з породою.

Композитні блокатори дозволяють створювати еластичний ізолюючий шар високої міцності. При його формуванні пружні речовини заповнюють пустоти між частками жорстких кольматантів та зернами породи, які утворюються внаслідок невідповідності між їх розмірами. При цьому, завдяки деформуванню під тиском, пружні речовини здатні виконувати роль еластичного ущільнювача не залежно від розмірів цих пустот та їх конфігурації. Таким чином, для ефективного застосування

композитних блокторів немає потреби в детальному дослідженні інформації про характеристики колектора [8, 14].

При використанні найбільш поширених органічних кольматантів, таких як мелена горіхова шкаралупа та деревне борошно, через їх порівняно великі розміри, виникають труднощі з очищенням бурових промивальних рідин. Це призводить до збільшення вмісту твердої фази, підвищення густини та погіршення технологічних властивостей. В процесі буріння частина кольматантів втрачається на фільтраційній кірці та системі очищення, що ускладнює підтримування оптимального співвідношення між жорсткими і пружними частинками. Також кольматанти даного типу мають незначний вплив на величину показника *НТНР* фільтрації безглинистих промивальних систем, особливо при їх обважненні баритом або карбонатом кальцію.

Відомо [38], що *НТНР* фільтрація безглинистих промивальних рідин підвищується при зростанні концентрації твердих обважнювачів. Це пояснюється переважним формуванням фільтраційної кірки із жорстких та подібних за розмірами грубодисперсних частинок обважнювачів, які практично не ущільнюються під тиском. Така кірка нагадує каркас або сітку, вільний простір якої заповнений в'язкими полімерами, що створюють надвисокий фільтраційний опір у вузьких зазорах вільного простору між інертними частинками. Тобто в системі обважненої безглинистої промивальної рідини в'язкість рідини стає визначальним фактором обмеження величини фільтрації. При кімнатній температурі і незначних перепадах тиску полімери створюють міцний і непроникний бар'єр, що забезпечує низький рівень показника фільтрації. Проте в умовах високих температур в'язкість полімерів значно понижується, і вони втрачають свої блокуючі властивості.

Зменшення показника *НТНР* фільтрації безглинистих промивальних систем може бути досягнуте за рахунок підвищення дисперсності твердої фази, застосування кольматантів для перекриття вільного простору між частинками твердої фази в структурі кірки, підтримування високих реологічних властивостей у відповідних термобаричних умовах.

У промивальних системах із незначною концентрацією твердих обважнювачів можна одержати мінімальні значення показника *НТНР* фільтрації шляхом досягнення

балансу між грубодисперсною і тонкодисперсною твердою фазою. Але порушення такого балансу внаслідок підвищення концентрації грубодисперсного обважнювача призводить до різкого зростання фільтрації (рис. 1.5). Відповідно отримати якісний обважнений безглинистий буровий розчин для умов високих температур дуже складно, оскільки це потребує використання великої кількості тонкодисперсних матеріалів та призводить до неконтрольованого зростання реологічних та структурно-механічних властивостей. Фактично неможливо отримати безглинистий буровий розчин, обважнений у традиційний спосіб, з густиною більше  $1300 \text{ кг/м}^3$  і прийнятними технологічними властивостями [38].

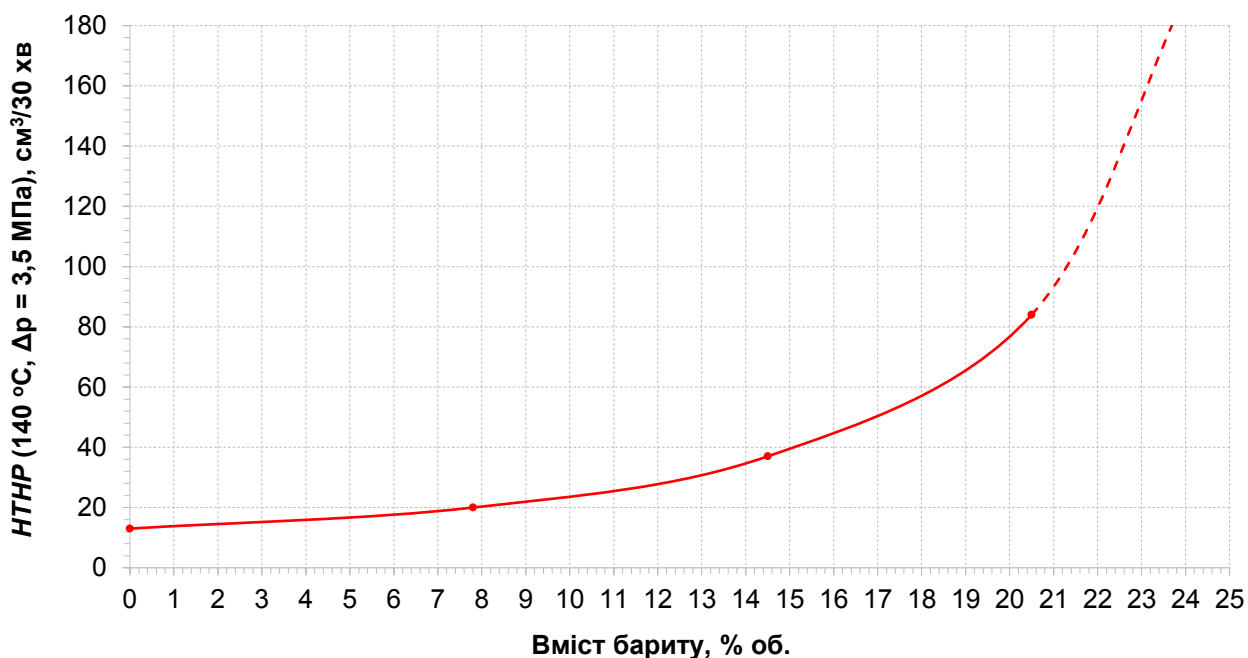


Рисунок 1.5 – Залежність показника *НТНР* фільтрації

біополімерної системи Біокар-МТ від концентрації баритового обважнювача

Вирішення даної проблеми запропоновано в [35] шляхом застосування органо-мінерального кольматанта Алеврон, що містить тонкодисперсну суміш слабозчинних білкових речовин рослинного походження, а також мінеральні та органічні наповнювачі. Частинки реагенту дрібнодисперсні та не видаляються на засобах очищення бурових розчинів. Фільтраційна кірка біополімерних систем, оброблених реагентом Алеврон, набуває спроможності до ущільнення, оскільки

частинки реагенту є пластичним матеріалом та здатні ефективно перекривати проміжки між твердою фазою, внаслідок чого показник фільтрації зі збільшенням перепаду тиску залишається постійним, або навіть проявляє тенденцію до зниження.

Безглинисті промивальні системи дуже чутливі до температурних умов їх використання. Застосування безглинистих промивальних систем за межею їх термічної стійкості призводить до швидкого погіршення технологічних властивостей, система переходить у нестабільний стан, спостерігається різке зниження реологічних показників та зростання *НТНР* фільтрації. Достовірна оцінка відповідності біополімерної системи температурним умовам свердловини дозволяє забезпечити необхідні технологічні властивості при мінімальному використанні хімічних реагентів.

Для камеді ксантана характерне різке зменшення в'язкості бурового розчину при досягненні так званої температури плавлення  $T_m$  (melting temperature), при перевищенні якої розпочинається руйнування упорядкованої молекулярної структури полімеру. В [37] запропоновано та доказано правомірність використання температури  $T_m$  як критерію термічної стійкості біополімерних безглинистих систем на основі камеді ксантана. Величина  $T_m$  визначається за характерною точкою на кривій залежності напруження зсуву (або в'язкості) бурового розчину від температури. Також зазначається, що  $T_m$  не залежить від швидкості зсуву і є постійною величиною. Проте в основі рецептур безглинистих промивальних систем можуть бути біополімерні реагенти з іншою реологічною поведінкою, що не дозволяє надійно оцінити температуру  $T_m$ . Метод визначення термічної стійкості таких промивальних систем потребує додаткового вивчення.

Регулювання термічної стійкості біополімерних систем можливе за рахунок зміни мінералізації дисперсійного середовища або додавання спеціальних реагентів поглиначів кисню та антиоксидантів [122, 168]. Відомо [35, 37, 92, 108], що збільшення вмісту солей призводить до зростання температури  $T_m$  камеді ксантана та закономірного підвищення термостійкості промивальної системи. Промивальні системи, які містять в своєму складі 5 – 7 % хлориду калію, мають термічну стійкість на рівні 115 – 120 °С. При додаванні до такої системи хлориду натрію до рівня межі

його розчинності, який дорівнює 25 – 27 %, термостійкість біополімерних систем досягає 140 °С. Застосування безглинистих рідин, мінералізованих хлоридами калію і натрію, при більших температурах потребує суттєвого збільшення витрат хімічних реагентів і можливо лише обмежений період часу, але навіть при цьому їх технологічні параметри залишаються вкрай нестабільними і потребують постійного корегування.

Введення до складу безглинистих систем високорозчинних одновалентних солей дозволяє значно підвищити температуру початку термічної деструкції. Зокрема застосування формиату калію при максимальній концентрації дозволяє підвищити термостійкість камеді ксантана до 180 °С [92, 108]. Проте на момент початку проведення цих досліджень промивальні системи на основі формиату калію в Україні не використовувалися.

Полівалентні солі мають значно менший вплив на термічну стійкість біополімерних систем. Зокрема, для промивальної системи Біокар, мінералізованої хлоридом кальцію та нітратом кальцію, гранична температура  $T_m$ , знаходиться на рівні 120 – 125 °С, що менше, ніж у випадку використання хлориду натрію [35]. Крім цього, полівалентні солі суттєво підвищують корозійну активність промивальних рідин [25], що робить їх застосування небажаним.

Підвищення мінералізації біополімерних систем дозволяє не тільки розширити межі термічної стійкості, але і частково вирішити проблему обважнення [92]. Зменшення вмісту грубодисперсної твердої фази за рахунок використання, як обважнювача, водорозчинних солей дозволяє уникнути неконтрольованого зростання *НТНР* фільтрації [17]. В нафтогазовій промисловості широко застосовуються розсоли на основі бромиду натрію та формиату калію, густина яких може сягати 1547 і 1590 кг/м<sup>3</sup> відповідно. Також відомо використання даних солей для одержання бурових промивальних систем високої густини без використання баритового обважнювача [178].

Відомо, що введення електролітів підвищує інгібуючі властивості промивальних систем [113]. Застосування водорозчинних солей для підвищення термічної стійкості або обважнення біополімерних систем позитивно впливає на

стійкість стінок свердловин, зменшує диспергування шламу та набухання глинистих мінералів колекторів. Також до складу більшості рецептур біополімерних систем входять допоміжні інгібітори розміщення порід, такі як полігліколи, поліаміни та бітумні кольматанти типу Soltex або Asphasol. В цілому біополімерні промивальні системи є стійкими до моно- і полісольової агресії, витримують високий рівень мінералізації, мають високі інігібуючі властивості та успішно використовуються в складних гірничогеологічних умовах, що пов'язані із осипами та обвалами гірських порід.

Біополімерні промивальні системи схильні до біологічної деструкції і вимагають постійного контролю та підтримання їх ферментативної стійкості в процесі буріння. Підвищення ферментативного захисту промивальних рідин досягається за рахунок використання бактерицидних добавок, які у більшості випадків мають високу токсичність [172]. Іншим дієвим методом підвищення ферментативної стійкості бурових промивальних рідин є підвищення ступеня їх мінералізації [24, 59]. Відомо, що за вмісту солей більше 20 % (при розрахунку за NaCl) харчовий крохмаль, який має найменшу ферментативну стійкість, не потребує застосування бактерицидів [60]. При цьому різні типи солей суттєво відрізняються за своїми консервуючими властивостями, а полімери мають різну ферментативну стійкість, тому залежно від складу промивальної рідини та типу мінералізатора, мінімальна концентрація солей для запобігання ферментативним процесам може бути різною і потребує індивідуального визначення.

Таким чином, наведений аналіз свідчить, що комбінація ксантанового біополімеру з полісахаридними реагентами-стабілізаторами формує основу для більшості безглинистих промивальних систем. Такі системи характеризуються низькими показниками фільтрації, наявністю тиксотропії та унікальними реологічними властивостями. Проте для успішної реалізації проєктів з буріння глибоких свердловин та якісного розкриття продуктивних пластів в умовах високих пластових тисків і температур існує потреба в розробці рецептур біополімерних систем з більш високою густиною та термічною стійкістю.



## 1.2 Біополімерні реагенти для високих температур

Обов'язковим компонентом тиксотропних безглинистих промивальних систем є високомолекулярні полісахаридні сполуки – камеді, які отримують з біологічних джерел, таких як рослини, деревина або бактерії [2, 3, 5, 29, 50, 158]. Камеді виконують функції структуроутворювачів, регуляторів реологічних властивостей і стабілізаторів бурових промивальних систем та постачаються на ринок у вигляді реагентів під різними торговельними марками з узагальненою назвою – біополімери. Найбільш поширеними є біополімери на основі камеді ксантана. Проте існує ряд інших біополімерних речовин, які мають прогресивнішу молекулярну будову та вищу термічну стійкість [82, 138, 148, 181, 190], що створює передумови для їх застосування як регуляторів реологічних та структурно-механічних властивостей безглинистих систем для складних термобаричних умов буріння.

Камедь гуара – неіоногенний полісахарид, що відноситься до групи галактоманнанів і міститься в насінні рослини *Cyamopsis tetragonolobus*. Молекула камеді гуара складається з (1,4)- $\beta$ -глікозидних пов'язаних залишків маннози, до яких 1,6-зв'язками до кожного другого залишку маннози приєднані бічні ланцюги, що складаються з одиничних залишків  $\alpha$ -D-галактози. Розчинність камеді гуара обумовлена особливостями будови: лінійний D-маннан, що не містить бічних заступників, проявляє властивості, подібні до його хімічного аналога – целюлози, зокрема, не розчиняється у воді [181, 132]. Наявність бічних ланцюгів у полімерній молекулі обумовлює здатність до утворення водних розчинів, причому камедь гуара здатна повністю гідратувати у холодній воді. Молекулярна структура камеді гуара показана на рис. 1.6 [85].

Камедь гуара здатна утворювати високов'язкі розчини навіть при низькій концентрації. Після диспергування у воді бічні ланцюги галактози, прикріплені до манозного скелету, взаємодіють з молекулою води, що призводить до переплетення міжмолекулярних ланцюгів молекули камеді гуара у водній фазі та підвищення в'язкісних властивостей розчину. Підвищення концентрації камеді гуара посилює заплутаність або ступінь взаємодії між молекулярними ланцюгами, що сприяє

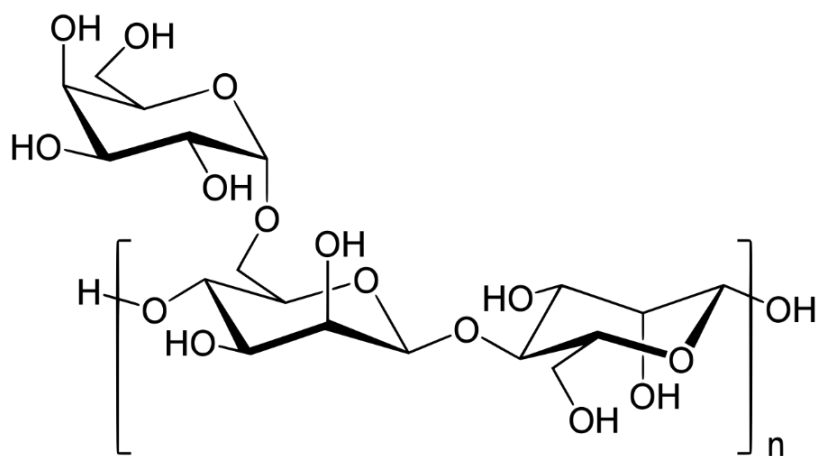


Рисунок 1.6 – Структурна формула камеді гуара

підвищенню в'язкісних властивостей та гелеутворення. Молекули води утворюють упорядковану структуру навколо молекули камеді гуара на стадії утворення гелю [181]. Важливу роль відіграє температура: з її підвищенням гелеутворююча властивість знижується через інтенсивний молекулярний рух, за рахунок розсіювання енергії, а в'язкість повертається до початкового значення, коли температура поступово знижується.

Таким чином, температура викликає оборотну зміну гелеутворення камеді гуара [97]. Наявність солі відіграє особливу роль у механізмі гелеутворення. Сіль обмежує гідратацію камеді гуара та відповідно понижує в'язкісні властивості розчину. Однак це притаманно для розчинів із високою концентрацією. У розчинах низької концентрації додавання солі сприяє утворенню міжмолекулярних агрегатів за рахунок зміни щільності заряду та конформації молекул [166]. Традиційно камедь гуара застосовується для загущення рідин гідравлічного розриву пласта, а також як регулятор реологічних і структурно-механічних властивостей бурових промивальних систем при порівняно невисоких температурах [145]. Існують повідомлення про синергетичне підвищення структуроутворюючої здатності суміші камеді гуара і ксантана [173].

Камедь конжака є водорозчинним неіоногенним полісахаридом, який виготовляється з бульб *Amorphophallus konjac*, багаторічних рослин родини ароїдних [88]. Головний ланцюг полімеру складається з одиниць D-манози та D-глюкози, з'єднаних β-1,4 глікозидним зв'язком. Ці одиниці зустрічаються в молярному

співвідношенні 1,6:1,0 відповідно. У головному ланцюзі ацетильні групи, розташовані через кожні 9 – 19 одиниць глюкози на вуглеці С-6 [163, 176]. Наявність розгалужених і ацетильних груп впливає на розчинність камеді конжака [163]. Зменшення кількості ацетильних груп ланцюга сприяє зниженню розчинності камеді конжака внаслідок зменшення утворення внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків між ланцюгами полімеру [82]. Молекулярна структура камеді конжака показана на рис. 1.7 [88].

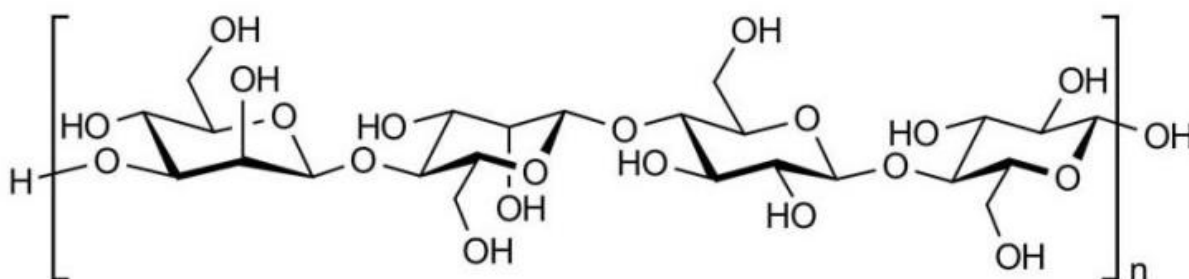


Рисунок 1.7 – Структурна формула камеді конжака

Камедь конжака забезпечує рідинам високі псевдопластичні властивості [170], однак немає інформації щодо її застосування для приготування промивальних систем.

Камедь велана виробляється шляхом ферментації цукру бактеріями роду *Alcaligenes*. Молекула камеді велана складається з повторюваних тетрасахаридних одиниць  $\beta$ -1,3-D-глюкопіранози,  $\beta$ -1,4-D-глюкуронопіранози,  $\beta$ -1,4-D-глюкопіранози і  $\alpha$ -1,4-L-рамнопіранози, а також єдиного моносахаридного бокового ланцюга на атомі О-3 в 4-зв'язаному глюकोпіранозильному ланцюзі. Моносахарид може бути представлений L-рамнопіранозою або L-маннопіранозою у приблизному співвідношенні 2:1. Крім того, одна О-ацетильна група на дві повторювані одиниці має ацетильні та гліцерильні групи в атомах О-2 та О-6 на  $\beta$ -1,3-D-глюкопіранозі [129, 141, 189]. Молекулярна структура велана показана на рис. 1.8 [189].

Молекулярна маса камеді велана менша, ніж у камеді ксантана, але вона демонструє вищі в'язкопружні властивості. Причиною цього є суттєві відмінності у молекулярному впорядкуванні камеді велана. Ацильні та гліцерильні замісники камеді велана можуть збільшувати гнучкість молекулярних пучків і знижувати

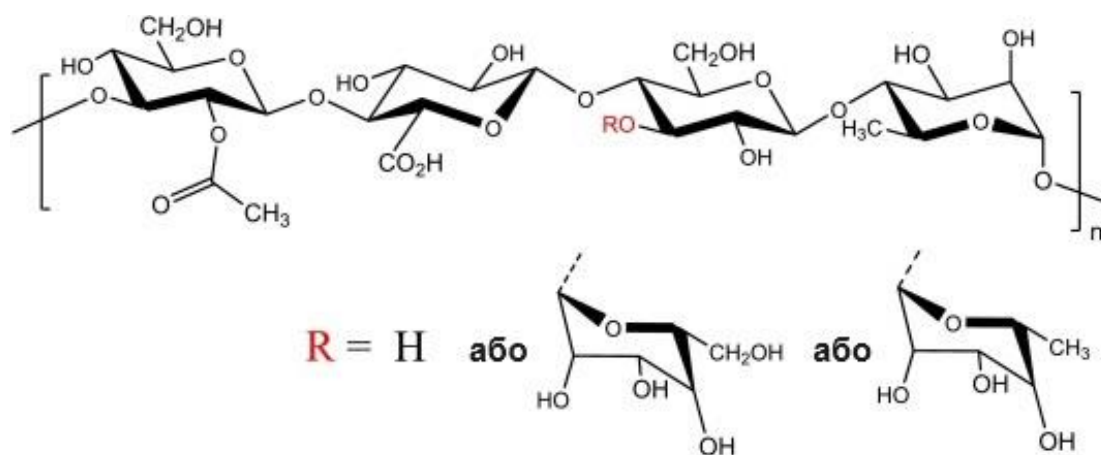


Рисунок 1.8 – Структурна формула камеді велана

щільність заряду [154], сприяючи міжспіральному взаємодіям. Міжмолекулярна взаємодія може відбуватися між метильною групою залишку L-рамнозилу та протилежним напівацетальним атомом кисню залишку L-рамнозилу за допомогою сили Ван-дер-Ваальса, а також між бічними та основними ланцюгами різних молекул за рахунок водневих зв'язків. В результаті сусідні подвійні спіралі здатні впорядковуватися паралельно, як модель «блискавки» [138], що робить їх сильно заплутаними. Таке розміщення подвійних спіралей частково обмежує рух молекул, тому структура залишається стабільною при високих температурах та вірогідно може проявляти більшу стійкість до високої мінералізації.

Камедь велана використовується для підвищення реологічних властивостей цементних розчинів [78, 188], але майже немає інформації щодо її застосування як структуроутворювача промивальних систем.

Камедь склероцію – це високомолекулярний розгалужений неіоногенний полісахарид, який утворюється шляхом ферментації грибів *Sclerotium glucanicum*. Головний та бокові ланцюги його макромолекули побудовані із залишків  $\beta$ -D-глюкопіранози, зв'язаних  $\beta$ -(1,3) глікозидними зв'язками. На кожні три D-глюкопіранозних залишки приходиться один боковий ланцюг у вигляді одинарної ланки  $\beta$ -D-глюкози, приєднаної до головного ланцюга  $\beta$ -(1,6) глікозидним зв'язком [103, 155, 169]. Структурна формула камеді склероцію показана на рис. 1.9 [103].

У водному розчині молекула камеді склероцію представляє собою потрійну спіраль, де бічні групи глюкози виступають і перешкоджають агрегації спіралей,

внаслідок чого утворюються малоеластичні стержні з великим гідродинамічним радіусом. Така будова молекули забезпечує стійкість до температурного впливу та сольової агресії. Відомо [190], що руйнування впорядкованої структури камеді склероцію в прісному середовищі відбувається при досягненні температури 135 °С.

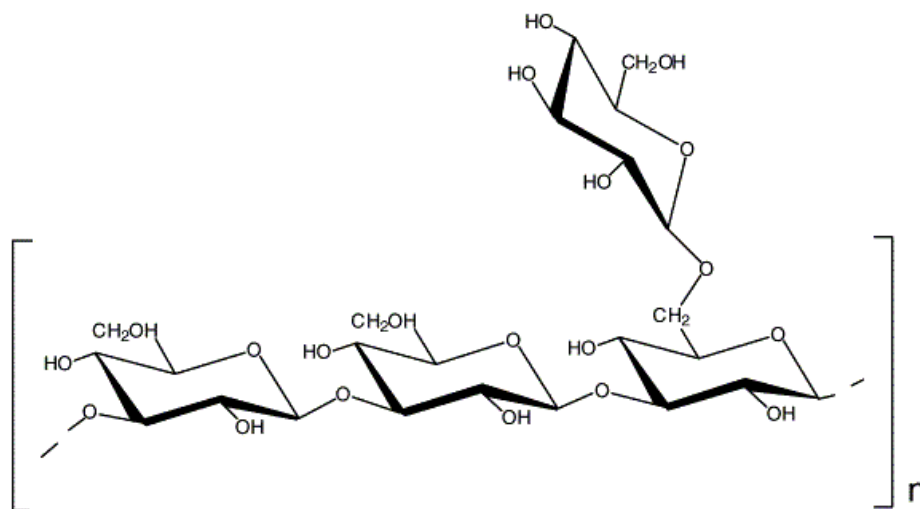


Рисунок 1.9 – Структурна формула камеді склероцію

Завдяки своїй унікальній молекулярній будові та реологічним властивостям камедь склероцію знайшла широке застосування в нафтогазовій промисловості при проведенні полімерного заводнення нафтових пластів [73, 89, 151, 156] та водоізоляції [102, 182]. Також відоме, застосування камеді склероцію для регулювання реологічних показників промивальної системи при бурінні свердловини на півдні Італії [158]. Промивальна система на основі камеді склероцію показала високу стабільність реологічних показників та на 20% меншу схильність до забруднення частинками вибуреної породи у порівнянні з системами на основі камеді ксантана.

Камедь ксантана є одним з найбільш вивчених і часто використовуваних біополімерів для промивальних систем, який утворюється як вторинні метаболіти під час аеробної ферментації цукрів бактеріями *Xanthomonas campestris*. Структурною одиницею молекули ксантана є повторюваний пентасахаридний фрагмент, що складається з  $\beta$ -D-глюкози,  $\alpha$ -D-манози та  $\alpha$ -D-глюкуронової кислоти (у співвідношенні 2:2:1). Молекули  $\beta$ -D-глюкози, з'єднуючись 1,4-глікозидним

зв'язком, утворюють основний ланцюг, де кожен другий глюкозний залишок містить коротку бокову ланку з трьох моносахаридних одиниць, в якій залишок глюкуронової кислоти розміщується між двома залишками  $\alpha$ -D-манози. Кінцевий залишок манози може містити піруватну групу, а маноза, що прилягає до основного ланцюга – ацетатну групу при шостому атомі кисню [77, 147, 179]. Структурна формула біополімеру показана на рис. 1.10 [86].

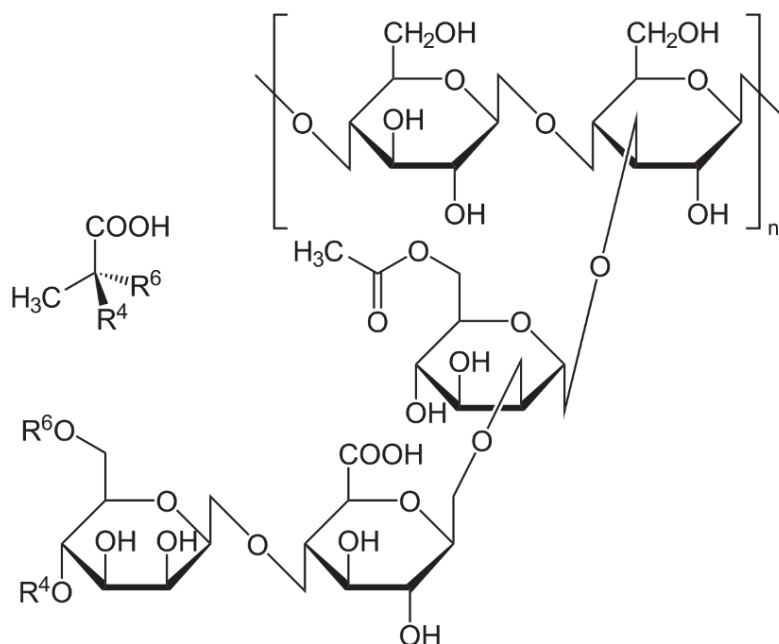


Рисунок 1.10 – Структурна формула камеді ксантана

Відомо [153, 159], що при взаємодії з солями молекулярна структура камеді ксантана піддається трансформації, яка проявляється у змінах реологічних показників його розчинів. При цьому на характер таких змін впливає концентрація біополімеру. Повідомляється, що при концентраціях камеді ксантана менших за критичну, яка дорівнює 0,2%, підвищення мінералізації призводить до розрідження розчину, а при перевищенні даної межі – до його загущення. Розрідження розчинів з малим вмістом камеді ксантана пояснюється екрануванням поверхневих електричних зарядів та послабленням сили електростатичного відштовхування між основним та боковими молекулярними ланцюгами, що призводить до зміни конформаційного стану макромолекули і різкого зменшення її гідродинамічного об'єму.

У разі, коли вміст камеді ксантана перевищує критичну концентрацію 0,2 %,

взаємодія між молекулярними зв'язками зростає, і її вплив на в'язкісні властивості розчину стає більш вагомим, ніж вплив, викликаний зменшенням гідродинамічного об'єму макромолекул [98]. Ущільнення молекулярних ланцюгів сприяє утворенню нових водневих зв'язків, внаслідок чого в'язкісні властивості ксантанової камеді у мінералізованому розчині вищі, ніж у дистильованій воді [105]. Підвищення мінералізації призводить до зростання температури руйнування впорядкованої структури камеді ксантана, яка в прісному середовищі становить 90 °С [120, 122, 159, 179].

Камедь ріжкового дерева – це полісахарид, який виробляють із насіння ріжкового дерева *Ceratonia siliqua*. Полімер належить до сімейства галактоманнанів і складається з лінійного скелета одиниць  $\beta$ -D-маннози, з'єднаних 1,4-зв'язками, і бічних груп  $\alpha$ -D-галактози, з'єднаних 1,6-глікозидними зв'язками [76, 148]. Співвідношення одиниць манози до одиниць галактози 4:1 і на відміну від камеді гуара, яка гідратує повністю у холодній воді, камедь ріжкового дерева для повної гідратації потребує нагрівання до температури 80 °С. Це пояснюється тим, що ланцюги манози є відносно гідрофобними, а одиниці галактози більш гідрофільними. Структура камеді ріжкового дерева має гнучку маннанову основу з розгалуженими ділянками, які є заміщеними залишками галактози [76, 130]. Було висловлено припущення, що ці розгалуження згруповані в основному в блоки приблизно з 25 залишків, перемежуюються більш довгими гладкими ділянками незаміщеного ланцюгу маннану [75]. Структурна формула біополімеру показана на рис. 1.11 [76].

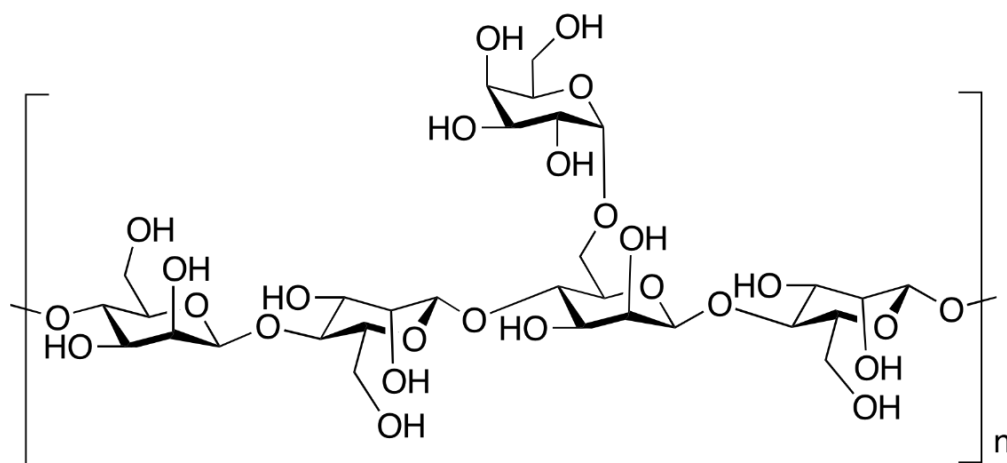


Рисунок 1.11 – Структурна формула камеді ріжкового дерева

У розчинах молекули камеді ріжкового дерева мають витягнуту стержнеподібну конформацію та займають великий гідродинамічний об'єм. При русі молекули стикаються одна з одною і з кластерами молекул розчинника, утворюючи розчини високої в'язкості [104]. Камедь ріжкового дерева має здатність утворювати дуже в'язкі розчини при відносно низьких концентраціях, на які практично не впливає показник  $pH$ , присутність солей або температура [70]. На відміну від більшості полісахаридних біополімерів, розчини камеді ріжкового дерева здатні підвищувати в'язкісні властивості за рахунок введення електролітів [177].

### 1.3 Застосування солей в біополімерних системах

Солі одновалентних та полівалентних металів широко використовують в нафтогазовій промисловості для приготування гомогенних рідин освоєння та глушіння свердловин, а також обважнення промивальних систем при бурінні.

Відомо, що полівалентні солі можуть спричиняти погіршення колекторських властивостей продуктивних пластів за рахунок утворення нерозчинних сполук при контакті із залишковою пластовою водою, що містить сульфат або карбонат іони [50]. Також важкі двовалентні солі – хлориди і броміди кальцію та цинку, а також нітрат кальцію – мають високу корозійну активність та погано суміщаються із біополімерними реагентами [25, 111]. Тому в даній роботі застосування полівалентних солей для обважнення біополімерних промивальних систем в умовах НТНР не розглядається.

Найбільш доступними високорозчинними одновалентними солями, які забезпечують високу густину водних розчинів, є броміди та форміати натрію і калію. Бромід натрію – неорганічна високорозчинна сіль бромистоводневої кислоти, що здатна утворювати стабільні розсоли з густиною до  $1547 \text{ кг/м}^3$ . Водні розчини броміду натрію широко використовуються в нафтогазовій промисловості як рідини закінчування та глушіння свердловин [116, 119]. Частка споживання броміду натрію нафтогазовою галуззю складає більше 60 % від світового ринку виробництва даної солі [164]. Бромід калію характеризується меншою розчинністю, при максимальній



густині розсолу  $1330 \text{ кг/м}^3$ . У літературних джерелах відсутні відомості про використання броміду калію в системах промивальних рідин. Також маловивченою залишається сумісність бромідів калію і натрію з різними біополімерними реагентами та їх вплив на технологічні властивості безглинистих біополімерних систем.

Широке застосування в нафтогазовій промисловості знайшли солі лужних металів мурашиної кислоти: форміат натрію ( $\text{HCOONa}$ ), форміат калію ( $\text{HCOOK}$ ) та форміат цезію ( $\text{HCOOCs}$ ). Форміат-аніон є найбільш гідрофільним із сімейства аніонів карбонових кислот, при цьому він у значній мірі зберігає свої органічні властивості, що проявляється в розчинності форміатних солей в органічних розчинниках, таких як метанол або етиленгліколь [106].

На рисунку 1.12 [106] зображені кристалічні структури форміатних солей, щільність упаковки яких залежить від розмірів катіонів. Для всіх трьох типів солей конфігурація форміат-іонів формує плоскі паралельні площини, скріплені між собою водневими зв'язками. Катіони натрію, завдяки своїм малим розмірам, можуть проникати у вільний простір між форміат-іонами всередині цих площин. Таке розміщення катіонів і аніонів відповідає найбільш ущільненій і компактній структурі форміату натрію. Катіони калію і цезію, що мають значно більші розміри, не можуть проникати всередину шару форміатних іонів і перебувають у просторі між їх площинами. Таке розміщення катіонів призводить до розсування площин форміат-іонів та послаблення молекулярних зв'язків між ними. Ці процеси проявляються тим більше, чим більший розмір катіону. Так, якщо для форміату калію ще існують ланцюги форміат-іонів з водневими зв'язками, то для форміату цезію такі ланцюги вже не виявлені.

Отже, кристалічна структура форміату калію, а ще у більшій мірі – форміату цезію, є менш щільною, ніж у форміату натрію [106]. Результатом цього є більша розчинність форміатів калію і цезію у воді і, як наслідок, утворення розсолів більшої густини. Форміат натрію, що має найменшу розчинність, забезпечує густину  $1330 \text{ кг/м}^3$ . Форміати калію і цезію утворюють розсоли з густиною  $1590 \text{ кг/м}^3$  і  $2300 \text{ кг/м}^3$  відповідно. Залежність густини форміатних розсолів від концентрації солей наведена на рис. 1.13 [92].

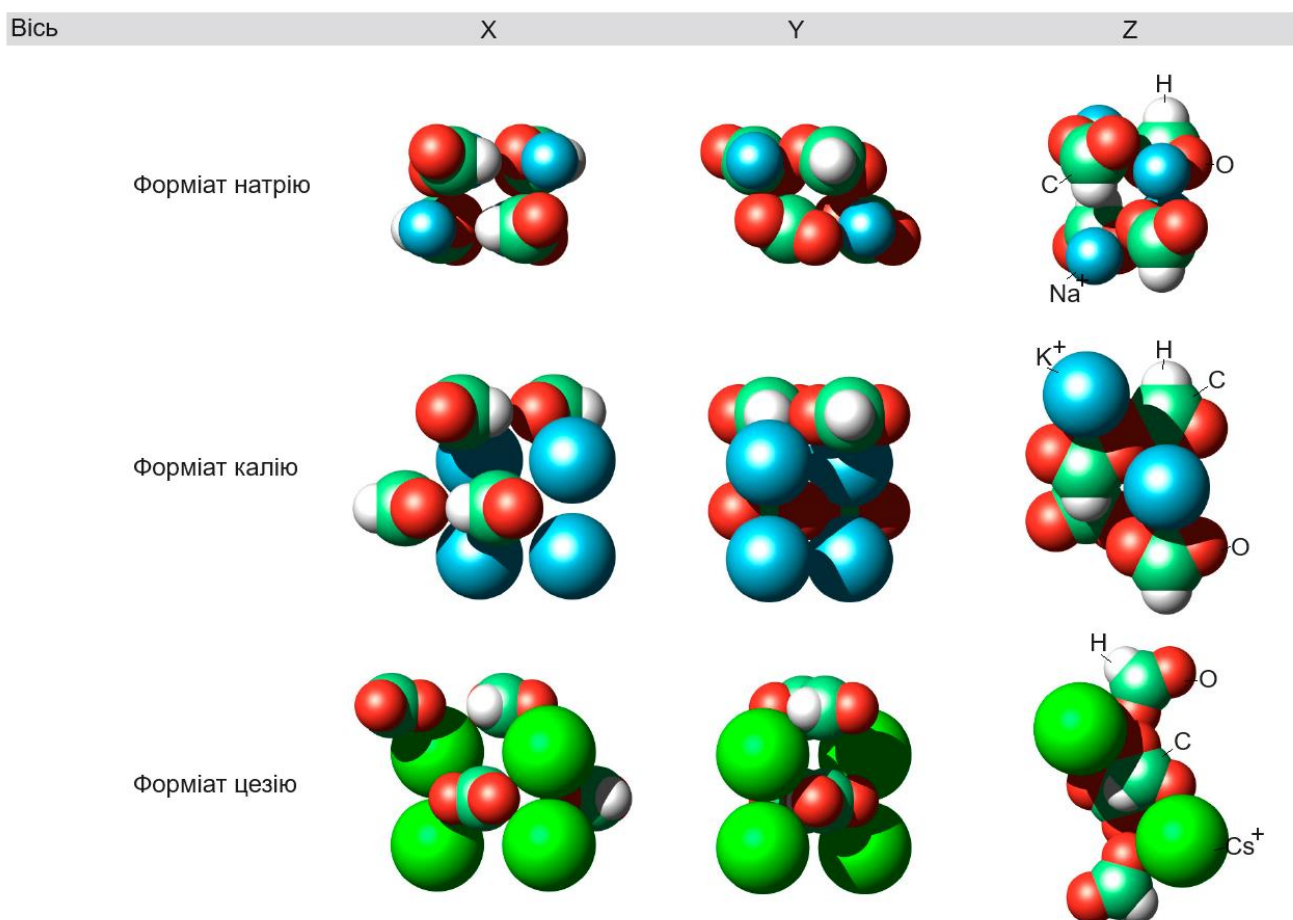


Рисунок 1.12 – Вигляд кристалічної структури форміатних солей

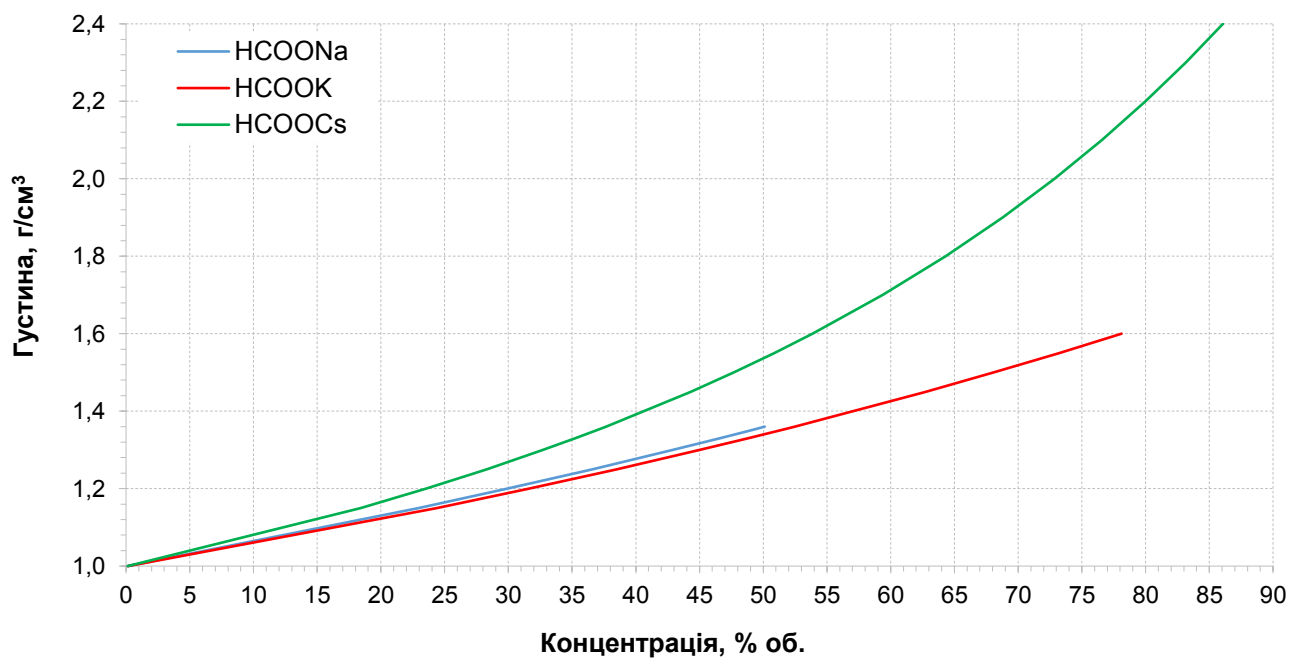


Рисунок 1.13 – Залежність густини водних розчинів від концентрації форміатних солей при  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Усі розсоли форміатних солей мають дуже низькі температури замерзання і кристалізації, що створює сприятливі умови для їх використання в кліматичних умовах України (рис. 1.14) [92].

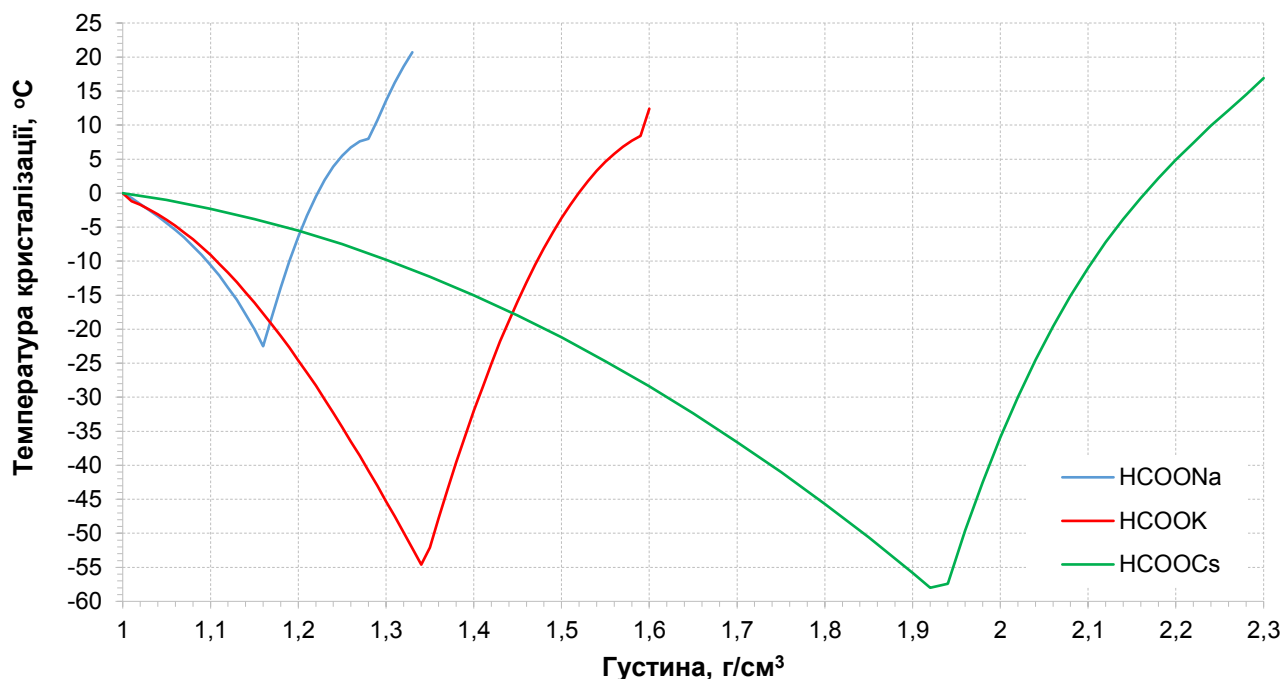


Рисунок 1.14 – Залежність температури кристалізації водних розчинів форміатних солей від густини

Застосування розсолів більшості солей як основи технологічних рідин стикається з проблемою корозії бурового обладнання. Найбільшою корозійною активністю характеризуються полівалентні солі, що здатні утворювати розсоли високої густини з низьким рівнем  $pH$  – хлориди, броміди та нітрати кальцію і цинку. У меншій мірі корозійну активність проявляють одновалентні солі – хлориди і броміди натрію та калію, хоча для них, як і для більшості галогенідів, властива спроможність спричиняти піттингову корозію та корозійне розтріскування під напругою.

Форміатні солі характеризуються надзвичайно низькою корозійною активністю. Їх розсолам притаманний високий показник  $pH$  8 – 11 та антиоксидантні властивості, що сприяє їх застосуванню як інгібіторів корозії у різних технологічних процесах [25, 110].

В середині 1980-х років антиоксидантні властивості форміатних солей привернули увагу науковців, які досліджували засоби для підвищення термічної стійкості камеді ксантана та інших полісахаридів, що використовувались в бурових промивальних рідинах. Оскільки форміат-аніон є сильним відновником і легко поглинає вільні гідроксильні радикали, що дозволяє забезпечити захист полімерів від оксидної деградації при високих температурах [84].

Також форміати здатні ефективно впливати на конформацію макромолекул камеді ксантана та сприяти збереженню їх впорядкованого стану до температури 180 °С, що робить таке поєднання ідеальними для використання в умовах високих температур [92, 108]. Форміатні солі забезпечують підвищення термічної стійкості целюлозних і крохмальних реагентів, які використовуються для регулювання показника фільтрації промивальних рідин. Термічна стійкість реагентів зростає пропорційно підвищенню вмісту солей і для крохмалю може сягати 150 °С [184], а для поліаніонної целюлози до 200 °С [92].

Розсіл форміату калію вперше був використаний у 1993 році компанією NAM у Нідерландах на родовищі Беркель як промивальна рідина при бурінні бічного стовбуру колтубінговою установкою. Ці та наступні польові випробування у Великобританії та Норвегії на родовищах Північного моря встановили ключові переваги форміатних розсолів при бурінні бічних стовбурів малих діаметрів [178].

З 1996 року корпорація Exxon Mobil почала активно використовувати розсоли форміату калію і натрію, оброблені полімерними реагентами та фракційним карбонатом кальцію з добавками 1 – 3 %, для розкриття продуктивних горизонтів в умовах НРНТ на півночі Німеччини. В період з 1996 по 2000 рік було пробурено більше 15 свердловин. Відзначається, що в процесі буріння не спостерігалось проблем зі стійкістю стінок, затяжками та прихватами бурильного інструменту, хоча такі ускладнення мали місце при застосуванні промивальних систем на основі хлориду калію. За результатами впровадження були встановлені такі переваги форміатних промивальних систем: зменшення на 25 % циркуляційних тисків, підвищення на 25 % механічної швидкості буріння за рахунок відсутності великої кількості твердих обважнювачів, забезпечена 100 % успішність спуску обсадних

колон. Також зазначається, що за рахунок впровадження форміатних промивальних систем продуктивність свердловин підвищилась на 35 %, а вартість їх спорудження вагомо зменшилась [178].

Подальші впровадження довели ефективність промивальних систем на основі форміатів натрію і калію при бурінні похило-скерованих та горизонтальних свердловин, високу стійкість гірських порід та мінімальний вплив на колекторські властивості продуктивних пластів [94].

Розсіл форміату цезію вперше був використаний у 1999 році компанією Shell на родовищі Shearwater як перфораційна рідина густиною  $1800 \text{ кг/м}^3$  на свердловині з пластовою температурою  $185 \text{ }^\circ\text{C}$ . Після цього його застосування набуло значного поширення як альтернативи буровим розчинам, обважненим баритом при бурінні, капітальному ремонті та освоєнні свердловин на родовищах в Норвезькому і Північному морях [93]. Через надзвичайно високу вартість ( $110\,000 \text{ } \$/\text{T}$ ) та відсутність на даний час перспектив застосування в Україні, форміат цезію в даній роботі не досліджувався.

Велика кількість екологічних досліджень форміатних розсолів показали їх низьку токсичність та здатність до біологічного розкладання [95].

Добавки солей мурашиної кислоти, зокрема форміату калію, надають безглинистим промивальним системам низку унікальних властивостей, що суттєво збільшують діапазон їх застосування в умовах високих тисків і температур. Промивальні рідини, обважені форміатними солями, характеризуються високою густиною та надвисокою термічною стійкістю. Якщо прийняти до уваги екологічну безпеку та високі інгібуючі властивості, то системи на основі форміатних солей можуть бути надзвичайно перспективними для буріння глибоких свердловин на родовищах України.

Таким чином, результати аналізу сучасного стану використання біополімерних систем у технологіях буріння свердловин в умовах високих тисків і температур дали змогу обґрунтувати мету та сформулювати основні задачі досліджень, які наведено у Вступі.

## Висновки до розділу 1

Сучасні біополімерні системи забезпечують ефективність буріння в складних гірничогеологічних умовах та високу якість розкриття продуктивних горизонтів. Поширення застосування біополімерних систем на великі глибини, для яких характерні високі пластові тиски і температури, обмежує їхня термостійкість і густина.

Розширити межі термічної стійкості біополімерних систем можливо за рахунок використання сучасних біополімерних реагентів та високорозчинних одновалентних солей. Солі лужних металів бромистоводневої і мурашиної кислоти дозволяють підвищити густину біополімерних систем до  $1600 \text{ кг/м}^3$  без використання баритового обважнювача. Безбаритові, термостійкі, екологічно безпечні біополімерні системи можуть бути надзвичайно перспективними для буріння глибоких свердловин в Україні.

Термічна стійкість біополімерних систем є важливим показником, що визначає успішність спорудження свердловин. Значне підвищення мінералізації та використання нових біополімерних реагентів може вплинути на реологічну поведінку промивальних систем і правомірність оцінки їх термічної стійкості за показником  $T_m$ . Тому метод визначення термічної стійкості таких промивальних систем потребує додаткового вивчення.

## РОЗДІЛ 2

# ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБҐРУНТУВАННЯ ПОЛІМЕР-СОЛЬОВОЇ ОСНОВИ БІОПОЛІМЕРНОЇ СИСТЕМИ

### 2.1 Оцінка термічної стійкості біополімерних систем

Технологічні межі застосування біополімерних систем при спорудженні та експлуатації нафтогазових свердловин у значній мірі визначаються термічною стійкістю полімерів, що їх утворюють. Термостійкість біополімерних реагентів і промивальних систем на їх основі можна оцінити за результатами реологічних досліджень. Критерієм термічної стійкості найбільш поширених біополімерних систем на основі камеді ксантана є температура початку руйнування упорядкованої структури полімеру ( $T_m$ ), що визначається характерною точкою кривої на графіку залежності напруження зсуву від температури при будь-якій швидкості зсуву [35, 37].

Оскільки вважається, що температура  $T_m$  для біополімерних систем на основі камеді ксантана не залежить від швидкості зсуву, для її визначення достатньо лише однієї кривої із всієї сукупності кривих, одержаних при різних швидкостях обертання ротора віскозиметра [35, 37]. Проте існують випадки, коли тенденції зміни напружень зсуву від температури при різних швидкостях мають суттєві відмінності. Для таких умов оцінка термічної стійкості за однією із кривих не дає об'єктивного результату. Таке явище часто спостерігається в системах високомінералізованих або обважнених біополімерних промивальних рідин [137].

На рисунку 2.1 наведено криві залежності напруження зсуву від температури для високомінералізованої біополімерної системи Біокар-ТФ густиною 1370 кг/м<sup>3</sup> зі свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР, що одержані при різних швидкостях обертання ротора віскозиметра. Для наведеної сукупності кривих характерні їх точки при високих і низьких швидкостях вагомо відрізняються. Відповідно похибка оцінки температури  $T_m$  за прийнятою методикою [35, 37] може складати близько 10 °С.

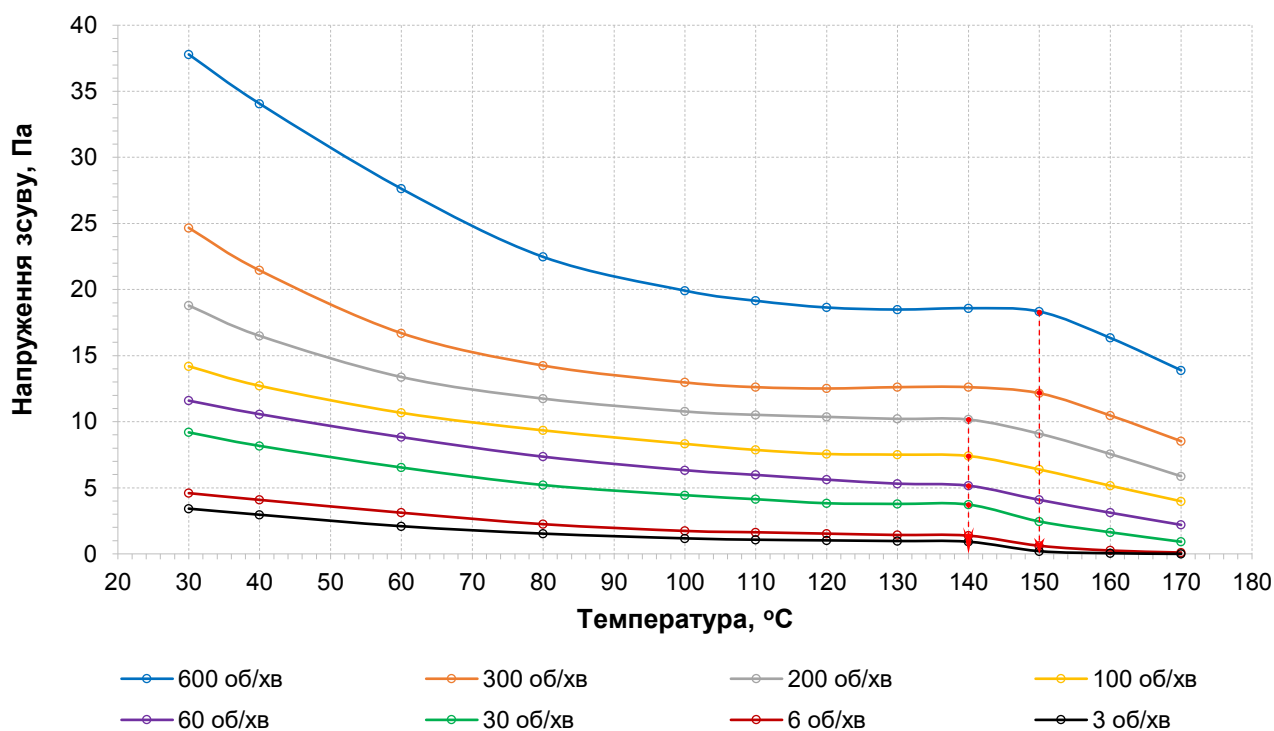


Рисунок 2.1 – Залежність напруження зсуву біополімерної системи Біокар-ТФ від температури для різних швидкостей обертання ротора віскозиметра

Для забезпечення вищої точності оцінки температури  $T_m$  до уваги слід приймати увесь діапазон швидкостей зсуву [137]. Для цього запропоновано використовувати інтегральний показник  $\varepsilon$ , що відображає узагальнену оцінку реологічних властивостей рідин для найбільш адекватної реологічної моделі [52]. Його можна оцінити за реологічною кривою  $\tau(a, \omega)$  у всьому діапазоні досліджуваних температур

$$\varepsilon = \int_0^{\omega_{max}} \tau(a, \omega) d\omega, \quad (2.1)$$

де  $a$  – вектор реологічних властивостей;  $\omega$  – кутова швидкість обертання циліндра віскозиметра;  $\omega_{max}$  – максимальне значення кутової швидкості обертання циліндра при визначенні реологічних властивостей.

На рисунку 2.2 показано результати оцінки межі термічної стійкості за інтегральним показником  $\varepsilon$  для біополімерної системи Біокар-ТФ [10, 193] зі свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР. Єдина узагальнена крива  $\varepsilon(T)$  дозволяє точно оцінити термостійкість даної біополімерної системи, яка становить  $T_m = 145$  °C.



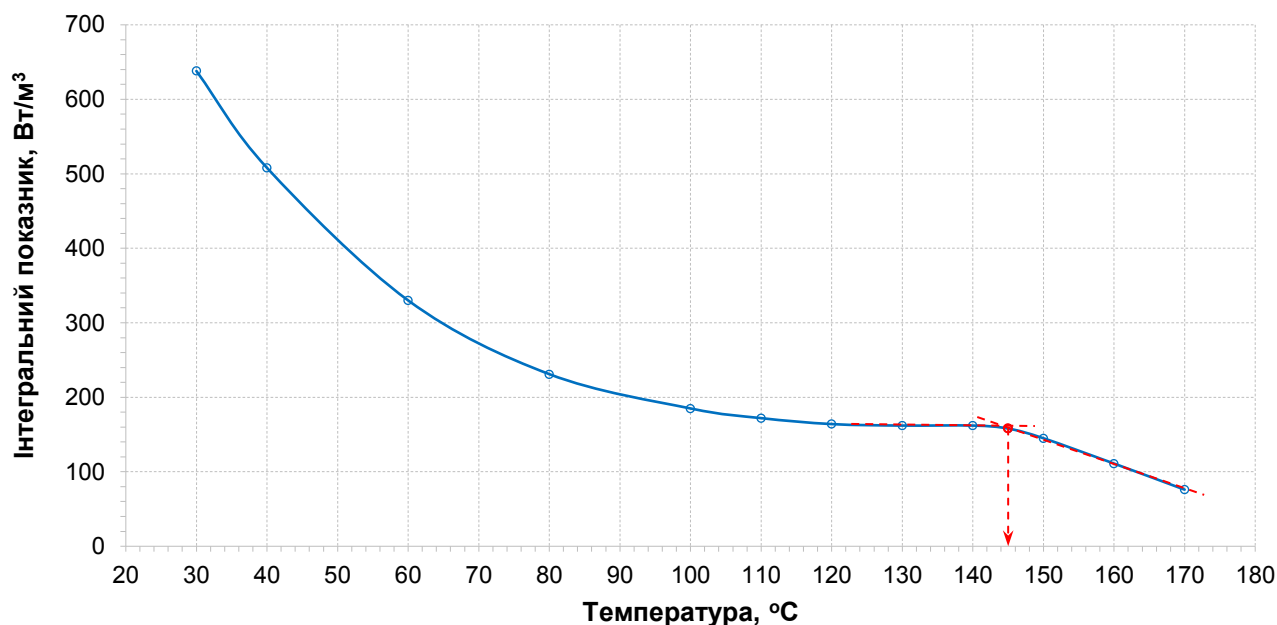


Рисунок 2.2 – Залежність інтегрального показника біополімерної системи Біокар-ТФ від температури

Правомірність використання показника  $T_m$  як критерію термічної стійкості біополімерних систем на основі камеді ксантана, висока точність і відповідно технологічна необхідність застосування запропонованого способу його визначення, підтверджуються кривими залежності інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури в режимі «нагрівання – охолодження» (рис. 2.3). Одержані результати свідчать, що нагрівання розчину камеді ксантана до температури, яка є на 5 °C меншою від  $T_m$  не призводить до зміни виду кривої  $\varepsilon(T)$  інтегрального показника при подальшому охолодженні. Проте нагрівання до температури, що на 5 °C перевищує величину  $T_m$  призводить до зміни реологічних властивостей розчину камеді ксантана та подальшого відхилення кривої  $\varepsilon(T)$  інтегрального показника. Таке зменшення реологічних показників розчину є наслідком полімерної деструкції камеді ксантана, що виникає навіть при порівняно незначному перевищенні межі її термічної стійкості. Отже, використання запропонованого способу оцінки температури  $T_m$  за інтегральним показником  $\varepsilon$  набуває визначального значення.

Для перевірки достовірності величини  $T_m = 145$  °C, обчисленої за інтегральним показником  $\varepsilon$ , була проведена серія лабораторних досліджень з метою визначення межі термостійкості біополімерної системи при її тривалому термостатуванні. Даний

метод аналізу дозволяє із високою точністю оцінювати термічну стійкість бурових промивальних рідин, проте вимагає проведення великої кількості лабораторних вимірювань [10].

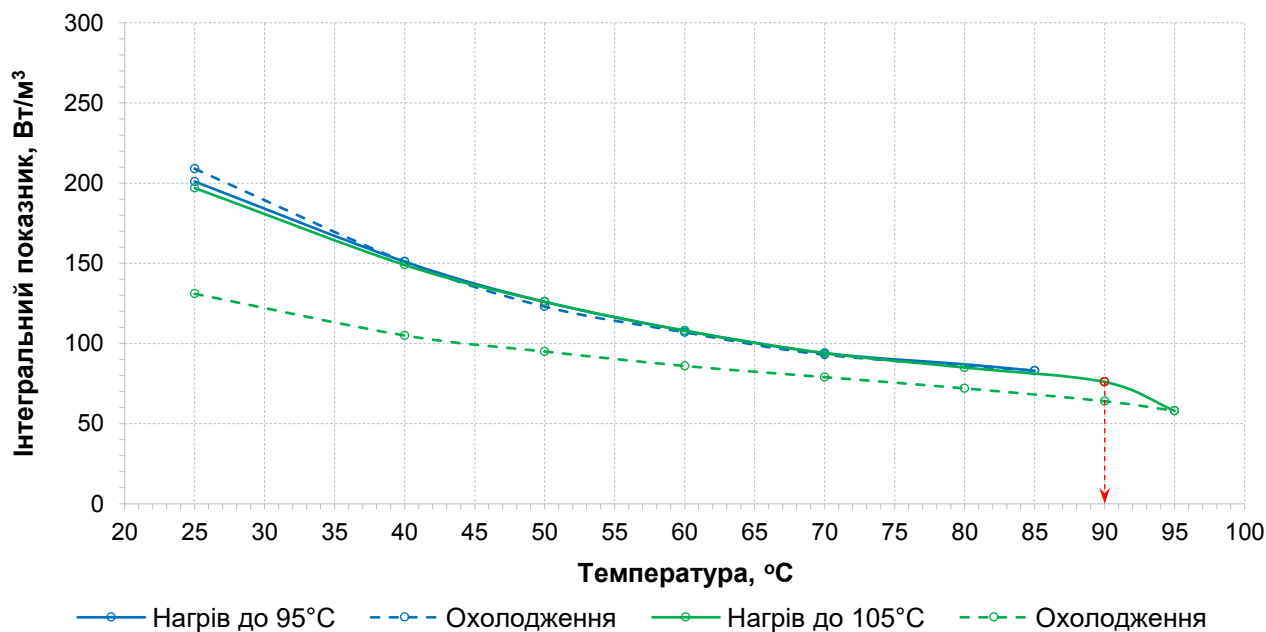


Рисунок 2.3 – Зміна інтегрального показника  $\varepsilon$  у режимі «нагрівання – охолодження» для водного розчину камеді ксантана з концентрацією 0,5 %

Для цього проби біополімерної системи Біокар-ТФ зі свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР піддавалися послідовним кількаразовим прогріванням при температурах, які були явно більші або менші обчисленої величини  $T_m$  – попередньо встановленої межі термічної стійкості. З наведених в табл. 2.1 результатів видно, що після 24 год прогрівання при температурі 140 °C технологічні властивості промивальної рідини майже не змінилися. Проте прогрівання при температурі 150 °C призвело до повної руйнації біополімерної системи, необоротного погіршення її технологічних параметрів, розшарування, наявності відстою та потемніння фільтрату (рис. 2.4). Такі процеси є явною ознакою деструкції полімерів, яка стала наслідком перевищення межі термічної стійкості. Отже, попередньо встановлена величина показника  $T_m = 145$  °C за інтегральним показником  $\varepsilon$  забезпечує отримання точних результатів і може використовуватися у подальших дослідженнях.

Таблиця 2.1 – Результати довготривалого термостатування біополімерної системи Біокар-ТФ

| Дослід  | Умовна в'язкість*, с | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |                                 | СНЗ <sub>10 c/10 хв</sub> , Па | Реологічні властивості (модель Гершеля – Балклі) |                      |      | КТК  | Показник рН |
|---|----------------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--|----------------------|------|------|-------------|
|   |                      | API (Δp = 0,7 МПа)                 | НТНР (T = 145 °C, Δp = 3,5 МПа) |                                | τ <sub>0</sub> , Па                              | k, Па·с <sup>n</sup> | n    |      |             |
| Вихідний розчин                               | 12                   | 2,7                                | 10,6                            | 3,8/5,3                        | 3,41   | 0,24                 | 0,70 | 0,17 | 9,25        |
| Вихідний розчин після 8 год. термостатування  | 12                   | 2,4                                | 10,5                            | 3,8/5,3                        | 3,32   | 0,26                 | 0,68 | 0,16 | 9,23        |
| Вихідний розчин після 16 год. термостатування | 12                   | 2,5                                | 10,5                            | 3,8/5,3                        | 3,42   | 0,26                 | 0,69 | 0,16 | 9,22        |
| Вихідний розчин після 24 год. термостатування | 11                   | 2,5                                | 10,8                            | 3,8/4,8                        | 3,31   | 0,27                 | 0,67 | 0,15 | 9,18        |
| Вихідний розчин після 8 год. термостатування  | 9                    | 3,2                                | 19,5                            | 2,9/3,8                        | 2,87   | 0,13                 | 0,73 | 0,19 | 8,35        |
| Вихідний розчин після 16 год. термостатування | 6                    | 4,1                                | 26,2                            | 2,4/2,9                        | 2,59   | 0,09                 | 0,78 | 0,25 | 8,01        |
| Вихідний розчин після 24 год. термостатування | 4                    | 6,5                                | 44,5                            | 1,4/1,4                        | 1,27   | 0,10                 | 0,77 | 0,31 | 7,13        |

Примітка. \*Тут і надалі, де не зазначене інше, вимірювання умовної в'язкості виконано для об'єму 200/100 мл.

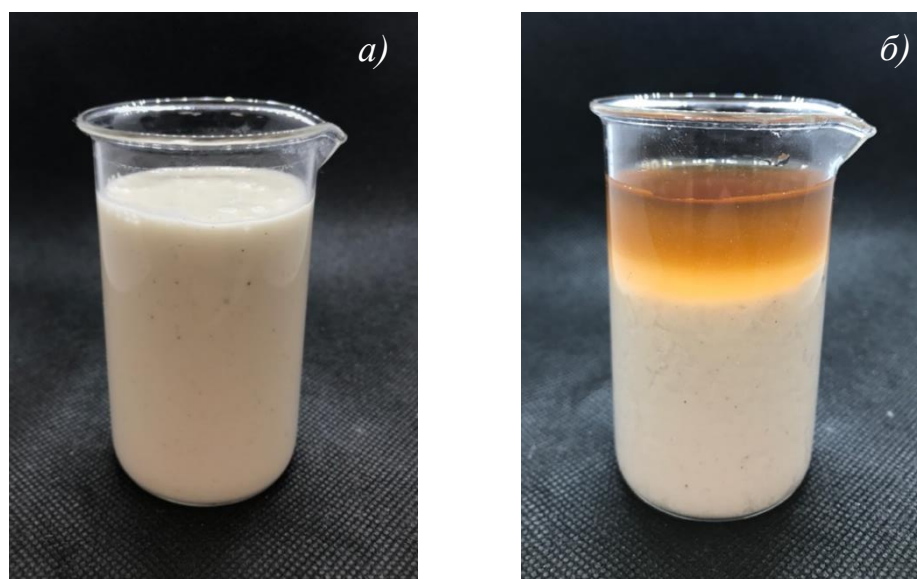


Рисунок 2.4 – Біополімерна система Біокар-ТФ зі свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР після термостатування протягом 24 год:

а) при температурі 140 °C; б) при температурі 150 °C

На рисунку 2.5 показано криві залежності інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури в режимі «нагрівання – охолодження» для розчину камеді гуара. Одержані результати свідчать, що повне відновлення реологічних властивостей бурового розчину відбувається практично в усьому температурному діапазоні досліджень, включаючи високі температури, які відповідають мінімальним значенням інтегрального показника  $\varepsilon$ . Необоротні зміни полімерної структури камеді гуара виникають лише після досягнення певної критичної температури, при якій в'язкість розчину полімеру зменшується до рівня в'язкості рідини-розчинника. На цьому етапі розпочинається необоротна термічна деструкція полімерних ланок, що проявляється у зменшенні реологічних властивостей при подальшому охолодженні системи. Така критична температура приймається нами як межа термічної стійкості для полімерів з характером температурного розрідження близьким до лінійного.

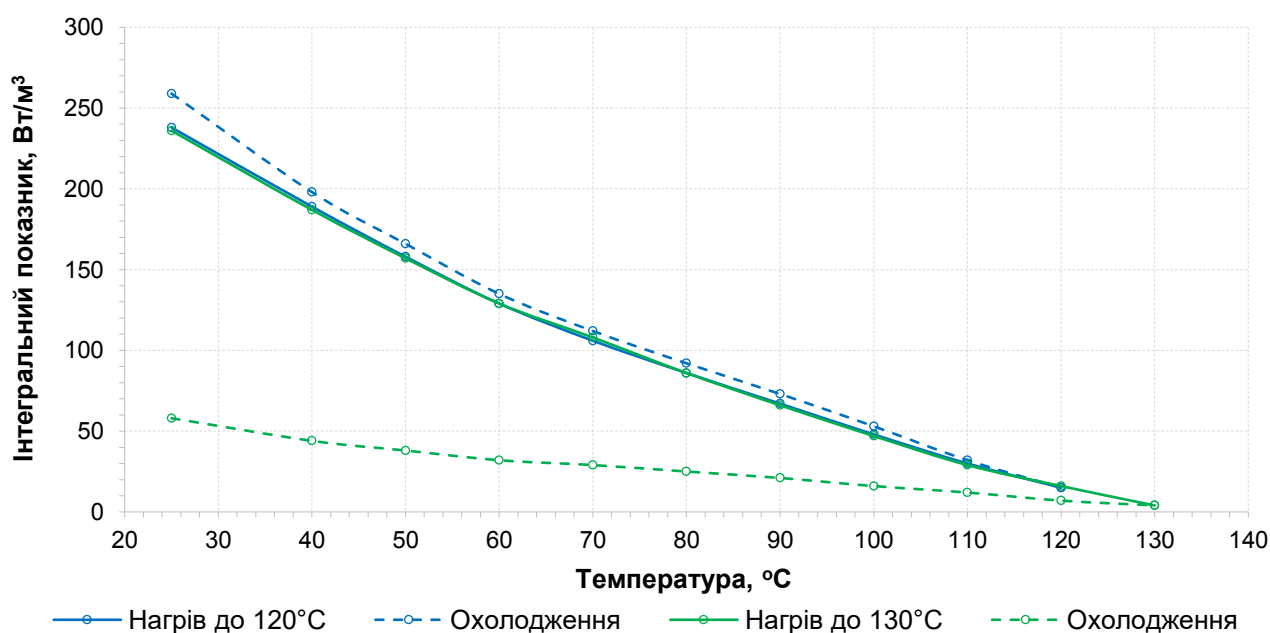


Рисунок 2.5 – Зміна інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури для водного розчину камеді гуара з концентрацією 0,5 % в режимі «нагрівання – охолодження»

Достовірне визначення термостійкості біополімерної системи дозволяє об'єктивно оцінити її відповідність термічним умовам свердловини та існуючі можливості фізико-хімічного впливу для керування технологічними властивостями.

## **2.2 Дослідження взаємодії біополімерів з органічними та неорганічними солями**

Розкриття перспективних покладів на великих глибинах [39, 40] потребують створення промивальних рідин із високою термічною стійкістю і густиною та оптимальними реологічними властивостями. Таким вимогам відповідають високомінералізовані біополімерні системи [10, 35, 193].

З метою підбору оптимального компонентного складу такої промивальної системи нами проведені дослідження реологічної поведінки розчинів біополімерних реагентів із різною мінералізацією та компонентним складом солей. Для досліджень були підібрані біополімерні загусники, що широко використовуються у різних галузях промисловості, у тому числі і у нафтогазовому комплексі: камеді ксантана, гуара, велана, рожкового дерева, конжака і склероцію [73, 88, 104, 132, 145, 158, 173, 189].

Вибір солей для проведення досліджень ґрунтувався на існуючих даних про їх розчинність та спроможність утворювати розсоли необхідної густини, інгібуючі властивості до глинистих порід та вплив на термічну стійкість біополімерів [84, 92, 116, 119]. Дослідження проводилися з одновалентними солями: хлоридами, бромідами та форміатами калію і натрію.

Приготування лабораторних проб проводили за такою методикою. Спершу у прісній воді готували розчини біополімерів з концентрацією 0,5 %. Після повної гідратації та розчинення біополімеру до розчину додавали відповідну сіль у необхідній кількості. Розчин перемішували протягом 1 год, після чого виконали вимірювання з допомогою ротаційного НТНР віскозиметра OFI TE 1100. Дослідження проводили у температурному діапазоні 25 – 200 °С. Обробку отриманих даних здійснювали за допомогою програмного комплексу «Реометрія» [42].

Найчастіше порівняння в'язкісних властивостей бурових промивальних рідин і полімерних реагентів проводять за ефективною в'язкістю та реологічними параметрами моделі Бінгама [184]. Проте залежно від свого компонентного складу промивальні рідини можуть описуватися різними реологічними моделями, те саме

стосується і реологічної поведінки біополімерів [42, 44, 52, 135]. Зокрема камеді ксантана і велана відповідають моделі Гершеля-Балклі, а камеді конжака, гуара, рожковгово дерева і склероцію – моделі Оствальда. Порівнювати рідини за різними реологічними моделями неможливо, а їх зведення до однієї моделі може призвести до значних похибок.

Об'єктивно оцінити реологічні властивості різних за природою рідин дозволяє запропонований в п. 2.1 інтегральний показник  $\epsilon$ . На рисунку 2.5 наведено порівняння водних розчинів біополімерних реагентів із різними реологічними моделями за інтегральним показником  $\epsilon$  та ефективною в'язкістю. Одержані результати мають суттєві відмінності, оскільки показник ефективної в'язкості, що визначається при одному значенні швидкості зсуву, не відображає реальні в'язкісні властивості біополімерів, особливо для рідин з високою псевдопластичністю (у даному випадку це камеді велана та ксантана). Інтегральний показник  $\epsilon$  охоплює весь діапазон швидкостей вимірювання, враховує особливості їх реологічної поведінки та є більш точним, тому прийнятий нами як критерій для подальшої оцінки та порівняння біополімерних реагентів.

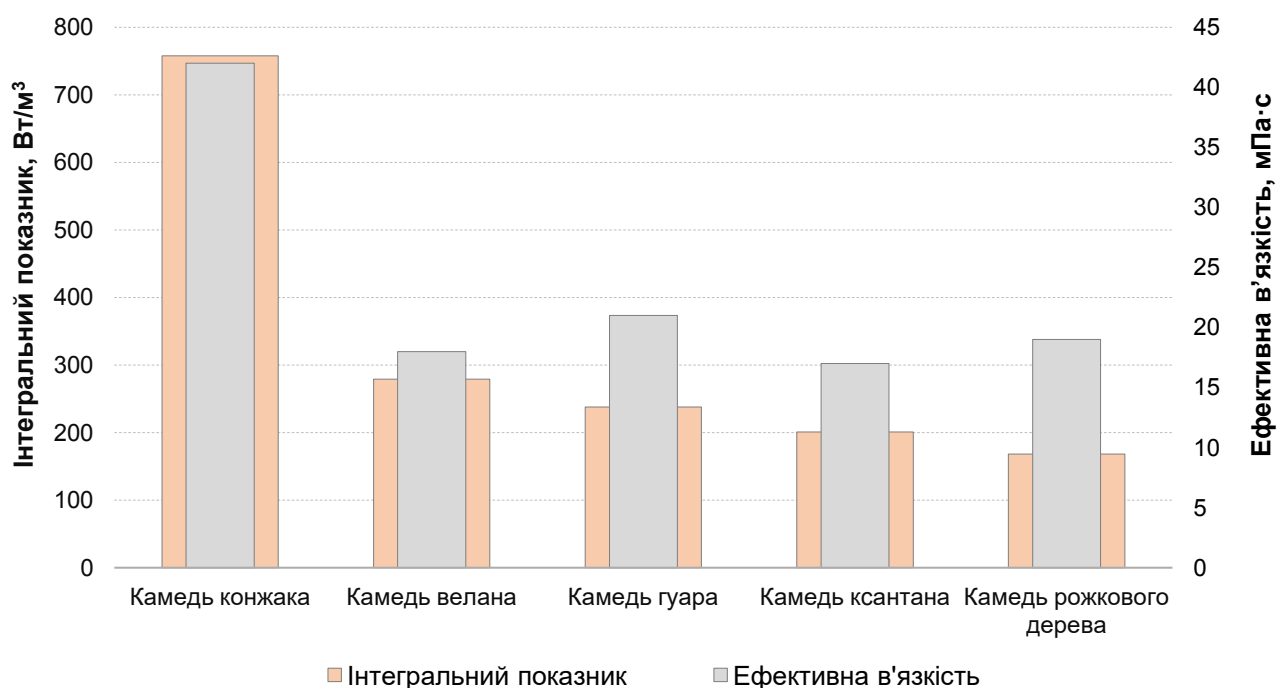


Рисунок 2.5 – Порівняння водних розчинів біополімерних реагентів з концентрацією 0,5 % за інтегральним показником  $\epsilon$  та ефективною в'язкістю

Результати досліджень у прісному водному середовищі, що показані на рисунку 2.6, свідчать про вагомій відмінності у реологічній поведінці біополімерів різних типів в умовах впливу високих температур. Так серед досліджуваних реагентів характерна точка кривої на графіку залежності інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури і відповідно температура плавлення  $T_m$  чітко виражена для камедей ксантана, велана і склероцію. Межа термічної стійкості прісного розчину камеді ксантана становить  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , камеді склероцію –  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , а камеді велана –  $139\text{ }^\circ\text{C}$ . Камедь ксантана у прісному середовищі демонструє найменшу термічну стійкість серед досліджуваних біополімерів.

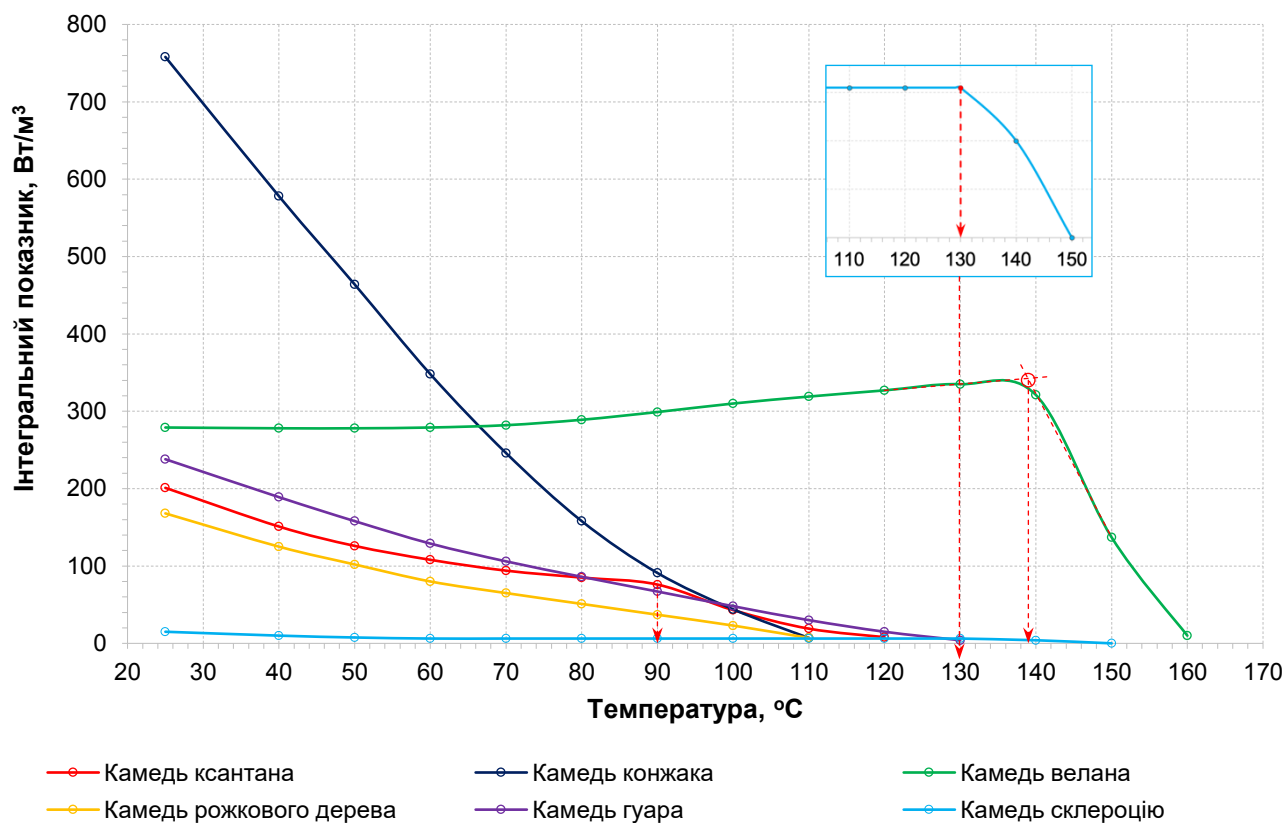


Рисунок 2.6 – Залежність інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури у прісному середовищі розчинів різних біополімерних реагентів з концентрацією 0,5 %

Для камеді велана характерні високі загущаючі властивості та найбільша межа термічної стійкості. При цьому камедь велана демонструє унікальну реологічну поведінку, яка не властива іншим біополімерним реагентам – зі збільшенням температури відбувається зростання реологічних показників. В результаті такого

зростання в'язкісні властивості розчину камеді велана в умовах температурного впливу досягають максимальних значень, які в декілька разів перевищують показники для інших біополімерних реагентів.

Камедь склероцію також має високу межу термічної стійкості, проте реологічні властивості його розчину дуже низькі та на декілька порядків менші, ніж в інших досліджуваних біополімерів.

Для камедей гуара, конжака і рожкового дерева характер зменшення в'язкісних властивостей зі збільшенням температури є близьким до лінійного. Межа термічної стійкості таких біополімерів, що визначена за методикою наведеною в п. 2.1, становить відповідно 130, 110 та 105 °С.

Результати досліджень реологічної поведінки розчинів біополімерів в середовищі, мінералізованому хлоридами натрію і калію, показано на рисунку 2.7. При проведенні досліджень використовували концентрації солей, що відповідають їх практичному застосуванню у виробничих процесах нафтогазового комплексу: хлорид натрію – 10 і 25 %, хлорид калію – 5 і 10 %.

З наведених даних видно, що добавки солей вагомо впливають на властивості біополімерів в умовах дії температури. При цьому біополімери проявляють різну стійкість до сольового впливу залежно від типу солі.

Так камедь велана при добавках невеликої кількості хлоридів калію і натрію демонструє підвищення реологічних властивостей та зростання межі термічної стійкості до 140 і 150 °С відповідно. При підвищенні концентрації хлориду калію відбувається різке розрідження розчину при збереженні величини показника  $T_m$ . При підвищенні концентрації хлориду натрію навпаки – в'язкісні властивості розчину біополімеру навіть дещо збільшуються, проте різко зменшується межа термічної стійкості, яка не перевищує 80 °С, що значно менше рівня, зафіксованого у прісному середовищі.

Камедь ксантана при контакті з хлоридами натрію і калію демонструє зростання межі термічної стійкості, яка має сталу тенденцію до збільшення з ростом концентрації солей. Максимальне значення показника  $T_m = 145$  °С відповідає повній мінералізації розчину за хлоридом натрію.



Камедь склероцію демонструє дуже низький рівень реологічних властивостей, термо- і солестійкості.

Камеді гуара, конжака і рожкового дерева в середовищі, що містить хлориди натрію і калію, зберігають властивий їм, близький до лінійного, вид кривих залежності інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури. Для даних біополімерів характерне доволі різке температурне розрідження. При добавках невеликої кількості солей до розчину камеді гуара відбувається його певне розрідження зі зменшенням межі температурної стійкості. При подальшому підвищенні вмісту солей в'язкісні властивості відновлюються і можуть перевищувати рівень, властивий прісному розчину, особливо у випадку застосування хлориду калію. При цьому межа термічної стійкості мінералізованого розчину камеді гуара не перевищує величини, властивої прісному розчину або навіть знаходиться на меншому рівні (110 – 130 °С).

Внаслідок взаємодії з хлоридами натрію і калію при нормальній температурі відбувається зростання реологічних властивостей камеді конжака. При збільшенні концентрації солей відмічається певна тенденція до зменшення в'язкості. Термічна стійкість камеді конжака у середовищі хлориду натрію з концентрацією 5 % вагомо зростає і досягає 130 °С. Проте при подальшому підвищенні концентрації солі до 25 % термічна стійкість біополімеру знижується до 90 °С, що менше рівня термостійкості у прісному середовищі. Хлорид калію зменшує межу термічної стійкості, яка знаходиться на рівні 90 – 100 °С.

Добавки хлоридів натрію і калію вагомо не впливають на реологічні властивості та термічну стійкість камеді рожкового дерева.

Перспективними солями з точки зору утворення високомінералізованих біополімерних промивальних рідин великої густини є броміди калію і натрію. Дані солі є високорозчинними сполуками, що можуть утворювати важкі розсоли з густиною: для броміду калію – більше 1350 кг/м<sup>3</sup>, для броміду натрію – більше 1450 кг/м<sup>3</sup>. Вивчення реологічних властивостей досліджуваних біополімерів проводили при концентраціях солей 20, 40 і 60 %.

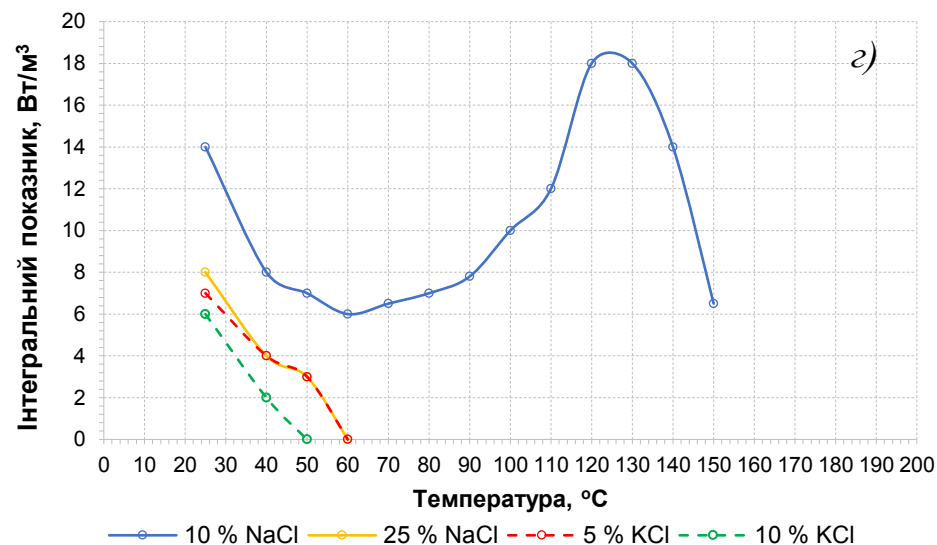
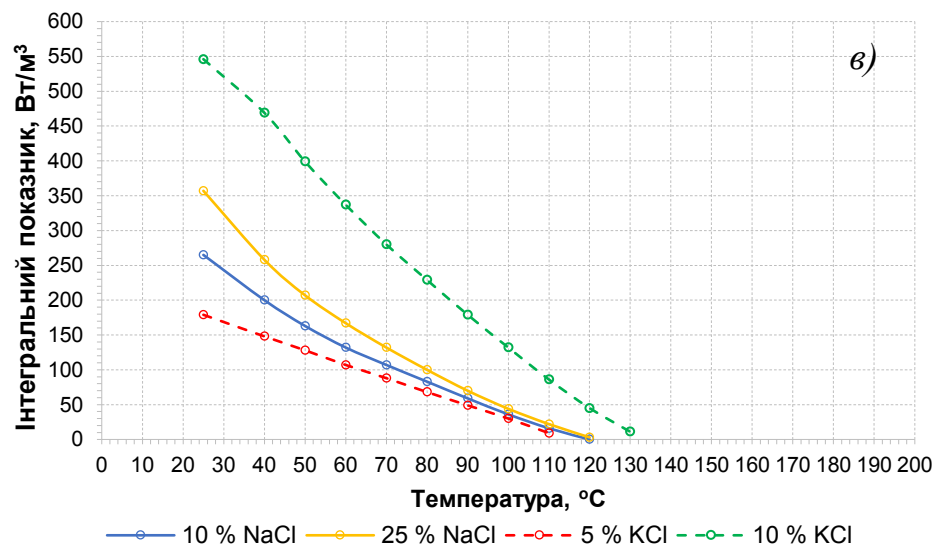
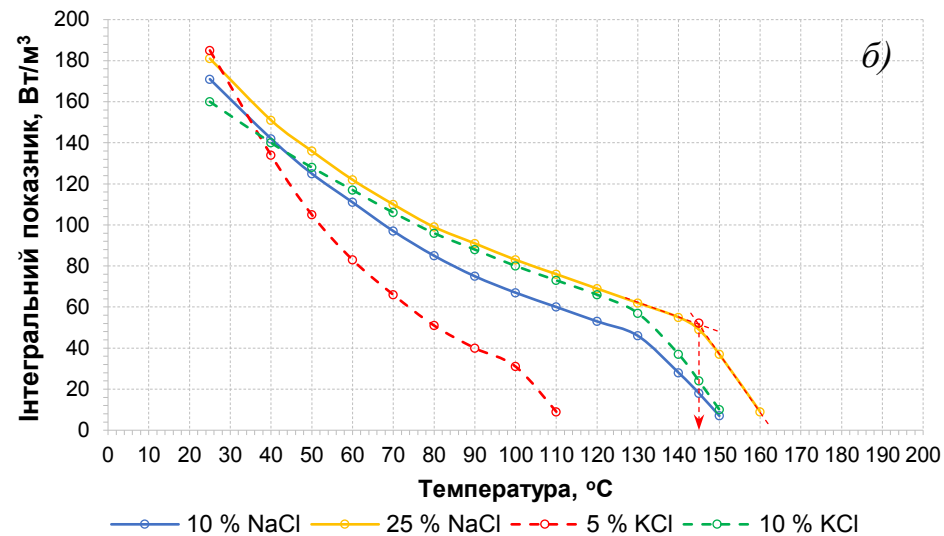
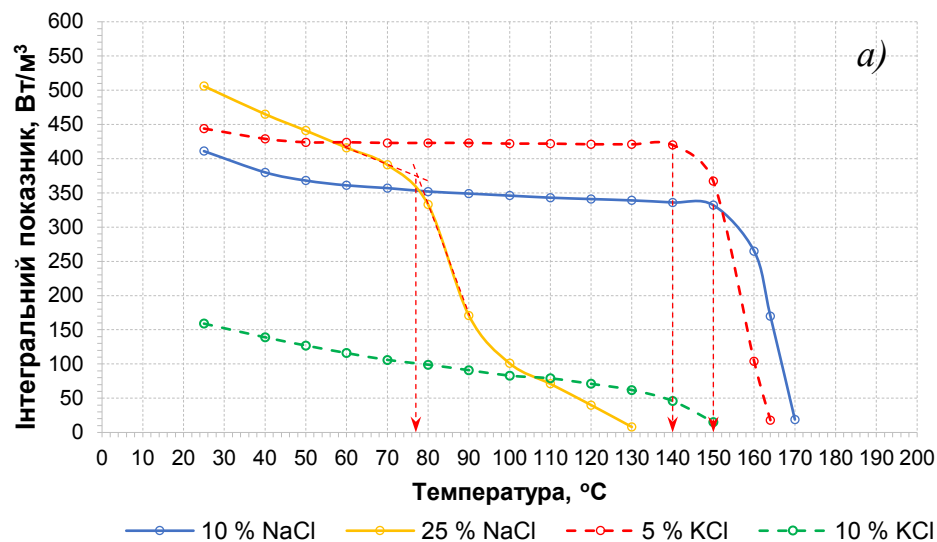


Рисунок 2.7 – Залежність інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури для водних розчинів біополімерних реагентів з концентрацією 0,5 % в середовищі хлоридів натрію і калію: а) камедь велана; б) камедь ксантана; в) камедь гуара; г) камедь склероцію

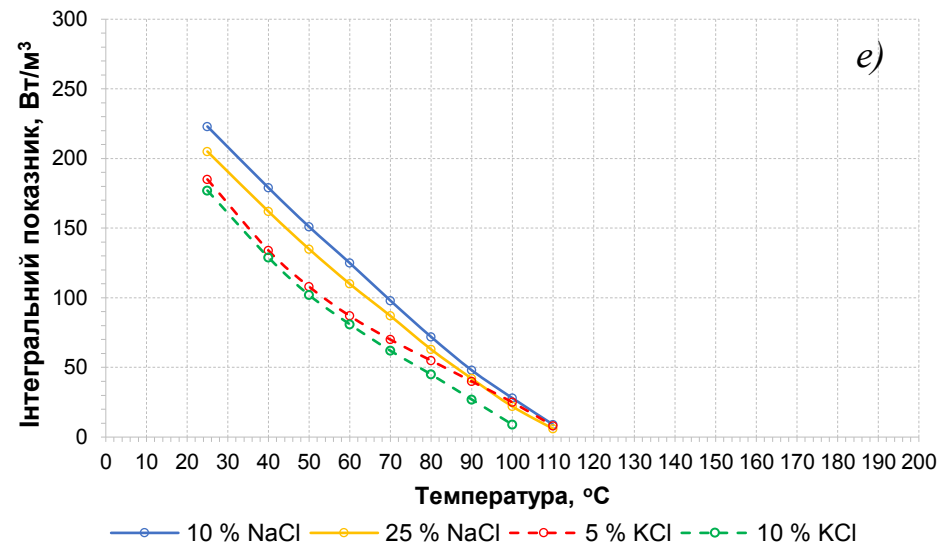
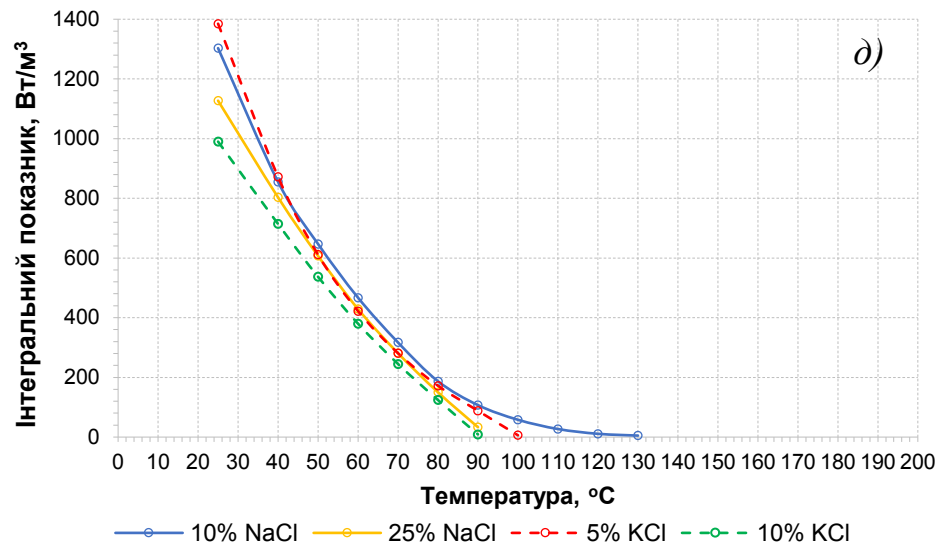


Рисунок 2.7 – Залежність інтегрального показника  $\eta$  від температури для водних розчинів біополімерних реагентів з концентрацією 0,5 % в середовищі хлоридів натрію і калію: *д)* камедь конжака; *е)* камедь рожкового дерева

Як видно з результатів (рисунок 2.8), при використанні бромідів калію і натрію для біополімерів у цілому зберігається вигляд кривих залежності інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури, властивий прісному середовищу.

Для камеді ксантана характерно зростання межі термічної стійкості зі збільшенням вмісту солей. При цьому, незважаючи на більш високу розчинність бромідів натрію та калію, таке зростання є дещо нижчим, ніж при використанні відповідних хлоридів. При максимальній концентрації солей величина показника  $T_m$  не перевищує 140 °С.

При контакті камеді велана з бромідом натрію спостерігається підвищення реологічних властивостей біополімеру, яке має тенденцію до подальшого зростання зі збільшенням концентрації солі. Межа термічної стійкості становить 150 °С, що дорівнює показнику  $T_m$ , визначеному при концентрації хлориду натрію 10 % та перевищує значення при концентрації хлориду калію 5 %.

Бромід калію при низьких концентраціях призводить до різкого зростання реологічних властивостей камеді велана. Зі збільшенням концентрації солі реологічні властивості понижуються, а криві залежності інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури набувають вигляду, подібного до лінійного. Межа термічної стійкості також понижується і при максимальній концентрації броміду калію досягає 100 °С.

Камедь склероцію демонструє дуже низький рівень реологічних властивостей та термостійкості, які мають тенденцію до подальшого зменшення з підвищенням концентрації солей.

Криві залежності інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури для камедей гуара, конжака і рожкового дерева мають вигляд, близький до лінійного. В середовищі бромідів натрію і калію, у порівнянні із середовищем відповідних хлоридів, біополімери демонструють більш високі реологічні властивості, які мають тенденцію до зростання зі збільшенням концентрації солей, та вищу межу термічної стійкості. Для камеді гуара при максимальній концентрації броміду натрію межа термостійкості дорівнює 150 °С, для броміду калію – 140 °С. Для камеді конжака межа термічної стійкості при максимальній концентрації броміду натрію – 120 °С, броміду калію – 100 °С. Для камеді рожкового дерева – 140 і 120 °С відповідно.

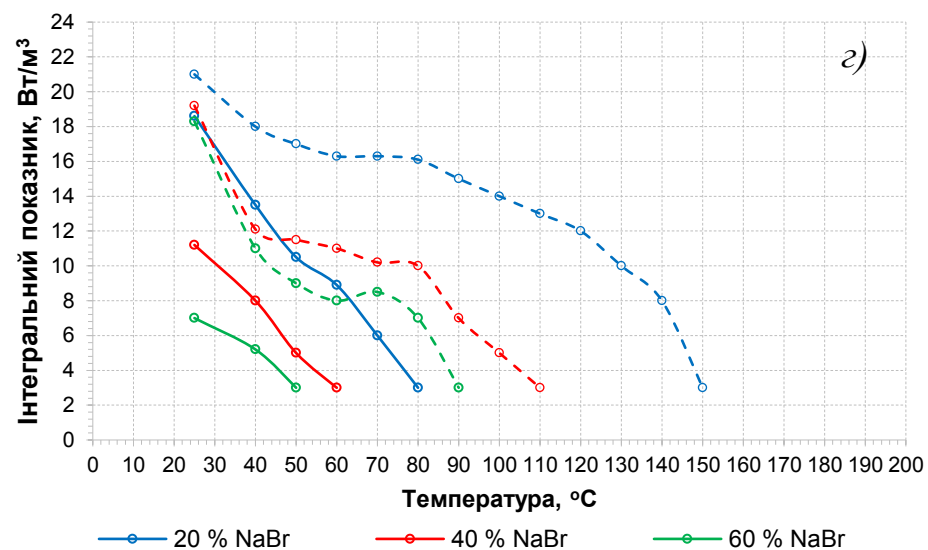
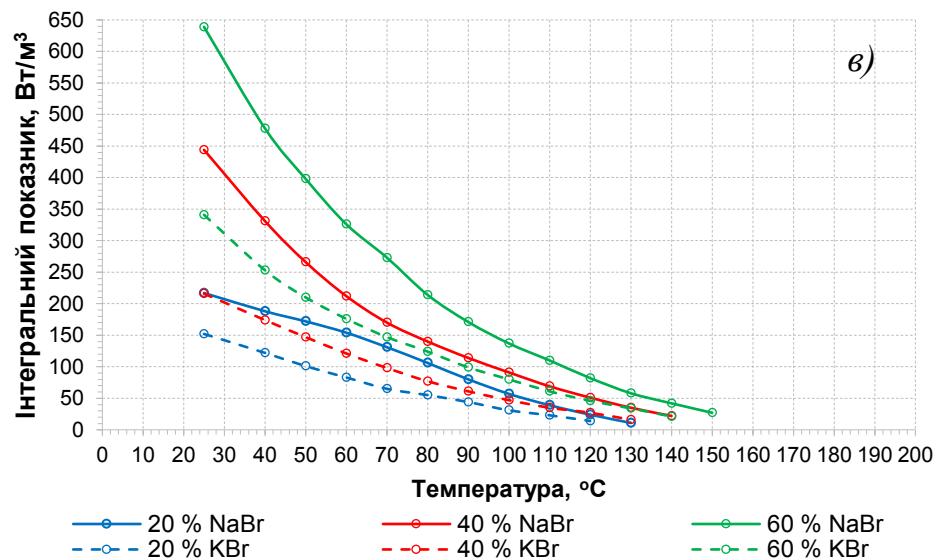
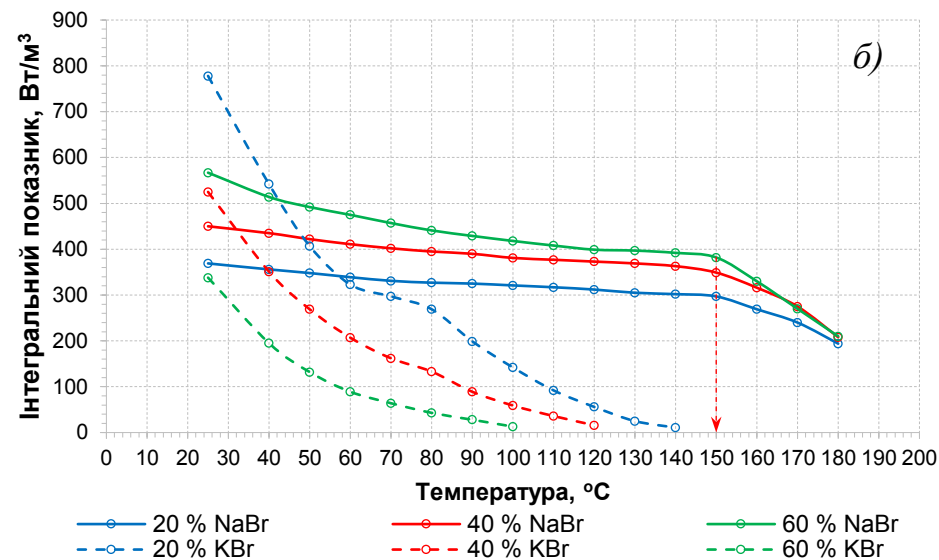
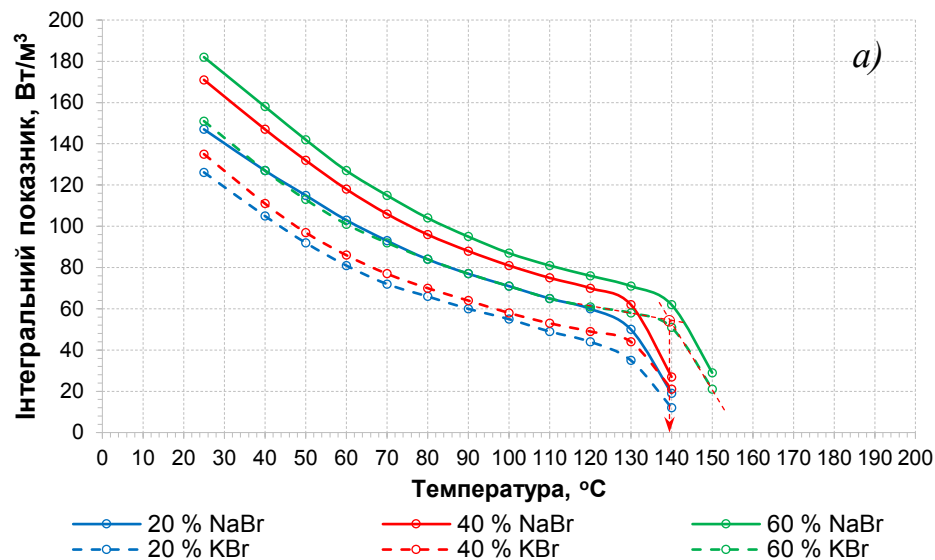


Рисунок 2.8 – Залежність інтегрального показника  $\epsilon$  від температури для водних розчинів біополімерних реагентів з концентрацією 0,5 % в середовищі бромідів натрію і калію: а) камедь ксантана; б) камедь велана; в) камедь гуара; г) камедь склероцію

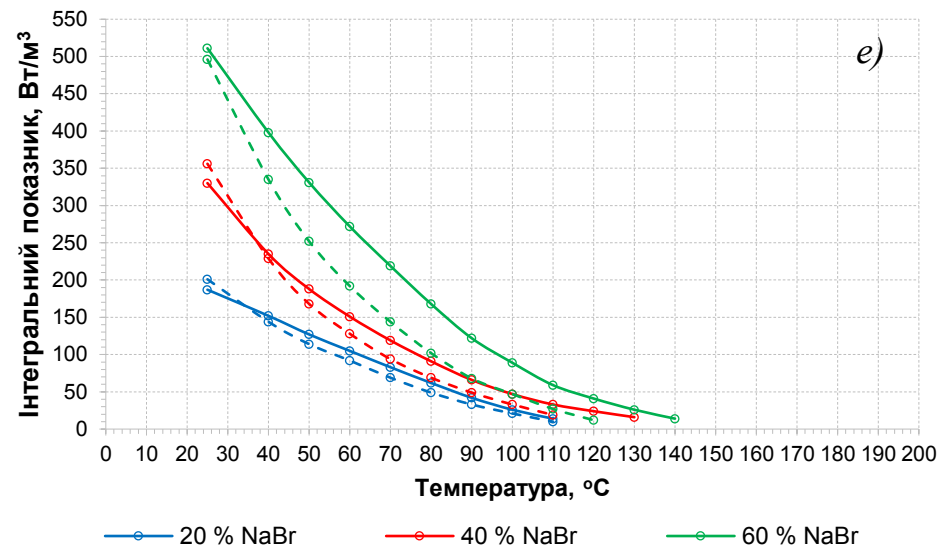
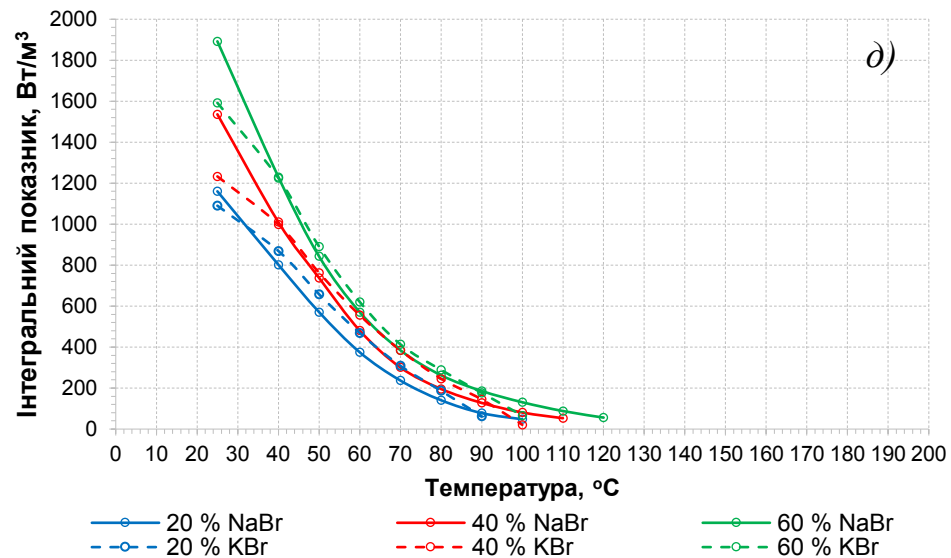


Рисунок 2.8 – Залежність інтегрального показника  $\varepsilon$  від температури для водних розчинів біополімерних реагентів з концентрацією 0,5 % в середовищі бромідів натрію і калію: д) камедь конжака; е) камедь рожевого дерева

Дослідження реологічних властивостей і термічної стійкості біополімерних реагентів в середовищі розчинів солей мурашиної кислоти проводили при таких концентраціях: формиату натрію – 25 і 50 %, формиату калію – 50, 100, 150 і 200 %. Результати досліджень показано на рисунку 2.9.

Форміати натрію та калію забезпечують найбільші значення показника  $T_m$  для камеді ксантана, які мають тенденцію до пропорційного зростання зі підвищенням концентрації солей (рис. 2.9 а). При концентрації формиату натрію 25 % термостійкість камеді ксантана становить 150 °С, а при 50 % – 160 °С. При контакті камеді ксантана з формиатом калію при концентрації 50 % показник  $T_m = 160$  °С. Підвищення концентрації солі призводить до подальшого зростання межі термічної стійкості, яка при вмісті формиату калію 200 % перевищує 200 °С, тобто граничну температуру експерименту.

При взаємодії камеді гуара із солями мурашиної кислоти спостерігається різке підвищення її реологічних властивостей, які досягають найбільших значень у порівнянні з отриманими в прісному середовищі та при контакті з іншими солями. При підвищенні концентрації формиатів пропорційно зростають в'язкісні властивості. При максимальних концентраціях формиатних солей межа термічної стійкості камеді гуара сягає 200 °С. Характер температурної зміни реологічних властивостей камеді гуара у середовищі формиатних солей залишається близьким до лінійного, що вагомо перевищує інтенсивність температурного розрідження для камеді ксантана.

Реологічні властивості камеді велана в середовищі формиатних солей змінюються аналогічно як в середовищі хлоридів. Так при низьких концентраціях формиату натрію пропорційно зростає температура плавлення  $T_m$ , яка досягає максимуму 158 °С при концентрації 25 %. Але зі збільшенням концентрації солі до 50 % реологічні властивості і межа термостійкості різко зменшуються (термостійкість не перевищує 70 °С).

При взаємодії із формиатом калію камедь велана проявляє низьку солестійкість і стрімко втрачає реологічні характеристики при температурі. Зі збільшенням концентрації солі її негативний вплив на реологічну поведінку зростає.

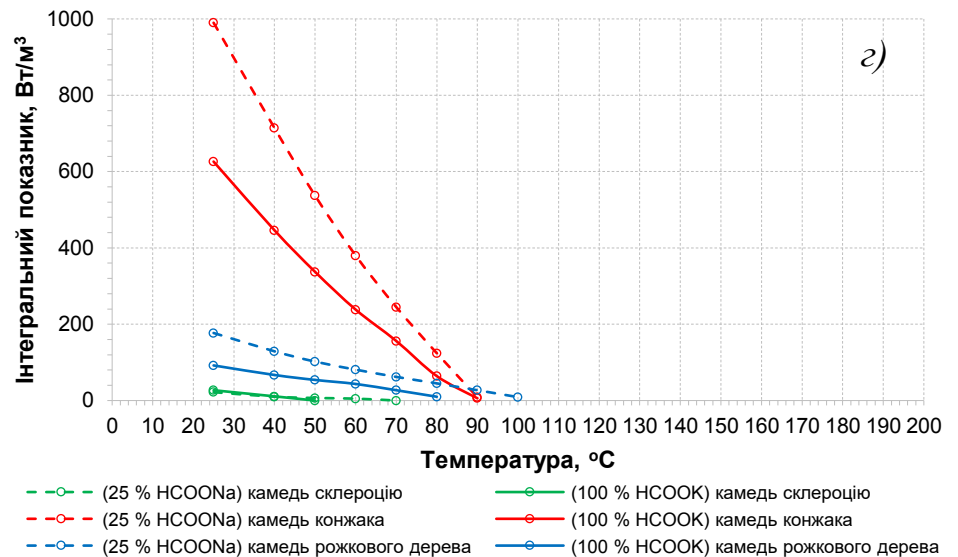
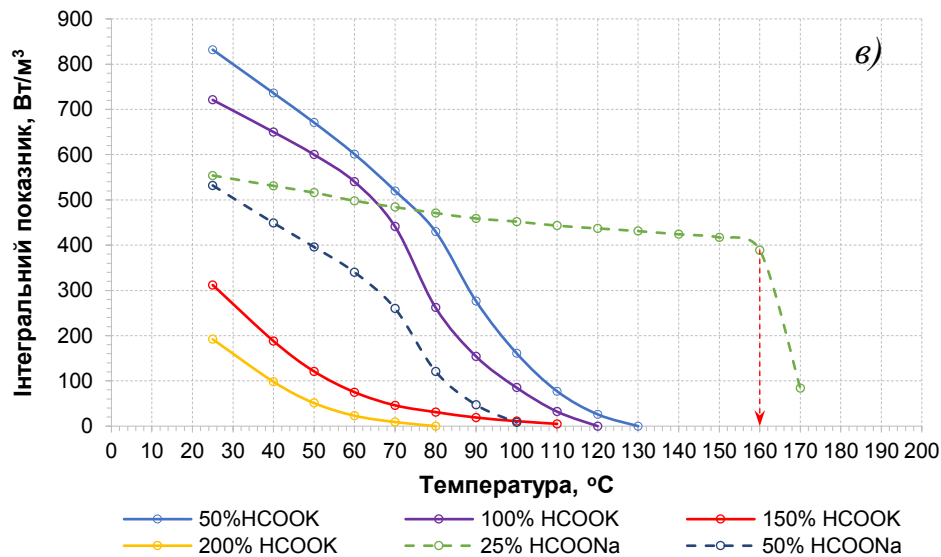
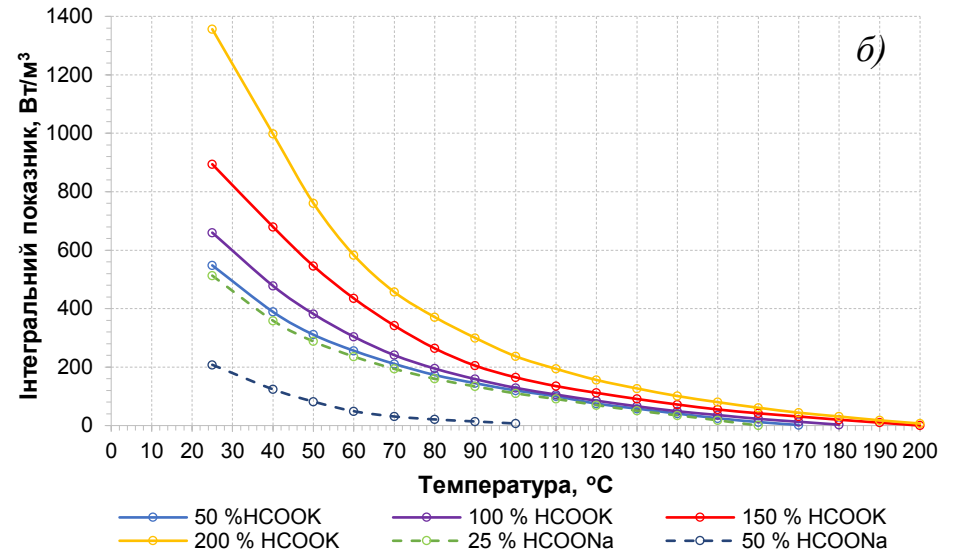
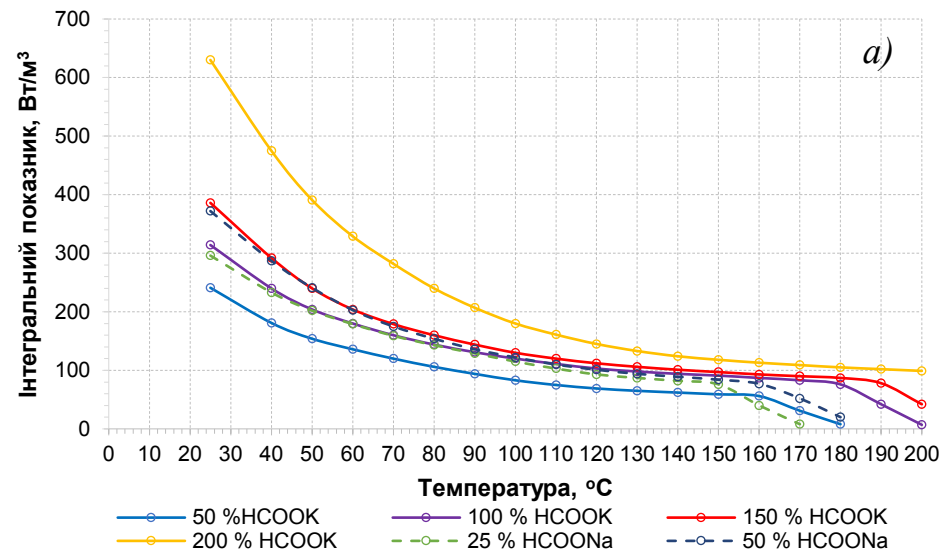


Рисунок 2.9 – Залежність інтегрального показника  $\epsilon$  від температури для водних розчинів біополімерних реагентів концентрацією 0,5 % в середовищі солей мурашиної кислоти: а) камедь ксантана; б) камедь гуара; в) камедь велана; г) камедь склероцію, камедь конжака, камедь рожкового дерева



Відзначимо негативний вплив солей мурашиної кислоти на розчини камедей конжака, рожкового дерева і склероцію. Дані біополімери демонструють майже повну втрату показників реологічних властивостей вже при 70 – 90 °С.

Отже, за підсумками проведених досліджень можна зробити такі висновки:

камеді гуара, конжака, рожкового дерева, що мають близький до лінійного характер залежності  $\varepsilon(T)$ , не можуть бути використані основою біополімерної системи через високу інтенсивність температурного розрідження;

камедь склероцію абсолютно непридатна для застосування в біополімерних системах через вкрай низькі реологічні властивості та солестійкість;

камедь велана характеризується обмеженою солестійкістю і може становити певний інтерес лише для застосування у прісних системах або у поєднанні з бромідом натрію та невисокими концентраціями хлоридів натрію і калію;

камедь ксантана добре поєднується з усіма досліджуваними солями, що сприяє підвищенню межі термічної стійкості. Найвищий рівень термічної стійкості забезпечує поєднання камеді ксантана з форміатами калію і натрію.

Дослідженнями встановлено, що при введенні солей в прісний розчин камеді ксантана протікають фізико-хімічні процеси, які призводять до протилежних результатів. Так наслідком взаємодії з хлоридами та бромідами натрію і калію є пониження реологічних властивостей розчину. Форміати натрію і калію, навпаки, призводять до їх підвищення (рис. 2.10). Ґрунтуючись на таких особливостях реологічних властивостей, нами зроблено припущення, що внаслідок взаємодії камеді ксантана із солями мурашиної кислоти формуються міжмолекулярні новоутворення та полімер-сольові структури.

Для перевірки цього припущення в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України виконано спеціальні дослідження з метою виявлення нових міжмолекулярних, внутрішньо-молекулярних (водневих) та інших видів зв'язків, що виникають при взаємодії камеді ксантана з форміатом калію. Дослідження проводили методом ІЧ-спектроскопії на приладі TENSOR-37 з Фур'є перетворенням. Об'єктом дослідження були: форміат калію і його водні розчини, порошок камеді ксантана і його водні розчини, а також продукт їх взаємодії, утворений шляхом сумісного

розчинення. Звіт про результати досліджень наведено у додатку Б.

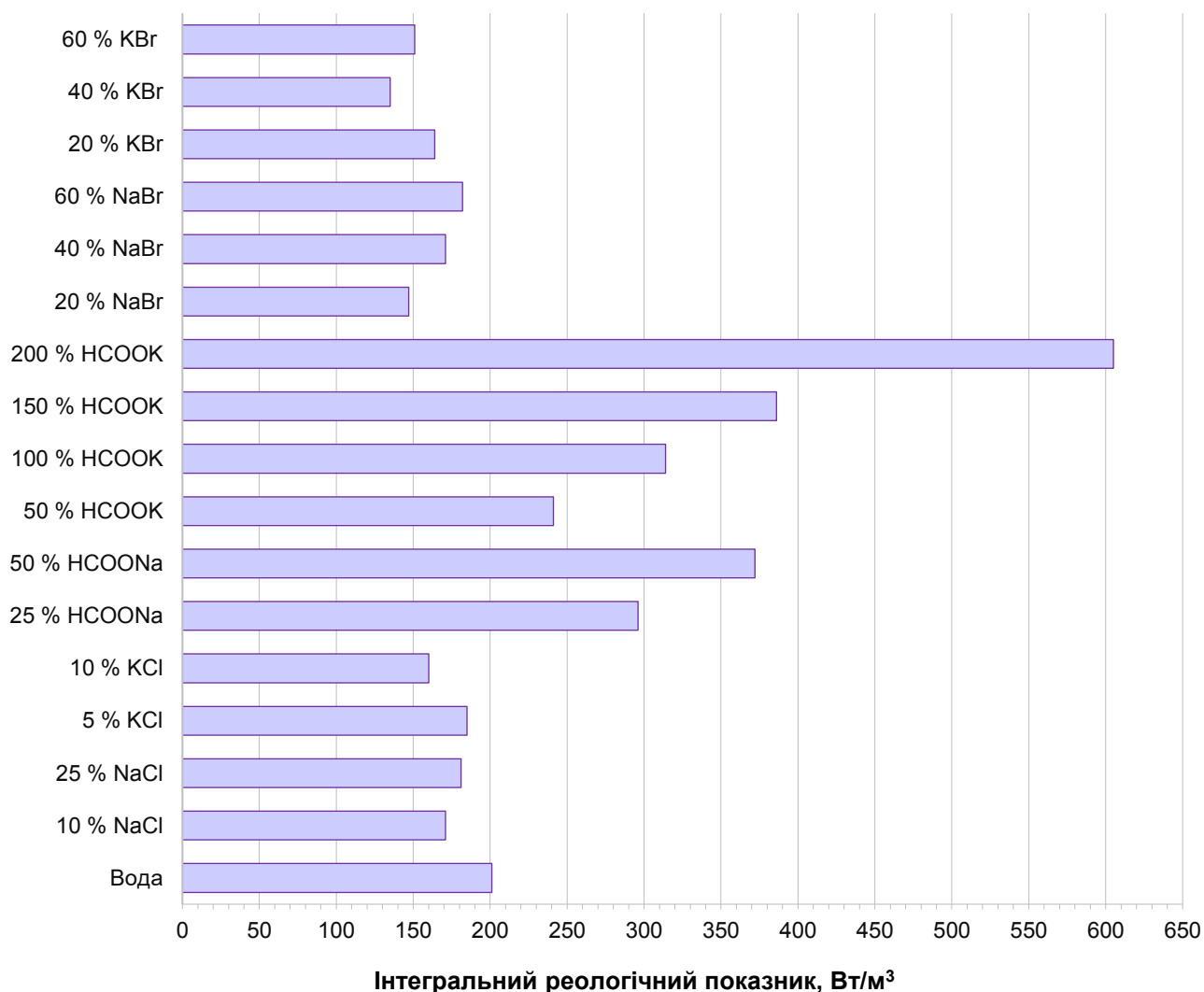


Рисунок 2.10 – Порівняння інтегрального показника  $\epsilon$  розчину камеді ксантану з концентрацією 0,5 % в середовищі прісної води та розчинів одновалентних солей (при температурі 25 °C)

На рисунку 2.11 показано ІЧ-спектри сухого формиату калію, а також його водного розчину, висушеного до напівсухої речовини на пластині INTRAN. Даний підхід був задіяний для підвищення концентрації солі в пробі через низьку інформативність сильно розбавлених розчинів, оскільки в такому випадку спектр води закриває більшу частину спектру формиату калію. Ідентичність спектрів водного розчину і сухого формиату калію свідчать, що структура речовини і водневі зв'язки в результаті підвищення концентрації та впливу температури не зазнають змін.

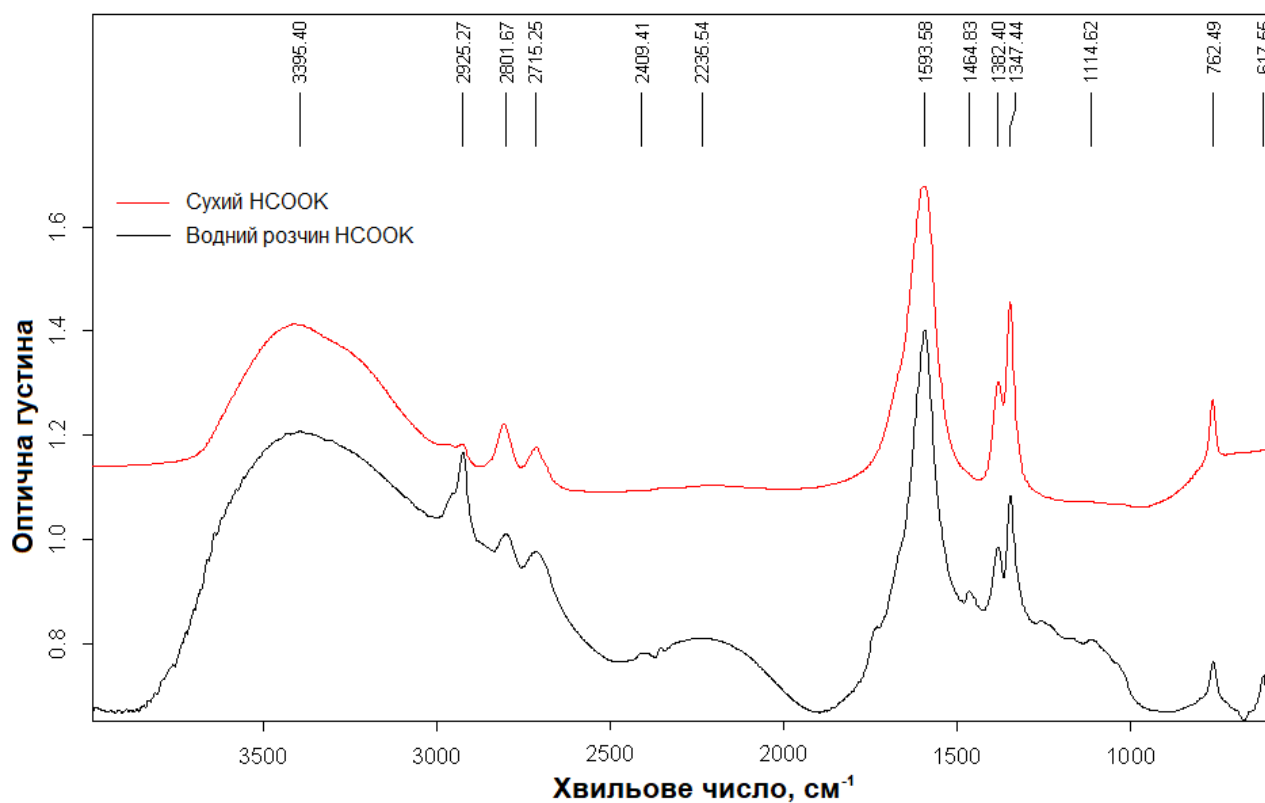


Рисунок 2.11 – ІЧ-спектри формиату калію

Аналогічні дослідження проведено і для камеді ксантана. На рисунку 2.12 показано ІЧ-спектри порошкоподібної камеді ксантана і водного розчину на кристалі INTRAN в процесі сушки до гель-подібного стану. З наведених даних видно, що камедь ксантана має два типи гідроксильних груп (-ОН): первинні – смуга  $1035 \text{ cm}^{-1}$  і вторинні –  $1090 \text{ cm}^{-1}$ . Наявність у камеді ксантана двох типів гідроксильних груп сприяє утворенню відповідних водневих зв'язків. Первинні гідроксильні групи більш активні і легко утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки. Вторинні гідроксильні групи важче формують водневі зв'язки, але сила їх зв'язку більша, ніж у первинних гідроксильних груп. Вторинні гідроксильні групи можуть брати участь в утворенні міжмолекулярних і внутрішньо-молекулярних зв'язків. Отже наявність різних типів гідроксильних груп, а також будова молекули камеді ксантана, дають можливість за допомогою водневих зв'язків утворювати гель-подібні полімолекулярні асоціати, комплекси і активні групи з іншими молекулами, що обумовлює спроможність водного розчину камеді ксантана до структурування.

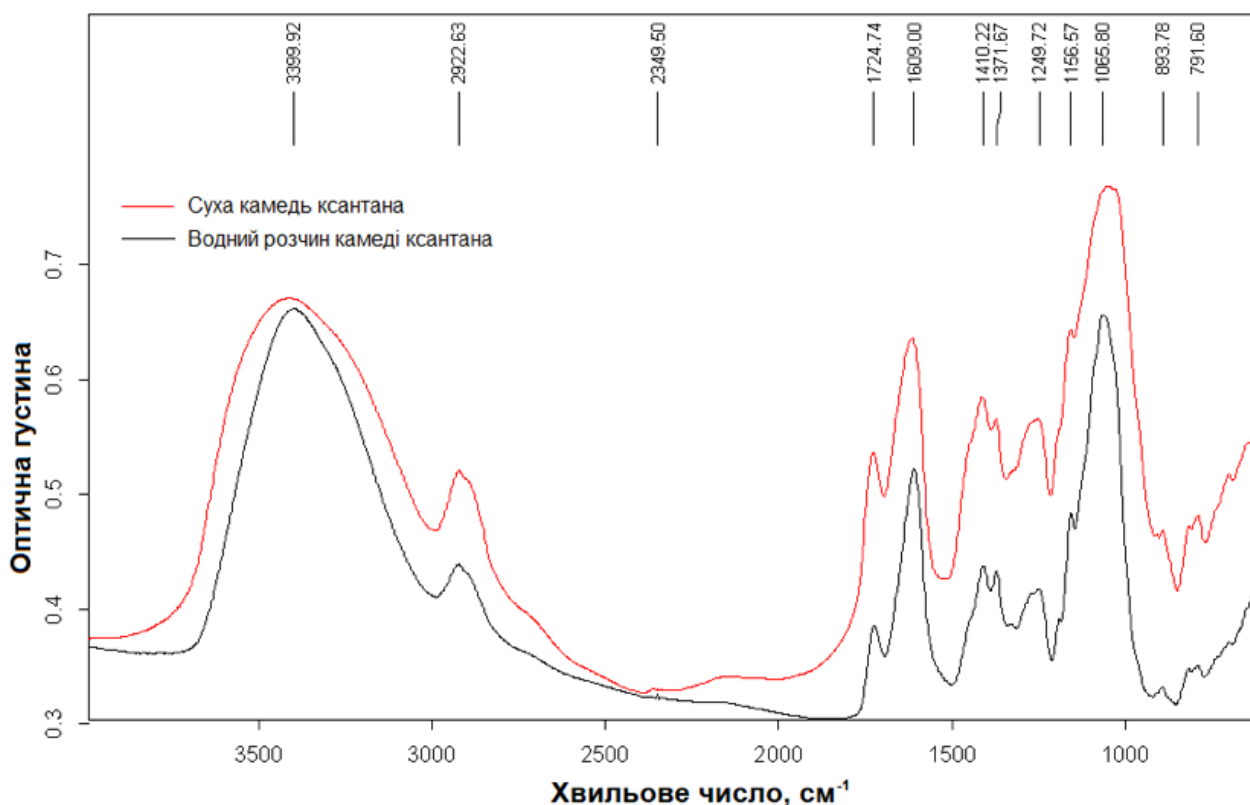


Рисунок 2.12 – ІЧ-спектри камеді ксантана

На рисунку 2.13 показано ІЧ-спектри водного розчину суміші камеді ксантана і формиату калію та спектри, отримані в процесі висушування цього продукту. Порівнюючи ІЧ-спектри, отримані протягом часу висушування водного розчину продукту взаємодії вихідних речовин, можна констатувати появу змін, які не спостерігалися у спектрах вихідних зразків – формиату калію і камеді ксантана.

Основні зміни на ІЧ-спектрі спостерігаються із смугами валентних коливань іонізованої групи формиату калію  $-\text{COO}-$ . Дуплетна смуга валентних симетричних коливань  $-\text{COO}-$  – групи  $1385\text{ см}^{-1}$  і  $1348\text{ см}^{-1}$  в процесі збільшення концентрації (при висушуванні) переходить в одинарну смугу коливань з максимумом  $1372\text{ см}^{-1}$ , тобто смуга  $1385\text{ см}^{-1}$  поступово зміщується в область нижчих частот, при зменшенні її інтенсивності, а смуга  $1348\text{ см}^{-1}$  зростає і зміщується в область вищих частот. Смуга валентних асиметричних коливань  $1588\text{ см}^{-1}$  зміщується в область  $1596\text{ см}^{-1}$  з розширенням в зону вищих частот з максимумом  $1678\text{ см}^{-1}$ . Крім цього, спостерігається поява вузьких смуг із низькою  $1069\text{ см}^{-1}$  та високою  $3186\text{ см}^{-1}$  інтенсивностями. Смугу  $3186\text{ см}^{-1}$  можна віднести до появи сильних валентних

коливань водневих зв'язків або навіть комплексів, що утворюються координаційними зв'язками. Смуга  $1069\text{ см}^{-1}$  відповідає за площинні коливання  $-\text{COO}-$  і  $-\text{CH}-$  груп, які також пов'язані з координаційними зв'язками. Зміни смуг валентних асиметричних і симетричних коливань іонізованої групи  $-\text{COO}-$  в продукті взаємодії форміату калію і камеді ксантана вказують на зміни структури комплексу.

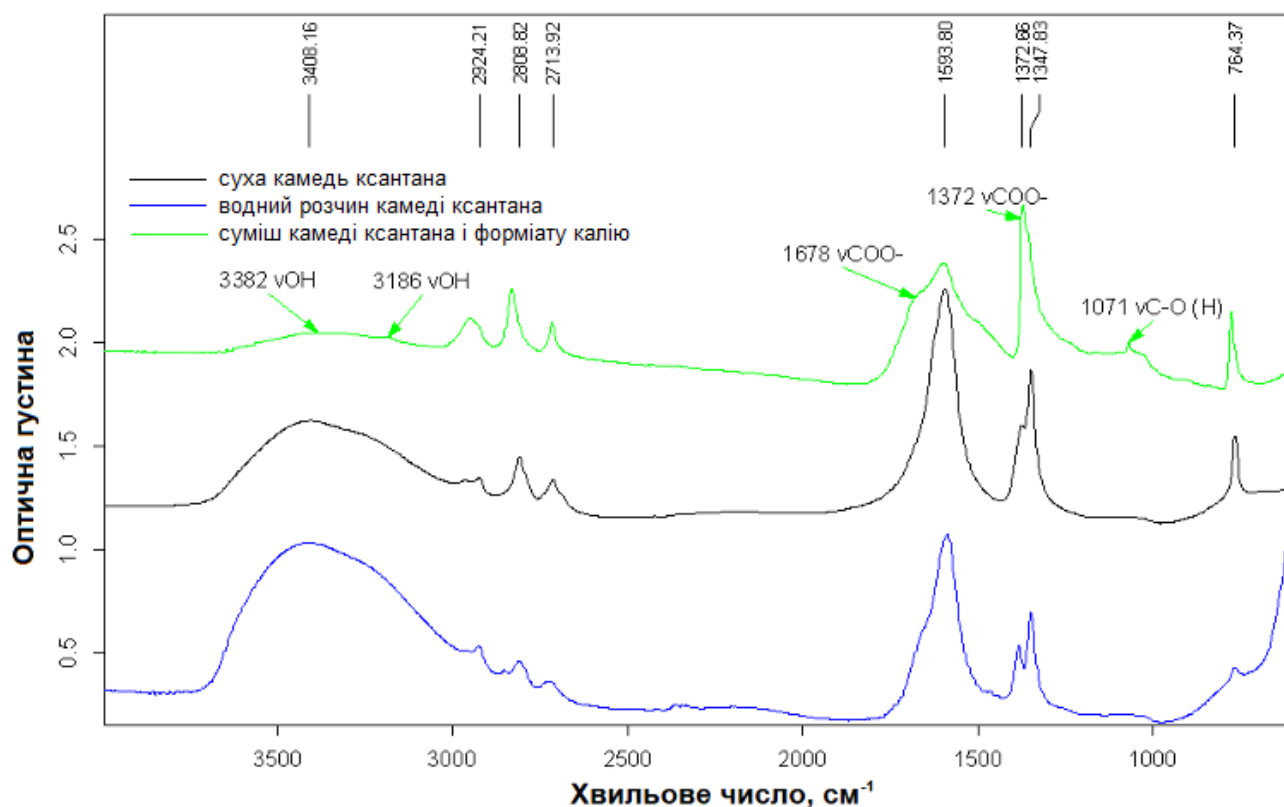


Рисунок 2.13 – ІЧ-спектри суміші форміату калію і камеді ксантана

Таким чином доведено, що в результаті взаємодії у водному розчині форміату калію і камеді ксантана відбувається утворення та перерозподіл водневих зв'язків між сіллю і біополімером за рахунок координації молекул води з атомом калію. Також утворюються нові види зв'язку (міжмолекулярні і внутрішньо-молекулярні) та полімерні асоціати. Саме завдяки цьому для даної біополімер-сольової композиції характерне підвищення реологічних властивостей та межі термічної стійкості.

Подібні процеси протікають і в середовищі форміату натрію, хоча їх інтенсивність є дещо нижчою, що пов'язано із меншою розчинністю даної солі. На відміну від інших типів солей форміат натрію розчиняється в присутності форміату

калію. Отже є доцільною оцінка можливості суміщення формиатів калію і натрію в єдиному біополімер-сольовому комплексі.

Результати проведених досліджень показано на рисунку 2.14. Встановлено, що при спільному застосуванні формиатів калію і натрію спостерігається яскравий синергетичний ефект – термостійкість камеді ксантана підвищується до рівня, який неможливо досягнути при індивідуальному застосуванні кожної з таких солей. Зокрема температура  $T_m$  для камеді ксантана при вмісті формиатів натрію або калію 50 % складає 160 °С, а при спільному застосуванні формиатів натрію та калію (25 %  $\text{HCOONa}$  і 25 %  $\text{HCOOK}$ ) підвищується до 169 °С. При вмісті формиату калію 100 % межа термічної стійкості становить 179 °С, а при застосуванні суміші формиатів натрію та калію (50 %  $\text{HCOONa}$  і 50 %  $\text{HCOOK}$ ) підвищується до 189 °С.

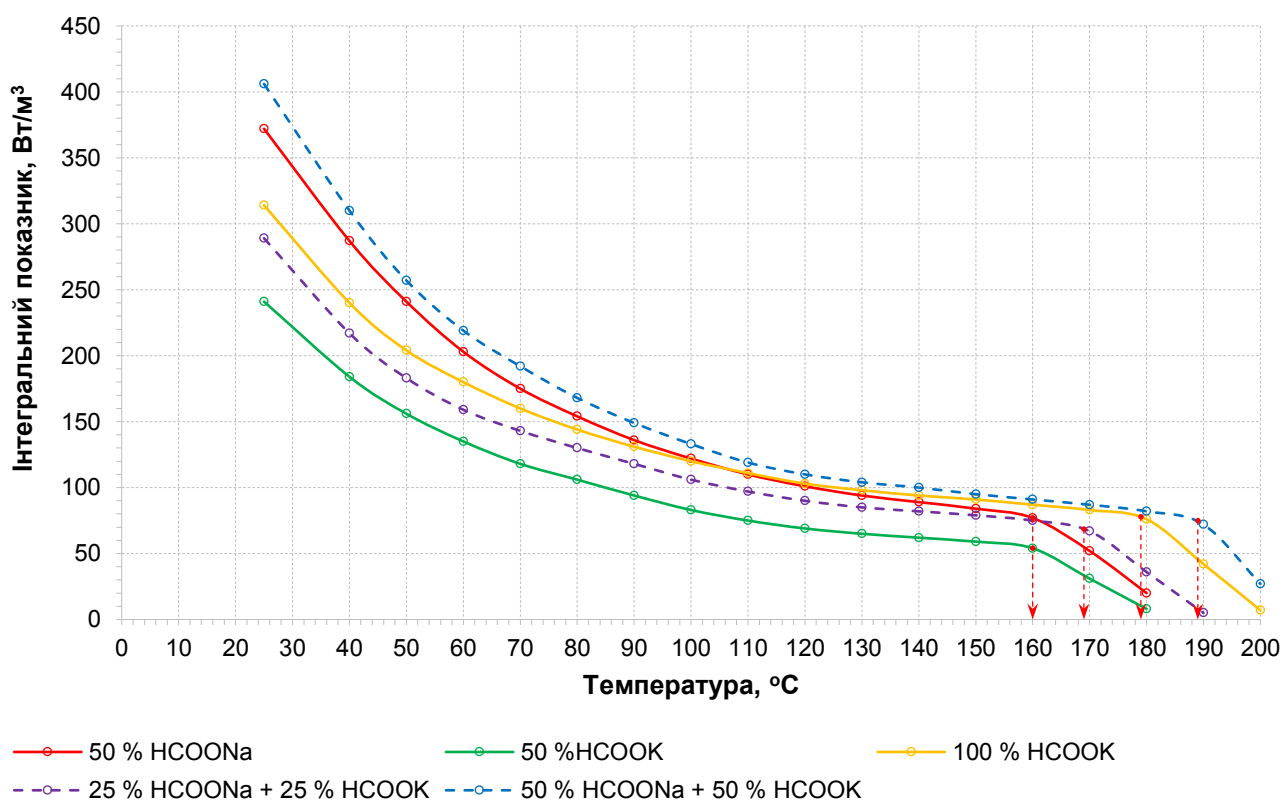


Рисунок 2.14 – Синергетичний вплив від спільного застосування формиатів натрію і калію на температуру  $T_m$  камеді ксантана

Отже за підсумками проведених досліджень можна зробити висновок, що поєднання камеді ксантана з сумішшю формиатів калію і натрію у найбільшій мірі

відповідає вимогам підвищення термічної стійкості біополімерної промивальної системи.

### **2.3 Стабілізуючі властивості полісахаридних полімерів в середовищі солей мурашиної кислоти**

Загальною проблемою стабілізації високомінералізованих промивальних рідин різних типів є забезпечення їх термостабільності. При цьому в умовах насичення дисперсійного середовища солями показники фільтрації за нормальних температур часто виявляються дуже низькими, але навіть при незначному термічному впливі відбувається їх різке підвищення аж до повної руйнації системи [24, 136].

У високомінералізованих промивальних системах на основі формиатів калію і натрію біополімерні реагенти-структуроутворювачі забезпечують низькі значення показника *API* фільтрації навіть без використання додаткових реагентів-стабілізаторів, але не мають значного впливу на величину *НТНР* фільтрації (табл. 2.2). Для забезпечення технологічно прийнятних показників *НТНР* фільтрації необхідне додаткове застосування реагентів-стабілізаторів. Такі реагенти мають бути стійкими до сольової агресії, мати високу термостійкість і мінімальний вплив на реологічні властивості промивальних систем. Оцінювати їх термостійкість пропонується за показником *НТНР* фільтрації, виміряним після 8 год термостатування в комірках старіння при температурі досліду [24]. Вимірювання *НТНР* фільтрації без попереднього термостатування не дає об'єктивних результатів, оскільки буровий розчин під час вимірювання перебуває при температурі досліду лише 30 хв, чого часто недостатньо для виявлення процесів термічної деструкції.

Традиційними стабілізаторами висомінералізованих промивальних систем є полімери класу полісахаридів – реагенти на основі крохмалю та ефірів целюлози. Полісахариди створюють мінімальний негативний вплив на фільтраційно-ємнісні властивості порід-колекторів і широко використовуються для первинного розкриття пластів [175, 180]. Також відомо про позитивний вплив солей мурашиної кислоти на їх термостійкість [92, 184]. Отже важливим є вивчення солестійкості та межі

температурного застосування полісахаридних реагентів в середовищі солей мурашиної кислоти.

Таблиця 2.2 – Вплив реагентів структуроутворювачів на фільтраційні властивості

| Рецептура  | Показник фільтрації  |   |
|--|--|---|
|  | <i>API</i><br>( $\Delta p = 0,7$ МПа),<br>см <sup>3</sup> /30 хв | <i>НТНР</i><br>( $T = 130$ °С, $\Delta p = 3,5$ МПа),<br>см <sup>3</sup> /30 хв |
| Вода + 0,5 % камедь ксантана + 50 %<br>НСООК + 15 % мікромармур  | 5,5  | 50  |
| Вода + 0,5 % камедь ксантана +<br>150 % НСООК + 15 % мікромармур | 4,5  | 43  |
| Вода + 0,5 % камедь ксантана +<br>250 % НСООК + 15 % мікромармур | 3,7  | 30  |

Приготування лабораторних проб проводили за такою методикою. Спершу у прісній воді розчиняли 0,4 % камеді ксантана та досліджуваний реагент-стабілізатор. Через високу загущуючу здатність концентрація целюлозних реагентів у всіх дослідах була прийнята 0,5 %, для крохмальних реагентів – 1 % (рис. 2.15). Після повної гідратації та розчинення полімерів до розчину додавали 10 % мікромармуру (кіркоутворюючий компонент) і сіль у необхідній кількості. Розчин перемішували протягом 1 год, після чого термостатували 8 год при температурі досліду. Після термостатування приступали до вимірювання показника *НТНР* фільтрації. Вимірювання проводились за методикою [72] на НТНР фільтр-пресі OFITE із використанням паперових фільтрів. Межу термічної стійкості визначали за різким зростанням показника *НТНР* фільтрації.

Важливим показником реагентів-стабілізаторів є мінімальне загущення промивальних систем [57]. У прісному середовищі досліджувані целюлозні реагенти при концентрації 0,5 % проявляють більшу загущуючу здатність, ніж крохмальні при концентрації 1 % (рис. 2.15). З підвищенням мінералізації зростають в'язкісні властивості всіх розчинів окрім тих, що стабілізовані ГЕЦ. Для них підвищення концентрації солей призводить до зниження в'язкісних властивостей.



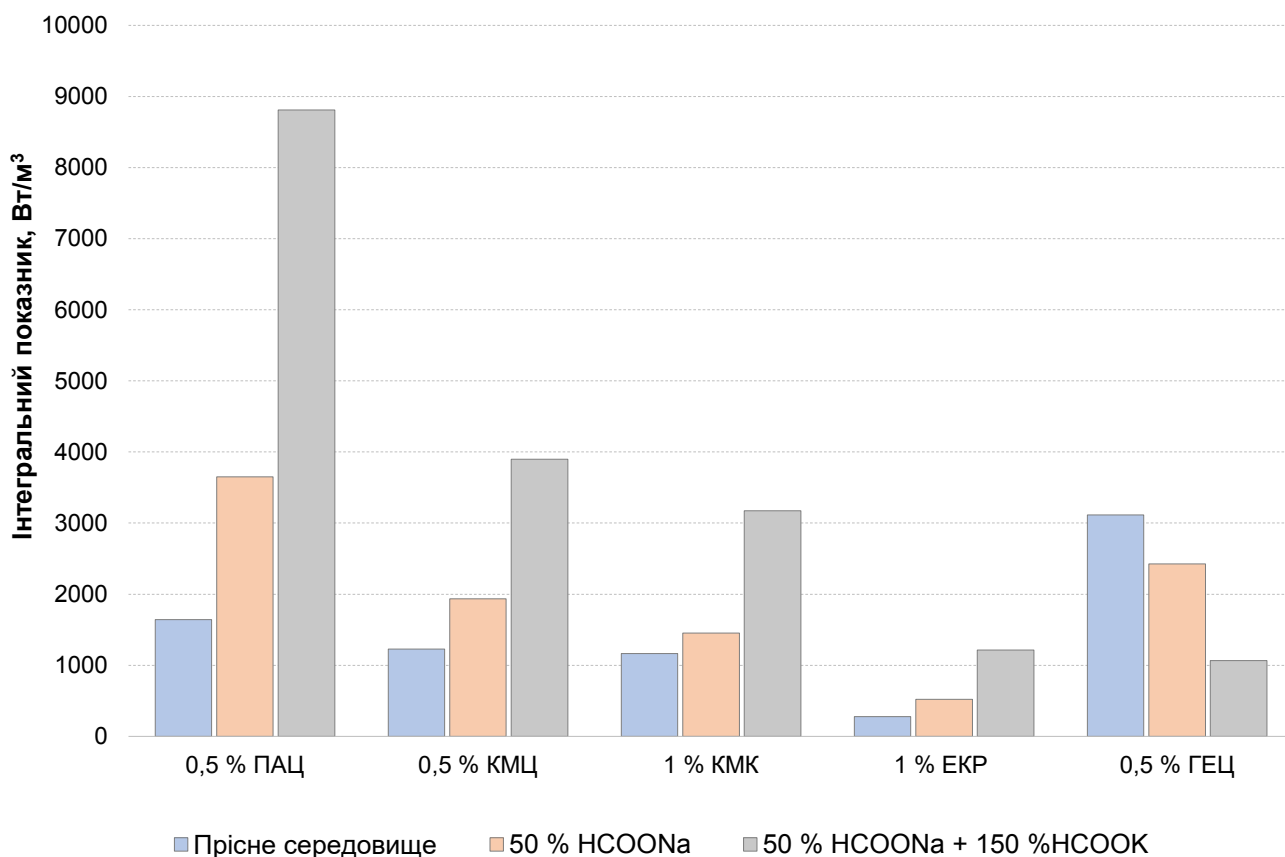
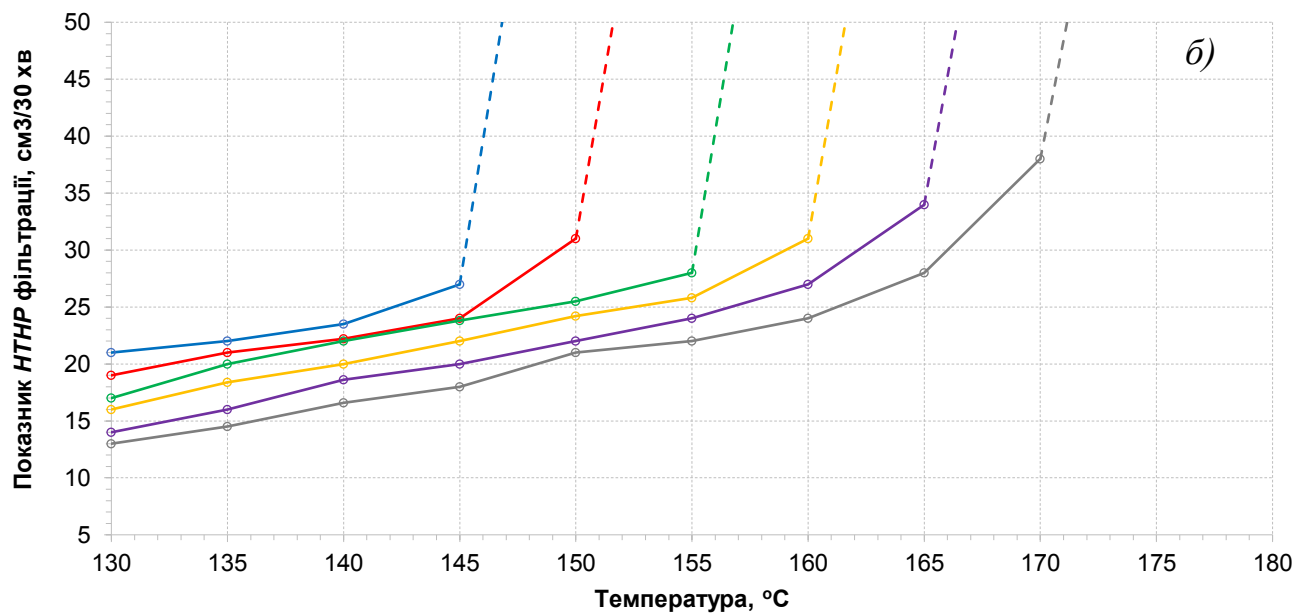
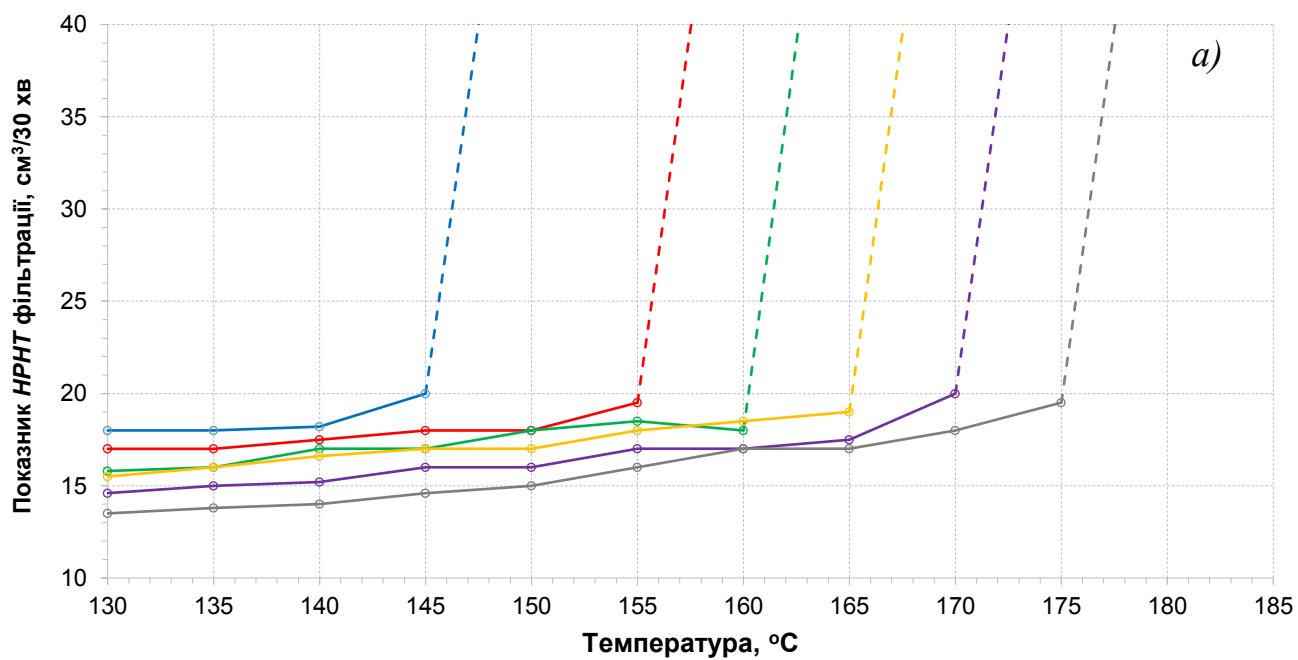


Рисунок 2.15 – Порівняння в'язкісних властивостей реагентів-стабілізаторів у прісному і мінералізованому середовищі

Для усіх досліджуваних полімерних реагентів зі збільшенням мінералізації системи величина показника *НТНР* фільтрації зменшується, а термічна стійкість зростає (рис. 2.16). Найбільшу термічну стійкість в середовищі формиатних солей мають крохмальні реагенти. При граничній концентрації солей межа термічної стійкості КМК становить 175 °С. Також слід відмітити високу стабільність величини показника *НТНР* фільтрації, яка зі збільшенням температури практично не змінюється аж до початку термічної деструкції полімеру. Термічна стійкість ЕКР-У теж висока (170 °С), але зі зростанням температури відзначається поступове зростання показника *НТНР* фільтрації.

Серед целюлозних реагентів найбільшу термічну стійкість має ПАЦ – 165 °С (рис. 2.17а), яка досягається при загальному вмісті солей 150 % і не змінюється при подальшому підвищенні їх концентрації. Максимальна термостійкість для КМЦ і ГЕЦ є нижчою ніж для КМК і складає 160 °С і 155 °С відповідно (рис. 2.17б, в).



—○— 25 % HCOONa      —○— 50 % HCOONa      —○— 50 % HCOONa + 50 % HCOOK  
 —○— 50 % HCOONa + 100 % HCOOK      —○— 50 % HCOONa + 150 % HCOOK      —○— 50 % HCOONa + 220 % HCOOK

Рисунок 2.16 – Вплив реагентів-стабілізаторів та солей на залежність показника НТНР фільтрації від температури: а) КМК; б) ЕКР

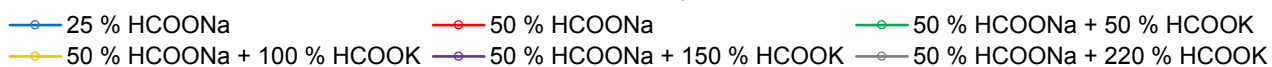
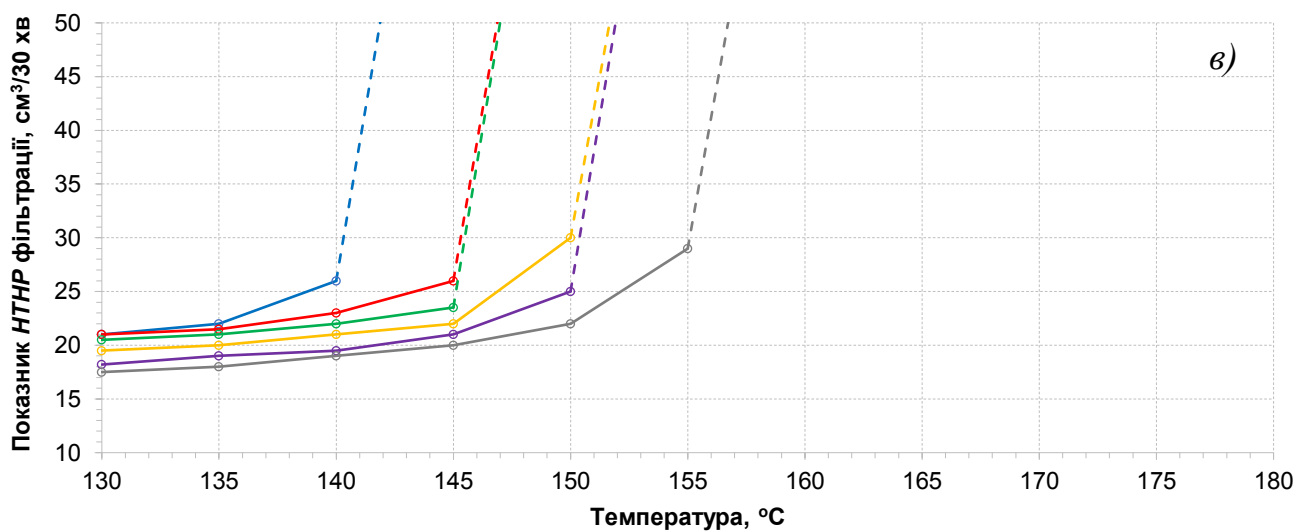
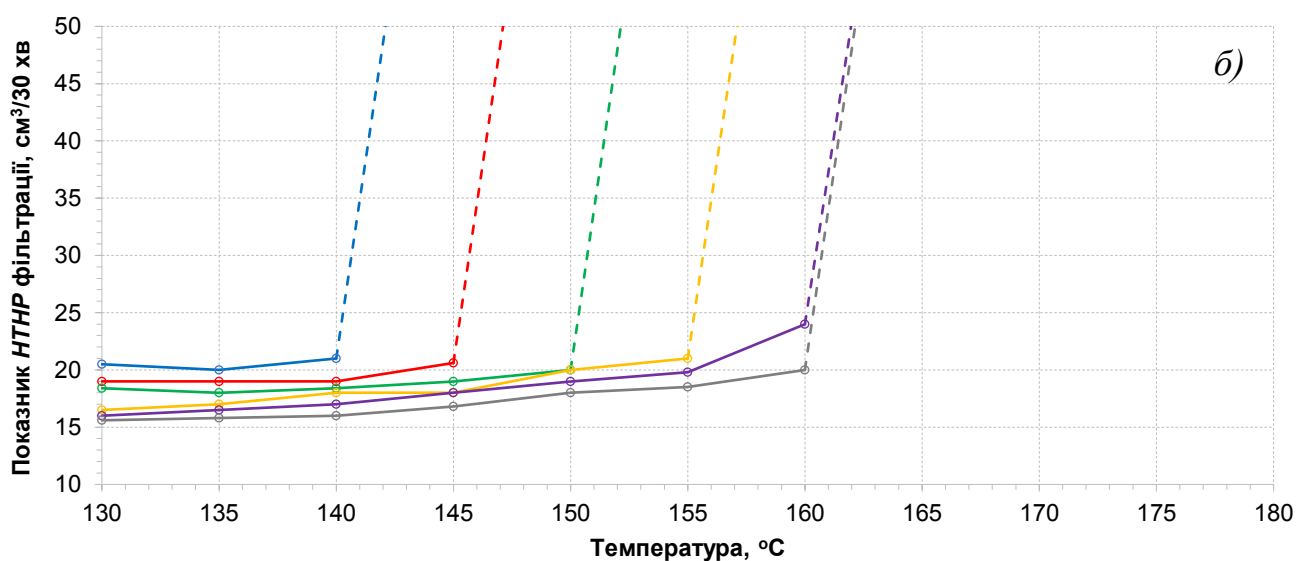
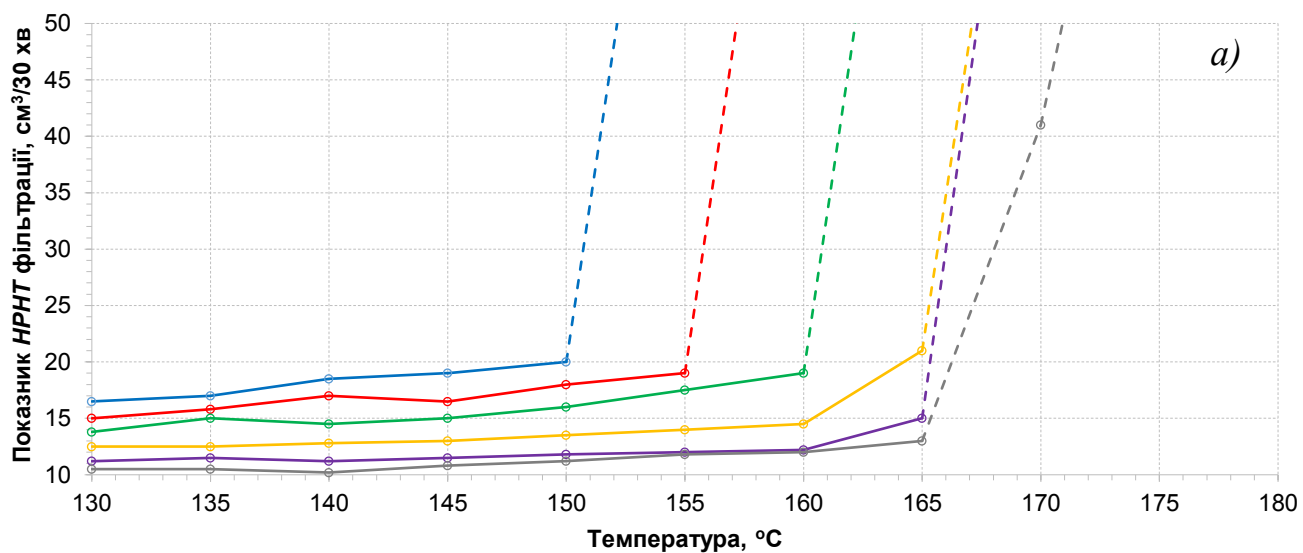


Рисунок 2.17 – Вплив реагентів-стабілізаторів та солей на залежність показника НТНР фільтрації від температури: а) ПАЦ; б) КМЦ; в) ГЕЦ

Альтернативою застосуванню крохмальних реагентів може бути ПАЦ, що також забезпечує низьку величину *НТНР* фільтрації до температури 165 °С. Але ПАЦ проявляє високу загущуючу здатність, що негативно відображається на реологічних показниках промивальної системи та обмежує граничні концентрації її застосування (рис. 2.18). Реологічні показники промивальної системи, що містить 0,2 % ПАЦ є подібні таким, що містить 1 % КМК, проте величина *НТНР* фільтрації при застосуванні КМК більш як у 2 рази менша, ніж забезпечує ПАЦ.

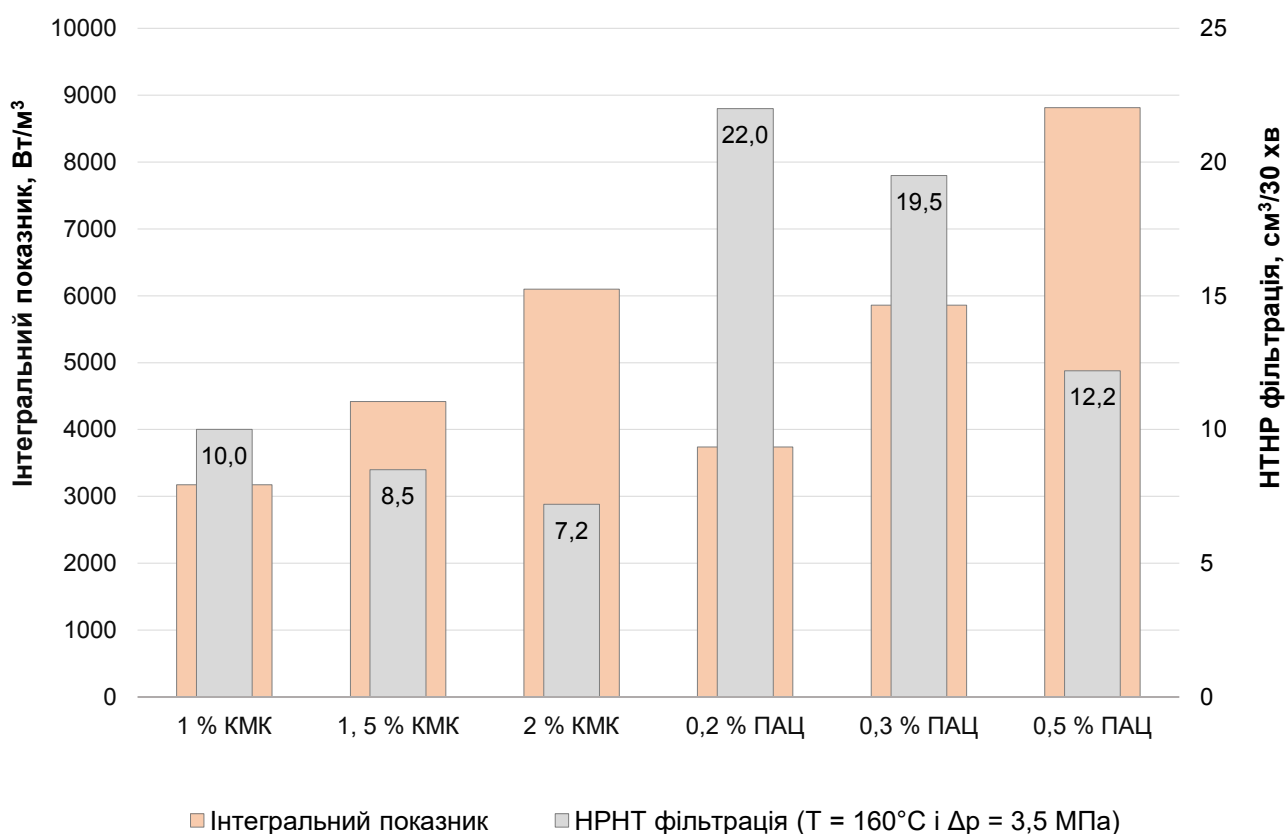


Рисунок 2.18– Вплив концентрації КМК та ПАЦ на реологічні властивості та показник *НТНР* фільтрації

Підвищення концентрацій реагентів-стабілізаторів не призводить до зростання граничної температурної межі застосування промивальної системи, а впливає тільки на величину показника *НТНР* фільтрації (рис. 2.19). Розширення температурних меж застосування промивальної системи можливе тільки за рахунок підвищення концентрацій солей.

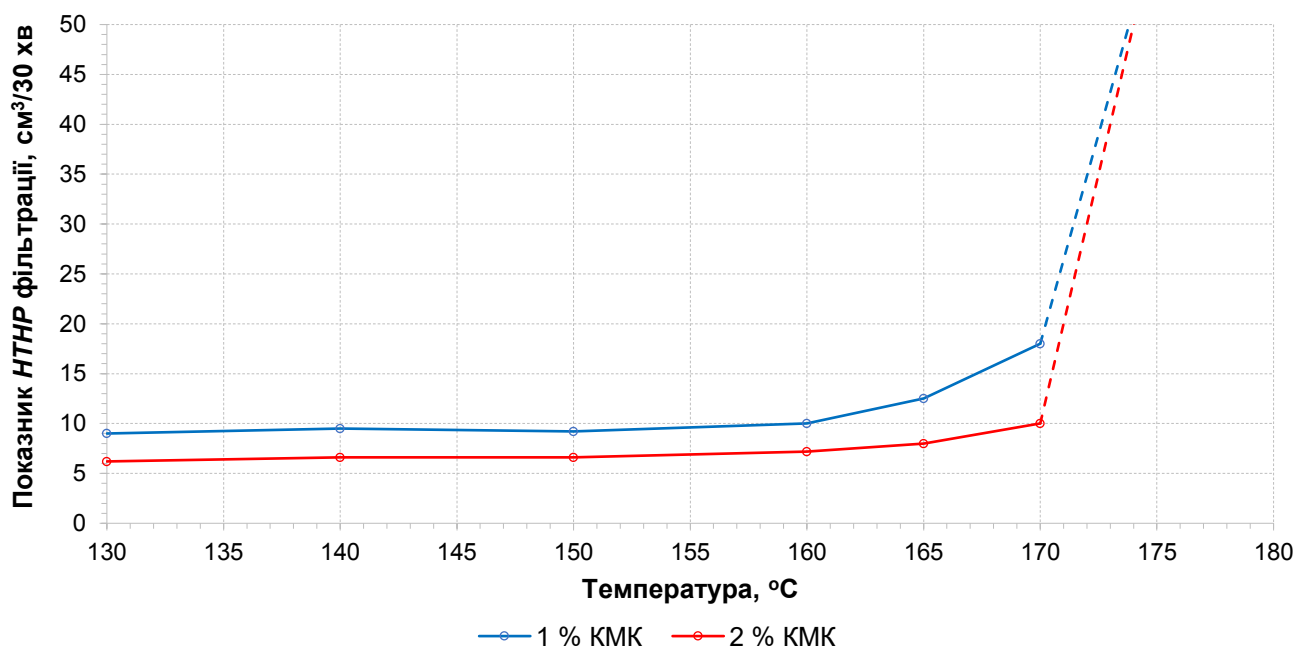


Рисунок 2.19 – Вплив концентрації КМК на залежність величини *HTNP* фільтрації від температури (50 %  $\text{HCOONa}$  + 150 %  $\text{HCOOK}$ )

За результатами проведених досліджень можна зробити висновок, що КМК у найбільшій мірі відповідає технологічним вимогам до високотемпературного реагента-стабілізатора промивальних систем на основі формиатів калію та натрію.

#### 2.4 Концепція рецептури біополімерної системи Біокар-ТФ для умов високих пластових тисків і температур

За результатами проведених досліджень розроблена концепція рецептури біополімерної промивальної системи Біокар-ТФ на основі суміші формиатів натрію і калію, що стабілізована карбоксиметильованим крохмалем. Її виробництво, промислове впровадження та сервісний супровід здійснюється ТОВ «Геосинтез Інженіринг» (м. Полтава). Рецептура біополімерної системи захищена патентом України на винахід [2].

Промивальна система готується шляхом розчинення у прісній воді регулятора реологічних властивостей – камеді ксантана «Flowzan» (Drilling Specialties Company, США) і реагента-стабілізатора – КМК «Stardrill» (Польща) з наступним додаванням

форміатів натрію і калію з мінімальною чистотою 96%, мікромармуру Nigtas 20 та Nigtas 40 (Туреччина) та органомінерального кольматанту Алеврон (ТУ У 20.1-34962841-009:2014). При розкритті продуктивних пластів промивальна система обробляється органічним кольматантом К-200 (ТУ У 37.2-34962841-002:2008) [2].

Як допоміжні реагенти в системі можуть використовуватися: мастильна добавка – Geolub (Witchem, Польща) і графіт (ГОСТ 5279–74), полімерний інгібітор – ПЕГ-6000 (ТУ У 6-00205601.083:2000), піногасник – Пігас (ТУ У 24.1-34962841-004:2008), допоміжний інгібітор розміщення порід – сульфанований асфальт Soltex (Drilling Specialties Company, США), регулятор  $pH$  та вмісту карбонатних іонів – вапно (ДСТУ Б В.2.7-90:2011) або РПС (ТУ У 20.1-34962841-008:2014), регулятор поверхневого натягу фільтрату – ПАР відповідно до методики [5]. Вміст і призначення компонентів в системі Біокар-ТФ наведено в табл. 2.3.

Всі основні компоненти біополімерної системи Біокар-ТФ, як і промивальна система в цілому, відносяться до 4 класу небезпеки (див. таб. 2.3), що забезпечує умови для її використання при бурінні свердловин в регіонах з найжорсткішими вимогами до екологічної безпеки.

Концентрації компонентів, що входять до складу біополімерної системи Біокар-ТФ, визначають її технологічні властивості при нормальних умовах. Характер впливу на властивості біополімерної системи можна оцінити за результатами вимірювань, наведених в табл. 2.4.

Підвищення концентрації камеді ксантана веде до зростання реологічних та структурно-механічних властивостей, підсилення псевдопластичності рідини. Як побічна дія при цьому спостерігається незначне зменшення показника фільтрації. Підвищення вмісту КМК призводить до зменшення показника фільтрації, при цьому в результаті синергетичної взаємодії з біополімером спостерігається зростання реологічних та структурно-механічних властивостей. Реагент Алеврон має додаткову стабілізуючу і загущуючу дію. Збільшення мінералізації шляхом додавання форміату калію призводить до зростання густини, показника  $pH$  та реологічних властивостей, а також зменшення показника фільтрації.

Таблиця 2.3 – Склад біополімерної системи Біокар-ТФ, призначення та концентрації компонентів

| Назва реагенту        | Призначення реагенту                             | Вміст реагенту, % | Клас небезпеки | Особливості застосування   |
|-----------------------|--|-------------------|----------------|--|
| Основні реагенти      |  |                   |                |  |
| Камедь ксантана       | Регулятор реологічних властивостей               | 0,2 – 0,4         | 4              | –  |
| КМК                   | Регулятор фільтраційних властивостей             | 1,0 – 2,5         | 4              | –  |
| Форміат натрію        | Основний органічний інгібітор, обважнювач        | до 50             | 4              | Залежно від необхідної густини біополімерної системи                 |
| Форміат калію         |  | 10 – 270          | 4              |  |
| РПС                   | Регулятор рН, регулятор вмісту карбонатних іонів | 0,1 – 0,3         | 4              | –  |
| Мікромармур           | Кіркоутворюючий компонент, обважнювач            | 10 – 25           | 4              | Залежно від необхідної густини біополімерної системи                 |
| К-200                 | Органічний блокатор                              | 0,5 – 2,0         | 4              | При розкритті продуктивних пластів                                   |
| Alevron               | Органо-мінеральний кольматант                    | 0,25 – 2,00       | 4              | –  |
| Додаткові реагенти    |  |                   |                |  |
| Geolub                | Мастильна добавка                                | 0,1 – 0,5         | 3              | У випадку виникнення необхідності покращення мастильних властивостей |
| ПЕГ-6000              | Додатковий інгібітор розміщення гірських порід   | 0,5 – 2,0         | 4              | Тільки при виникненні ознак осипань                                  |
| Сульфанований асфальт | Додатковий інгібітор розміщення гірських порід   | 0,5 – 2,0         | 4              | Тільки при виникненні ознак осипань                                  |
| Вапно                 | Регулятор вмісту карбонатних іонів               | 0,1 – 0,2         | 3              | Може використовуватись як регулятор рН                               |
| Графіт                | Допоміжна мастильна добавка                      | 1,0 – 1,5         | 4              | Перед спуском обсадних колон   |
| Пігас                 | Піногасник                                       | 0,05 – 0,10       | 3              | –  |
| ПАР                   | Регулятор поверхневого натягу                    | 0,1 – 0,3         | 3              | Відповідно до методики [5]   |

Таблиця 2.4 – Вплив концентрацій компонентів на властивості біополімерної системи Біокар-ТФ

| Концентрації реагентів, %                           | Властивості біополімерної системи |                           |               |  |                                |       |
|---|-----------------------------------|---------------------------|---------------|--|--------------------------------|-------|
|   | Фільтрація $API$ , $см^3/30$ хв   | $СНЗ_{10\ c/10\ хв}$ , Па | Показник $pH$ | Реологічні властивості (модель Гершеля – Балклі) |                                |       |
|   |                                   |                           |               | $\tau_0$ , Па                                    | $k$ , Па·с <sup><i>n</i></sup> | $n$   |
| Камедь ксантана ( $\rho = 1510$ кг/м <sup>3</sup> ) |                                   |                           |               |  |                                |       |
| 0,2   | 1,5                               | 2,9/7,2                   | 9,69          | 0,782  | 0,501                          | 0,657 |
| 0,3   | 1,3                               | 4,3/9,6                   | 9,67          | 1,915  | 0,648                          | 0,652 |
| 0,4   | 1,1                               | 5,3/11,5                  | 9,71          | 2,945  | 0,795                          | 0,645 |
| КМК ( $\rho = 1510$ кг/м <sup>3</sup> )             |                                   |                           |               |  |                                |       |
| 1,0   | 3,5                               | 4,8/11,0                  | 9,67          | 4,092  | 0,812                          | 0,621 |
| 1,5   | 1,1                               | 5,3/11,5                  | 9,71          | 2,945  | 0,795                          | 0,645 |
| 2,5   | 0,4                               | 5,3/12,4                  | 9,73          | 2,145  | 0,763                          | 0,703 |
| Алеврон ( $\rho = 1510$ кг/м <sup>3</sup> )         |                                   |                           |               |  |                                |       |
| 0,5   | 1,1                               | 5,3/11,5                  | 9,71          | 2,945  | 0,795                          | 0,645 |
| 1,0   | 1,0                               | 6,2/12,9                  | 9,64          | 3,105  | 0,801                          | 0,651 |
| 2,0   | 0,7                               | 6,7/15,3                  | 9,61          | 3,321  | 0,809                          | 0,663 |
| Форміат калію                                       |                                   |                           |               |  |                                |       |
| 10 ( $\rho = 1360$ кг/м <sup>3</sup> )              | 2,0                               | 5,3/12,9                  | 8,38          | 4,072  | 0,724                          | 0,601 |
| 120 ( $\rho = 1510$ кг/м <sup>3</sup> )             | 1,1                               | 5,3/11,5                  | 9,71          | 2,945  | 0,795                          | 0,645 |
| 230 ( $\rho = 1620$ кг/м <sup>3</sup> )             | 0,4                               | 4,8/10,1                  | 10,82         | 2,158  | 0,866                          | 0,693 |

## Висновки до розділу 2

Уточнено методику визначення температури  $T_m$  та показана можливість використання і висока точність цього показника як критерію термічної стійкості біополімерних систем на основі камеді ксантана. Обґрунтовано використання кривої залежності інтегрального показника  $\varepsilon(T)$  реологічних властивостей від температури для оцінки критерію  $T_m$  термічної стійкості біополімерних систем з характером температурного розрідження близьким до лінійного.

Показано необхідність попереднього термостатування проб промивальної рідини у комірках старіння протягом 8 год при температурі дослідження перед проведенням вимірювання  $HTHP$  фільтрації.

Встановлено, що серед досліджуваних біополімерів і солей найвищий рівень термічної стійкості забезпечує камедь ксантана в середовищі форміатних солей.



Залежно від мінералізації її термостійкість може перевищувати 200 °С. Доведено, що в результаті взаємодії форміатних солей і камеді ксантана відбувається утворення та перерозподіл водневих зв'язків між сіллю і біополімером, а також утворення нових видів зв'язку – міжмолекулярних і внутрішньо-молекулярних та полімерних асоціатів. Такі новоутворення сприяють підвищенню термічної стійкості і реологічних властивостей камеді ксантана.

Встановлено, що при спільному застосуванні форміатів калію і натрію спостерігається синергетичне збільшення термостійкості камеді ксантана до рівня, який неможливо досягнути при індивідуальному застосуванні кожної з таких солей.

Показано, що КМК у найбільшій мірі відповідає вимогам до високотемпературного реагента-стабілізатора промивальних систем на основі форміатів калію та натрію і може застосовуватися до температури 175 °С. Встановлено, що підвищення концентрації реагентів-стабілізаторів не приводить до зростання граничної температурної межі застосування біополімерних систем, а впливає тільки на величину показника *НТНР* фільтрації. Розширення температурних меж застосування можливе тільки за рахунок підвищення концентрацій солей.

За результатами досліджень розроблено концепцію рецептури високомінералізованої безглинистої системи Біокар-ТФ на основі суміші форміатів натрію і калію, що стабілізована карбоксиметильованим крохмалем.

## РОЗДІЛ 3

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СОЛЕЙ НА ВЛАСТИВОСТІ БІОПОЛІМЕРНОЇ СИСТЕМИ БІОКАР-ТФ

#### 3.1 Вплив солей на інгібуючі властивості

Важливим завданням під час проходження стовбура свердловини є підтримання стійкості гірських порід. Одним із факторів, що впливає на процес розміцнення порід, є хімічний склад фільтрату промивальної рідини [11, 33, 51, 125, 133]. Найбільш інформативними методами досліджень інгібуючих властивостей є лінійне набухання спресованих взірців глинистого матеріалу та обкатування подрібнених часток аргіліту в середовищі промивальних рідин або їх фільтратів (Rollig Test) [51, 121, 157]. Також відомі інші методи дослідження інгібуючих властивостей [90, 100].

Оцінка інгібуючої здатності методом Rollig Test проводиться за показником стійкості  $K_c$  (%), що визначається шляхом диспергування подрібнених часток природного кернавого матеріалу (аргіліту) з характерним розміром 3 – 5 мм протягом 16 год в середовищі досліджуваної рідини. Показник стійкості  $K_c$  (%) розраховується як відношення маси  $m_{\text{зал}}$  сухого залишку аргіліту із розміром часток більше 0,25 мм після проведення досліду до його вихідної  $m_{\text{вих}}$  маси

$$K_c = \frac{m_{\text{зал}}}{m_{\text{вих}}} 100. \quad (3.1)$$

Існують різні погляди на необхідність проведення дослідів методом Rollig Test в умовах високих температур та правомірність поширення результатів, отриманих при нормальній температурі, на процеси, що відбуваються в умовах вибою свердловини. Такі розбіжності пов'язані із певними уявленнями про негативний вплив температури на показник стійкості аргіліту через послаблення інгібуючої дії солей-інгібіторів [29].

Проведені нами порівняльні дослідження інгібуючих властивостей при температурах 25 і 150 °С показали відсутність значущого впливу температури на показник стійкості аргіліту у прісній воді та розчинах форміатів натрію і калію, які моделювали фільтрат промивальних рідин (рис. 3.1).

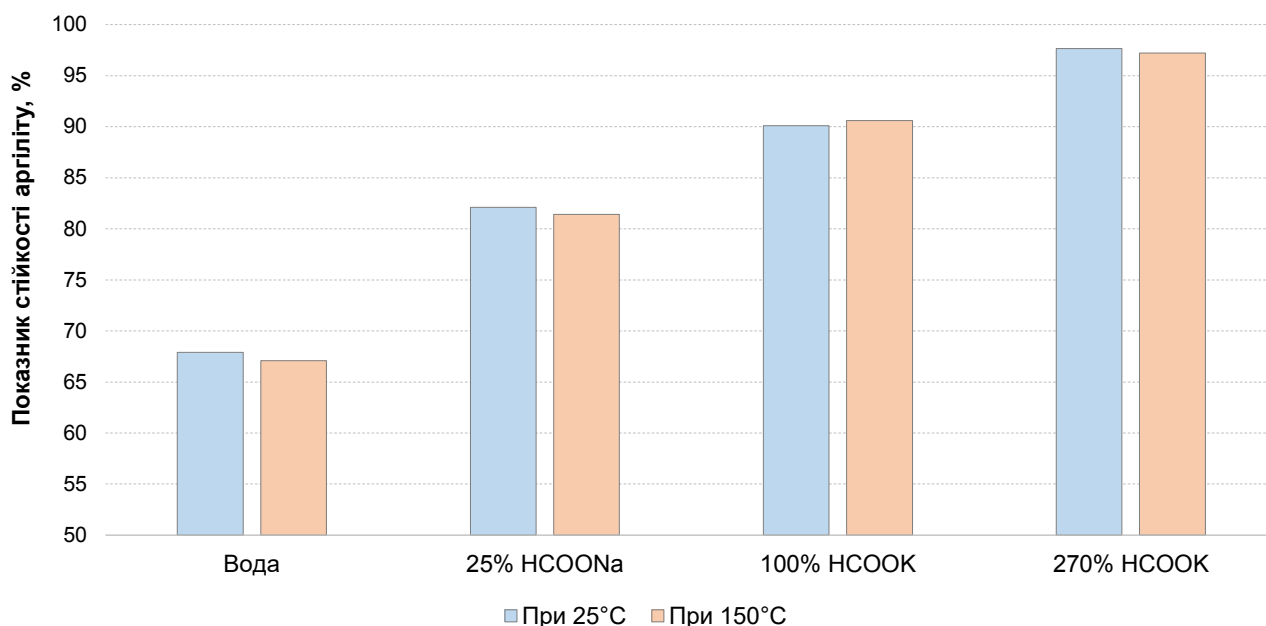


Рисунок 3.1 – Вплив температури на показник стійкості аргіліту в середовищі прісної води та розчинів формиатів натрію і калію

На наш погляд помилкові висновки про зменшення показника стійкості в умовах підвищених температур є наслідком методичної помилки при проведенні досліджень, яка полягає у використанні бурових промивальних рідин як середовища диспергування аргіліту. При такому підході суттєвий вплив на результати дослідів має величина в'язкості досліджуваного середовища. Існує загальне правило – чим вища в'язкість рідини, тим менше диспергування часток породи і відповідно більший показник її стійкості. Оскільки під впливом температури в'язкість промивальної рідини вагомо зменшується, це призводить до інтенсифікації процесу диспергування часток аргіліту і відповідно до зменшення показника стійкості. Але таке зменшення не є результатом послаблення дії солей-інгібіторів і не може бути прийняте як показник їх інгібуючої дії.

Дане твердження підтверджується результатами визначення впливу в'язкості і температури на величину показника стійкості, що наведені на рисунку 3.2. Досліди проводили при 20 та 80 °C у середовищі прісної води та прісної бентонітової суспензії з концентрацією 5 %. Вибір бентонітової суспензії як досліджуваного середовища із підвищеною в'язкістю був обумовлений відсутністю будь-якого інгібуючого впливу глини на частинки аргіліту. Встановлено, що у середовищі води температура майже

не впливає на показник стійкості, а у середовищі бентонітової суспензії вплив температури є відчутним. Отримані результати свідчать, що в даному випадку основним фактором, який визначає величину показника стійкості, є вплив температури на в'язкість середовища диспергування. Отже, використання як досліджуваного середовища диспергування промивальних рідин із різною в'язкістю та компонентним складом обов'язково потребує врахування фактору температури та ступеня їх температурного розрідження, що ускладнює проведення дослідів, підвищує похибку вимірювань та виключає можливість порівняння одержаних результатів.

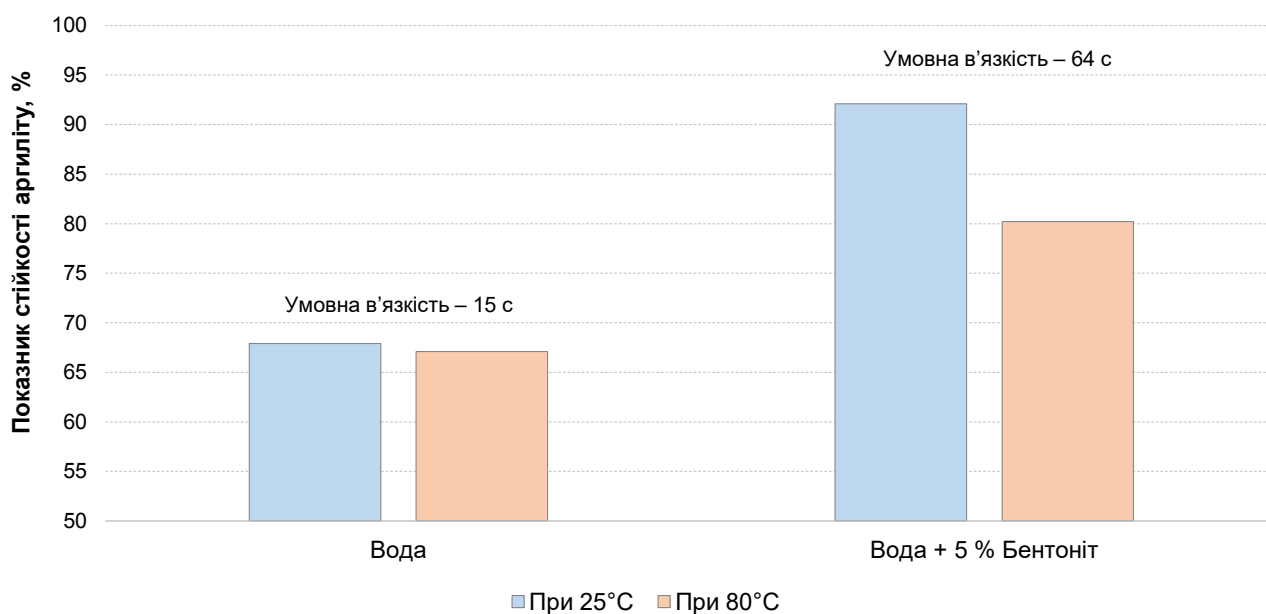


Рисунок 3.2 – Вплив в'язкості і температури на показник стійкості аргіліту у середовищі прісної води та бентонітової суспензії

Проведення досліджень в середовищі ньютонівських рідин – води, розчинів солей або фільтратів промивальних рідин дозволяє уникнути таких проблем через значно меншу залежність їх в'язкості від температури. У зв'язку з цим усі визначення показника стійкості проводилися нами при нормальній температурі і виключно в середовищах, що моделювали фільтрати промивальних рідин. Отримані таким чином результати з високою достовірністю характеризують інгібуючі властивості досліджуваних рідин і можуть бути поширені на умови вибою свердловини без

додаткового проведення дослідів при високих температурах.

При проведенні досліджень нами використовувався аргіліт, відібраний на свердловині 8 Семиренківського ГКР в інтервалі 4958 – 4964 м (візейські відклади нижнього карбону). За одержаними результатами встановлено, що для усіх досліджуваних солей зі збільшенням концентрації відбувається зростання показника стійкості аргіліту. Але за характером такого зростання та величиною максимального значення солі мають суттєві відмінності.

Для форміату калію найбільш інтенсивне зростання показника стійкості спостерігається до концентрації 5 %. При подальшому збільшенні його вмісту, показник стійкості аргіліту продовжує стабільно зростати, але зі значно меншою інтенсивністю. На графіку залежності показника стійкості від концентрації утворюється точка перегину, яка властива усім калієвим солям. При граничній концентрації 270 % показник стійкості  $K_c$  досягає значення 95,9 % (рис. 3.3).

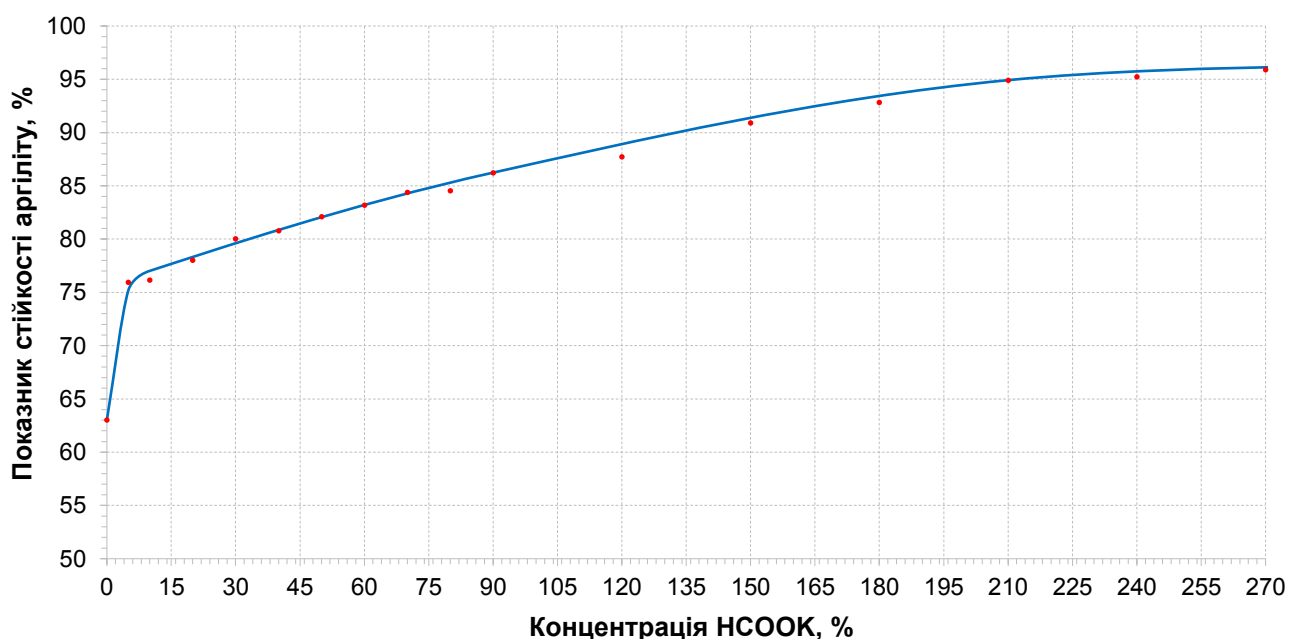


Рисунок 3.3 – Вплив форміату калію на показник стійкості аргіліту

Вплив хлориду і броміду калію за характером зміни показника стійкості аргіліту є подібним. Проте через меншу розчинність даних солей значення показника стійкості досягають менших граничних значень, які становлять 78,8 та 77,8 % відповідно (рис. 3.5).

Відомо, що іон  $\text{Na}^+$  створює меншу інгібуючу дію на глинисті породи ніж іон  $\text{K}^+$  [13, 51, 60]. Також існують погляди, що іон  $\text{Na}^+$  через схильність до гідратації негативно впливає на стійкість глинистих порід та сприяє втраті їх міцності. Серед дослідників існують протилежні погляди на доцільність застосування натрієвих солей для інгібування глинистих порід [19, 51, 60, 64, 65, 113, 174].

За результатами наших досліджень встановлено, що формиат натрію є ефективним інгібітором глинистих порід. При цьому інтенсивність зростання показника стійкості аргіліту зі збільшенням концентрації формиату натрію є більшою ніж для формиату калію. При однакових концентраціях солей – 50 %, формиат натрію забезпечує показник стійкості 89,4 %, а формиат калію – 82,1 % (рис. 3.4). Тобто формиат натрію в діапазоні концентрацій, обмежених його розчинністю, демонструє вищий інгібуючий вплив ніж формиат калію. Своєї переваги формиат калію набуває лише при концентраціях, що перевищують розчинність формиату натрію.

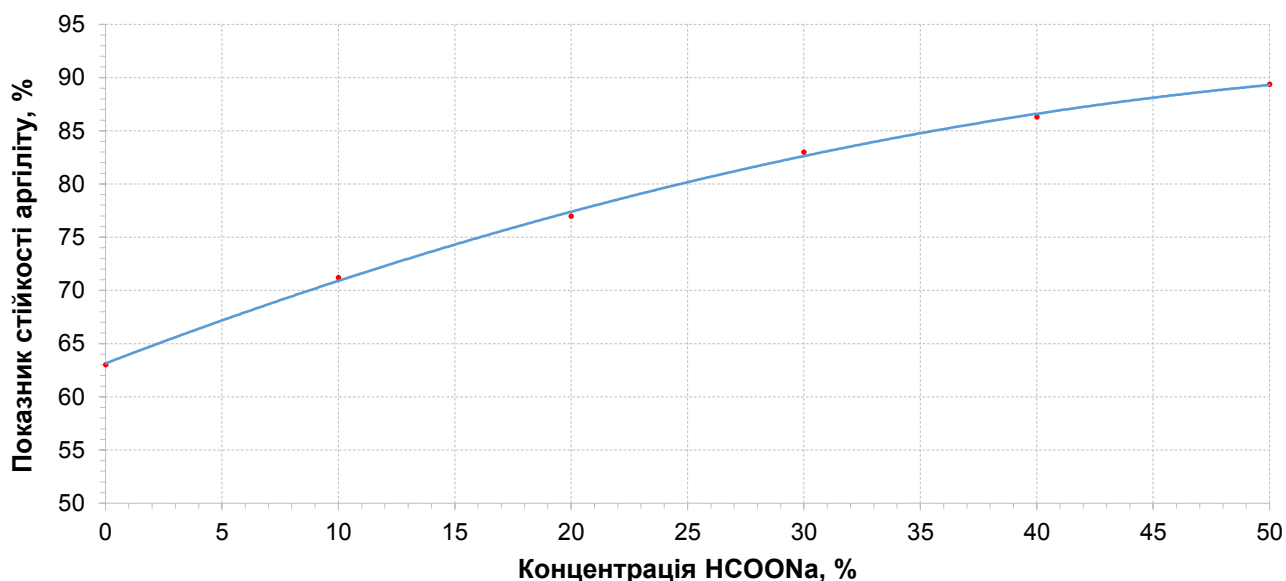


Рисунок 3.4 – Вплив формиату натрію на показник стійкості аргіліту

Хлорид і бромід натрію демонструють типовий для більшості різних солей характер зміни показника стійкості від концентрації. За своєю інгібуючою дією хлорид і бромід натрію дещо поступаються хлориду і бромиду калію. Максимальний показник стійкості аргіліту для хлориду натрію становить 78,2 %, для бромиду натрію – 77,7 % (рис. 3.5).

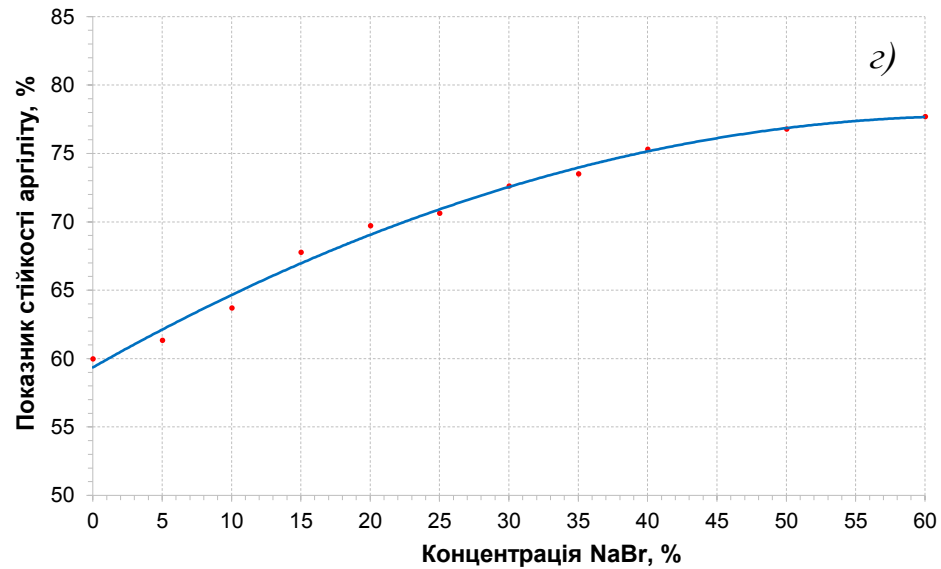
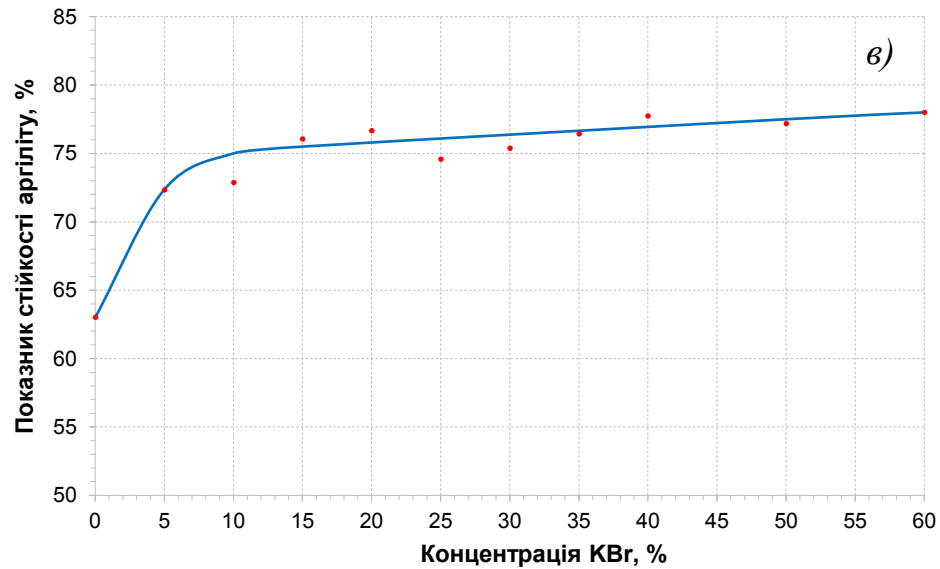
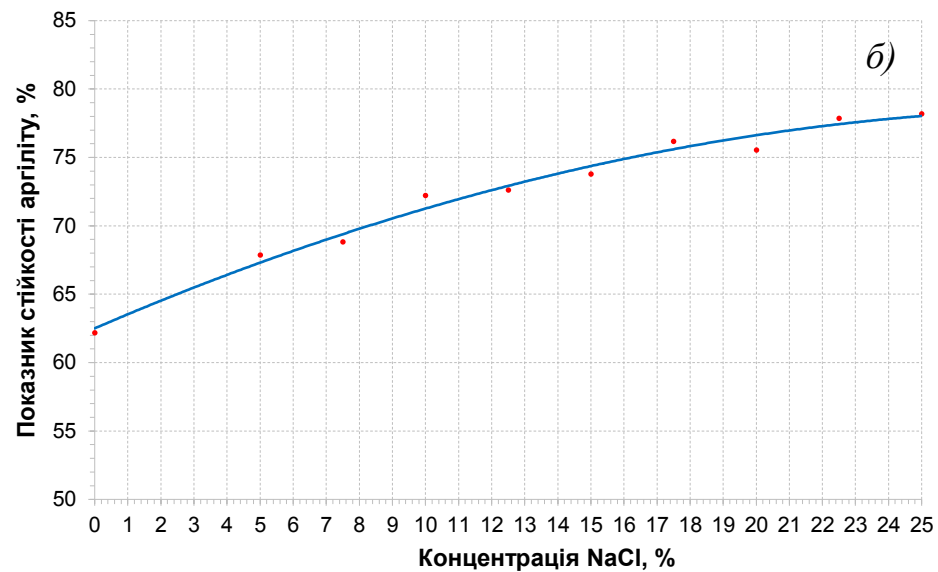
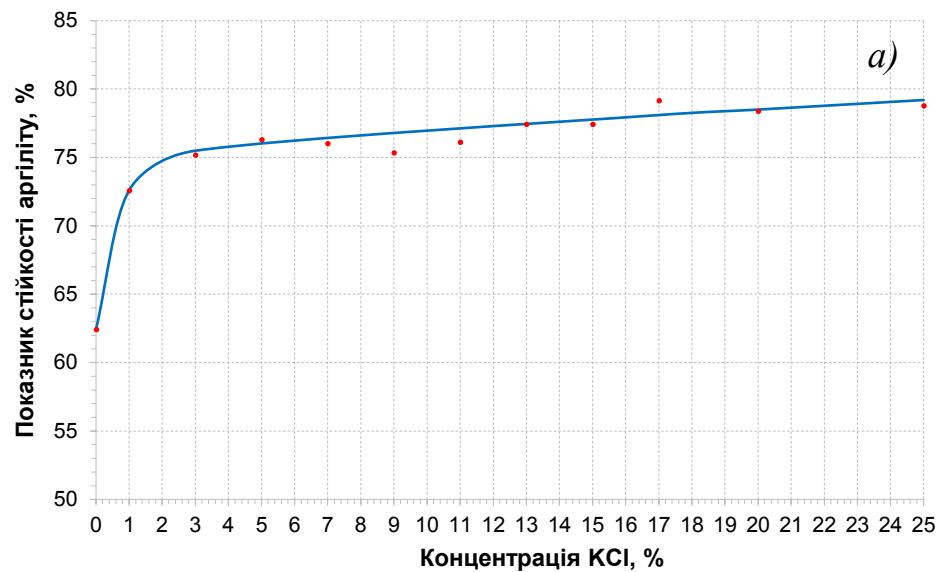


Рисунок 3.5 – Вплив солей на показник стійкості аргіліту: *a)* KCl; *б)* NaCl; *в)* KBr; *г)* NaBr

Численними дослідженнями встановлено [13, 11, 26, 51, 53], що при взаємодії глинистих порід з електролітами протікають катіонообмінні та аніонообмінні процеси, що зрештою визначають їх стійкість. Ступінь набухання і деформування взірців пресованого бентоніту в ряду неорганічних аніонів електролітів калію і натрію змінюється у напрямку:  $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . При цьому більшість дослідників вважають, що основний інгібуючий вплив на глинисті породи створюють катіони, а аніони відіграють лише допоміжну роль [11, 33, 53, 62]. В останні роки з'явилися повідомлення про дослідження органічних солей калію і натрію, які за своєю інгібуючою дією переважають традиційні неорганічні солі. Зокрема існують відомості про перевагу ацетату та форміату калію над хлоридом калію [50, 87, 144]. Отже, виходячи з таких даних можна припустити, що роль органічних аніонів в процесах інгібування глин може виявитися більш вагомою, ніж неорганічних.

Нами проведені дослідження з метою порівняння впливу органічних і неорганічних аніонів (форміатів, хлоридів і бромідів) на інгібування глинистих порід в середовищі калієвих і натрієвих солей. Концентрації солей підбиралися так, щоб вміст катіонів в усіх досліджуваних розчинах був однаковий: для натрію – 9,8 %, для калію – 13 %. За результатами проведених дослідів показники стійкості аргіліту є різними, що підтверджує вагому роль аніонів в процесах інгібування (рис. 3.6). Органічний аніон  $\text{HCOO}^-$  забезпечує перевагу над неорганічними аніонами  $\text{Cl}^-$  та  $\text{Br}^-$  у випадку застосування натрієвих і калієвих солей.

Важливо, що найбільше підсилення інгібуючої дії за рахунок аніона  $\text{HCOO}^-$  відмічається саме в системі натрієвих солей. Оскільки існує позитивний досвід застосування промивальної рідини, інгібованої хлоридом натрію в умовах нестійких відкладів ДДз [64, 65], можна очікувати, що промивальна система, інгібована більш потужним форміатом натрію, матиме великі перспективи для буріння свердловин в Україні.

На рисунку 3.7 показано порівняльні результати досліджень інгібуючих властивостей різних типів солей при максимальних робочих концентраціях, що можуть застосовуватися у реальних виробничих процесах. За отриманими даними



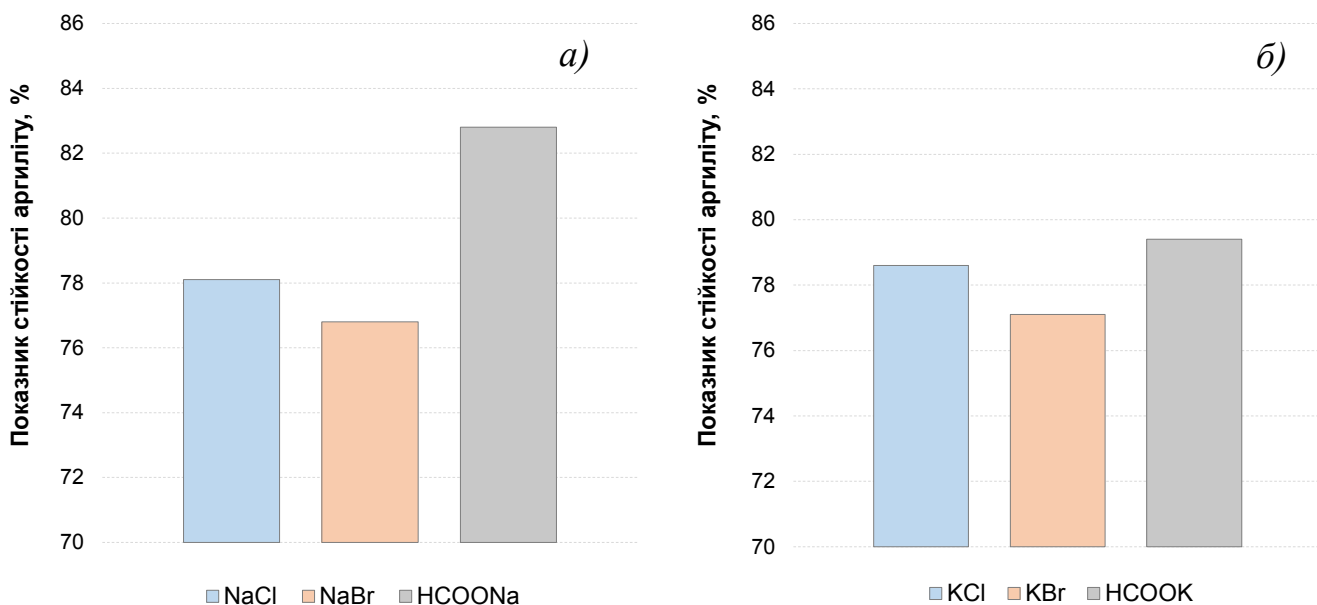


Рисунок 3.6 – Вплив типу аніона на показник стійкості аргіліту для розчинів, що містять: а) 9,8 % іону натрію; б) 13 % іону калію

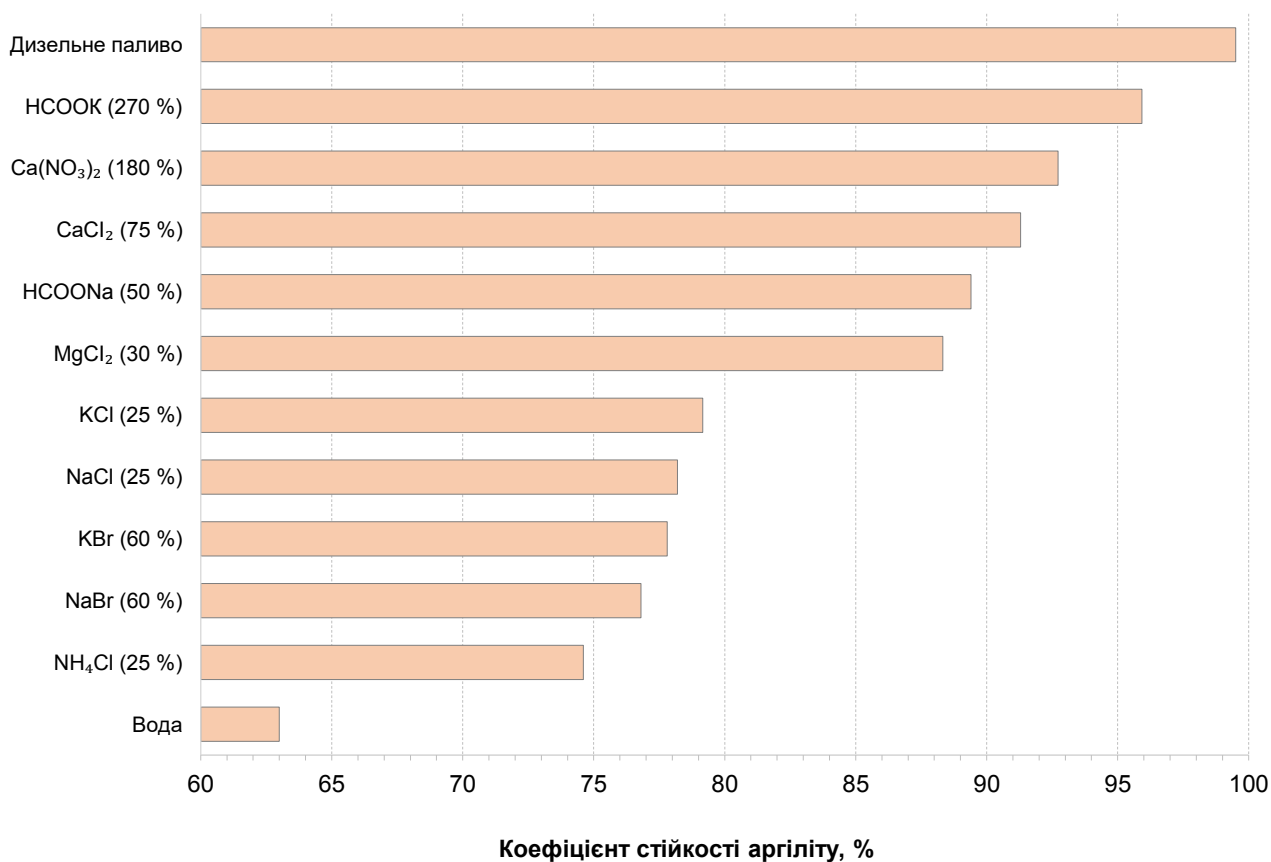


Рисунок 3.7 – Порівняння показника стійкості аргіліту у воді, водних розчинах солей, дизельному паливі

форміат калію сильно випереджає інші досліджувані солі і впритул наближається до показників, властивих вуглеводневному середовищу. Інгібуюча дія полівалентних солей досягає свого максимуму при концентраціях, що наближаються до рівня насичення, а ступінь інгібування глинистих порід при цьому переважає дію більшості одновалентних солей-інгібіторів [23, 35]. Форміат натрію за інгібуючою дією на межі своєї розчинності перевищує усі досліджувані одновалентні солі, за виключенням форміату калію, і навіть насичений розчин полівалентного хлориду магнію. Хлориди калію і натрію за своєю ефективністю переважають відповідні броміди, а хлорид амонію демонструє найгірші результати серед досліджуваних солей.

Існують погляди, що інгібуюча дія полісольових композицій є меншою ніж у випадку застосування моносольових розчинів [19, 51, 60, 174]. Також відомо протилежне твердження, що присутність у фільтраті промивальної рідини різних солей веде до покращення інгібуючих властивостей [64, 65, 113]. При спільному застосуванні форміатів калію та натрію у фільтраті промивальних рідин одночасно з іонами  $K^+$  будуть присутні іони  $Na^+$ . Питання ефективності їх спільної інгібуючої дії на даний час є остаточно невирішеним.

За результатами наших досліджень при спільному застосуванні солей – форміатів калію та натрію, спостерігається синергетичне підсилення спільної інгібуючої дії іонів  $K^+$  та  $Na^+$  (рис. 3.8). Така комбінація дозволяє досягти рівня показника стійкості аргіліту 99,4 %, що на 3,5 % перевищує максимальний показник для форміату калію. Це спростовує твердження [19, 51, 60, 174] про те, що більший за розмірами гідратований іон  $Na^+$ , з набагато більшою енергією гідратації, може перешкоджати інгібуючій дії іона  $K^+$ . Отже, для підвищення інгібуючої здатності промивальних рідин поєднання форміатів натрію і калію є доцільним.

Відомо, що збільшення концентрації водорозчинних солей у фільтраті промивальної рідини призводить до зменшення набухання глинистих порід [51]. Солі нижчих карбонових кислот найбільш ефективно стримують процеси набухання. Фізико-хімічний механізм їх дії пояснюється так. Катіон солі вступає у взаємодію з обмінним комплексом глинистих мінералів і зменшує їх набухання, а органічний аніон, що містить у своєму складі радикал, додатково гідрофобізує їх поверхню [50].

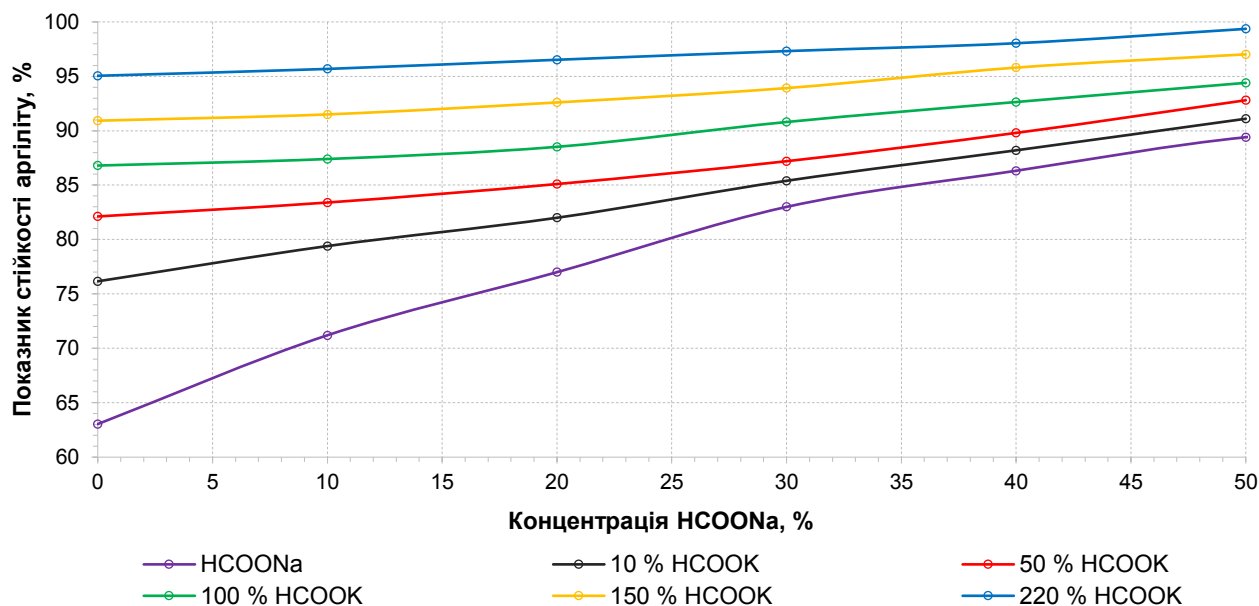


Рисунок 3.8 – Підвищення стійкості аргіліту при спільному застосуванні формиатів калію і натрію

Дослідження набухання в середовищі формиатів калію і натрію проводили за методикою [12] на приладі Жигача-Ярова [16] для досліджуваного зразка із вайомінгського бентоніту. Оцінка ступеня набухання проводиться за коефіцієнтом

$$K_H = \frac{L_{\Pi}}{L_K} - 1, \quad (3.2)$$

де  $L_{\Pi}$ ,  $L_K$  – відповідно довжини спресованого зразка до і після дослідження.

Встановлено, що формиат натрію при концентрації 10 % ефективно зменшує набухання глини. Збільшення концентрації солі суттєво не впливає на кінцеву величину коефіцієнта набухання, але значно зменшує швидкість набухання (рис. 3.9).

Швидкість набухання глини в середовищі формиату калію набагато більша ніж в середовищі формиату натрію (рис. 3.10). При однаковій концентрації 50 %, яка є наближеною до граничної межі розчинності формиату натрію, коефіцієнт набухання для формиату калію становить 1,12, а для формиату натрію – 1,05. Тобто, подібно до результатів досліджень за методом Rolling Test, при однакових концентраціях солей інгібуючий вплив формиату натрію є вищим. При подальшому підвищенні концентрації формиату калію коефіцієнт набухання зменшується і при 250 % досягає 0,92.

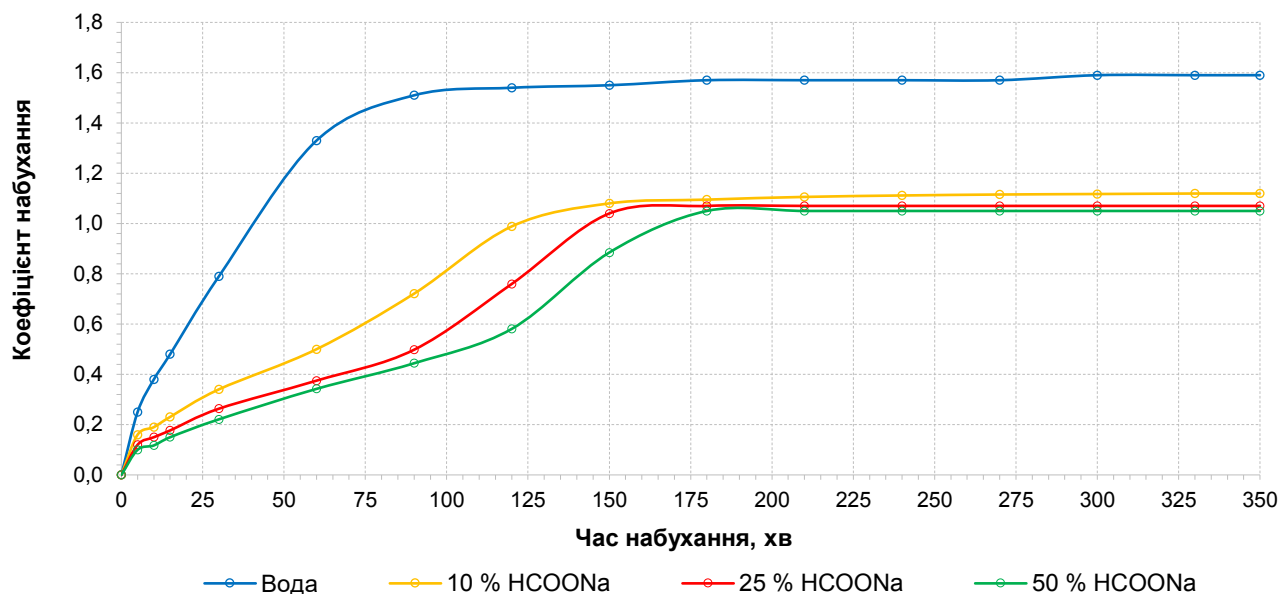


Рисунок 3.9 – Криві набухання бентоніту в середовищі формиату натрію

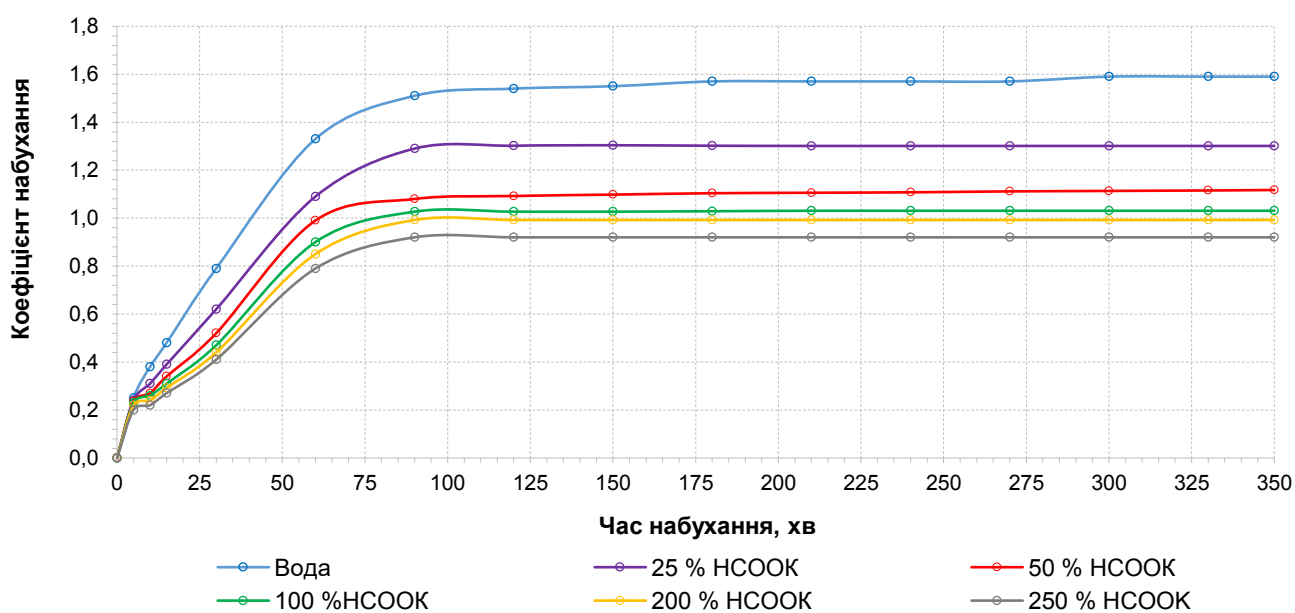


Рисунок 3.10 – Криві набухання бентоніту в середовищі формиату калію

При спільному застосуванні формиатів натрію і калію кінетика набухання глини є подібною до кінетики набухання в середовищі формиату натрію (рис. 3.11). Вміст формиату калію не впливає на форму кривих кінетики набухання, але уповільнює початкову швидкість набухання і зменшує кінцеву величину коефіцієнта набухання. Спільне застосування формиатів натрію і калію дозволяє зменшити коефіцієнти набухання до значень, які неможливо досягнути при індивідуальному застосуванні даних солей.

Ефективність інгібуючої дії суміші форміатів калію і натрію є вищою, ніж у традиційних інгібіторів – хлоридів калію і натрію (рис. 3.12).

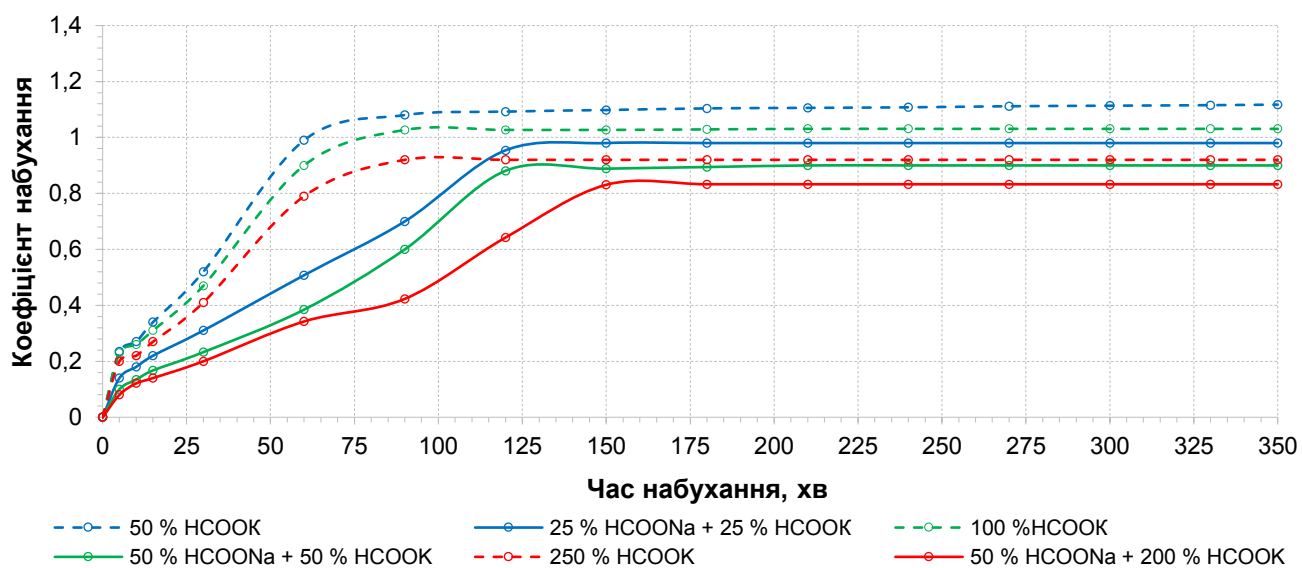


Рисунок 3.11 – Криві набування бентоніту при спільному застосуванні форміатів натрію і калію

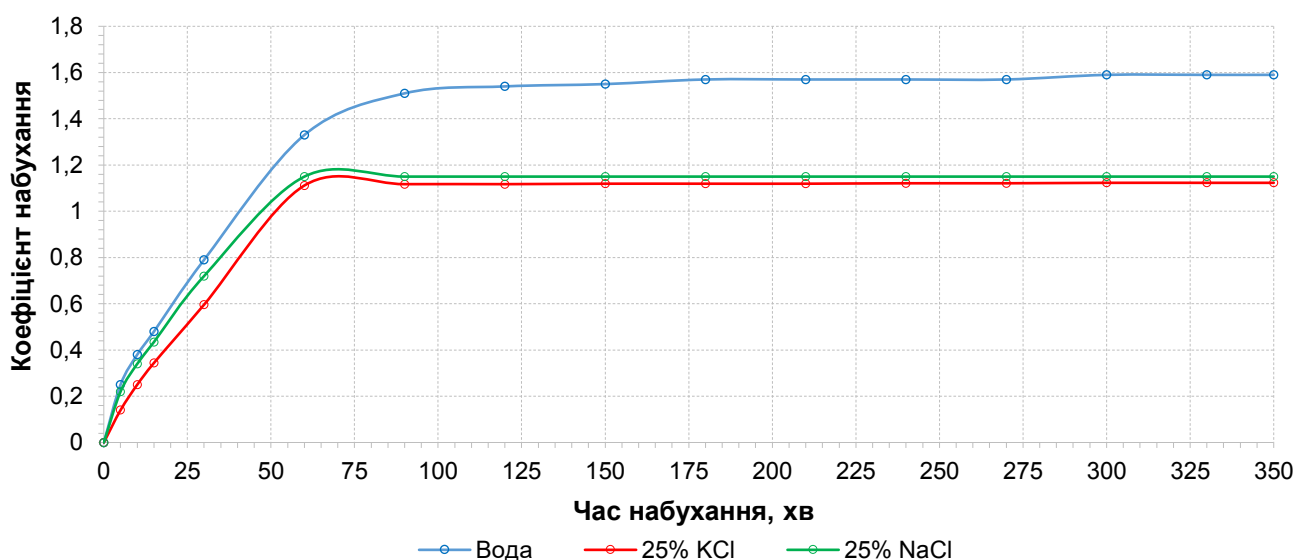


Рисунок 3.12 – Криві набування бентоніту в середовищі хлориду натрію та калію

Отже, біополімерні системи на основі форміатів калію і натрію за своїм впливом на глинисті породи є близькими до бурових промивальних рідин на вуглеводневій основі і відповідно можуть використовуватися у найскладніших гірничогеологічних умовах. Інгібуючий вплив форміатних солей на глинисті породи може бути збільшений при застосуванні суміші форміатів натрію і калію.

### 3.2 Вплив солей мурашиної кислоти на трибометричні властивості

Відомо, що з підвищенням концентрацій солей коефіцієнт тертя розсолів зменшується [118, 191]. Враховуючи високу розчинність формиатних солей можна очікувати на ефективне покращання трибометричних властивостей промивальних рідин на їх основі. При бурінні трибометричні властивості промивальних рідин прийнято оцінювати за коефіцієнтом тертя промивальної рідини на парі тертя «сталь – сталь» або за коефіцієнтом тертя фільтраційної кірки (КТК) [55, 60, 165].

Дослідження проводились на моделі безглинистої рідини Біокар-ТФ такого складу (%): 0,4 камедь ксантана; 1,5 КМК; 15 мікроармур та формиати натрію і калію, вміст яких змінювався. Вимірювання коефіцієнта тертя проводили на приладі OFI TE Lubricity Tester згідно з методикою API [99, 165] на парі тертя «сталь – сталь» при навантаженні 16,95 Н·м і частоті обертання валу 60 об/хв.

Встановлено, що солі мурашиної кислоти ефективно сприяють зниженню коефіцієнта тертя (рис. 3.13). Промивальним системам на їх основі властиві значно менші величини коефіцієнтів тертя, ніж системам на основі хлоридів калію та натрію.

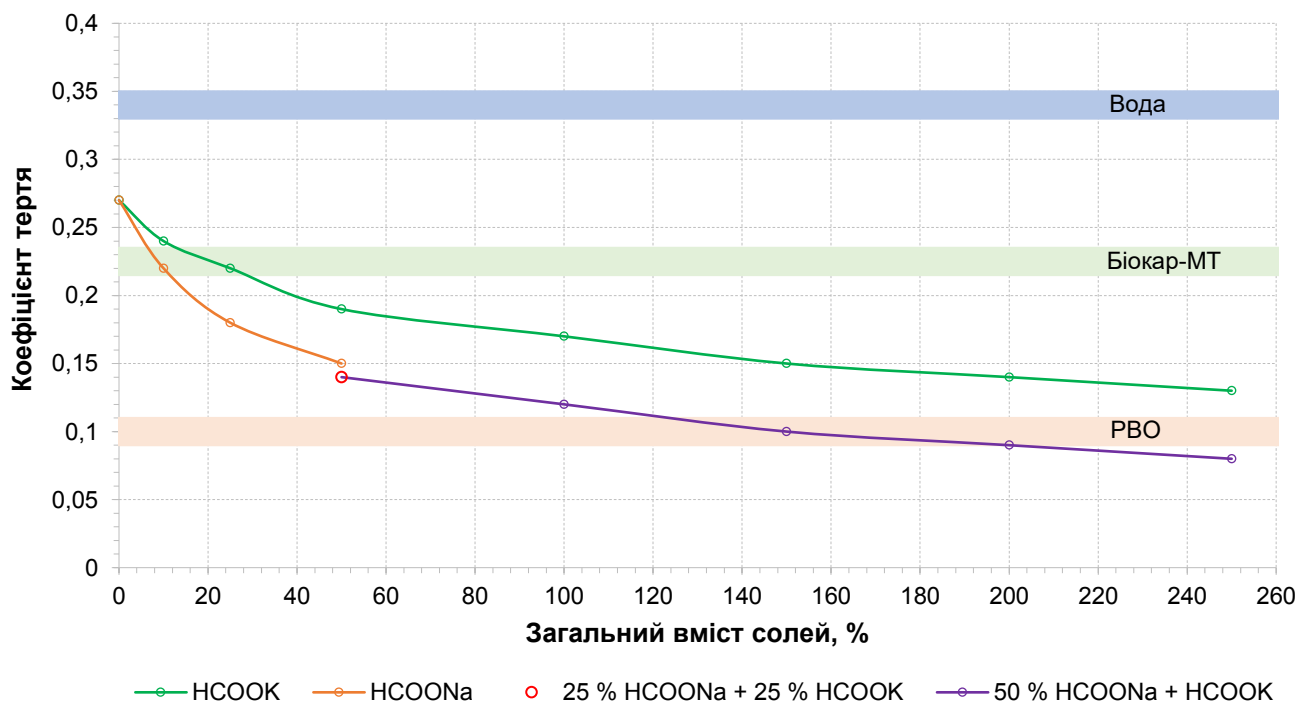


Рисунок 3.13 – Залежність коефіцієнта тертя промивальної системи на основі формиатів натрію і калію від вмісту солей

Так для безглинистої промивальної системи Біокар-МТ, що містить 25 % NaCl і 7 % KCl, мінімальний коефіцієнт тертя без використання мастильних добавок знаходиться в межах 0,21 – 0,23, а для промивальної системи Біокар-ТФ аналогічної густини на основі формиатів калію та натрію – 0,18 – 0,20.

Форміат натрію має більший позитивний вплив на трибометричні властивості ніж формиат калію. Коефіцієнт тертя промивальної системи, що містить 50 % формиату натрію становить 0,15, а при такій самій концентрації формиату калію – 0,19. Але внаслідок вищої розчинності формиату калію коефіцієнт тертя має тенденцію до подальшого зменшення і може досягати 0,13 при граничних концентраціях, що менше ніж при використанні формиату натрію.

При спільному застосуванні формиатів калію і натрію спостерігається синергетичний ефект від сумісної дії двох солей, в результаті якого коефіцієнт тертя для розчину з вмістом 50 % формиату натрію і 200 % формиату калію досягає 0,08. Зазначимо, що для систем на вуглеводневій основі даний показник знаходиться в межах 0,09 – 0,11 [152].

Визначення показника КТК в системах на основі формиатів натрію і калію викликає певні труднощі через притаманні ним низькі значення показника *API* фільтрації. Фільтраційна кірка при таких вимірюваннях представлена тонкою плівкою (рис. 3.14а). Мала товщина фільтраційної кірки не дозволяє достовірно визначити коефіцієнт тертя, оскільки в такому випадку отримана величина показника КТК наближається до коефіцієнта тертя паперового фільтра. Враховуючи такі особливості промивальної системи Біокар-ТФ, у дослідженнях коефіцієнт тертя фільтраційних кірок визначали після вимірювання *НТНР* фільтрації ( $\Delta p = 3,5$  МПа,  $T = 100$  °С). Оскільки величина *НТНР* фільтрації завжди є більшою ніж показник *API* фільтрації, кірка, що формується при досліді, має достатню товщину для визначення показника КТК (рис. 3.14б).

Дослідженнями встановлено, що залежності величини показника КТК і коефіцієнта тертя промивальної рідини від мінералізації є подібними (рис. 3.15). З підвищенням ступеня мінералізації показник КТК зменшується, також спостерігається синергетичне підсилення ефекту при застосуванні суміші формиатів

натрію і калію. Мінімальні значення показника КТК для промивальних систем на основі формиату натрію, формиату калію та їх суміші досягають дуже низьких значень і становлять: 0,12, 0,07 та 0,05 відповідно.

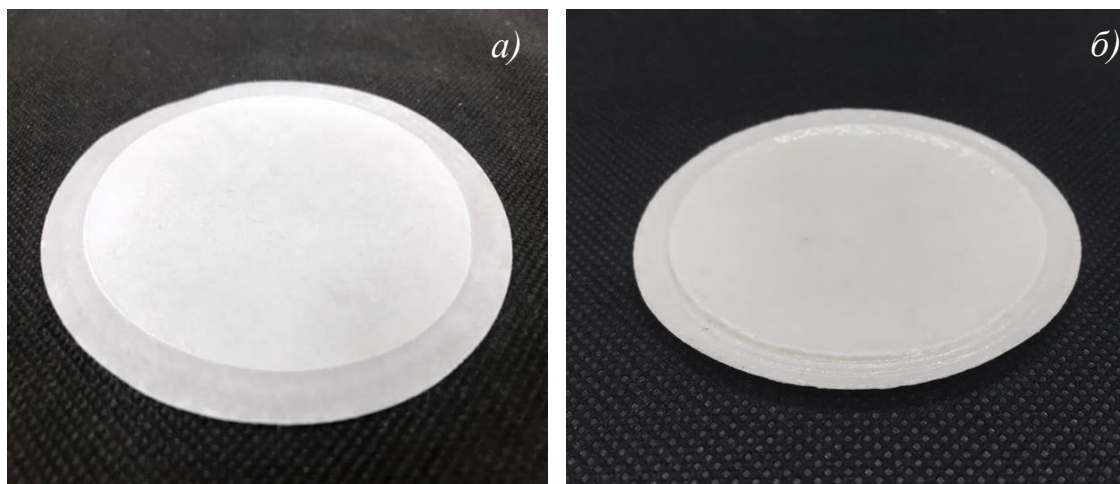


Рисунок 3.14 – Фільтраційна кірка Біокар-ТФ: а) після вимірювання *API* фільтрації; б) після вимірювання *NTHP* фільтрації

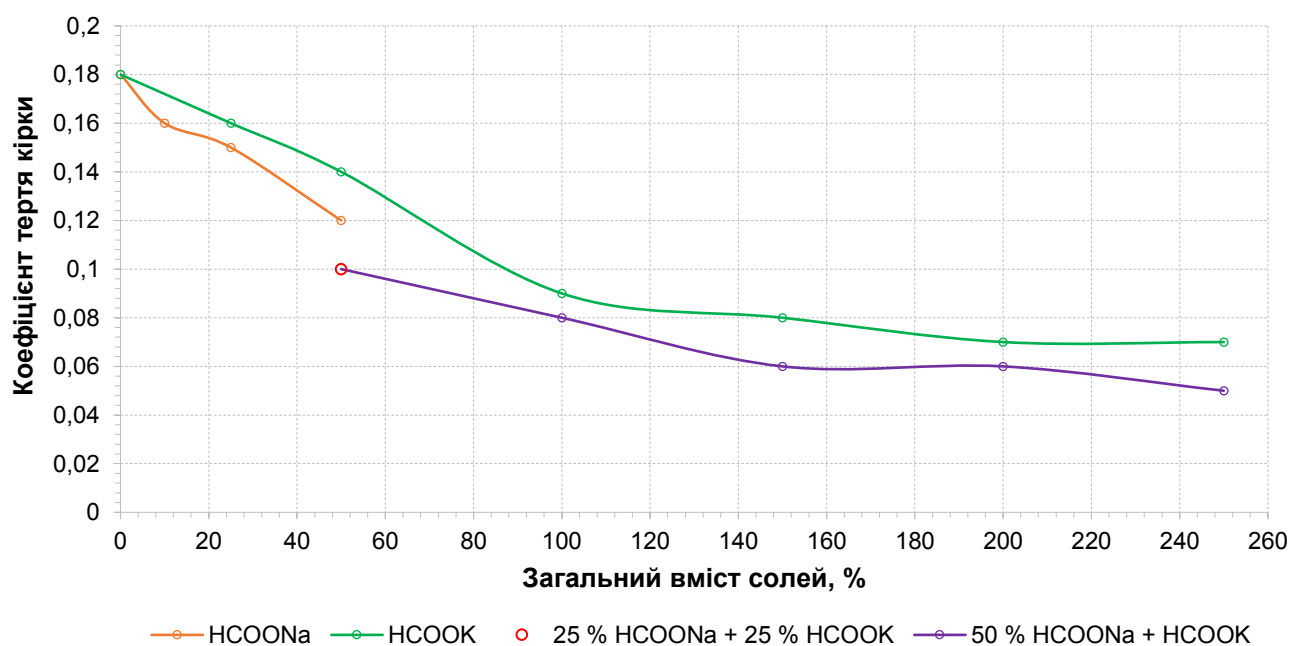


Рисунок 3.15 – Залежність показника КТК промивальної системи на основі формиатів натрію і калію від вмісту солей

При бурінні глибоких похило-скерованих свердловин з АВПТ існують ризики виникнення диференційних прихватів бурильної колони. В подібних умовах, коли



уникнути створення критичних репресій на проникні пласти неможливо, забезпечення низьких трибологічних властивостей промивальних систем є ледве не єдиним засобом запобігання таким ускладненням. Оцінити можливість їх виникнення можна за коефіцієнтом прихватонебезпеки [79, 127]. Для визначення даного показника використовувався прилад OFI TE Differential Sticking Tester. Вимірювання проводили за методикою, описаною в [160]. Досліджували чотири актуальні для України промивальні системи, тип і технологічні властивості яких наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Технологічні параметри досліджуваних промивальних рідин

| Тип бурового розчину<br>(сольові та мастильні<br>компоненти)                                     | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Умовна<br>в'язкість*, с | Фільтрація API,<br>см <sup>3</sup> /30 хв | СНЗ <sub>10</sub> с/10 хв, Па | Пластична<br>в'язкість, мПа·с | ДНЗ, Па | Показник рН | Коефіцієнт тертя<br>розчину | КТК  |
|--|----------------------------|-------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|---------|-------------|-----------------------------|------|
| П-ХКР полімер-глинистий<br>хлоркалієвий буровий розчин<br>(7 % KCl + 5 % NaCl + 0,1 %<br>Geolub) | 1600                       | 24                      | 3,5                                       | 8,1/14,4                      | 65                            | 17,7    | 9,30        | 0,22                        | 0,16 |
| Біокар-МТ (7 % KCl + 25 % NaCl<br>+ 0,1 % Geolub)  | 1270                       | 18                      | 3,0                                       | 4,3/7,7                       | 20                            | 15,8    | 9,75        | 0,19                        | 0,13 |
| Біокар-ТФ (50 % HCOOK + 200 %<br>HCOONa)   | 1600                       | 21                      | 1,1                                       | 3,4/6,2                       | 68                            | 21,1    | 10,41       | 0,10                        | 0,07 |
| Розчин на вуглеводневій основі<br>Witer II   | 1600                       | 29                      | 0,2                                       | 7,2/7,7                       | 89                            | 16,7    | –           | 0,11                        | 0,06 |

За результатами проведених досліджень полімер-глинистий хлоркалієвий буровий розчин, навіть після обробки мастильною добавкою Geolub, має найбільший коефіцієнт прихватонебезпеки 0,225. Для промивальної системи Біокар-ТФ коефіцієнт прихватонебезпеки складає 0,075, що у 2 рази менше ніж властиво системі на основі хлоридів натрію і калію Біокар-МТ, яка додатково оброблена мастильною добавкою Geolub. За величиною коефіцієнта прихватонебезпеки промивальна система Біокар-ТФ впритул наближається до розчину на вуглеводневій основі Witer II, для якого даний показник становить 0,067 (рис. 3.16).

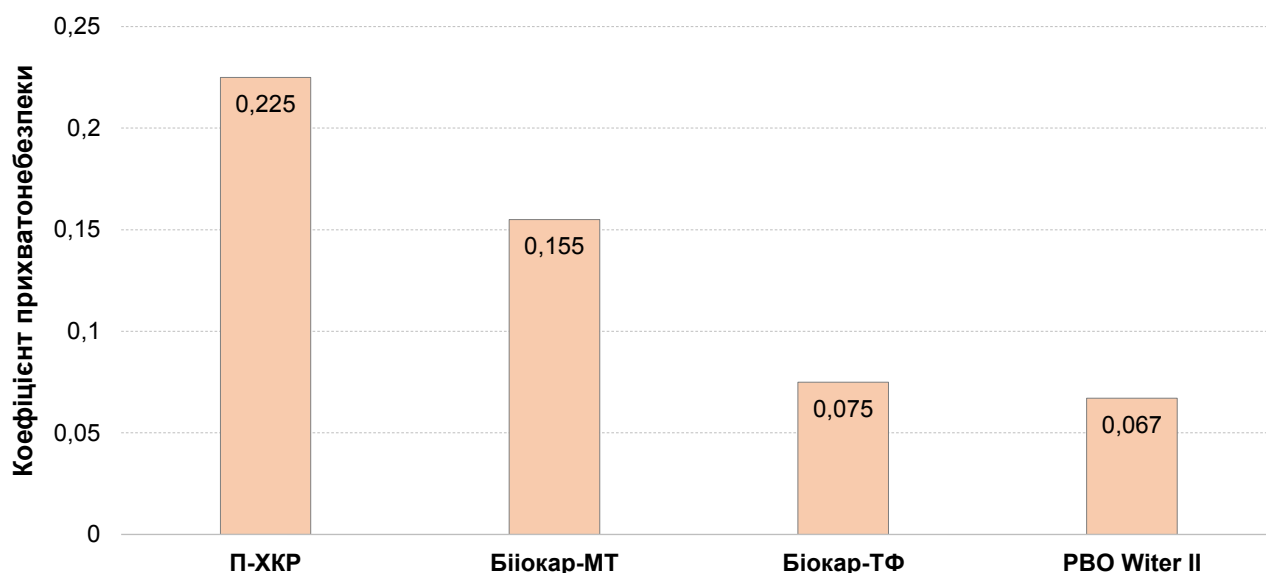


Рисунок 3.16 – Коефіцієнт прихваторнебезпеки різних промивальних систем

Отже, біополімерні системи на основі форміатів натрію і калію, і, особливо, у випадку їх спільного застосування, характеризуються надзвичайно низькими трибометричними властивостями. Особливістю таких промивальних систем є те, що ефект досягається виключно за рахунок дії солей без застосування спеціальних мастильних добавок. Виключення мастильних добавок зі складу промивальної системи є додатковим фактором її екологічної безпеки.

### 3.3 Регулювання густини

Використання солей лужних металів мурашиної кислоти дозволяє отримати стабільні промивальні системи високої густини без використання традиційних обважнювачів [10, 193]. Так для реальних умов виробничого застосування, тобто коли температура початку кристалізації солей не перевищує ( $-7^{\circ}\text{C}$ ), густина розсолу форміату натрію може досягати  $1220\text{ кг/м}^3$ , а форміату калію –  $1550\text{ кг/м}^3$ .

Солі мурашиної кислоти є високовартісними продуктами. Середня вартість форміату натрію становить 600 – 800 дол. США/т, а форміату калію – 1300 – 1600 дол. США/т.

З економічної точки зору підвищення густини системи Біокар-ТФ доцільно проводити сумішню форміату натрію і форміату калію за умови, що вміст форміату

натрію у рідині не перевищує 50 %. Збільшення концентрації формиату натрію понад 50 % призводить до різкого підвищення температури кристалізації та необоротного випадіння солей у вигляді осаду (рис. 3.17). Використання сольової композиції формиатів натрію і калію забезпечує зменшення вартості розчинів на 10 – 50 % залежно від необхідної густини (рис. 3.18).

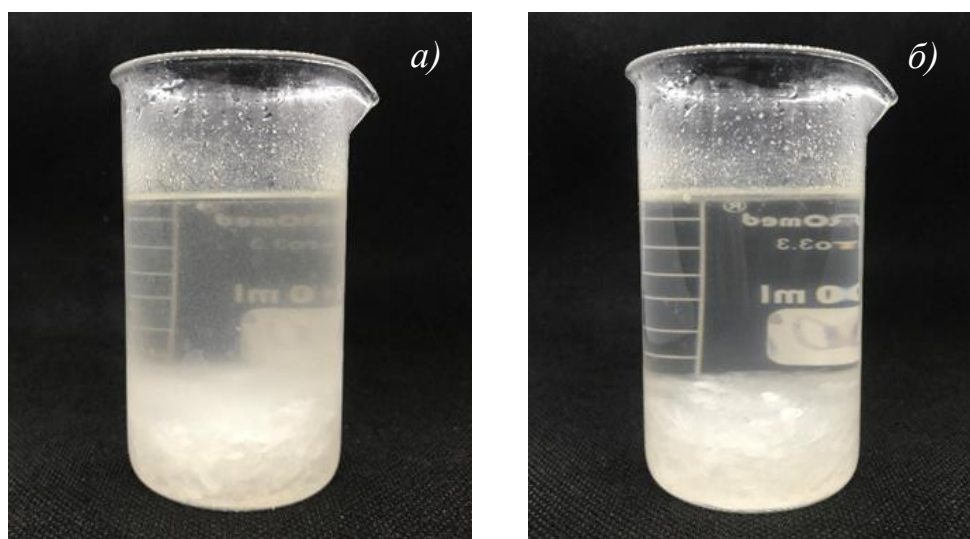


Рисунок 3.17 – Кристалізація та необоротне випадіння солі з розсолу суміші формиатів натрію і калію (60 %  $\text{HCOONa}$  + 210 %  $\text{HCOOK}$ ): а) при охолодженні до  $-7\text{ }^\circ\text{C}$ ; б) після наступного витримання при  $22\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 24 год

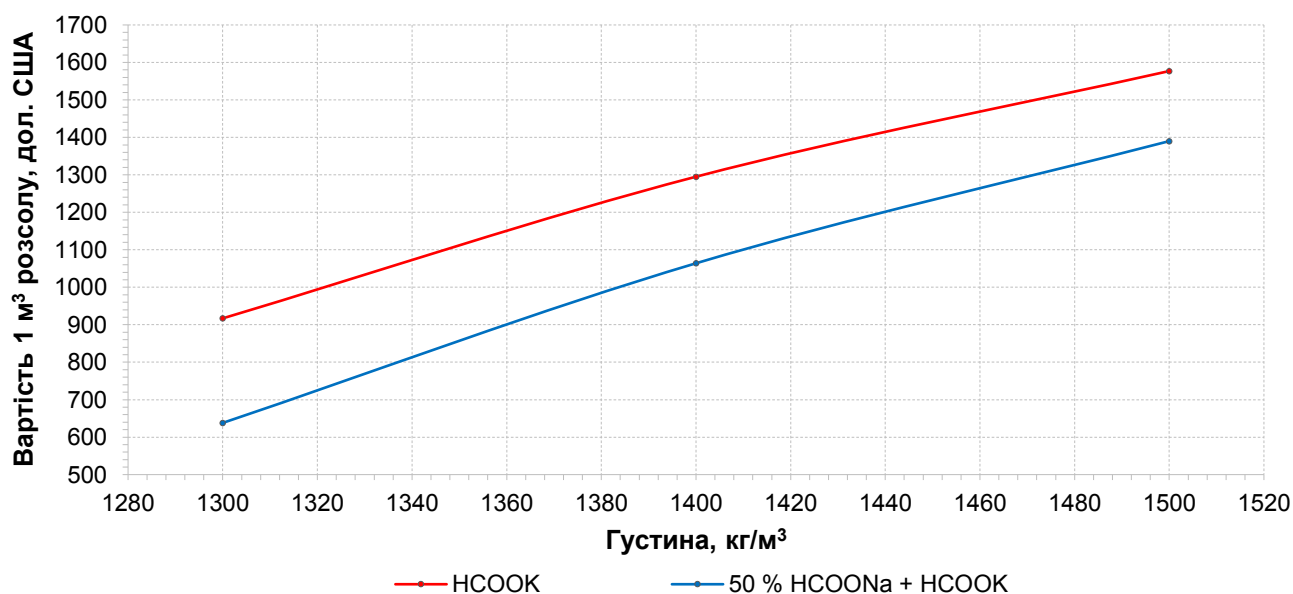


Рисунок 3.18 – Порівняння вартості моносольового та полісольового розчину солей мурашиної кислоти

У світовій практиці існує позитивний досвід застосування при бурінні свердловин розсолів форміатних солей високої густини без твердої фази [91, 178]. Проте суттєвим недоліком таких промивальних систем є їх висока фільтрація, яка через відсутність фільтраційної кірки пропорційно залежить від величини репресії. Така залежність ілюструється результатами дослідження фільтрації розсолу форміату калію через керн піщовика при збільшенні перепаду тиску (рис. 3.19). Втрати таких рідин в процесі спорудження свердловин можуть складати сотні або навіть тисячі кубічних метрів, що робить недоцільним їх застосування як з економічних міркувань, так і з точки зору забезпечення якості розкриття продуктивних пластів.

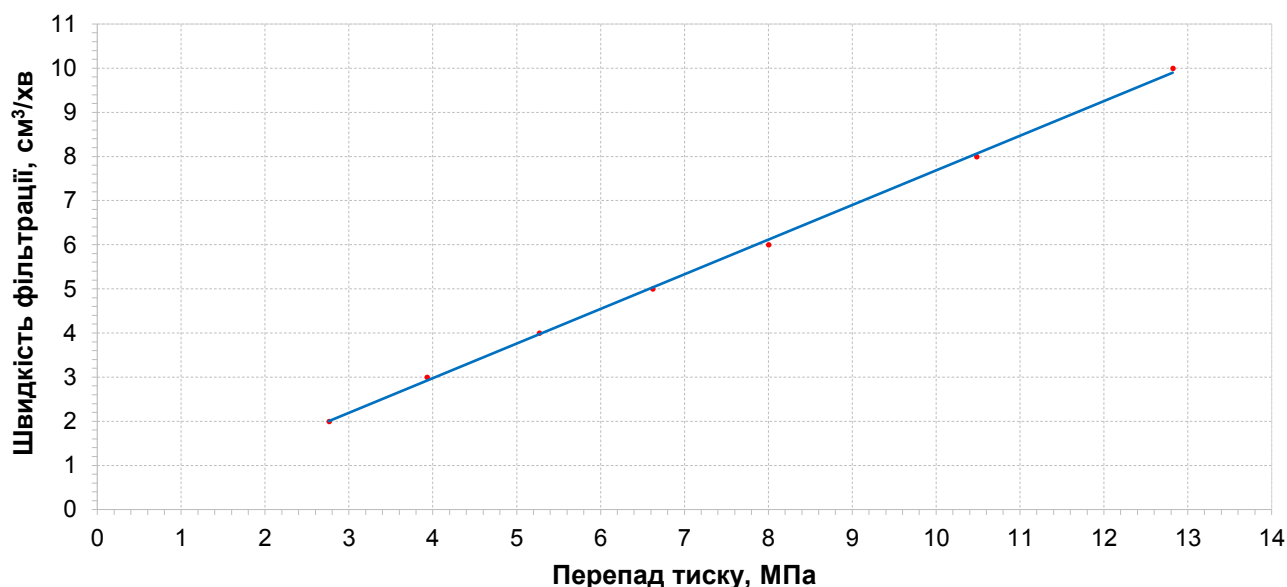


Рисунок 3.19 – Залежність швидкості фільтрації розсолу форміату калію густиною  $1500 \text{ кг/м}^3$  від перепаду тиску через взірець керна (пористість  $10,02 \%$ , проникність  $12,75 \text{ мД}$ )

Обмеження фільтрації рідини через пористе середовище може бути досягнуте за рахунок введення до її об'єму спеціальних кіркоутворюючих речовин певного гранулометричного складу [27, 38, 96, 123, 146]. Традиційно в системах безглинистих промивальних рідин такими обмежувачами фільтрації виступають дрібнодисперсні карбонатні матеріали – мікромармур ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\rho = 2540 \text{ кг/м}^3$ ) або сидерит ( $\text{FeCO}_3$ ,  $\rho = 3400 \text{ кг/м}^3$ ). Одночасно такі матеріали широко використовуються як обважнювачі промивальних рідин при бурінні в продуктивних інтервалах, оскільки розчиняються

у соляній кислоті і можуть бути видалені із порового простору колекторів.

Але застосування карбонатних матеріалів для обважнення промивальних рідин, як і будь яких інших важких дрібнодисперсних порошоків, має свої технологічні обмеження. В першу чергу такі обмеження зумовлені густиною обважнювача. У міру зменшення різниці між густинами рідини і обважнювача, здатність обважнювача до подальшого підвищення густини цієї рідини зменшується. Тобто існує певна критична густина, вище якої застосування даного типу обважнювача стає технологічно недоцільним, оскільки призводить до підвищення реологічних, а у випадку безглинистих систем – і фільтраційних властивостей [17, 35, 38].

При застосуванні карбонатних обважнювачів в системах прісних або слабомінералізованих промивальних рідин межа обважнення знаходиться на рівні 1300 – 1350 кг/м<sup>3</sup>. У випадку застосування високомінералізованих систем на основі солей мурашиної кислоти, що мають більшу вихідну густина, поріг застосування карбонатних обважнювачів відповідно є вищим. В таблиці 3.2 наведено результати досліджень впливу карбонатних обважнювачів на технологічні параметри безглинистої промивальної системи Біокар-ТФ.

З наведених даних видно, що граничною межею для карбонатних обважнювачів в системі на основі суміші форміатів натрію і калію є такі густини: для мікромармура – 1640 кг/м<sup>3</sup>, для сидериту – 1725 кг/м<sup>3</sup>. Подальше збільшення концентрації обважнювачів супроводжується зростанням реологічних показників системи, які можуть досягати доволі високих значень, проте необхідно зазначити, що навіть при концентраціях обважнювачів, що перевищують критичні, система зберігає текучість в умовах високотемпературної дії.

Введення обважнювачів до складу промивальної рідини без твердої фази суттєво впливає на показники її *НТНР* фільтрації. При введенні у порівняно невеликій кількості (на рівні 10 – 15 %) частки карбонатних обважнювачів формують низькопроникну фільтраційну кірку, що призводить до суттєвого обмеження фільтрації. При подальшому підвищенні вмісту обважнювачів щільність упаковки матеріалу кірки зменшується, що призводить до поступового зростання *НТНР* фільтрації.

Таблиця 3.2 – Залежність технологічних параметрів біополімерної системи Біокар-ТФ від вмісту обважнювачів

| Дослід | Склад системи, дослід  | Густина, кг/м <sup>3</sup>         | Умовна в'язкість, с | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |                                 | СНЗ <sub>10</sub> с/10 хв, Па | Пластична в'язкість, мПа·с | ДНЗ, Па     | Показник рН |
|--------|--|------------------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------|-------------|
|        |  |                                    |                     | API (Δр = 0,7 МПа)                 | НТНР (Т = 150 °С, Δр = 3,5 МПа) |                               |                            |             |             |
| 1      | Біокар-ТФ (полімерна основа без кіркоутворюючих компонентів + 50% НСООNa + 230% НСООК) | 1550                               | 19                  | 12,0                               | ∞                               | 2,4/5,3                       | 56                         | 17,7        | 10,59       |
|        |  | Термостатування 8 год при 150 °С   |                     |                                    |                                 |                               |                            |             |             |
|        |  | 1550                               | 19                  | 11,8                               | ∞                               | 2,4/4,8                       | 54                         | 17,7        | 10,50       |
| 2      | 1 + 15% мікромармур  | 1605                               | 22                  | 1,4                                | 8,6                             | 3,4/6,7                       | 72                         | 25,9        | 10,56       |
|        |  | Термостатування 8 год при 150 °С   |                     |                                    |                                 |                               |                            |             |             |
|        |  | 1605                               | 21                  | 1,2                                | 11,4                            | 3,4/6,2                       | 71                         | 25,3        | 10,48       |
| 3      | 1 + 25% мікромармур  | 1640                               | 24                  | 0,9                                | 10,2                            | 4,3/10,5                      | 80                         | 25,9        | 10,57       |
|        |  | Термостатування 8 год при 150 °С   |                     |                                    |                                 |                               |                            |             |             |
|        |  | 1640                               | 24                  | 0,8                                | 13,6                            | 4,8/10,1                      | 78                         | 25,9        | 10,51       |
| 4      | 1 + 35% мікромармур  | 1670                               | 31                  | 0,5                                | 11,8                            | 4,8/12,0                      | <b>112</b>                 | <b>33,0</b> | 10,52       |
|        |  | Термостатування 8 год при 150 °С   |                     |                                    |                                 |                               |                            |             |             |
|        |  | 1670                               | 32                  | 0,4                                | 24,4                            | 4,8/12,5                      | <b>109</b>                 | <b>33,9</b> | 10,45       |
| 5      | 1 + 25% седерит  | 1680                               | 22                  | 1,5                                | 10,4                            | 3,4/6,7                       | 74                         | 22,0        | 10,57       |
|        |  | Термостатування в 8 год при 150 °С |                     |                                    |                                 |                               |                            |             |             |
|        |  | 1680                               | 22                  | 1,2                                | 12,2                            | 3,4/6,7                       | 72                         | 23,5        | 10,48       |
| 6      | 1 + 35% седерит  | 1725                               | 25                  | 1,0                                | 11,6                            | 3,8/7,7                       | 81                         | 23,5        | 10,54       |
|        |  | Термостатування 8 год при 150 °С   |                     |                                    |                                 |                               |                            |             |             |
|        |  | 1725                               | 25                  | 1,0                                | 15,8                            | 3,8/7,2                       | 81                         | 23,0        | 10,45       |
| 7      | 1 + 45% седерит  | 1770                               | 30                  | 0,7                                | 12,0                            | 4,3/10,5                      | <b>102</b>                 | <b>32,6</b> | 10,52       |
|        |  | Термостатування 8 год при 150 °С   |                     |                                    |                                 |                               |                            |             |             |
|        |  | 1770                               | 31                  | 0,6                                | 25,8                            | 4,3/10,5                      | <b>101</b>                 | <b>33,0</b> | 10,43       |

При необхідності отримання промивальних рідин з густиною, що перевищує межу обважнення для карбонатних матеріалів, виникає потреба у застосуванні обважнювачів з більшою густиною. Такими обважнювачами, що традиційно використовуються при бурінні свердловин є барит ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\rho = 4200 - 4400 \text{ кг/м}^3$ ) або гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\rho = 4500 - 4700 \text{ кг/м}^3$ ).

З літературних джерел відомо, що концентровані розчини формиату калію здатні розчиняти сульфат барію із утворенням водорозчинних сполук барію [109]. Такі сполуки є токсичними речовинами, що становлять небезпеку для здоров'я

людини і навколишнього середовища. ГДК для аерозолів розчинних сполук барію у повітрі робочої зони встановлена на рівні 0,5 мг/м<sup>3</sup>. ГДК для барію у питній воді – 0,7 мг/л, у стічних водах, що надходять до рибо-господарських водоймищ – 0,74 мг/л. Існують відомості про надвисокий вміст солей барію і стронцію у шахтних водах Рурського кам'яновугільного басейну, який може досягати 1 г/л [49]. У зв'язку з цим виникла потреба оцінки можливості суміщення формиату калію і сульфату барію в системах промивальних рідин.

Оцінка вмісту іонів барію внаслідок розчинення бариту проводили за методикою [54] в лабораторії геохімії техногенних металів та аналітичної хімії НДІ геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Вимірювання проводили у фільтратах розчинів, обважнених баритом, склад яких наведено в таблиці 3.3. Перед фільтруванням розчини термостатувалися протягом 8 год при температурі 120 °С. За базу порівняння був прийнятий розчин, мінералізований карбонатом калію (високорозчинною лужною сіллю). При проведенні досліджень вміст карбонату калію знаходився на рівні, що наближається до межі його розчинності, а формиату калію – навпаки, на мінімальному рівні при його застосуванні в системах промивальних рідин. Звіт про результати досліджень наведено у додатку В.

Таблиця 3.3 – Розчинність бариту в різних середовищах при температурі 120 °С

| Дослід | Склад розчину  | Вміст іонів Ва <sup>2+</sup> у фільтраті, г/л |
|--------|--|---|
| 1      | Вода + 0,4 % камедь ксантана + 50 % Барит  | сліди   |
| 2      | Вода + 0,4 % камедь ксантана + 100 % K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 50 % Барит | 0,029   |
| 3      | Вода + 0,4 % камедь ксантана + 30 % HCOOK + 50 % Барит                           | 2,390   |

За отриманими даними барит не розчиняється у прісному середовищі та демонструє незначну розчинність у середовищі карбонату калію. В присутності формиату калію розчинність бариту вагомо зростає, що призводить до утворення великої кількості іонів барію. Визначений в досліджуваному фільтраті вміст іонів барію більш як вдвічі перевищує зазначену вище концентрацію барію у стічних водах шахт і на декілька порядків перевищує встановлені значення ГДК. При цьому в

реальних виробничих умовах вміст іонів барію буде ще більшим, оскільки в дослідах використовувався розчин з мінімальною концентрацією формиату калію. Отже, застосування бариту як обважнювача промивальної системи, до складу якої входить формиат калію, є недопустимим через утворення токсичних речовин.

При використанні гематиту в промивальних системах на основі формиатних солей граничною межею обважнення є густина 2000 кг/м<sup>3</sup> (табл. 3.4). Вплив гематиту на параметри біополімерної системи є подібним до впливу карбонатних матеріалів – зі збільшенням вмісту часток обважнювача в системі відбувається зростання її реологічних, структурно-механічних і фільтраційних властивостей.

Таблиця 3.4 – Залежність технологічних параметрів біополімерної системи Біокар-ТФ від вмісту гематиту та реагенту Алеврон

| Дослід | Склад системи, дослід  | Густина, кг/м <sup>3</sup>       | Умовна в'язкість, с              | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |                                | СНЗ <sub>10</sub> с/10 хв, Па | Пластична в'язкість, мПа·с | ДНЗ, Па     | Показник рН |
|--------|--|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------|-------------|
|        |  |                                  |                                  | API (Δр = 0,7 МПа)                 | НТНР (Т = 150 °С Δр = 3,5 МПа) |                               |                            |             |             |
| 1      | Біокар-ТФ (полімерна основа без кіркоутворюючих компонентів + 50% НСООНa + 230% НСООК) | 1550                             | 19                               | 12,0                               | ∞                              | 2,4/5,3                       | 56                         | 17,7        | 10,59       |
|        |  | Термостатування 8 год при 150 °С |                                  |                                    |                                |                               |                            |             |             |
|        |  | 1550                             | 19                               | 11,8                               | ∞                              | 2,4/4,8                       | 54                         | 17,7        | 10,50       |
| 2      | Біокар-ТФ + 45% Гематит  | 1850                             | 26                               | 1,5                                | 11,5                           | 3,4/6,2                       | 86                         | 22,5        | 10,50       |
|        |  |                                  | Термостатування 8 год при 150 °С |                                    |                                |                               |                            |             |             |
|        |  |                                  | 25                               | 1,0                                | 19,8                           | 3,4/5,7                       | 83                         | 22,0        | 10,32       |
| 3      | 2 + 0,5% Алеврон   | 1850                             | 27                               | 1,0                                | 9,4                            | 3,9/6,7                       | 91                         | 23,5        | 10,48       |
|        |  |                                  | Термостатування 8 год при 150 °С |                                    |                                |                               |                            |             |             |
|        |  |                                  | 26                               | 0,7                                | 10,2                           | 3,4/6,2                       | 87                         | 23,0        | 10,38       |
| 4      | Біокар-ТФ + 85% Гематит  | 2000                             | 30                               | 1,2                                | 12,4                           | 4,3/10,5                      | 108                        | 28,2        | 10,22       |
|        |  |                                  | Термостатування 8 год при 150 °С |                                    |                                |                               |                            |             |             |
|        |  |                                  | 29                               | 0,8                                | <b>48,4</b>                    | 4,3/10,1                      | 106                        | 28,7        | 10,14       |
| 5      | 4 + 0,5% Алеврон   | 2000                             | 32                               | 1,0                                | 11,8                           | 4,8/12,9                      | 121                        | 29,2        | 10,20       |
|        |  |                                  | Термостатування 8 год при 150 °С |                                    |                                |                               |                            |             |             |
|        |  |                                  | 31                               | 0,6                                | 16,2                           | 4,8/12,5                      | 118                        | 29,2        | 10,11       |
| 6      | 4 + 1% Алеврон   | 2000                             | 35                               | 0,7                                | 10,2                           | 5,3/18,2                      | <b>148</b>                 | <b>36,4</b> | 10,18       |
|        |  |                                  | Термостатування 8 год при 150 °С |                                    |                                |                               |                            |             |             |
|        |  |                                  | 34                               | 0,5                                | 12,5                           | 5,3/12,5                      | <b>129</b>                 | <b>33,5</b> | 10,14       |



При граничній густині промивальної рідини реологічні властивості досягають високих значень, проте система зберігає текучий стан навіть в умовах інтенсивного термостатування. Більш критично обважнення гематитом впливає на показник *НТНР* фільтрації, який зростає до технологічно неприйнятних величин.

Питання стабілізації обважнених безглинистих промивальних рідин в умовах дії високих температур детально розглянуто в [35]. Дієвим механізмом зменшення *НТНР* фільтрації таких систем є застосування реагенту Алеврон. Реагент Алеврон в системі Біокар-ТФ, яка обважнена гематитом, ущільнює фільтраційну кірку і дозволяє утримати *НТНР* фільтрацію на технологічно прийнятному рівні (рис. 3.20). Але такий процес супроводжується додатковим зростанням реологічних показників промивальної рідини. Рациональний вміст реагенту Алеврон при максимальній концентрації гематиту в системі не перевищує 0,5 %.

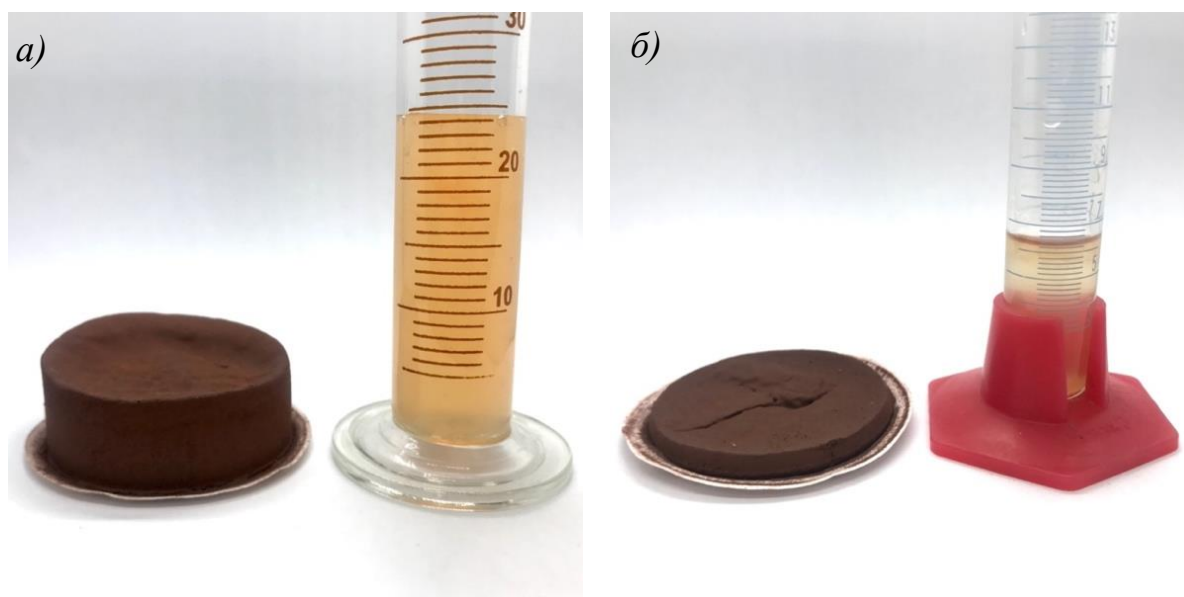


Рисунок 3.20 – Фільтрат і фільтраційна кірка після вимірювання *НТНР* фільтрації ( $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta p = 3,5\text{ МПа}$ ) біополімерної системи Біокар-ТФ, обважненої гематитом до густини  $2000\text{ кг/м}^3$ : а) без реагенту Алеврон; б) 1 % реагенту Алеврон

### 3.4 Вплив системи Біокар-ТФ на колекторські властивості порід

Як відомо, при розкритті продуктивних пластів колектор піддається техногенному впливу з боку промивальної рідини [13, 48, 59]. Найважливішим

завданням промивальної рідини при розкритті продуктивних пластів є максимальне збереження їхнього природного стану [1, 63]. Вплив промивальної рідини на фільтраційні характеристики порід оцінюється за коефіцієнтом відновлення проникності [114]. Коефіцієнт  $\beta$  (%) відновлення проникності визначається на установках дослідження кернів, які моделюють пластові умови свердловин, та обчислюють за формулою

$$\beta = \frac{k_k}{k_{\Pi}} \cdot 100, \quad (3.3)$$

де  $k_{\Pi}$ ,  $k_k$  – відповідно початкова і кінцева проникність зразка керна за азотом, мД.

З метою вивчення впливу біополімерної системи Біокар-ТФ та регулятора її НТНР фільтрації (реагент Алеврон) на колекторські властивості порід проведені дослідження на керовому матеріалі в Інституті нафти і газу (м. Кросно, Польща) (рис. 3.21). Звіт про результати досліджень наведено у додатку Г.



Рисунок 3.21 – Установа дослідження проникності кернів (м. Кросно, Польща)

Для дослідів використовували керни з пісковика Szydłowiecki, характеристики яких наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Параметри кернавого матеріалу, який використовувався при проведенні досліджень

| Зразок | Коефіцієнт газопроникності, мД | Коефіцієнт пористості, % | Густина скелету породи, кг/м <sup>3</sup> | Діаметр керна, мм | Довжина керна, мм |
|--------|--------------------------------|--------------------------|---|-------------------|-------------------|
| V19-11 | 32,62                          | 8,76                     | 2642                                      | 25,4              | 79,8              |
| V19-13 | 34,97                          | 8,86                     | 2646                                      | 25,4              | 79,1              |
| V19-14 | 33,38                          | 8,77                     | 2643                                      | 25,4              | 73,6              |

Дослідження проводили при температурі 150 °С. Для запобігання кипінню фільтрату промивальної рідини в порах кернавого матеріалу постійно підтримували тиск 2 МПа. Проникність зразків керна визначали за азотом при постійному перепаді тиску 0,2 – 0,3 МПа в напрямку пласт – свердловина.

Фільтрування через kern біополімерної системи Біокар-ТФ із додаванням реагенту Алеврон та без нього, здійснювали у напрямку свердловина – пласт при перепаді тиску 3,5 і 7 МПа, що моделювало забруднення пласта в процесі його первинного розкриття з різною репресією. Технологічні властивості досліджуваних промивальних рідин наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Параметри промивальної рідини Біокар-ТФ при визначенні коефіцієнта відновлення проникності зразків керна

| Буровий розчин | Склад бурового розчину  | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Умовна в'язкість*, с | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |                                 | СНЗ <sub>10 c/10 хв</sub> , Па | Реологічні властивості (модель Гершеля – Балклі) |                      |       | pH    |
|----------------|---|----------------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--|----------------------|-------|-------|
|                |   |                            |                      | API (Δp = 0,7 МПа)                 | НТНР (T = 150 °C, Δp = 3,5 МПа) |                                | τ <sub>0</sub> , Па                              | k, Па·с <sup>n</sup> | n     |       |
| 1              | Біокар-ТФ:<br>0,4 % камедь ксантана<br>1,5 % крохмаль (КМК)<br>50 % HCOONa<br>150 % HCOOK<br>15 % мікромармур | 1550                       | 22                   | 0,5                                | 6                               | 2,8/4,8                        | 1,744  | 0,383                | 0,751 | 10,28 |
| 2              | Розчин 1 + 1 % Алеврон  | 1550                       | 28                   | 0,3                                | 5,5                             | 3,4/5,7                        | 1,050  | 0,508                | 0,743 | 10,22 |

Очищення керна після забруднення промивальною рідиною проводили поетапно, шляхом збільшення тиску у напрямку пласт – свердловина. Тиск очищення

модельовав величину депресії при освоєнні свердловини. Час очищення на кожному етапі становив 5 хв, після чого визначалась проникність керна та оцінювався ступінь його техногенного забруднення.

В процесі проведення випробувань при очищенні газом забрудненого керна виявлена характерна особливість, що вірогідно властива усім мінералізованим промивальним рідинам на основі високорозчинних солей, у тому числі системам на основі форміатів калію і натрію. Встановлено, що після досягнення певної продуктивності прокачування газу, зростання проникності керна, пов'язане з очищенням його порового простору від забруднювальних компонентів промивальної рідини, припиняється. Для промивальних рідин на основі форміатів калію і натрію зростання проникності керна припинялось при досягненні тиску очищення 6 МПа. При подальшому підвищенні тиску зростання проникності не спостерігалось, а відновлення проникності керна зупинилося на рівні 46 – 48 % (рис. 3.22).

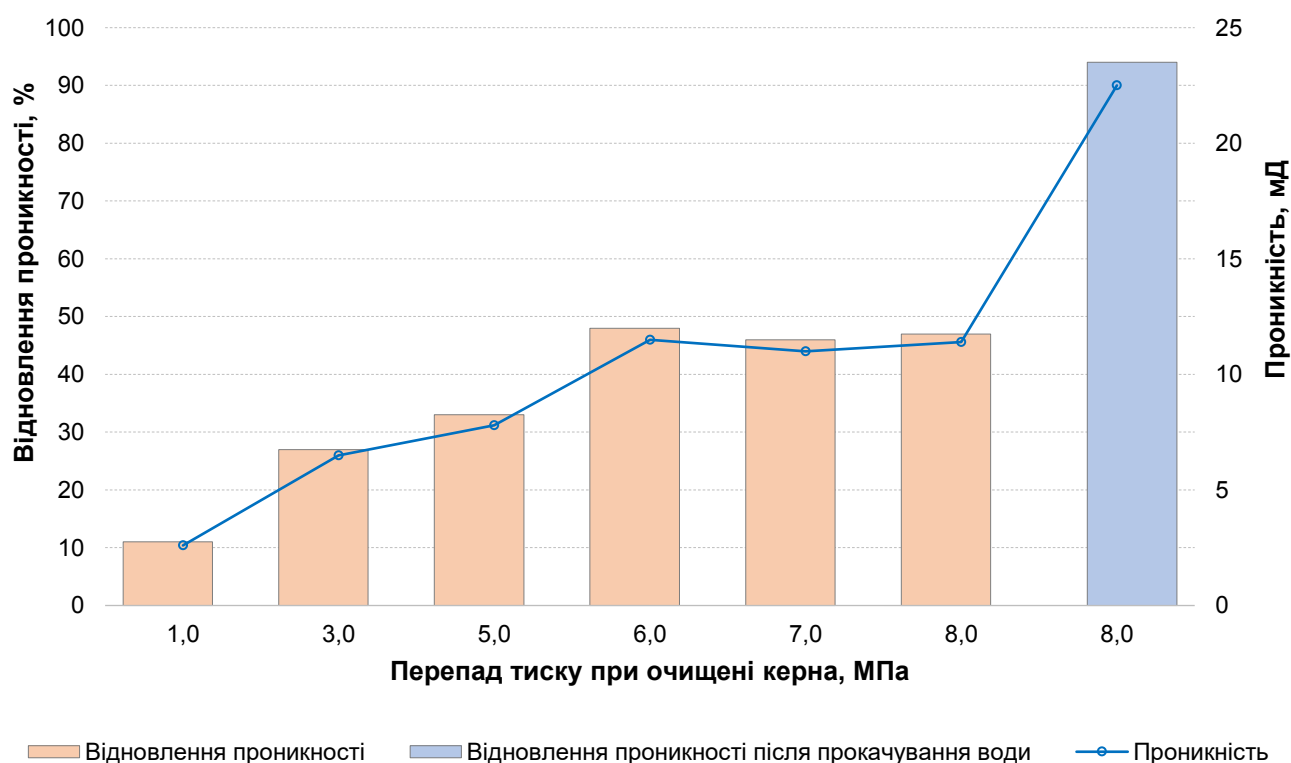


Рисунок 3.22 – Вплив «сухого» газу на відновлення проникності керна

Нами було зроблено припущення, що потік сухого газу із ресивера може сприяти осушенню фільтрату промивальної рідини в порах керна, що спричиняє

кристалізацію та випадіння солей із подальшим блокуванням каналів фільтрації. Після прокачування дистильованої води в об'ємі одного порового простору ядра коефіцієнт відновлення його проникності збільшився до 94 %, що стало наслідком розчинення штучно утворених кристалів. Отже, при насиченні ядра високомінералізованою рідиною його очищення сухим газом на певному етапі дослідів призводить до колюматації порового простору сіллю та виникнення системної помилки у досліді.

При подальших дослідженнях сухий газ із ресивера установки пропускали через шар води, моделюючи таким чином природну вологість пластового газу. Приблизна вологість азоту після барботування становила 0,44 %. Використання вологого газу для очищення ядра дозволило уникнути блокування пор ядрового матеріалу кристалами солей та об'єктивно оцінити вплив промивальної рідини на породу-колектор.

Підвищення перепаду тиску з 3,5 до 7 МПа призводить до різкого зростання фільтрації промивальної рідини Біокар-ТФ через поровий простір ядра (рис. 3.23а). Причини такого зростання пов'язані із низькою пластичністю фільтраційних кірок безглинистих промивальних рідин, які не схильні до ущільнення під тиском [38].

Введення до складу промивальної рідини Біокар-ТФ реагенту Алеврон, що являє собою пружно-пластичні частки білкового походження [35, 136], підвищує здатність кірки до ущільнення та призводить до якісної зміни характеру фільтрації. Зі збільшенням перепаду тиску фільтрація промивальної рідини, що містить реагент Алеврон, зменшується (рис. 3.23б).

За результатами досліджень, наведених в табл. 3.7, встановлено, що біополімерна система Біокар-ТФ забезпечує мінімальне забруднення зразків ядра та високі значення коефіцієнта відновлення їх проникності. Додатковий позитивний результат може бути отриманий при введенні в систему реагенту Алеврон, що сприяє швидкому формуванню щільної непроникної фільтраційної кірки та зменшенню величини фільтрації. Введення реагенту Алеврон створює умови для очищення ядра при менших перепадах тиску, тобто при менших депресіях, що важливо при розкритті виснажених продуктивних пластів з АНПТ.

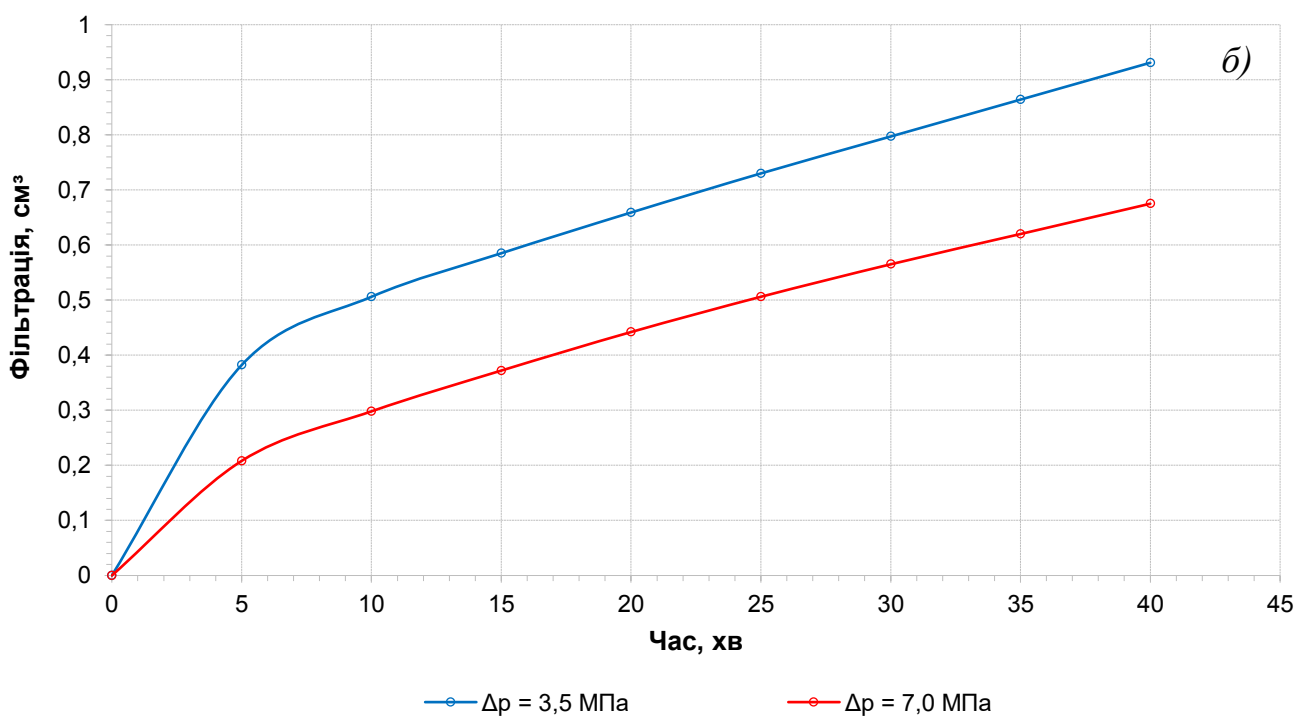
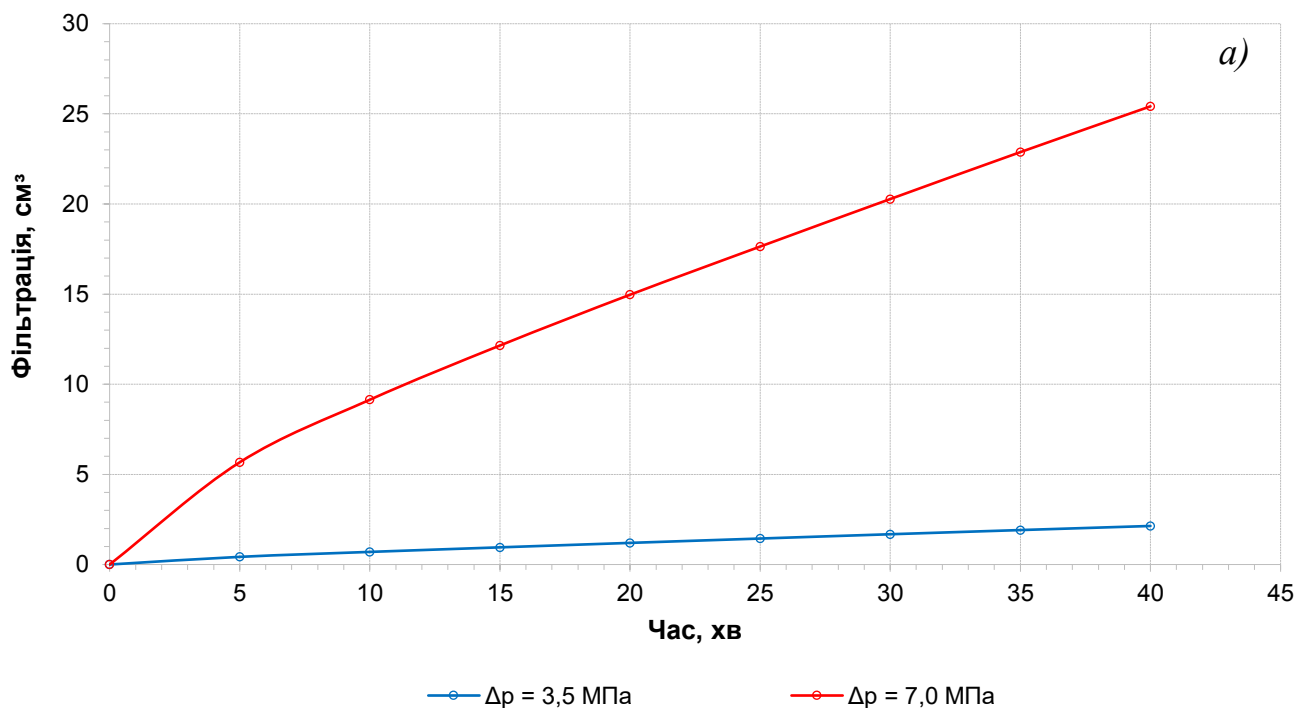


Рисунок 3.23 – Вплив реагенту Алеврон на фільтрацію системи Біокар-ТФ при збільшенні перепаду тиску: а) Біокар-ТФ; б) Біокар-ТФ + 1 % Алеврон

Візуальний огляд зразків керн після проведення досліджень вказує на мінімальну товщину фільтраційної кірки та її легке руйнування зворотнім потоком газу (рис. 3.24).

Таблиця 3.7 – Результати визначення коефіцієнта відновлення проникності

кернів

| Буровий розчин | Керн   | Перепад тиску, МПа | Тиск очищення, МПа | Проникність за газом $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , мД |         | Відновлення проникності, % |      |      |
|----------------|--------|--------------------|--------------------|---|---------|----------------------------|------|------|
|                |        |                    |                    | початкова   | кінцева |                            |      |      |
| 1              | V19-14 | 3,5                | 1                  | 15,4  | 2,1     | 13,6                       |      |      |
|                |        |                    | 3                  |   | 5,2     | 33,8                       |      |      |
|                |        |                    | 5                  |   | 8,3     | 53,9                       |      |      |
|                |        |                    | 6                  |   | 11,1    | 72,1                       |      |      |
|                |        |                    | 7                  |   | 13,2    | 85,7                       |      |      |
|                |        |                    | 8                  |   | 14,2    | 92,2                       |      |      |
|                |        | 7,0                | 1                  | 14,2  | 1,6     | 11,3                       |      |      |
|                |        |                    | 3                  |   | 3,9     | 27,5                       |      |      |
|                |        |                    | 5                  |   | 7,7     | 54,2                       |      |      |
|                |        |                    | 6                  |   | 9,2     | 64,8                       |      |      |
|                |        |                    | 7                  |   | 11,7    | 82,4                       |      |      |
|                |        |                    | 8                  |   | 12,7    | 89,4                       |      |      |
|                |        | 2                  | V19-14             | 3,5   | 1       | 18,6                       | 8,5  | 45,7 |
|                |        |                    |                    |   | 3       |                            | 12,1 | 65,1 |
| 5              | 15,6   |                    |                    |   | 83,9    |                            |      |      |
| 6              | 18,3   |                    |                    |   | 98,4    |                            |      |      |
| 7,0            | 1      |                    |                    | 18,3  | 5,6     | 30,6                       |      |      |
|                | 3      |                    |                    |   | 10,0    | 54,6                       |      |      |
|                | 5      |                    |                    |   | 13,4    | 73,2                       |      |      |
|                | 6      |                    |                    |   | 14,8    | 80,9                       |      |      |
|                | 7      |                    |                    |   | 16,5    | 90,2                       |      |      |
|                | 8      |                    |                    |   | 17,2    | 94                         |      |      |



а)



б)

Рисунок 3.24 – Зразки керн пісковикку Szydłowiecki після фільтрування бурового розчину та вимірювання коефіцієнта відновлення проникності:

а) Біокар-ТФ; б) Біокар-ТФ + 1 % Алеврон

### Висновки до розділу 3

Встановлено, що за впливом на глинисті породи біополімерні системи на основі форміатів калію і натрію є близькими до систем на вуглеводневій основі та можуть використовуватися у найбільш складних гірничогеологічних умовах. Визначено, що при спільному застосуванні форміатів калію та натрію відбувається синергетичне підсилення спільної інгібуючої дії іонів  $K^+$  та  $Na^+$ . Комбінація солей при вмісті форміату натрію 50 % дозволяє досягти рівня показника стійкості аргіліту 99,4 %, що на 3,5 % перевищує максимальний показник для форміату калію. Показано, що температура не послаблює інгібуючу дію солей-інгібіторів на глинисті породи. Встановлено, що аніони органічних солей суттєво переважають неорганічні аніони за впливом на стійкість глинистих порід, що значно підвищує їх роль в процесах інгібування та забезпечує переваги органічних солей над традиційними неорганічними інгібіторами.

Встановлено, що форміати натрію і калію, а особливо їх спільне застосування, забезпечує біополімерним системам надзвичайно низькі трибометричні властивості. Показано, що виключно за рахунок дії солей трибометричні властивості системи Біокар-ТФ наближаються до рівня систем на вуглеводневій основі. Система Біокар-ТФ не потребує застосування спеціальних мастильних добавок.

При визначенні параметра КТК необхідно використовувати тільки кірку після визначення *НТНР* фільтрації. Кірка після визначення *АРІ* фільтрації при нормальних умовах є непридатною для вимірювання через її малу товщину, що пов'язано з низькою фільтрацією промивальної рідини.

Вивчено вплив твердих обважнювачів на технологічні параметри системи Біокар-ТФ та встановлено їх граничні межі використання: для мікромармура – 1640 кг/м<sup>3</sup>, для сидериту – 1725 кг/м<sup>3</sup>, для гематиту – 2000 кг/м<sup>3</sup>. Показано, що застосування бариту для обважнення промивальних систем, які містять форміат калію, є недопустимим через утворення токсичних сполук барію.

Встановлено, що біополімерна система Біокар-ТФ забезпечує мінімальне забруднення зразків керна та високі значення коефіцієнта відновлення їх проникності.



Реагент Алеврон сприяє швидкому формуванню щільної непроникної фільтраційної кірки та ефективно зменшує величину фільтрації промивальної рідини в керн, що формує передумови для якісного розкриття продуктивних пластів.

При проведенні досліджень уточнено методичні засади аналізу високомінералізованих біополімерних систем на основі солей мурашиної кислоти. При визначенні коефіцієнта відновлення проникності кернів встановлено, що потік сухого газу із ресивера сприяє осушенню фільтрату промивальної рідини в порах керна і спричиняє кристалізацію та випадіння солей із подальшим блокуванням каналів фільтрації. Для об'єктивної оцінки впливу промивальної рідини на породу-колектор для очищення керна запропоновано використовувати вологий газ.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОПОЛІМЕРНОЇ СИСТЕМИ БЮКАР-ТФ В УМОВАХ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

#### 4.1 Дослідження реологічних властивостей

Дослідження реологічних властивостей біополімерної системи виконували за допомогою латинського плану експерименту для чотирьох факторів: температура, що змінювалася на восьми рівнях  $T = (25; 50; 70; 90; 110; 130; 150; 170) \text{ } ^\circ\text{C}$ ; вміст (%) ксантанової камеді  $c_{xG} = (0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40)$ , крохмалю  $c_s = (1,50; 1,75; 2,00; 2,25; 2,50)$ , формиату калію  $c_{p.f.} = (10; 65; 120; 175; 230)$ , які змінювалися на п'яти рівнях. Вміст формиату натрію, карбонату кальцію і реагенту Алеврон у всіх пробах біополімерної системи прийнято на постійному рівні 50, 15 і 0,5 % відповідно. Матриця плану експерименту наведена в табл. 4.1.

Дослідження властивостей проводили з урахуванням рандомізації дослідів після термостатування проб біополімерної системи протягом 2 год при температурі  $85 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Вимірювання проводили за допомогою ротаційного віскозиметра OFITE 1100, що моделює течію Куетта в зазорі між коаксіальними циліндрами. Частоти обертання  $\omega$ ,  $\text{хв}^{-1} - 3, 6, 30, 60, 100, 200, 300, 600$ . Відносний зазор  $\alpha = R_B/R_3 = 0,9365$  ( $R_B, R_3$  – радіуси відповідно внутрішнього і зовнішнього циліндрів). Для запобігання кипіння біополімерної системи при високих температурах вимірювання здійснювали з постійним тиском 3 МПа.

Обробка даних ротаційної віскозиметрії проведена з використанням методики [44, 46, 47, 135], яка базується на строгому розв'язку основного рівняння ротаційної віскозиметрії [44, 46, 47] в класі  $\mathcal{G}$  реологічно стаціонарних моделей, що допускає явне аналітичне подання виду  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}(\tau)$ , і враховує інформаційну змістовність дослідів. Клас  $\mathcal{G}$  включає моделі Ньютона ( $\nu = 1$ ), Бінгама ( $\nu = 2$ ), Оствальда ( $\nu = 3$ ), Гершеля – Балклі ( $\nu = 4$ ), Шульмана – Кессона ( $\nu = 5$ ) і бів'язкі моделі ( $\nu = 6 - 13$ ) виду [47, 133, 135]

Таблиця 4.1 – Матриця плану експерименту і результати вимірювань реологічних і структурно-механічних показників біополімерної системи

| Дослід | Фактори  |              |           |                | Кути закручування пружини віскозиметра при частотах обертання $\omega$ , $\text{хв}^{-1}$ |      |      |      |      |      |       |       | Оцінки реологічних властивостей найбільш адекватної моделі Гершеля – Балклі |                               |           |                                      | Результати вимірювань показників $\theta_{10s/10}$ , Па |
|--------|----------|--------------|-----------|----------------|---|------|------|------|------|------|-------|-------|---|-------------------------------|-----------|--------------------------------------|---|
|        | $T$ , °C | $c_{xG}$ , % | $c_s$ , % | $c_{p.f.}$ , % | 3   | 6    | 30   | 60   | 100  | 200  | 300   | 600   | $\hat{\tau}_0$ , Па   | $\hat{k}$ , Па·с <sup>n</sup> | $\hat{n}$ | $\hat{\sigma}_v^2$ , Па <sup>2</sup> |   |
| 1      | 25       | 0,30         | 2,00      | 120            | 7,0   | 10,0 | 26,0 | 41,0 | 58,0 | 95,0 | 128,0 | 213,0 | 2,204   | 0,5383                        | 0,7608    | 0,1404                               | 3,8/12,0  |
| 2      | 50       |              |           |                | 6,2   | 8,4  | 21,5 | 32,0 | 44,3 | 69,9 | 92,1  | 146,4 | 1,505   | 0,5824                        | 0,6948    | 0,4682                               | 3,4/7,8   |
| 3      | 70       |              |           |                | 5,5   | 7,4  | 18,7 | 26,1 | 33,6 | 51,1 | 67,1  | 104,5 | 1,402   | 0,5266                        | 0,6589    | 0,2768                               | 3,3/5,9   |
| 4      | 90       |              |           |                | 5,1   | 6,6  | 16,3 | 22,2 | 28,5 | 42,2 | 54,9  | 83,6  | 1,249   | 0,5218                        | 0,6271    | 0,1900                               | 3,1/4,8   |
| 5      | 110      |              |           |                | 5,0   | 6,1  | 15,2 | 20,8 | 26,3 | 37,8 | 47,2  | 72,9  | 1,204   | 0,5318                        | 0,6029    | 0,2814                               | 3,0/3,8   |
| 6      | 130      |              |           |                | 4,7   | 6,1  | 14,7 | 20,2 | 24,8 | 34,7 | 43,8  | 68,4  | 1,197   | 0,5028                        | 0,6007    | 0,4996                               | 2,9/3,3   |
| 7      | 150      |              |           |                | 4,4   | 5,6  | 13,1 | 18,6 | 22,8 | 32,9 | 40,2  | 61,2  | 0,913   | 0,5474                        | 0,5738    | 0,1871                               | 2,8/3,1   |
| 8      | 170      |              |           |                | 4,2   | 5,0  | 11,0 | 15,8 | 19,5 | 27,7 | 33,5  | 50,4  | 0,867   | 0,4886                        | 0,5615    | 0,1009                               | 2,4/2,7   |
| 9      | 25       | 0,35         | 2,25      | 175            | 6,0   | 8,0  | 25,0 | 39,0 | 56,0 | 92,0 | 125,0 | 210,0 | 1,148   | 0,5509                        | 0,7567    | 0,1386                               | 3,8/12,8  |
| 10     | 50       |              |           |                | 5,8   | 7,8  | 21,8 | 32,3 | 43,5 | 64,9 | 84,0  | 134,5 | 1,144   | 0,6784                        | 0,6597    | 0,4578                               | 3,6/9,2   |
| 11     | 70       |              |           |                | 5,5   | 7,6  | 19,8 | 28,7 | 37,6 | 53,1 | 67,4  | 105,5 | 1,036   | 0,7488                        | 0,6089    | 0,6257                               | 3,5/7,0   |
| 12     | 90       |              |           |                | 5,4   | 7,4  | 18,4 | 24,9 | 32,5 | 46,4 | 56,9  | 87,4  | 0,995   | 0,7617                        | 0,5786    | 0,3683                               | 3,2/5,4   |
| 13     | 110      |              |           |                | 5,3   | 6,8  | 16,8 | 22,9 | 29,4 | 40,9 | 50,5  | 76,6  | 0,961   | 0,7353                        | 0,5641    | 0,3250                               | 3,1/4,3   |
| 14     | 130      |              |           |                | 5,2   | 6,7  | 15,7 | 21,6 | 27,1 | 37,9 | 49,1  | 71,3  | 0,925   | 0,7018                        | 0,5614    | 0,1843                               | 2,9/3,5   |
| 15     | 150      |              |           |                | 5,0   | 6,3  | 13,4 | 19,1 | 23,8 | 32,7 | 39,7  | 58,1  | 0,788   | 0,7287                        | 0,5252    | 0,0983                               | 2,7/3,3   |
| 16     | 170      |              |           |                | 4,7   | 5,9  | 12,1 | 17,3 | 21,8 | 28,8 | 34,3  | 50,5  | 0,727   | 0,7149                        | 0,5067    | 0,1766                               | 2,5/2,9   |
| 17     | 25       | 0,35         | 1,50      | 65             | 9,0   | 11,0 | 23,0 | 32,0 | 43,0 | 67,0 | 86,0  | 137,0 | 2,899   | 0,5108                        | 0,7005    | 0,0789                               | 5,7/14,2  |
| 18     | 50       |              |           |                | 8,0   | 10,1 | 18,2 | 24,7 | 31,2 | 45,1 | 56,1  | 84,9  | 2,731   | 0,5040                        | 0,6288    | 0,0436                               | 4,4/10,7  |
| 19     | 70       |              |           |                | 7,9   | 9,6  | 15,8 | 21,8 | 26,7 | 35,7 | 43,7  | 64,2  | 2,683   | 0,5211                        | 0,5795    | 0,1311                               | 4,1/8,3   |
| 20     | 90       |              |           |                | 7,7   | 9,2  | 15,0 | 19,8 | 24,0 | 33,0 | 40,8  | 58,2  | 2,626   | 0,4778                        | 0,5777    | 0,0233                               | 4,0/6,8   |
| 21     | 110      |              |           |                | 7,6   | 8,7  | 14,0 | 18,3 | 22,2 | 29,5 | 35,6  | 50,8  | 2,610   | 0,4594                        | 0,5611    | 0,0347                               | 3,9/5,8   |
| 22     | 130      |              |           |                | 7,5   | 8,5  | 13,4 | 17,5 | 21,3 | 28,2 | 33,9  | 47,6  | 2,477   | 0,4811                        | 0,5448    | 0,0134                               | 3,8/5,1   |
| 23     | 150      |              |           |                | 7,3   | 8,0  | 12,6 | 16,4 | 20,2 | 26,5 | 32,8  | 45,3  | 2,396   | 0,4346                        | 0,5527    | 0,0228                               | 3,7/4,4   |
| 24     | 170      |              |           |                | 6,8   | 7,5  | 11,9 | 15,2 | 17,9 | 23,4 | 27,9  | 39,1  | 2,355   | 0,4034                        | 0,5384    | 0,0329                               | 3,4/3,8   |

Продовження таблиці 4.1

| Дослід | Фактори  |              |           |                | Кути закручування пружини віскозиметра при частотах обертання $\omega$ , хв <sup>-1</sup> |      |      |      |      |       |       |       | Оцінки реологічних властивостей найбільш адекватної моделі Гершеля – Балклі |                               |           |                                      | Результати вимірювань показників $\theta_{10s/10}$ , Па |
|--------|----------|--------------|-----------|----------------|---|------|------|------|------|-------|-------|-------|---|-------------------------------|-----------|--------------------------------------|---|
|        | $T$ , °C | $c_{xG}$ , % | $c_s$ , % | $c_{p.f.}$ , % | 3   | 6    | 30   | 60   | 100  | 200   | 300   | 600   | $\hat{\tau}_0$ , Па   | $\hat{k}$ , Па·с <sup>n</sup> | $\hat{n}$ | $\hat{\sigma}_v^2$ , Па <sup>2</sup> |   |
| 25     | 25       | 0,30         | 2,50      | 10             | 9,0   | 12,0 | 25,0 | 37,0 | 49,0 | 74,0  | 95,0  | 145,0 | 2,081   | 0,8445                        | 0,6380    | 0,0147                               | 4,8/11,2  |
| 26     | 50       |              |           |                | 6,4   | 8,3  | 15,9 | 22,1 | 27,9 | 41,5  | 54,9  | 82,1  | 1,834   | 0,5982                        | 0,6179    | 0,1684                               | 3,7/7,8   |
| 27     | 70       |              |           |                | 5,4   | 6,8  | 13,7 | 17,9 | 22,9 | 31,6  | 42,1  | 61,5  | 1,702   | 0,4111                        | 0,6134    | 0,1961                               | 3,3/5,4   |
| 28     | 90       |              |           |                | 5,0   | 6,1  | 11,8 | 15,8 | 20,0 | 28,4  | 35,8  | 54,1  | 1,656   | 0,3329                        | 0,6239    | 0,0514                               | 2,9/4,7   |
| 29     | 110      |              |           |                | 5,0   | 6,0  | 10,9 | 14,9 | 19,0 | 25,7  | 31,8  | 47,8  | 1,641   | 0,3396                        | 0,6016    | 0,0747                               | 2,8/4,3   |
| 30     | 130      |              |           |                | 4,9   | 5,7  | 10,4 | 14,0 | 17,7 | 24,1  | 29,6  | 42,9  | 1,388   | 0,4016                        | 0,5624    | 0,0171                               | 2,7/3,9   |
| 31     | 150      |              |           |                | 4,7   | 5,3  | 9,4  | 13,0 | 15,6 | 22,5  | 27,7  | 40,5  | 1,475   | 0,2994                        | 0,5958    | 0,0185                               | 2,5/3,6   |
| 32     | 170      |              |           |                | 2,5   | 2,6  | 3,1  | 3,7  | 4,8  | 6,8   | 8,8   | 13,2  | 1,070   | 0,0204                        | 0,8095    | 0,0091                               | 1,2/1,2   |
| 33     | 25       | 0,35         | 1,75      | 10             | 10  | 13   | 25   | 35   | 45   | 67    | 85    | 128   | 2,991   | 0,7759                        | 0,6294    | 0,0427                               | 5,7/12,8  |
| 34     | 50       |              |           |                | 7,0   | 9,1  | 17,5 | 24,3 | 30,7 | 44,9  | 61,5  | 92,8  | 2,486   | 0,3975                        | 0,6789    | 0,4032                               | 3,9/8,8   |
| 35     | 70       |              |           |                | 5,9   | 7,5  | 15,1 | 19,6 | 25,2 | 34,5  | 46,3  | 69,1  | 2,084   | 0,3850                        | 0,6388    | 0,3096                               | 3,4/6,8   |
| 36     | 90       |              |           |                | 5,5   | 6,7  | 13,4 | 17,3 | 22,3 | 30,1  | 38,0  | 59,0  | 2,058   | 0,3242                        | 0,6380    | 0,2748                               | 3,2/5,4   |
| 37     | 110      |              |           |                | 5,5   | 6,6  | 12,5 | 16,4 | 20,9 | 28,3  | 35,0  | 53,7  | 1,975   | 0,3334                        | 0,6197    | 0,1704                               | 3,1/4,4   |
| 38     | 130      |              |           |                | 5,4   | 6,2  | 11,5 | 15,4 | 19,4 | 26,5  | 32,6  | 49,7  | 1,879   | 0,3141                        | 0,6170    | 0,1069                               | 3,0/3,7   |
| 39     | 150      |              |           |                | 5,2   | 5,8  | 10,3 | 14,3 | 17,2 | 24,7  | 30,5  | 44,5  | 1,614   | 0,3316                        | 0,5948    | 0,0211                               | 2,7/2,8   |
| 40     | 170      |              |           |                | 2,9   | 3,3  | 3,7  | 4,3  | 5,4  | 7,9   | 11,5  | 19,6  | 1,407   | 0,0060                        | 1,0490    | 0,0219                               | 1,4/1,4   |
| 41     | 25       | 0,35         | 2,50      | 120            | 9,0   | 13,0 | 32,0 | 49,0 | 68,0 | 108,0 | 142,0 | 229,0 | 1,903   | 0,8777                        | 0,7006    | 0,0335                               | 5,7/12,9  |
| 42     | 50       |              |           |                | 6,3   | 8,8  | 19,2 | 29,4 | 42,1 | 65,0  | 86,6  | 144,0 | 2,004   | 0,3998                        | 0,7455    | 0,1600                               | 4,0/10,2  |
| 43     | 70       |              |           |                | 5,2   | 7,1  | 14,8 | 22,6 | 31,7 | 47,5  | 63,6  | 105,2 | 1,812   | 0,2970                        | 0,7419    | 0,1817                               | 3,6/7,4   |
| 44     | 90       |              |           |                | 4,7   | 6,3  | 12,7 | 18,8 | 25,3 | 38,9  | 51,5  | 85,5  | 1,815   | 0,2223                        | 0,7526    | 0,0904                               | 3,1/5,4   |
| 45     | 110      |              |           |                | 4,6   | 5,9  | 11,7 | 17,3 | 22,9 | 35,1  | 46,2  | 75,8  | 1,726   | 0,2136                        | 0,7404    | 0,1311                               | 2,9/3,9   |
| 46     | 130      |              |           |                | 4,7   | 5,7  | 10,8 | 16,0 | 21,1 | 32,0  | 41,9  | 68,9  | 1,801   | 0,1847                        | 0,7466    | 0,0547                               | 2,7/3,1   |
| 47     | 150      |              |           |                | 4,6   | 5,4  | 10,4 | 15,1 | 19,2 | 28,2  | 36,8  | 62,2  | 2,021   | 0,1377                        | 0,7716    | 0,2232                               | 2,5/2,8   |
| 48     | 170      |              |           |                | 4,3   | 5,0  | 8,7  | 12,8 | 15,9 | 23,3  | 27,7  | 40,3  | 1,026   | 0,3843                        | 0,5627    | 0,0425                               | 2,3/2,5   |

Продовження таблиці 4.1

| Дослід | Фактори  |              |           |                | Кути закручування пружини віскозиметра при частотах обертання $\omega$ , хв <sup>-1</sup> |      |      |      |      |       |       |       | Оцінки реологічних властивостей найбільш адекватної моделі Гершеля – Балклі |                               |           |                                      | Результати вимірювань показників $\theta_{10s/10}$ , Па |
|--------|----------|--------------|-----------|----------------|---|------|------|------|------|-------|-------|-------|---|-------------------------------|-----------|--------------------------------------|---|
|        | $T$ , °C | $c_{xG}$ , % | $c_s$ , % | $c_{p.f.}$ , % | 3   | 6    | 30   | 60   | 100  | 200   | 300   | 600   | $\hat{\tau}_0$ , Па   | $\hat{k}$ , Па·с <sup>n</sup> | $\hat{n}$ | $\hat{\sigma}_v^2$ , Па <sup>2</sup> |   |
| 49     | 25       | 0,30         | 1,75      | 175            | 7,0   | 9,0  | 25,0 | 39,0 | 55,0 | 91,0  | 122,0 | 202,0 | 1,415   | 0,5800                        | 0,7432    | 0,0778                               | 4,3/9,3   |
| 50     | 50       |              |           |                | 6,5   | 8,5  | 21,8 | 31,5 | 42,8 | 65,1  | 83,3  | 136,1 | 1,818   | 0,5548                        | 0,6892    | 0,4763                               | 4,0/7,1   |
| 51     | 70       |              |           |                | 6,1   | 7,9  | 19,5 | 27,1 | 34,1 | 53,0  | 65,9  | 103,5 | 1,576   | 0,5925                        | 0,6393    | 0,3504                               | 3,8/5,4   |
| 52     | 90       |              |           |                | 5,3   | 7,2  | 17,4 | 23,5 | 28,8 | 43,0  | 55,5  | 83,6  | 1,349   | 0,5815                        | 0,6109    | 0,2629                               | 3,4/4,4   |
| 53     | 110      |              |           |                | 4,8   | 6,4  | 15,3 | 20,6 | 25,7 | 36,3  | 47,9  | 71,2  | 1,218   | 0,5356                        | 0,5990    | 0,3957                               | 3,2/3,7   |
| 54     | 130      |              |           |                | 4,8   | 6,1  | 13,6 | 18,6 | 23,5 | 32,6  | 42,5  | 63,2  | 1,260   | 0,4818                        | 0,5961    | 0,2380                               | 3,0/3,3   |
| 55     | 150      |              |           |                | 4,6   | 5,5  | 11,2 | 16,1 | 20,3 | 28,3  | 35,5  | 56,4  | 1,607   | 0,2862                        | 0,6517    | 0,1533                               | 2,7/3,0   |
| 56     | 170      |              |           |                | 4,1   | 4,8  | 9,3  | 13,3 | 16,8 | 23,2  | 27,7  | 43,5  | 1,301   | 0,2929                        | 0,6097    | 0,3099                               | 2,3/2,6   |
| 57     | 25       | 0,20         | 2,50      | 65             | 6,0   | 8,0  | 20,0 | 31,0 | 42,0 | 66,0  | 87,0  | 139,0 | 1,414   | 0,5507                        | 0,6953    | 0,0454                               | 4,0/9,1   |
| 58     | 50       |              |           |                | 5,6   | 7,0  | 14,5 | 20,2 | 28,1 | 42,3  | 58,4  | 89,3  | 1,638   | 0,3447                        | 0,6972    | 0,2746                               | 3,9/6,3   |
| 59     | 70       |              |           |                | 5,4   | 6,5  | 12,6 | 16,0 | 22,2 | 34,5  | 44,2  | 67,4  | 1,699   | 0,2953                        | 0,6765    | 0,1167                               | 3,5/5,0   |
| 60     | 90       |              |           |                | 5,2   | 5,8  | 10,7 | 13,7 | 18,7 | 29,2  | 35,9  | 58,4  | 1,968   | 0,1717                        | 0,7308    | 0,1015                               | 3,2/4,1   |
| 61     | 110      |              |           |                | 5,0   | 5,4  | 9,3  | 12,2 | 16,1 | 25,3  | 30,8  | 50,9  | 1,998   | 0,1240                        | 0,7562    | 0,0923                               | 2,9/3,8   |
| 62     | 130      |              |           |                | 4,6   | 5,1  | 8,1  | 10,8 | 14,0 | 22,0  | 27,2  | 45,0  | 1,921   | 0,0931                        | 0,7790    | 0,0435                               | 2,6/3,3   |
| 63     | 150      |              |           |                | 4,2   | 4,5  | 6,4  | 8,2  | 10,9 | 16,9  | 21,3  | 33,2  | 1,653   | 0,0783                        | 0,7587    | 0,0320                               | 2,3/2,7   |
| 64     | 170      |              |           |                | 3,7   | 4,0  | 5,2  | 6,6  | 8,1  | 12,5  | 15,6  | 23,4  | 1,521   | 0,0577                        | 0,7475    | 0,0276                               | 2,0/2,3   |
| 65     | 25       | 0,35         | 2,00      | 230            | 8,0   | 11,0 | 30,0 | 47,0 | 67,0 | 110,0 | 148,0 | 244,0 | 1,506   | 0,7254                        | 0,7384    | 0,0320                               | 4,8/11,0  |
| 66     | 50       |              |           |                | 7,4   | 8,8  | 21,8 | 32,4 | 49,9 | 75,1  | 104,4 | 168,6 | 1,699   | 0,5068                        | 0,7358    | 0,7401                               | 4,4/7,5   |
| 67     | 70       |              |           |                | 7,1   | 8,0  | 19,1 | 28,6 | 39,1 | 62,4  | 81,7  | 127,9 | 1,461   | 0,5452                        | 0,6847    | 0,1065                               | 4,0/6,0   |
| 68     | 90       |              |           |                | 6,9   | 7,7  | 17,8 | 25,2 | 34,1 | 52,2  | 67,5  | 103,0 | 1,526   | 0,5535                        | 0,6498    | 0,0645                               | 3,7/4,9   |
| 69     | 110      |              |           |                | 6,7   | 7,4  | 16,9 | 23,9 | 30,6 | 47,4  | 61,8  | 94,4  | 1,786   | 0,4679                        | 0,6603    | 0,1216                               | 3,5/4,5   |
| 70     | 130      |              |           |                | 6,5   | 7,1  | 15,0 | 20,4 | 25,9 | 39,8  | 54,3  | 82,7  | 2,135   | 0,3073                        | 0,7003    | 0,2867                               | 3,3/3,9   |
| 71     | 150      |              |           |                | 6,2   | 7,0  | 14,0 | 18,8 | 23,6 | 34,2  | 45,2  | 70,4  | 2,354   | 0,2624                        | 0,6962    | 0,1660                               | 3,2/3,5   |
| 72     | 170      |              |           |                | 5,5   | 6,3  | 11,3 | 14,9 | 19,1 | 27,2  | 35,2  | 55,2  | 2,163   | 0,2008                        | 0,6978    | 0,0648                               | 2,8/3,0   |

Продовження таблиці 4.1

| Дослід | Фактори  |              |           |                | Кути закручування пружини віскозиметра при частотах обертання $\omega$ , хв <sup>-1</sup> |      |      |      |      |       |       |       | Оцінки реологічних властивостей найбільш адекватної моделі Гершеля – Балклі |                               |           |                                      | Результати вимірювань показників $\theta_{10s/10}$ , Па |
|--------|----------|--------------|-----------|----------------|---|------|------|------|------|-------|-------|-------|---|-------------------------------|-----------|--------------------------------------|---|
|        | $T$ , °C | $c_{xG}$ , % | $c_s$ , % | $c_{p.f.}$ , % | 3   | 6    | 30   | 60   | 100  | 200   | 300   | 600   | $\hat{\tau}_0$ , Па   | $\hat{k}$ , Па·с <sup>n</sup> | $\hat{n}$ | $\hat{\sigma}_v^2$ , Па <sup>2</sup> |   |
| 73     | 25       | 0,25         | 1,75      | 65             | 5,0   | 7,0  | 17,0 | 26,0 | 36,0 | 58,0  | 77,0  | 126,0 | 1,683   | 0,3645                        | 0,7402    | 0,0680                               | 3,8/9,8   |
| 74     | 50       |              |           |                | 4,9   | 6,5  | 13,9 | 19,6 | 26,9 | 39,1  | 47,0  | 76,9  | 1,545   | 0,3862                        | 0,6559    | 0,4712                               | 3,6/6,9   |
| 75     | 70       |              |           |                | 4,8   | 6,3  | 13,4 | 18,5 | 23,9 | 34,2  | 42,3  | 63,9  | 1,231   | 0,5086                        | 0,5881    | 0,0732                               | 3,4/5,3   |
| 76     | 90       |              |           |                | 4,8   | 6,2  | 13,2 | 17,8 | 22,7 | 31,9  | 38,9  | 59,8  | 1,380   | 0,4576                        | 0,5938    | 0,1894                               | 3,2/4,0   |
| 77     | 110      |              |           |                | 5,1   | 6,2  | 12,5 | 16,8 | 21,6 | 30,6  | 35,4  | 54,7  | 1,403   | 0,4698                        | 0,5759    | 0,2451                               | 2,9/3,4   |
| 78     | 130      |              |           |                | 5,1   | 5,9  | 11,4 | 15,3 | 18,7 | 25,6  | 31,4  | 48,6  | 1,852   | 0,2957                        | 0,6219    | 0,1821                               | 2,6/2,9   |
| 79     | 150      |              |           |                | 4,6   | 5,5  | 10,0 | 12,2 | 15,5 | 21,4  | 25,6  | 37,3  | 1,497   | 0,3340                        | 0,5660    | 0,0400                               | 2,3/2,6   |
| 80     | 170      |              |           |                | 4,1   | 4,8  | 8,5  | 10,6 | 11,8 | 14,4  | 17,2  | 22,3  | 0,660   | 0,7523                        | 0,3754    | 0,0539                               | 2,0/2,2   |
| 81     | 25       | 0,40         | 2,25      | 10             | 12,0  | 16,0 | 33,0 | 47,0 | 62,0 | 92,0  | 117,0 | 177,0 | 2,930   | 1,1400                        | 0,6225    | 0,0276                               | 6,7/19,1  |
| 82     | 50       |              |           |                | 7,7   | 9,6  | 21,2 | 28,0 | 35,8 | 52,9  | 71,2  | 104,5 | 1,990   | 0,6515                        | 0,6269    | 0,5630                               | 4,0/11,6  |
| 83     | 70       |              |           |                | 5,9   | 7,3  | 16,6 | 22,4 | 27,2 | 39,9  | 54,4  | 81,0  | 1,863   | 0,4392                        | 0,6455    | 0,5331                               | 2,9/7,8   |
| 84     | 90       |              |           |                | 5,3   | 6,2  | 13,4 | 18,6 | 23,7 | 31,2  | 45,8  | 68,1  | 1,843   | 0,3065                        | 0,6712    | 0,8755                               | 2,7/5,4   |
| 85     | 110      |              |           |                | 5,1   | 5,8  | 11,2 | 16,1 | 20,8 | 28,1  | 40,4  | 62,2  | 1,715   | 0,2261                        | 0,7019    | 0,4468                               | 2,6/4,4   |
| 86     | 130      |              |           |                | 4,9   | 5,4  | 9,6  | 13,8 | 18,2 | 25,6  | 33,3  | 51,6  | 1,708   | 0,2106                        | 0,6833    | 0,0435                               | 2,4/3,7   |
| 87     | 150      |              |           |                | 4,4   | 5,3  | 8,6  | 12,3 | 16,6 | 23,8  | 32,1  | 49,9  | 1,664   | 0,1558                        | 0,7228    | 0,0478                               | 2,3/2,7   |
| 88     | 170      |              |           |                | 2,7   | 3,5  | 5,4  | 7,2  | 9,8  | 14,9  | 20,6  | 27,1  | 0,674   | 0,1998                        | 0,6043    | 0,2666                               | 1,4/1,5   |
| 89     | 25       | 0,40         | 2,50      | 230            | 9,0   | 14,0 | 37,0 | 58,0 | 83,0 | 136,0 | 182,0 | 298,0 | 1,475   | 0,9663                        | 0,7262    | 0,0686                               | 5,3/15,8  |
| 90     | 50       |              |           |                | 7,4   | 11,5 | 28,7 | 41,7 | 60,7 | 88,2  | 115,7 | 183,4 | 1,373   | 0,9309                        | 0,6595    | 0,7241                               | 4,5/10,2  |
| 91     | 70       |              |           |                | 6,8   | 10,2 | 24,0 | 33,3 | 47,9 | 68,7  | 85,9  | 135,0 | 1,328   | 0,8710                        | 0,6234    | 0,6296                               | 4,5/7,5   |
| 92     | 90       |              |           |                | 5,9   | 8,8  | 21,2 | 28,8 | 39,4 | 59,0  | 73,5  | 115,1 | 1,289   | 0,7225                        | 0,6271    | 0,3033                               | 4,0/5,5   |
| 93     | 110      |              |           |                | 5,6   | 8,0  | 19,1 | 25,6 | 34,1 | 51,5  | 64,9  | 100,0 | 1,218   | 0,6492                        | 0,6222    | 0,1721                               | 3,6/4,5   |
| 94     | 130      |              |           |                | 5,5   | 7,5  | 17,5 | 23,4 | 30,4 | 46,7  | 60,7  | 90,4  | 1,223   | 0,5912                        | 0,6216    | 0,2025                               | 3,2/4,1   |
| 95     | 150      |              |           |                | 5,1   | 6,5  | 16,1 | 21,7 | 28,2 | 41,3  | 56,6  | 83,9  | 1,200   | 0,5034                        | 0,6338    | 0,4310                               | 3,0/3,8   |
| 96     | 170      |              |           |                | 4,9   | 5,9  | 14,7 | 19,9 | 25,8 | 35,5  | 48,3  | 71,5  | 1,154   | 0,5008                        | 0,6100    | 0,3982                               | 2,8/3,4   |

Продовження таблиці 4.1

| Дослід | Фактори  |              |           |                | Кути закручування пружини віскозиметра при частотах обертання $\omega$ , хв <sup>-1</sup> |      |      |      |      |       |       |       | Оцінки реологічних властивостей найбільш адекватної моделі Гершеля – Балклі |                               |           |                                      | Результати вимірювань показників $\theta_{10s/10}$ , Па |
|--------|----------|--------------|-----------|----------------|---|------|------|------|------|-------|-------|-------|---|-------------------------------|-----------|--------------------------------------|---|
|        | $T$ , °C | $c_{xG}$ , % | $c_s$ , % | $c_{p.f.}$ , % | 3   | 6    | 30   | 60   | 100  | 200   | 300   | 600   | $\hat{\tau}_0$ , Па   | $\hat{k}$ , Па·с <sup>n</sup> | $\hat{n}$ | $\hat{\sigma}_v^2$ , Па <sup>2</sup> |   |
| 97     | 25       | 0,40         | 1,50      | 175            | 11,0  | 15,0 | 37,0 | 58,0 | 81,0 | 131,0 | 174,0 | 283,0 | 2,331   | 0,9485                        | 0,7203    | 0,0141                               | 5,7/13,7  |
| 98     | 50       |              |           |                | 8,7   | 12,5 | 29,5 | 42,2 | 54,0 | 79,5  | 105,3 | 162,3 | 2,215   | 0,9132                        | 0,6425    | 0,4111                               | 4,4/7,3   |
| 99     | 70       |              |           |                | 7,3   | 11,0 | 24,1 | 33,2 | 41,0 | 60,2  | 79,4  | 121,4 | 2,240   | 0,7054                        | 0,6361    | 0,7958                               | 3,6/5,0   |
| 100    | 90       |              |           |                | 6,8   | 9,3  | 20,1 | 28,1 | 35,2 | 49,6  | 61,8  | 96,4  | 2,038   | 0,6531                        | 0,6119    | 0,6397                               | 3,3/4,2   |
| 101    | 110      |              |           |                | 6,5   | 8,4  | 17,5 | 23,5 | 29,8 | 41,5  | 53,3  | 81,7  | 2,197   | 0,4882                        | 0,6289    | 0,3398                               | 3,2/3,5   |
| 102    | 130      |              |           |                | 6,3   | 8,2  | 16,9 | 21,5 | 25,0 | 37,3  | 46,8  | 70,0  | 2,226   | 0,4636                        | 0,6127    | 0,4005                               | 3,1/3,3   |
| 103    | 150      |              |           |                | 6,2   | 7,8  | 14,7 | 19,3 | 21,1 | 32,8  | 41,0  | 61,8  | 2,178   | 0,4257                        | 0,6053    | 0,4113                               | 3,0/3,1   |
| 104    | 170      |              |           |                | 5,8   | 7,0  | 12,0 | 16,2 | 18,1 | 26,6  | 34,0  | 47,4  | 1,917   | 0,3843                        | 0,5819    | 0,1755                               | 2,8/2,8   |
| 105    | 25       | 0,20         | 1,75      | 230            | 5,0   | 8,0  | 23,0 | 38,0 | 56,0 | 95,0  | 129,0 | 220,0 | 0,766   | 0,5091                        | 0,7757    | 0,1250                               | 2,9/3,8   |
| 106    | 50       |              |           |                | 4,7   | 6,9  | 17,9 | 25,6 | 33,9 | 54,1  | 70,9  | 110,5 | 0,899   | 0,5456                        | 0,6639    | 0,5325                               | 2,6/3,3   |
| 107    | 70       |              |           |                | 4,5   | 6,5  | 15,9 | 22,3 | 27,4 | 38,9  | 48,7  | 74,1  | 0,877   | 0,6705                        | 0,5729    | 0,3748                               | 2,4/3,0   |
| 108    | 90       |              |           |                | 4,1   | 5,4  | 13,8 | 18,6 | 23,0 | 31,7  | 40,3  | 60,6  | 0,845   | 0,5727                        | 0,5658    | 0,3337                               | 2,2/2,6   |
| 109    | 110      |              |           |                | 3,6   | 4,7  | 11,7 | 16,5 | 20,7 | 28,2  | 37,0  | 56,0  | 0,815   | 0,4416                        | 0,5922    | 0,2769                               | 2,0/2,3   |
| 110    | 130      |              |           |                | 3,4   | 4,3  | 9,9  | 15,0 | 18,8 | 25,8  | 33,1  | 51,2  | 0,808   | 0,3676                        | 0,6053    | 0,2081                               | 1,8/2,0   |
| 111    | 150      |              |           |                | 3,4   | 4,1  | 9,2  | 13,7 | 17,7 | 25,0  | 31,5  | 48,8  | 0,817   | 0,3279                        | 0,6151    | 0,0873                               | 1,6/1,8   |
| 112    | 170      |              |           |                | 3,2   | 3,7  | 7,9  | 12,1 | 15,8 | 21,5  | 27,6  | 42,4  | 0,785   | 0,2853                        | 0,6144    | 0,0982                               | 1,5/1,5   |
| 113    | 25       | 0,25         | 1,50      | 120            | 5,0   | 7,0  | 16,0 | 26,0 | 37,0 | 61,0  | 82,0  | 136,0 | 1,228   | 0,3595                        | 0,7548    | 0,0238                               | 2,9/9,1   |
| 114    | 50       |              |           |                | 4,7   | 6,6  | 15,0 | 23,0 | 30,3 | 48,8  | 60,6  | 95,7  | 0,871   | 0,5106                        | 0,6521    | 0,1432                               | 2,4/4,8   |
| 115    | 70       |              |           |                | 4,0   | 5,4  | 13,0 | 20,2 | 25,4 | 39,1  | 49,1  | 77,5  | 0,825   | 0,4481                        | 0,6393    | 0,1495                               | 2,1/3,2   |
| 116    | 90       |              |           |                | 3,5   | 4,5  | 11,4 | 17,5 | 22,3 | 32,2  | 40,5  | 64,2  | 0,724   | 0,4113                        | 0,6234    | 0,2399                               | 2,0/2,6   |
| 117    | 110      |              |           |                | 3,4   | 4,1  | 10,4 | 15,9 | 20,3 | 28,7  | 35,6  | 55,4  | 0,545   | 0,4439                        | 0,5912    | 0,1868                               | 1,8/2,2   |
| 118    | 130      |              |           |                | 3,4   | 4,0  | 9,9  | 14,8 | 18,7 | 26,6  | 32,9  | 50,2  | 0,527   | 0,4448                        | 0,5767    | 0,1042                               | 1,8/2,0   |
| 119    | 150      |              |           |                | 3,3   | 3,8  | 9,2  | 13,2 | 16,7 | 23,8  | 29,2  | 43,6  | 0,487   | 0,4408                        | 0,5576    | 0,0474                               | 1,7/1,9   |
| 120    | 170      |              |           |                | 3,1   | 3,4  | 7,8  | 10,5 | 14,1 | 19,5  | 24,7  | 33,7  | 0,191   | 0,5034                        | 0,5046    | 0,0478                               | 1,5/1,6   |

Продовження таблиці 4.1

| Дослід | Фактори  |              |           |                | Кути закручування пружини віскозиметра при частотах обертання $\omega$ , хв <sup>-1</sup> |      |      |      |      |       |       |       | Оцінки реологічних властивостей найбільш адекватної моделі Гершеля – Балклі |                               |           |                                      | Результати вимірювань показників $\theta_{10s/10}$ , Па |
|--------|----------|--------------|-----------|----------------|---|------|------|------|------|-------|-------|-------|---|-------------------------------|-----------|--------------------------------------|---|
|        | $T$ , °C | $c_{XG}$ , % | $c_s$ , % | $c_{p.f.}$ , % | 3   | 6    | 30   | 60   | 100  | 200   | 300   | 600   | $\hat{\tau}_0$ , Па   | $\hat{k}$ , Па·с <sup>n</sup> | $\hat{n}$ | $\hat{\sigma}_v^2$ , Па <sup>2</sup> |   |
| 121    | 25       | 0,25         | 2,25      | 230            | 7,0   | 10,0 | 29,0 | 47,0 | 68,0 | 113,0 | 152,0 | 253,0 | 0,927   | 0,7272                        | 0,7441    | 0,0084                               | 3,8/6,2   |
| 122    | 50       |              |           |                | 5,9   | 8,8  | 20,1 | 29,2 | 42,1 | 67,4  | 89,5  | 141,0 | 1,195   | 0,5626                        | 0,6953    | 0,2112                               | 3,2/4,8   |
| 123    | 70       |              |           |                | 5,4   | 7,1  | 16,4 | 21,7 | 30,7 | 52,5  | 69,1  | 106,2 | 1,123   | 0,4331                        | 0,6923    | 0,7582                               | 2,8/4,0   |
| 124    | 90       |              |           |                | 4,5   | 5,8  | 13,9 | 18,8 | 26,0 | 42,6  | 58,2  | 90,3  | 1,137   | 0,3235                        | 0,7101    | 0,3366                               | 2,4/3,6   |
| 125    | 110      |              |           |                | 4,1   | 5,1  | 12,2 | 16,5 | 23,2 | 36,0  | 50,3  | 76,9  | 1,045   | 0,2948                        | 0,7000    | 0,3092                               | 2,2/3,2   |
| 126    | 130      |              |           |                | 4,0   | 4,9  | 10,9 | 14,9 | 21,1 | 32,2  | 44,7  | 68,2  | 1,024   | 0,2699                        | 0,6948    | 0,2076                               | 2,1/2,8   |
| 127    | 150      |              |           |                | 3,9   | 4,5  | 9,0  | 12,9 | 18,2 | 28,0  | 37,3  | 59,1  | 1,186   | 0,1923                        | 0,7212    | 0,0202                               | 2,0/2,4   |
| 128    | 170      |              |           |                | 3,5   | 3,9  | 7,1  | 10,5 | 15,0 | 22,7  | 29,3  | 47,2  | 1,111   | 0,1484                        | 0,7247    | 0,0248                               | 1,7/2,0   |
| 129    | 25       | 0,30         | 1,50      | 230            | 7,0   | 10,0 | 26,0 | 41,0 | 59,0 | 97,0  | 130,0 | 213,0 | 1,198   | 0,6637                        | 0,7319    | 0,0499                               | 3,8/7,6   |
| 130    | 50       |              |           |                | 5,9   | 8,0  | 20,4 | 29,3 | 37,9 | 61,4  | 78,9  | 122,0 | 1,076   | 0,6580                        | 0,6509    | 0,2396                               | 3,3/6,3   |
| 131    | 70       |              |           |                | 5,2   | 7,2  | 18,2 | 25,6 | 32,0 | 49,0  | 63,7  | 95,8  | 0,963   | 0,6616                        | 0,6143    | 0,2525                               | 3,0/5,3   |
| 132    | 90       |              |           |                | 4,8   | 6,3  | 16,4 | 22,5 | 28,2 | 41,1  | 52,4  | 79,1  | 0,886   | 0,6430                        | 0,5894    | 0,2519                               | 2,8/4,5   |
| 133    | 110      |              |           |                | 4,6   | 5,9  | 15,6 | 21,0 | 26,4 | 37,7  | 46,9  | 70,8  | 0,759   | 0,6752                        | 0,5658    | 0,2770                               | 2,7/3,9   |
| 134    | 130      |              |           |                | 4,4   | 5,7  | 15,0 | 20,0 | 25,3 | 35,4  | 43,0  | 65,5  | 0,678   | 0,6949                        | 0,5498    | 0,3664                               | 2,6/3,4   |
| 135    | 150      |              |           |                | 4,0   | 5,3  | 13,7 | 19,0 | 24,1 | 34,1  | 40,5  | 62,4  | 0,485   | 0,6801                        | 0,5465    | 0,3463                               | 2,4/2,9   |
| 136    | 170      |              |           |                | 3,9   | 5,0  | 13,2 | 18,0 | 22,6 | 31,6  | 36,8  | 56,4  | 0,306   | 0,7444                        | 0,5190    | 0,3878                               | 2,3/2,4   |
| 137    | 25       | 0,20         | 2,00      | 175            | 5,0   | 7,0  | 20,0 | 33,0 | 49,0 | 83,0  | 114,0 | 197,0 | 1,042   | 0,3862                        | 0,7992    | 0,0075                               | 2,4/5,3   |
| 138    | 50       |              |           |                | 4,0   | 5,1  | 13,0 | 18,5 | 24,9 | 42,2  | 59,3  | 93,7  | 1,009   | 0,2695                        | 0,7427    | 0,2826                               | 2,2/3,4   |
| 139    | 70       |              |           |                | 3,5   | 4,8  | 12,0 | 16,7 | 21,9 | 34,2  | 46,9  | 72,5  | 0,901   | 0,3067                        | 0,6853    | 0,1967                               | 1,9/2,5   |
| 140    | 90       |              |           |                | 3,0   | 3,9  | 9,9  | 13,5 | 17,6 | 26,2  | 35,7  | 55,3  | 0,772   | 0,2624                        | 0,6675    | 0,1419                               | 1,7/2,0   |
| 141    | 110      |              |           |                | 2,8   | 3,4  | 8,5  | 11,6 | 14,9 | 21,9  | 30,1  | 46,7  | 0,744   | 0,2144                        | 0,6715    | 0,1334                               | 1,5/1,8   |
| 142    | 130      |              |           |                | 2,6   | 3,1  | 7,5  | 10,3 | 13,0 | 19,2  | 27,4  | 40,1  | 0,683   | 0,2082                        | 0,6546    | 0,1945                               | 1,4/1,6   |
| 143    | 150      |              |           |                | 2,3   | 2,7  | 6,4  | 9,1  | 11,3 | 16,8  | 21,5  | 33,6  | 0,674   | 0,1780                        | 0,6489    | 0,0410                               | 1,2/1,3   |
| 144    | 170      |              |           |                | 1,7   | 1,9  | 3,3  | 5,0  | 7,7  | 13,6  | 18,0  | 28,2  | 0,334   | 0,0825                        | 0,7409    | 0,1055                               | 1,0/1,1   |



Продовження таблиці 4.1

| Дослід | Фактори  |                     |           |                | Кути закручування пружини віскозиметра при частотах обертання $\omega$ , $\text{хв}^{-1}$ |      |      |      |      |      |       |       | Оцінки реологічних властивостей найбільш адекватної моделі Гершеля – Балклі |                               |           |                                      | Результати вимірювань показників $\theta_{10\text{с}/10}$ , Па |
|--------|----------|---------------------|-----------|----------------|---|------|------|------|------|------|-------|-------|---|-------------------------------|-----------|--------------------------------------|--|
|        | $T$ , °С | $c_{\text{ХГ}}$ , % | $c_s$ , % | $c_{p.f.}$ , % | 3   | 6    | 30   | 60   | 100  | 200  | 300   | 600   | $\hat{\tau}_0$ , Па   | $\hat{k}$ , Па·с <sup>n</sup> | $\hat{n}$ | $\hat{\sigma}_v^2$ , Па <sup>2</sup> |  |
| 145    | 25       | 0,20                | 1,50      | 10             | 6,0   | 8,0  | 16,0 | 23,0 | 32,0 | 48,0 | 61,0  | 95,0  | 1,042   | 0,3862                        | 0,7992    | 0,0385                               | 29/6,4   |
| 146    | 50       |                     |           |                | 5,0   | 6,3  | 13,2 | 18,3 | 22,8 | 31,5 | 41,5  | 66,1  | 1,009   | 0,2695                        | 0,7427    | 0,5140                               | 2,5/3,7  |
| 147    | 70       |                     |           |                | 4,2   | 5,2  | 11,2 | 14,8 | 18,4 | 25,2 | 31,1  | 48,1  | 0,901   | 0,3067                        | 0,6853    | 0,2280                               | 2,1/2,8  |
| 148    | 90       |                     |           |                | 4,0   | 4,9  | 10,0 | 13,4 | 16,6 | 22,6 | 27,4  | 41,8  | 0,772   | 0,2624                        | 0,6675    | 0,1441                               | 2,0/2,2  |
| 149    | 110      |                     |           |                | 3,9   | 4,5  | 8,7  | 12,0 | 14,8 | 20,5 | 24,7  | 37,2  | 0,744   | 0,2144                        | 0,6715    | 0,0611                               | 2,0/2,1  |
| 150    | 130      |                     |           |                | 3,7   | 4,2  | 7,5  | 10,4 | 13,8 | 18,8 | 23,1  | 33,6  | 0,683   | 0,2082                        | 0,6546    | 0,0163                               | 1,8/1,9  |
| 151    | 150      |                     |           |                | 3,1   | 3,6  | 6,2  | 8,5  | 11,6 | 15,4 | 19,6  | 27,6  | 0,674   | 0,1780                        | 0,6489    | 0,0293                               | 1,5/1,5  |
| 152    | 170      |                     |           |                | 1,4   | 1,6  | 3,1  | 4,4  | 6,8  | 9,7  | 12,1  | 18,2  | 0,334   | 0,0825                        | 0,7409    | 0,0235                               | 0,7/0,7  |
| 153    | 25       | 0,40                | 2,00      | 65             | 11,0  | 14,0 | 28,0 | 39,0 | 52,0 | 78,0 | 100,0 | 155,0 | 3,399   | 0,7359                        | 0,6651    | 0,0488                               | 6,7/16,6   |
| 154    | 50       |                     |           |                | 8,5   | 10,6 | 22,1 | 28,5 | 38,8 | 56,4 | 72,9  | 114,6 | 2,992   | 0,4872                        | 0,6795    | 0,3385                               | 4,7/10,7   |
| 155    | 70       |                     |           |                | 7,0   | 9,5  | 19,2 | 22,8 | 30,6 | 43,4 | 58,6  | 88,9  | 2,805   | 0,3806                        | 0,6770    | 0,6148                               | 4,7/7,2  |
| 156    | 90       |                     |           |                | 7,3   | 8,9  | 16,1 | 20,7 | 25,9 | 38,2 | 48,8  | 73,7  | 2,743   | 0,3462                        | 0,6617    | 0,3231                               | 3,9/5,3  |
| 157    | 110      |                     |           |                | 6,6   | 8,4  | 14,9 | 19,1 | 22,9 | 33,4 | 42,9  | 63,3  | 2,533   | 0,3456                        | 0,6389    | 0,1583                               | 3,5/4,6  |
| 158    | 130      |                     |           |                | 5,8   | 7,9  | 13,0 | 16,0 | 20,5 | 30,6 | 39,7  | 60,3  | 2,480   | 0,2223                        | 0,6961    | 0,1246                               | 3,0/3,7  |
| 159    | 150      |                     |           |                | 5,0   | 7,3  | 11,0 | 14,3 | 18,6 | 27,2 | 34,0  | 51,9  | 2,111   | 0,2259                        | 0,6716    | 0,0668                               | 2,5/2,8  |
| 160    | 170      |                     |           |                | 1,8   | 2,9  | 5,0  | 6,9  | 10,1 | 17,4 | 22,5  | 33,5  | 0,352   | 0,1612                        | 0,6690    | 0,1726                               | 1,0/1,1  |
| 161    | 25       | 0,40                | 1,75      | 120            | 9,0   | 13,0 | 30,0 | 45,0 | 62,0 | 97,0 | 129,0 | 207,0 | 2,461   | 0,750                         | 0,708     | 0,1130                               | 5,3/14,4   |
| 162    | 50       |                     |           |                | 7,0   | 10,5 | 21,7 | 31,1 | 41,2 | 61,3 | 79,1  | 123,8 | 2,138   | 0,6143                        | 0,6598    | 0,1796                               | 4,4/10,3   |
| 163    | 70       |                     |           |                | 6,4   | 8,5  | 18,6 | 24,7 | 31,0 | 48,2 | 59,9  | 94,1  | 2,136   | 0,4700                        | 0,6568    | 0,3348                               | 3,5/7,0  |
| 164    | 90       |                     |           |                | 5,4   | 7,0  | 15,8 | 21,4 | 26,2 | 39,1 | 50,4  | 76,0  | 1,387   | 0,5121                        | 0,6148    | 0,2227                               | 2,9/5,5  |
| 165    | 110      |                     |           |                | 4,9   | 6,1  | 13,9 | 18,7 | 23,4 | 33,0 | 43,5  | 64,7  | 1,249   | 0,4704                        | 0,6033    | 0,2221                               | 2,6/4,3  |
| 166    | 130      |                     |           |                | 4,5   | 5,6  | 12,4 | 16,9 | 21,4 | 29,6 | 38,7  | 60,2  | 1,246   | 0,3646                        | 0,6283    | 0,2895                               | 2,3/3,8  |
| 167    | 150      |                     |           |                | 4,2   | 5,0  | 10,2 | 14,6 | 19,4 | 26,7 | 34,3  | 52,0  | 1,142   | 0,3406                        | 0,6176    | 0,0683                               | 2,2/2,5  |
| 168    | 170      |                     |           |                | 3,3   | 4,1  | 8,0  | 11,8 | 16,7 | 24,2 | 31,1  | 46,8  | 0,706   | 0,2927                        | 0,6276    | 0,0336                               | 1,8/2,1  |
| 169    | 25       | 0,25                | 2,00      | 10             | 7,0   | 10,0 | 21,0 | 31,0 | 41,0 | 62,0 | 79,0  | 123,0 | 1,800   | 0,6636                        | 0,6486    | 0,0634                               | 3,8/9,8  |
| 170    | 50       |                     |           |                | 6,0   | 8,3  | 15,2 | 22,4 | 28,4 | 41,6 | 50,5  | 75,0  | 1,344   | 0,6669                        | 0,5748    | 0,0695                               | 3,3/6,9  |
| 171    | 70       |                     |           |                | 5,4   | 7,7  | 13,6 | 19,1 | 23,0 | 30,6 | 35,8  | 52,6  | 1,286   | 0,7367                        | 0,5047    | 0,2490                               | 2,8/5,8  |
| 172    | 90       |                     |           |                | 4,9   | 6,8  | 11,6 | 15,8 | 18,8 | 24,6 | 30,5  | 42,0  | 1,204   | 0,6404                        | 0,4925    | 0,0723                               | 2,6/5,1  |

Продовження таблиці 4.1

| Дослід | Фактори  |              |           |                | Кути закручування пружини віскозиметра при частотах обертання $\omega$ , хв <sup>-1</sup> |      |      |      |      |       |       |       | Оцінки реологічних властивостей найбільш адекватної моделі Гершеля – Балклі |                               |           |                                      | Результати вимірювань показників $\theta_{10s/10}$ , Па |
|--------|----------|--------------|-----------|----------------|---|------|------|------|------|-------|-------|-------|---|-------------------------------|-----------|--------------------------------------|---|
|        | $T$ , °C | $c_{xG}$ , % | $c_s$ , % | $c_{p.f.}$ , % | 3   | 6    | 30   | 60   | 100  | 200   | 300   | 600   | $\hat{\tau}_0$ , Па   | $\hat{k}$ , Па·с <sup>n</sup> | $\hat{n}$ | $\hat{\sigma}_v^2$ , Па <sup>2</sup> |   |
| 173    | 110      |              |           |                | 4,7   | 6,3  | 10,4 | 14,1 | 17,1 | 21,3  | 26,4  | 36,2  | 1,172   | 0,5997                        | 0,4788    | 0,0848                               | 2,5/4,4   |
| 174    | 130      |              |           |                | 4,0   | 5,5  | 8,9  | 11,2 | 15,1 | 18,7  | 23,4  | 31,2  | 0,890   | 0,5396                        | 0,4752    | 0,0744                               | 2,2/3,5   |
| 175    | 150      |              |           |                | 2,0   | 2,5  | 4,4  | 6,3  | 8,7  | 14,5  | 19,0  | 27,2  | 0,379   | 0,1569                        | 0,6421    | 0,1260                               | 1,3/1,4   |
| 176    | 170      |              |           |                | 1,4   | 1,8  | 2,9  | 4,0  | 5,3  | 9,3   | 14,3  | 21,0  | 0,430   | 0,0482                        | 0,7747    | 0,1592                               | 0,9/1,0   |
| 177    | 25       | 0,25         | 2,50      | 175            | 6,0   | 9,0  | 28,0 | 45,0 | 65,0 | 109,0 | 147,0 | 245,0 | 0,660   | 0,7041                        | 0,7445    | 0,0337                               | 3,3/8,7   |
| 178    | 50       |              |           |                | 5,4   | 7,7  | 22,3 | 32,5 | 44,4 | 67,5  | 84,4  | 137,8 | 0,989   | 0,7043                        | 0,6579    | 0,7976                               | 2,8/5,4   |
| 179    | 70       |              |           |                | 5,1   | 6,5  | 19,5 | 27,3 | 34,7 | 53,8  | 65,9  | 107,8 | 1,237   | 0,5694                        | 0,6513    | 0,9973                               | 2,7/3,9   |
| 180    | 90       |              |           |                | 4,6   | 5,8  | 16,1 | 22,4 | 29,5 | 43,1  | 55,2  | 89,5  | 1,328   | 0,4266                        | 0,6653    | 0,5419                               | 2,5/3,3   |
| 181    | 110      |              |           |                | 4,4   | 5,4  | 12,6 | 18,2 | 24,1 | 35,4  | 46,0  | 73,5  | 1,340   | 0,3184                        | 0,6789    | 0,1357                               | 2,4/2,9   |
| 182    | 130      |              |           |                | 4,2   | 5,3  | 11,1 | 16,0 | 20,6 | 30,7  | 39,9  | 63,8  | 1,477   | 0,2452                        | 0,6949    | 0,0846                               | 2,3/2,7   |
| 183    | 150      |              |           |                | 4,0   | 5,0  | 8,5  | 12,6 | 16,8 | 25,3  | 33,6  | 55,9  | 1,675   | 0,1183                        | 0,7799    | 0,0377                               | 2,1/2,5   |
| 184    | 170      |              |           |                | 3,9   | 4,6  | 6,3  | 10,5 | 13,9 | 19,1  | 24,3  | 40,2  | 1,675   | 0,0906                        | 0,7662    | 0,1618                               | 2,0/2,2   |
| 185    | 25       |              |           |                | 0,20  | 2,25 | 120  | 4,0  | 7,0  | 18,0  | 30,0  | 44,0  | 73,0  | 99,0                          | 166,0     | 1,192                                | 0,3955  |
| 186    | 50       | 3,4          | 5,6       | 14,9           |   |      |      | 23,6 | 32,0 | 50,8  | 68,4  | 110,7 | 0,640   | 0,4106                        | 0,7062    | 0,0919                               | 2,0/4,6   |
| 187    | 70       | 2,9          | 4,7       | 12,1           |   |      |      | 19,6 | 26,4 | 39,8  | 52,9  | 85,1  | 0,526   | 0,3787                        | 0,6790    | 0,1436                               | 1,7/3,4   |
| 188    | 90       | 2,7          | 3,9       | 10,2           |   |      |      | 16,3 | 21,9 | 33,5  | 44,5  | 70,4  | 0,403   | 0,3357                        | 0,6694    | 0,0421                               | 1,6/2,5   |
| 189    | 110      | 2,5          | 3,3       | 8,3            |   |      |      | 12,9 | 17,7 | 27,5  | 35,4  | 56,1  | 0,389   | 0,2768                        | 0,6641    | 0,0061                               | 1,5/2,0   |
| 190    | 130      | 2,3          | 2,7       | 6,7            |   |      |      | 11,3 | 16,1 | 23,1  | 32,2  | 50,5  | 0,388   | 0,2135                        | 0,6867    | 0,1234                               | 1,4/1,6   |
| 191    | 150      | 2,2          | 2,4       | 5,7            |   |      |      | 9,5  | 13,8 | 21,2  | 27,6  | 43,1  | 0,227   | 0,2140                        | 0,6644    | 0,0423                               | 1,1/1,3   |
| 192    | 170      | 1,6          | 1,7       | 3,6            |   |      |      | 5,6  | 7,8  | 13,1  | 16,8  | 25,4  | 0,221   | 0,1281                        | 0,6622    | 0,0500                               | 0,8/0,8   |
| 193    | 25       | 0,30         | 2,25      | 65             |   |      |      | 7,0  | 9,0  | 21,0  | 32,0  | 44,0  | 69,0  | 92,0                          | 151,0     | 2,075                                | 0,4549  |
| 194    | 50       |              |           |                | 5,5   | 6,8  | 16,3 | 25,1 | 31,2 | 44,0  | 60,8  | 91,1  | 1,350   | 0,5349                        | 0,6363    | 0,6818                               | 4,2/9,2   |
| 195    | 70       |              |           |                | 4,4   | 5,5  | 14,1 | 20,5 | 25,4 | 36,8  | 46,3  | 71,1  | 1,102   | 0,5076                        | 0,6068    | 0,7808                               | 3,9/7,3   |
| 196    | 90       |              |           |                | 4,1   | 4,8  | 11,5 | 18,7 | 23,3 | 29,5  | 36,4  | 57,9  | 0,806   | 0,5308                        | 0,5686    | 0,9623                               | 3,5/5,7   |
| 197    | 110      |              |           |                | 3,6   | 4,5  | 10,2 | 15,2 | 19,9 | 27,7  | 34,6  | 53,7  | 0,794   | 0,3916                        | 0,6036    | 0,4853                               | 3,0/4,7   |
| 198    | 130      |              |           |                | 3,2   | 4,3  | 8,8  | 13,8 | 18,3 | 26,0  | 31,0  | 49,8  | 0,752   | 0,3367                        | 0,6140    | 0,2400                               | 2,6/3,5   |
| 199    | 150      |              |           |                | 2,0   | 2,9  | 5,8  | 9,1  | 13,6 | 22,4  | 27,7  | 46,2  | 0,460   | 0,1545                        | 0,7199    | 0,2042                               | 1,9/2,0   |
| 200    | 170      |              |           |                | 1,8   | 2,5  | 4,4  | 6,5  | 10,1 | 16,5  | 21,6  | 34,4  | 0,441   | 0,1098                        | 0,7269    | 0,0928                               | 1,1/1,2   |

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} \dot{\gamma}(\tau, a^{(1)}), & \tau \leq \tau^*; \\ \dot{\gamma}(\tau, a^{(2)}), & \tau > \tau^*, \end{cases} \quad (4.1)$$

де  $a^{(1)}, a^{(2)}$  – реологічні властивості моделей для низьких і високих градієнтів швидкостей зсуву  $\dot{\gamma}$ ;  $\tau^*$  – граничне напруження зсуву, яке визначається із розв'язку рівняння  $\dot{\gamma}(\tau^*, a^{(1)}) = \dot{\gamma}(\tau^*, a^{(2)})$ . У бів'язких моделях (4.1) використано довільні комбінації моделей Ньютона, Бінгама і Оствальда.

Обробка даних для плану експерименту формалізована у вигляді пошуку найбільш адекватної реологічної моделі з допомогою процедур [44, 46, 133, 135]:

$$\min_{a_j^v} \|\tau - A(\omega, a_j^v)\| \Rightarrow \hat{a}_j^v, v \in \vartheta, j = \overline{1, M}; \quad (4.2)$$

$$\min_v \left( \hat{\sigma}_{cv}^2 = \frac{1}{M(N-r_v)} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N (\tau_i - A(\omega_i, a_i^v))^2 \right) \Rightarrow \hat{v}, \quad (4.3)$$

де  $\tau = \{\tau_i\}$ ,  $\omega = \{\omega_i\}$ ,  $i = \overline{1, N}$  – вектори вимірювань напружень зсуву і швидкостей обертання зовнішнього циліндра;  $A(\omega, a^v)$  – оператор прямої задачі ротаційної віскозиметрії для  $v$ -тої реологічної моделі;  $\hat{\sigma}_{cv}^2$  – оцінка дисперсії адекватності  $v$ -тої моделі за даними матриці плану експерименту  $M$ ;  $r_v$  – кількість оцінюваних параметрів  $v$ -тої реологічної моделі.

Процедура (4.2) призначена для побудови оцінок  $\hat{a}_j^v$  реологічних властивостей моделей  $v$  із класу  $\vartheta$ , а процедура (4.3) – для вибору найбільш адекватної  $v$  реологічної моделі плану експерименту  $M$  [44, 135]. В основі даних процедур покладено принцип максимуму функції правдоподібності [44].

В табл. 4.1 наведені вихідні дані і результати обробки даних ротаційної віскозиметрії з допомогою процедур (4.2) і (4.3) для рецептур плану експерименту. Слід відмітити, що найбільш адекватними для окремих рецептур плану  $M$  експерименту є реологічні моделі: Гершеля – Балклі (163 рецептури), Шульмана – Кессона (18 рецептур), Оствальда (10 рецептур), бів'язких рідин Бінгама і Бінгама (5 рецептур), Бінгама і Оствальда (4 рецептури). На рис. 4.1 показано реологічні криві для деяких рецептур плану  $M$  із різними найбільш адекватними моделями, які свідчать про високу ступінь відповідності експериментальних і згладжених даних для оцінок параметрів  $\hat{a}_j^v$  моделей  $v \in \vartheta$  з допомогою процедури (4.2).

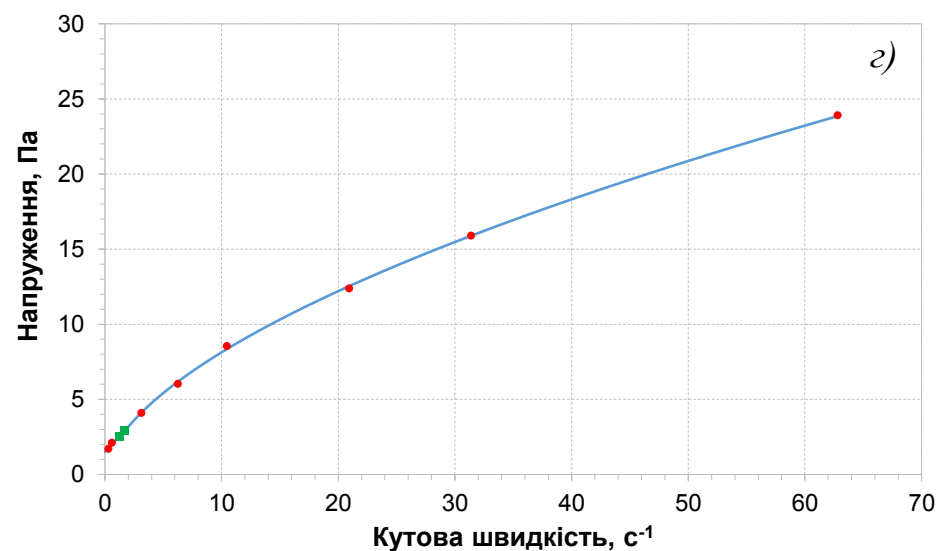
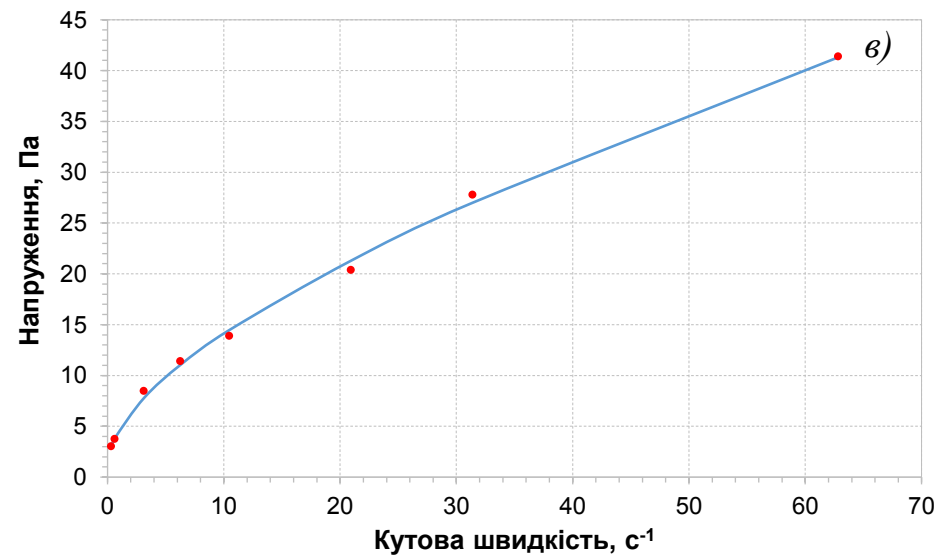
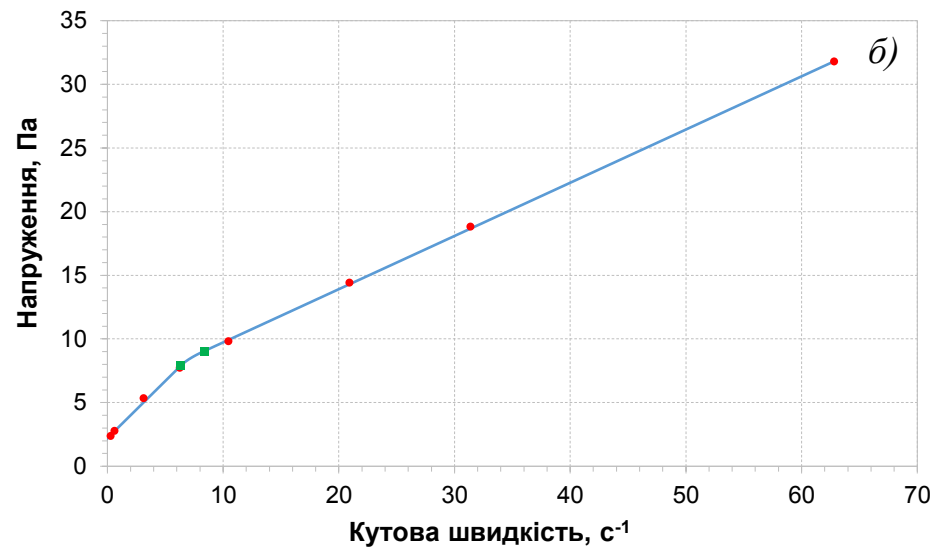
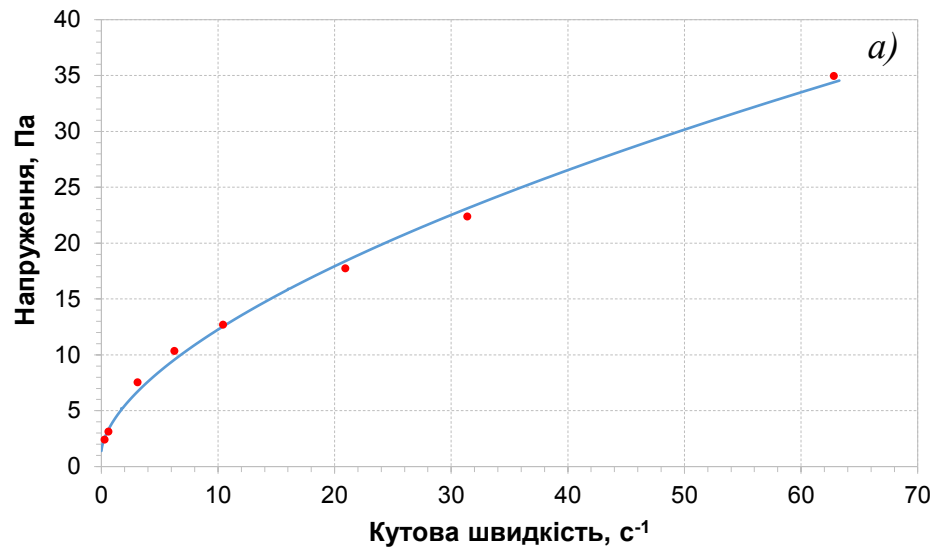


Рисунок 4.1 – Реологічні криві: а) модель Гершеля – Балклі, дослід 1; б) бів'язка модель Бінгама і Бінгама, дослід 47; в) модель Шульмана – Кессона, дослід 83; г) бів'язка модель Бінгама і Оствальда, дослід 168

Для плану експерименту найбільш адекватна  $\hat{v}$  реологічна модель у відповідності до процедури (4.3) є модель Гершеля – Балклі ( $\hat{\sigma}_{c_4}^2 = 0,2076 \text{ Па}^2$ ), для других реологічних моделей: Шульмана – Кессона ( $\hat{\sigma}_{c_5}^2 = 0,5438 \text{ Па}^2$ ), Оствальда ( $\hat{\sigma}_{c_3}^2 = 0,7663 \text{ Па}^2$ ), Бінгама ( $\hat{\sigma}_{c_2}^2 = 7,5233 \text{ Па}^2$ ) і Ньютона ( $\hat{\sigma}_{c_1}^2 = 27,1641 \text{ Па}^2$ ). Бів'язкі моделі не описують дані плану експерименту.

Регресійні моделі  $a^v(T, c_{XG}, c_s, c_{p.f.})$  побудовані в класі поліномів другого порядку [20, 21, 22, 45, 136]

$$a^v(T, c_{XG}, c_s, c_{p.f.}) = Bb(T, c_{XG}, c_s, c_{p.f.}), \quad (4.4)$$

де  $b(T, c_{XG}, c_s, c_{p.f.}) = (1, T, c_{XG}, c_s, c_{p.f.}, Tc_{XG}, \dots, T^2, c_{XG}^2, c_s^2, c_{p.f.}^2)^T$  – вектор базисних функцій поліноміальної моделі (табл. 4.1). Оцінки  $\hat{B}$  параметрів в (4.4) визначали для найбільш адекватної  $\hat{v}$  реологічної моделі Гершеля – Балклі при різних комбінаціях  $E$  базисних функцій із умови мінімуму дисперсії адекватності

$$\min \left\{ \sigma_\varepsilon^2 = \frac{1}{n-r_\varepsilon} \sum_{i=1}^n [B_j b(T_i, c_{XGi}, c_{si}, c_{p.f.i}) - \hat{a}_{ji}^v]^2 \right\} \Rightarrow \{\hat{B}_j, \hat{\varepsilon}\}, \varepsilon \in E, \quad (4.5)$$

де  $r_\varepsilon$  – кількість оцінюваних параметрів в моделях (4.4);  $\hat{B}_j$  –  $j$ -тий рядок матриці  $\hat{B}$  параметрів моделі (4.7);  $T_i, c_{XGi}, c_{si}, c_{p.f.i}$  – дані плану експерименту (див. табл. 4.1);  $\hat{a}_{ji}^v$  – результати оцінок  $j$ -го показника реологічних властивостей в  $i$ -му досліді плану експерименту (див. табл. 4.1).

Клас  $E$  сформований із лінійної частини поліному, комбінацій добутоків і квадратів вихідних факторів і склав 575 моделей. В табл. 4.2 наведено оцінки параметрів і дисперсій адекватності рівнянь регресії (4.4) для показників реологічних властивостей побудованих за допомогою процедур (4.5) при температурах 25 – 170 °С. Одиниці вимірювання параметрів  $\hat{B}_{ij}$  рівнянь стану відповідають прийнятим одиницям вимірювання факторів і показників  $\hat{a}_j^v$  (табл. 4.1).

В окремих випадках для динамічного напруження зсуву рівняння (4.4) має вигляд

$$\hat{a}_1^v(T, c_{XG}, c_s, c_{p.f.}) = \begin{cases} \hat{B}_1 b(T, c_{XG}, c_s, c_{p.f.}), & \text{якщо } \hat{a}_1^v(T, c_{XG}, c_s, c_{p.f.}) \geq 0; \\ 0, & \text{в протилежному випадку,} \end{cases}$$

де  $\hat{B}_1$  – 1-ший рядок матриці  $\hat{B}$ .

Таблиця 4.2 – Параметри рівнянь стану показників реологічних властивостей біополімерної системи Біокар ТФ

| Базисні функції $b_i$                          | Параметри моделі     | Значення параметрів $\hat{B}_{ij}$ моделі для реологічних властивостей |                         |                      |
|--|----------------------|--|-------------------------|----------------------|
|  |                      | $\tau_0$ , Па  | $k$ , Па·с <sup>n</sup> | $n$                  |
| 1  | $B_{i1}$             | -0,539   | 0,221                   | 0,575                |
| $T$  | $B_{i2} \cdot 10^3$  | -6,829   | 0,901                   | -0,722               |
| $c_{XG}$                                       | $B_{i3}$             | 23,180   | 1,618                   | -0,086               |
| $c_s$  | $B_{i4}$             | -1,450   | -0,018                  | 0,023                |
| $c_{p.f.}$                                     | $B_{i5} \cdot 10^4$  | -59,097  | 2,813                   | 4,549                |
| $Tc_{XG}$                                      | $B_{i6} \cdot 10^3$  | –  | -15,212                 | 1,091                |
| $Tc_s$   | $B_{i7} \cdot 10^3$  | 6,073  | –                       | –                    |
| $Tc_{p.f.}$                                    | $B_{i8} \cdot 10^6$  | 1,688  | -0,165                  | 2,697                |
| $c_{XG}c_{p.f.}$                               | $B_{i9} \cdot 10^3$  | -25,551  | –                       | 0,230                |
| $c_{XG}c_s$                                    | $B_{i10}$            | -7,808   | –                       | –                    |
| $c_sc_{p.f.}$                                  | $B_{i11} \cdot 10^3$ | 1,974  | –                       | –                    |
| $Tc_{XG}c_{p.f.}$                              | $B_{i12} \cdot 10^4$ | –  | 1,023                   | -23,176              |
| $T^2$  | $B_{i13} \cdot 10^6$ | -13,147  | 3,619                   | –                    |
| $c_{XG}^2$                                     | $B_{i14}$            | 4,779  | –                       | –                    |
| $c_s^2$  | $B_{i15} \cdot 10^3$ | 803,745  | 1,510                   | 6,352                |
| $c_{p.f.}^2$                                   | $B_{i16} \cdot 10^5$ | 1,436  | –                       | –                    |
| $Tc_{XG}c_s$                                   | $B_{i17} \cdot 10^3$ | -19,782  | –                       | 0,897                |
| $Tc_{XG}c_sc_{p.f.}$                           | $B_{i18} \cdot 10^5$ | 6,292  | -1,647                  | –                    |
| Дисперсія адекватності моделі, Па <sup>2</sup> |                      | 0,050  | 0,021                   | $4,55 \cdot 10^{-3}$ |

Це дозволяє використовувати методи апроксимації даних (4.5) для отримання об'єктивних оцінок параметра  $\hat{\tau}_0$ .

Розглянемо деякі результати кореляційного аналізу показників реологічних властивостей від факторів плану експерименту. Нижче за даними табл. 4.1 наведено емпіричні оцінки коефіцієнтів кореляцій  $r_{xy}$  і критеріїв  $K = r_{xy} \sqrt{N} / (1 - r_{xy}^2)$  для перевірки статистичних гіпотез  $H_0: \rho_{xy} = 0$ , де  $\rho_{xy}$  – істинне значення відповідного коефіцієнту кореляції,  $N$  – кількість дослідів.

|                    | $T$          | $c_{XG}$     | $c_s$        | $c_{p.f.}$   |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $r_{\tau_0 y} / K$ | -0,308/1,360 | 0,534/2,990  | -0,056/0,224 | -0,265/1,138 |
| $r_{ky} / K$       | -0,550/3,159 | 0,313/1,386  | -0,134/0,546 | 0,262/1,125  |
| $r_{ny} / K$       | -0,222/0,933 | -0,048/0,191 | 0,345/1,567  | 0,103/0,417  |

З наведених даних з довірчою ймовірністю  $\alpha = 0,05$  слідує статистично незначущий зв'язок між  $\hat{t}_0$  і  $c_{XG}$  та  $k$  і  $T$ , оскільки  $|K| < u_{\alpha/2}$ , де  $u_{\alpha/2}$  – квантиль стандартизованого нормального розподілу ймовірностей ( $u_{0,025} = 1,96$ ).

На рис. 4.2 – 4.4 показано вплив концентрацій реагентів на залежність показників реологічних властивостей найбільш адекватної моделі від температури. Для динамічного напруження зсуву і міри консистенції характерними тенденції їх зменшення із збільшенням температури (рис. 4.2, 4.3). Збільшення вмісту камеді ксантану призводить до пропорційного підвищення динамічного напруження зсуву (рис. 4.2а) і міри консистенції (рис. 4.3а) у всьому температурному діапазоні. Зі збільшенням вмісту крохмалю міра консистенції (рис. 4.3б) і динамічне напруження зсуву (рис. 4.2б) знижуються. Збільшення вмісту форміату калію веде до підвищення консистенції (рис. 4.3в) і зниження динамічного напруження зсуву (рис. 4.2в). Показник нелінійності має близький до лінійного характер зміни із збільшенням температури (рис. 4.4), проте при низьких концентраціях форміату калію спостерігається його зростання із збільшенням температури (рис. 4.4б). Також слід відмітити, що для високих концентрацій форміату калію вплив температури на в'язкісні властивості (міру консистенції) і динамічне напруження зсуву системи майже повністю нівелюється (рис. 4.3в, рис. 4.2в).

Область зміни показників реологічних властивостей характеризує ефективну виносну здатність біополімерної системи у всьому досліджуваному діапазоні температур.

Отже за результатами проведених досліджень для біополімерної системи Біокар-ТФ, що включає (%) ксантанову камедь 0,2 – 0,4, крохмаль 1,5 – 2,5, карбонат кальцію 15, органо-мінеральний кольматант Алеврон 0,5, форміати натрію 50 і калію 10 – 230, при температурах 25 – 170 °С встановлена найбільш адекватна реологічна модель Гершеля – Балклі.

Побудовані регресійні залежності реологічних показників від концентрацій реагентів при температурах 25 – 170 °С. Одержані регресійні моделі є інформаційним забезпеченням задачі вибору оптимальних рецептур системи Біокар-ТФ для конкретних гірничогеологічних умов буріння свердловини.

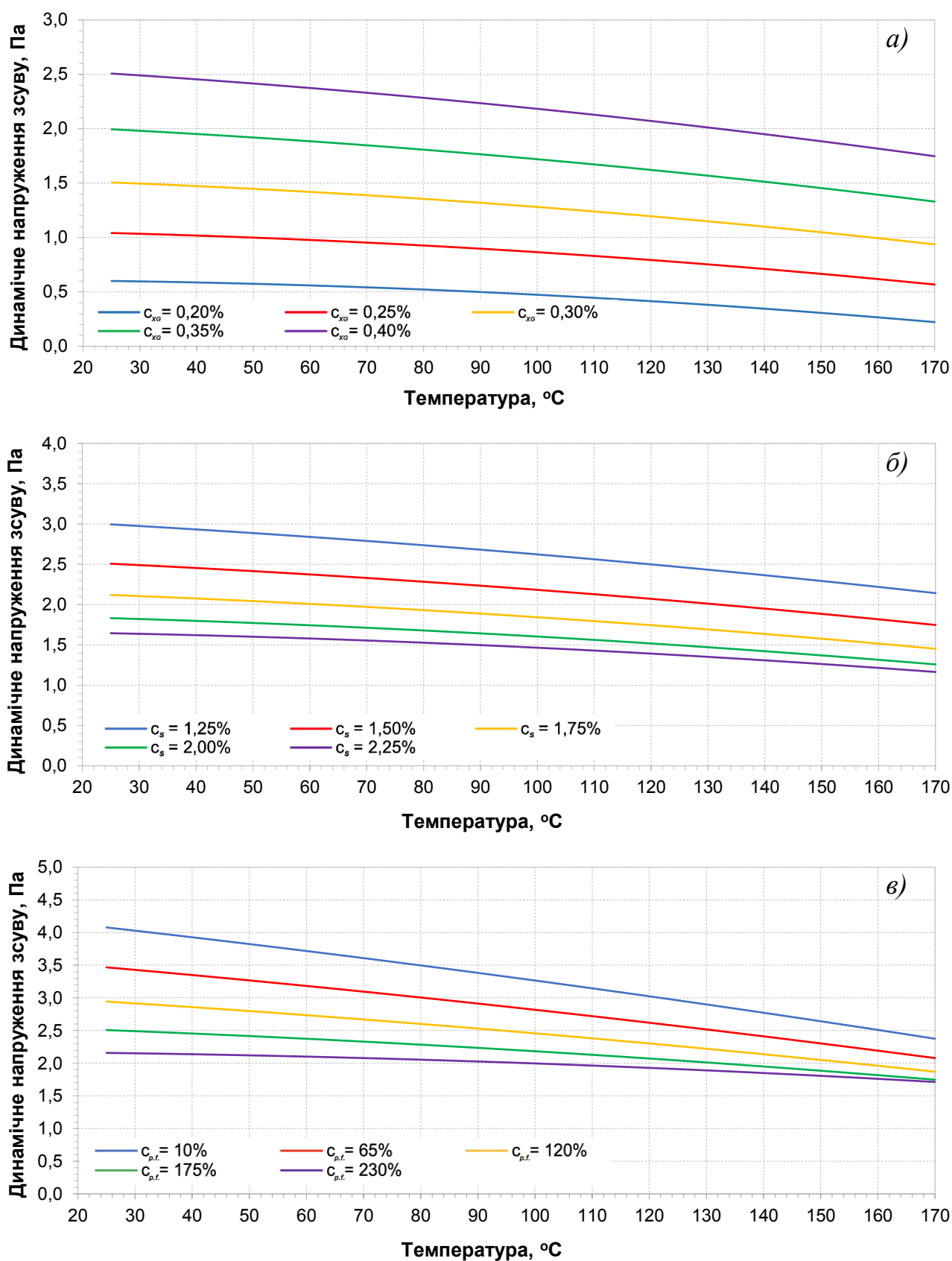


Рисунок 4.2 – Вплив концентрацій (%) реагентів на зміну динамічного напруження зсуву біополімерної системи Біокар-ТФ від температури: а)  $c_s = 1,5$ ,  $c_{p.f.} = 175$ ; б)  $c_{xg} = 0,4$ ,  $c_{p.f.} = 175$ ; в)  $c_{xg} = 0,4$ ,  $c_s = 1,5$



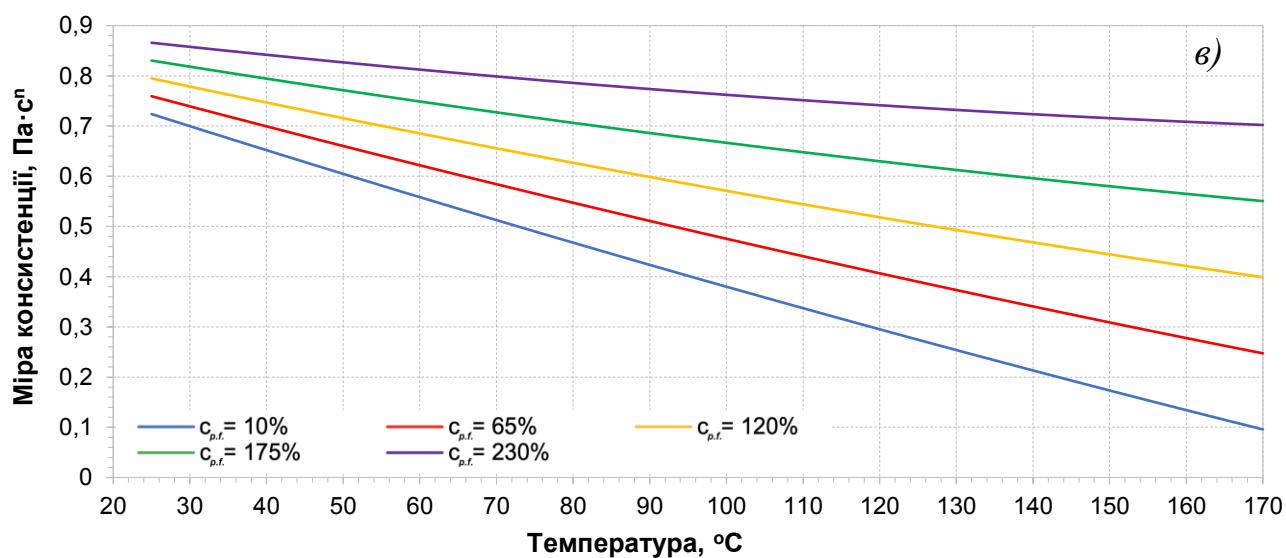
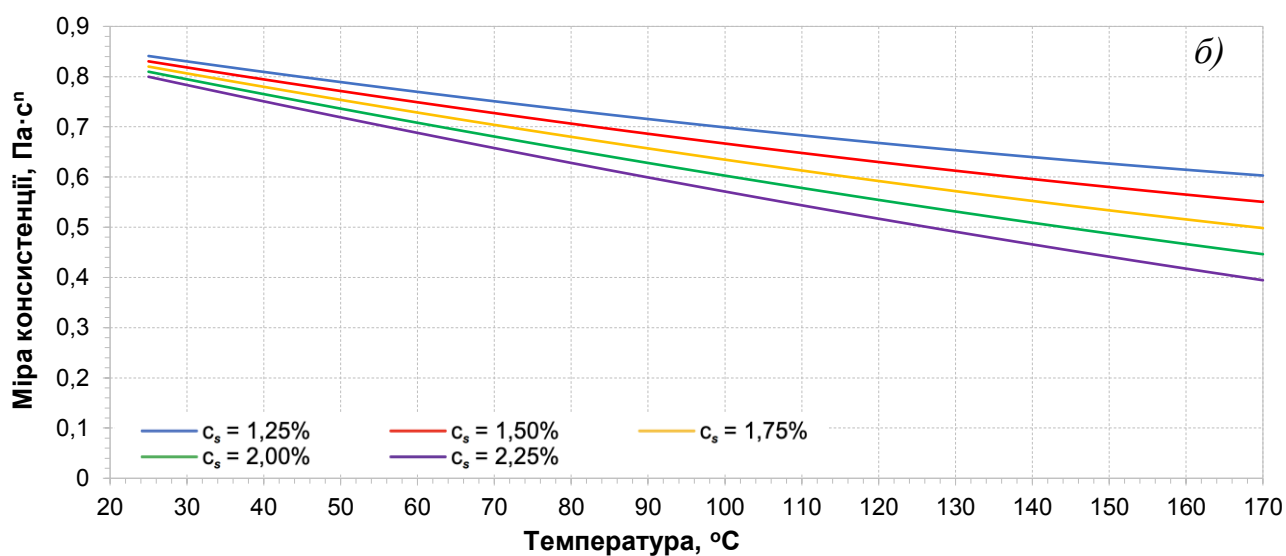
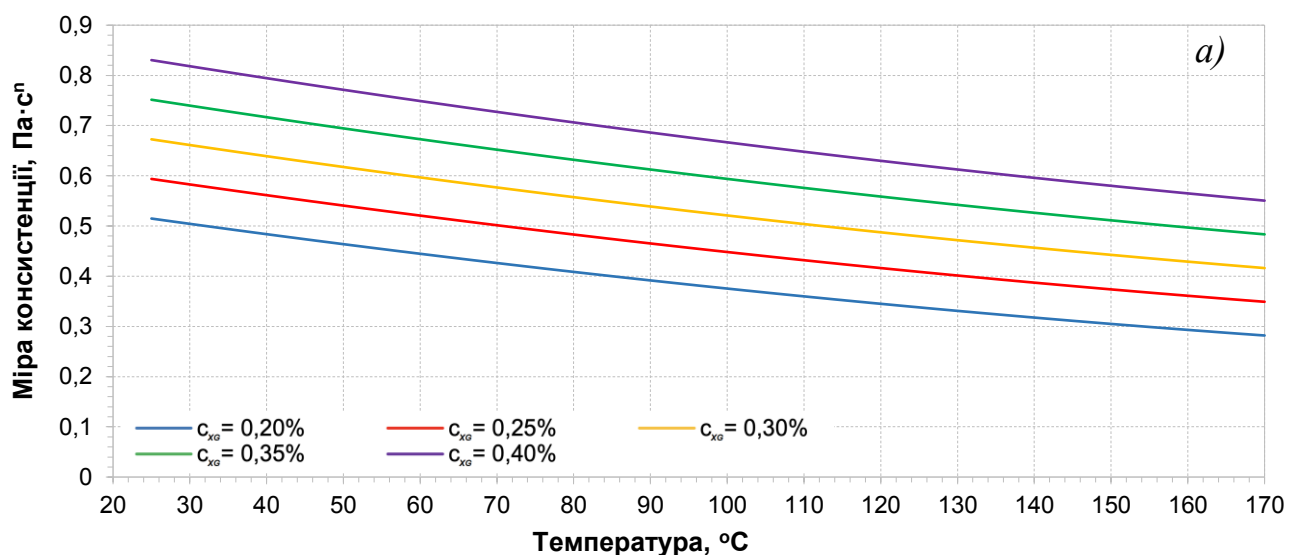


Рисунок 4.3 – Вплив концентрацій (%) реагентів на зміну міри консистенції біополімерної системи Біокар-ТФ від температури: а)  $c_s = 1,5$ ,  $c_{p.f.} = 175\%$ ;

б)  $c_{xg} = 0,4$ ,  $c_{p.f.} = 175$ ; в)  $c_{xg} = 0,4$ ,  $c_s = 1,5$

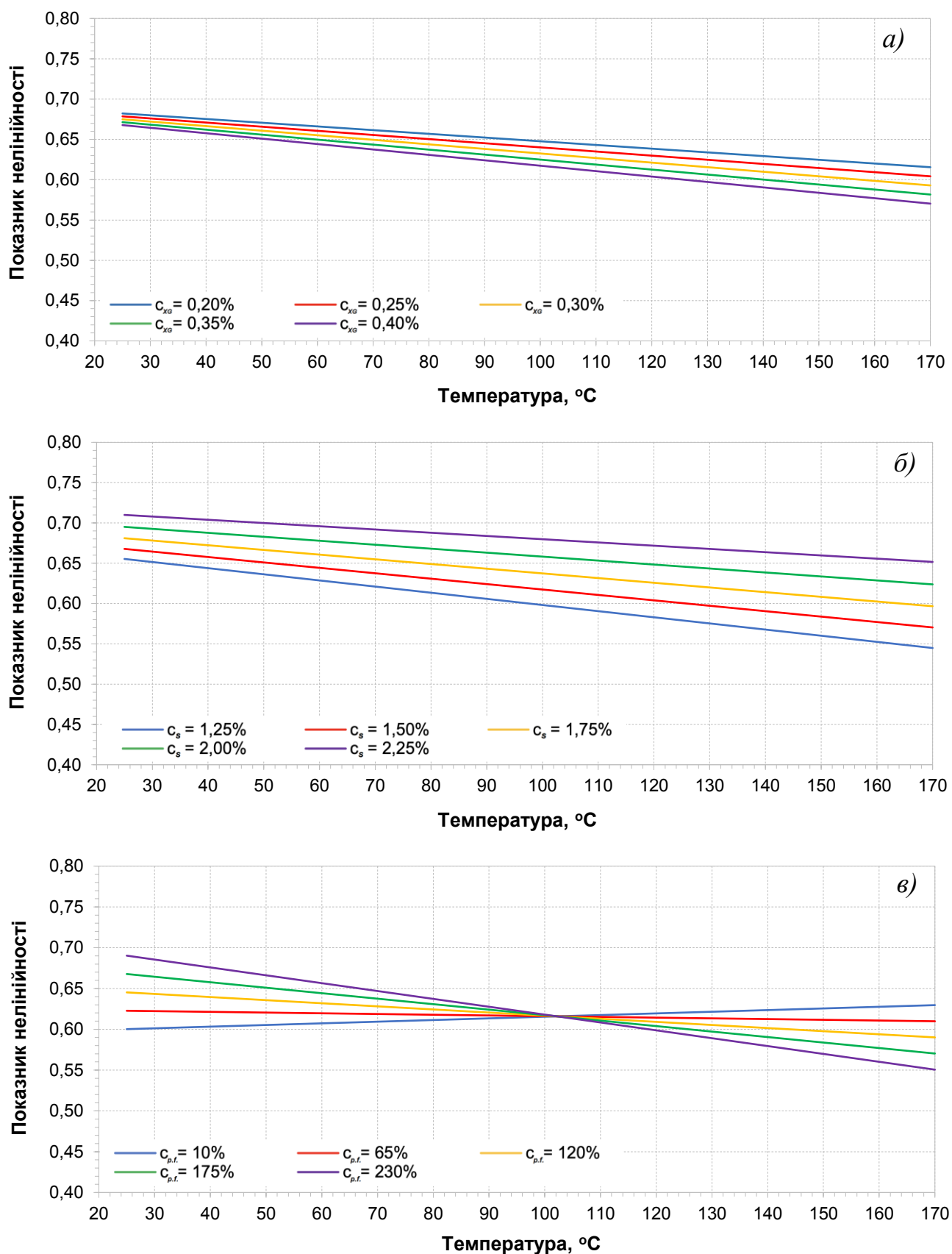


Рисунок 4.4 – Вплив концентрацій (%) реагентів на зміну показника нелінійності біополімерної системи Біокар-ТФ від температури: а)  $c_s = 1,5$ ,  $c_{p.f.} = 175$ ;

б)  $c_{xg} = 0,4$ ,  $c_{p.f.} = 175$ ; в)  $c_{xg} = 0,4$ ,  $c_s = 1,5$

## 4.2 Дослідження структурно-механічних властивостей

Вивчення структурно-механічних властивостей біополімерної системи Біокар-ТФ, а саме СНЗ через 10 с  $\theta_{10s}$  і 10 хв  $\theta_{10}$ , здійснювали за допомогою ротаційного віскозиметра OFI TE 1100 при швидкості обертання зовнішнього циліндра 3 хв<sup>-1</sup>. У дослідженнях використовували латинський план експерименту, матриця якого наведена в табл. 4.1.

В табл. 4.1 наведено результати вимірювань показників СНЗ для рецептур біополімерної системи плану  $M$  експерименту, на основі яких побудовано рівняння регресії виду (4.4) для показників СНЗ  $\theta_{10s}$  і  $\theta_{10}$  при температурах 25 – 170 °С (табл. 4.3).

Для обробки результатів вимірювань, використовували регресійну модель виду (4.4). В табл. 4.3 наведено оцінки параметрів і дисперсій адекватності рівнянь регресії (4.4) для структурно-механічних показників, які побудовано з допомогою процедур (4.5) при температурах 25 – 170 °С.

Таблиця 4.3 – Параметри рівнянь стану показників структурно-механічних властивостей біополімерної системи

| Базисні функції $b_i$                          | Параметри моделі     | Значення параметрів $\hat{B}_{ij}$ моделі |               |
|--|----------------------|---|---------------|
|  |                      | $\theta_{10s}$                            | $\theta_{10}$ |
| 1  | $B_{i1}$             | -2,691                                    | 1,684         |
| $T$  | $B_{i2}$             | -0,027                                    | -0,142        |
| $c_{XG}$                                       | $B_{i3}$             | 36,605                                    | 48,175        |
| $c_s$  | $B_{i4}$             | 1,445                                     | 1,484         |
| $c_{p.f.}$                                     | $B_{i5} \cdot 10^3$  | -4,097                                    | -0,015        |
| $Tc_{p.f.}$                                    | $B_{i6} \cdot 10^4$  | 0,452                                     | 2,133         |
| $c_{XG}c_s$                                    | $B_{i7}$             | -4,785                                    | -0,339        |
| $T^2$  | $B_{i8} \cdot 10^4$  | 0,337                                     | -3,856        |
| $c_{XG}^2$                                     | $B_{i7}$             | -30,053                                   | -42,658       |
| $Tc_{XG}c_{p.f.}$                              | $B_{i10} \cdot 10^5$ | -7,466                                    | –             |
| $Tc_{XG}c_sc_{p.f.}$                           | $B_{i11} \cdot 10^4$ | 0,304                                     | -1,644        |
| Дисперсія адекватності моделі, Па <sup>2</sup> |                      | 0,295                                     | 1,723         |

На рис. 4.5 показано вплив концентрацій камеді ксантану і форміату калію на залежності  $\theta_t(T)$ . Для  $\theta_{10s}$  характерні близькі до лінійних тенденції зменшення

показника від температури, для  $\theta_{10}$  – тенденції зменшення є нелінійними. Підвищення концентрації камеді ксантану призводить до пропорційного зростання показників ( $\theta_{10s}$ ,  $\theta_{10}$ ) СНЗ біополімерної системи Біокар-ТФ. Збільшення концентрації формиату калію послаблює тенденцію зниження показників СНЗ від температури, що підтверджує термостабілізуючий вплив даного реагента на систему.

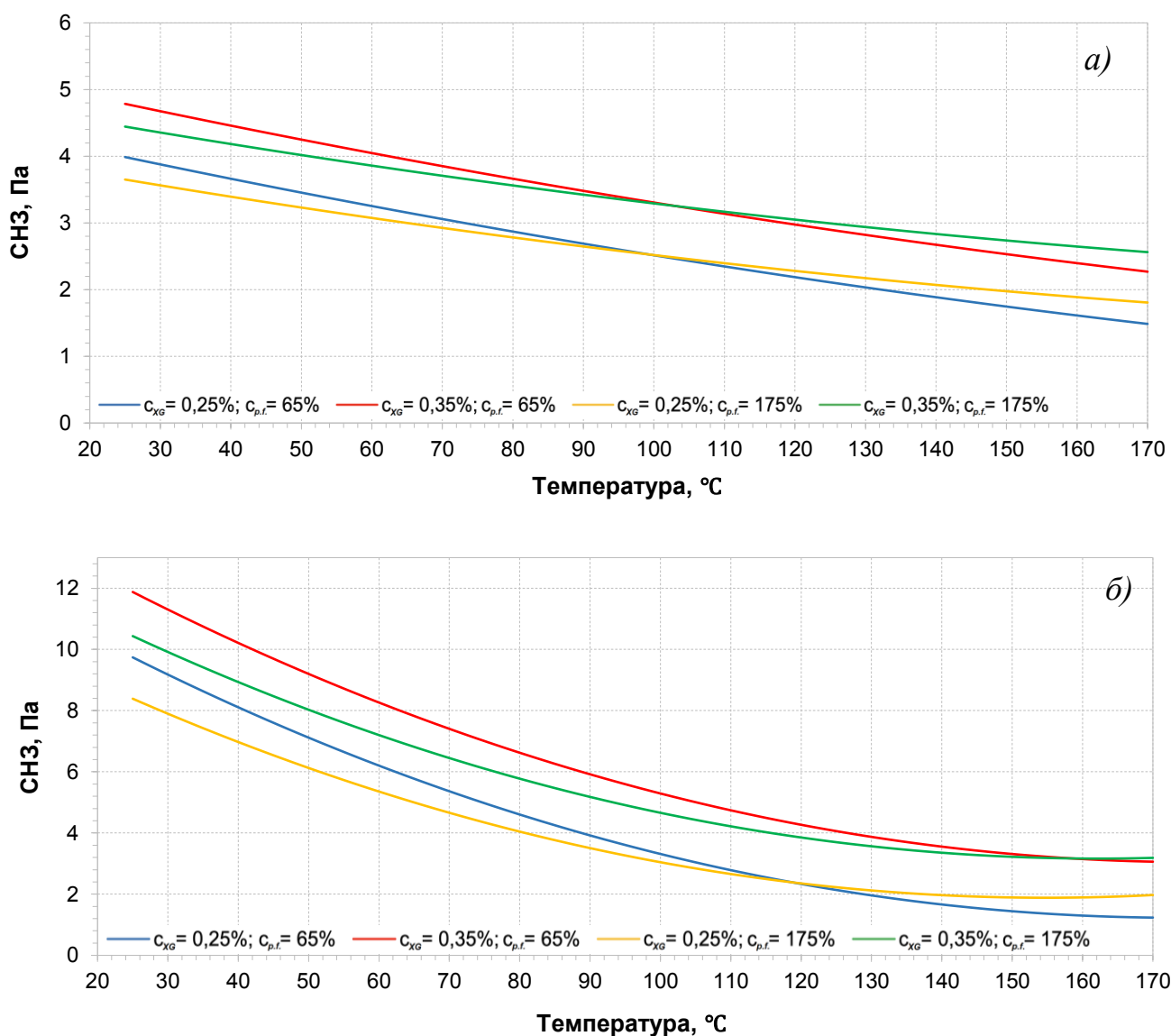


Рисунок 4.5 – Вплив концентрацій камеді ксантану і формиату калію на зміну показників  $\theta_{10s}$  (а),  $\theta_{10}$  (б) СНЗ біополімерної Біокар-ТФ від температури (концентрація крохмалю  $c_s = 2\%$ )

На рис. 4.6 для фіксованих температур 130 і 170 °C і концентрації крохмалю  $c_s = 2\%$  показано залежності  $\theta(c_{xg}, c_s, c_{p.f.}) = idem$ , які ілюструють допустиму

область  $\Omega_\theta$  концентрацій ксантанової камеді і форміату калію

$$\Omega_\theta(c_{XG}, c_{p.f.}): \theta^{min} \leq \theta \leq \theta^{max}, c_{XG}^{min} \leq c_{XG} \leq c_{XG}^{max}, c_{p.f.}^{min} \leq c_{p.f.} \leq c_{p.f.}^{max}$$

де  $\theta^{min}$ ,  $\theta^{max}$ ,  $c_{XG}^{min}$ ,  $c_{XG}^{max}$ ,  $c_{p.f.}^{min}$ ,  $c_{p.f.}^{max}$  – обмеження на показники СНЗ і концентрації реагентів згідно плану експерименту. На рис. 4.6 допустимі області  $\Omega_\theta(c_{XG}, c_{p.f.}) \geq \theta_{10s}^{min} = 1,8$  Па і  $\Omega_\theta(c_{XG}, c_{p.f.}) \geq \theta_{10}^{min} = 2$  Па виділені і зменшуються зі збільшенням температури в сторону високих концентрацій камеді ксантана і форміату калію.

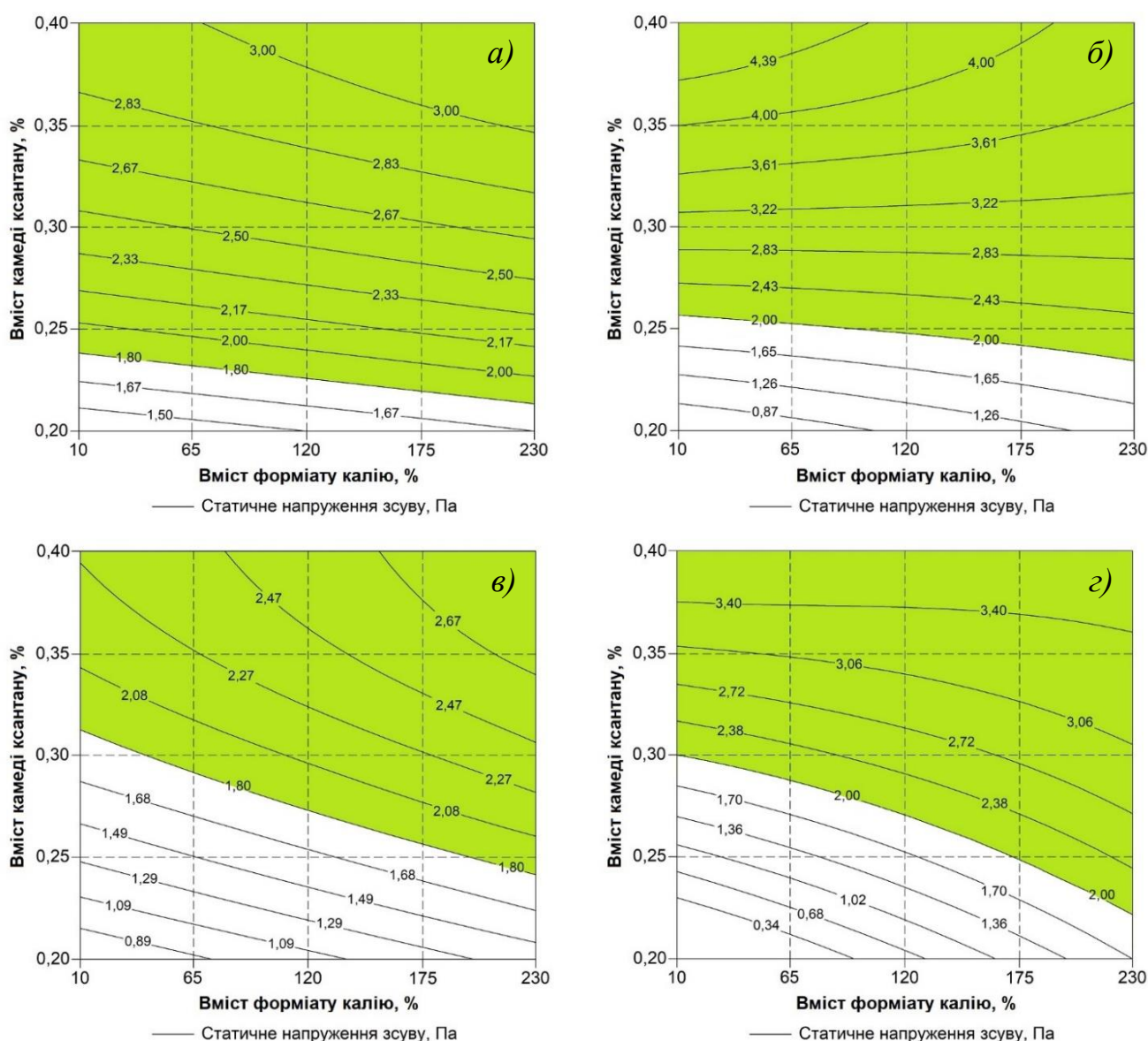


Рисунок 4.6 – Вплив температури на залежність показників ( $\theta_{10s}$ ,  $\theta_{10}$ ) СНЗ біополімерної системи від концентрацій ксантанової камеді і форміату калію (концентрація крохмалю  $c_s = 2\%$ ): а)  $\theta_{10s}$ ,  $T = 130^\circ\text{C}$ ; б)  $\theta_{10s}$ ,  $T = 170^\circ\text{C}$ ; в)  $\theta_{10}$ ,  $T = 130^\circ\text{C}$ ; з)  $\theta_{10}$ ,  $T = 170^\circ\text{C}$

Таким чином, на підставі досліджень структурно-механічних властивостей біополімерної системи Біокар-ТФ встановлена їх відповідність функціональним вимогам, обумовленим седиментаційною стійкістю біополімерної системи та можливістю їх регулювання при температурах до 170 °С.

### 4.3 Дослідження фільтраційних властивостей

Зазвичай вимірювання *НТНР* фільтрації проводять через паперові фільтри. Використання паперових фільтрів не дозволяє повною мірою відтворити процес фільтрації бурового розчину в пласт. Вимірювання *НТНР* фільтрації на керамічних дисках з різними розмірами пор сприяє більш адекватному моделюванню фільтрації та формуванню фільтраційної кірки бурового розчину [171, 150].

У дослідженнях використовували план експерименту для семи факторів, які змінювали на п'яти рівнях: температура  $T = (130; 140; 150; 160; 170)$  °С; вміст (%) ксантанової камеді  $c_{xG} = (0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40)$ , крохмалю  $c_s = (1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5)$ , реагенту Алеврон  $c_a = (0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25)$ , форміату калію  $c_{p.f.} = (10; 65; 120; 175; 230)$ ; перепад тиску  $\Delta p = (1; 2; 3; 4; 5)$  МПа; проникність керамічного фільтра  $k_d = (0,95; 1,25; 2,45; 5,65; 7,20)$  Д. Вміст форміату натрію і карбонату кальцію у всіх пробах біополімерної системи прийнято на постійному рівні 50% і 15% відповідно.

Матриця плану експерименту наведена в табл. 4.4, його реалізація виконана з урахуванням рандомізації дослідів після термостатування проб біополімерного бурового розчину протягом 2 год при температурі 85 °С.

Показник *НТНР* фільтрації визначали на стандартних керамічних фільтрах виробництва OFITE, які моделюють гірську породу. Фільтр представлений у вигляді циліндричного диска діаметром 63,5 мм та висотою 6,4 мм із водопроникністю в межах 0,95 – 7,20 Д. Згідно з методикою [143] перед вимірюваннями керамічні диски протягом 1 год насичували модельним фільтратом досліджуваної проби бурового розчину при атмосферному тиску і кімнатній температурі. *НТНР* фільтрацію вимірювали відповідно до методики API [72].

Таблиця 4.4 – Матриця плану експерименту

| Дослід | Фактори             |              |           |                |           |                        |                 |
|--------|---------------------|--------------|-----------|----------------|-----------|------------------------|-----------------|
|        | $T, ^\circ\text{C}$ | $c_{xG}, \%$ | $c_s, \%$ | $c_{p.f.}, \%$ | $c_a, \%$ | $\Delta p, \text{МПа}$ | $k_d, \text{Д}$ |
| 1      | 150                 | 0,40         | 2,5       | 120            | 0,50      | 3                      | 5,65            |
| 2      | 130                 | 0,20         | 2,0       | 230            | 1,00      | 3                      | 0,95            |
| 3      | 150                 | 0,35         | 2,0       | 65             | 0,75      | 4                      | 2,45            |
| 4      | 170                 | 0,40         | 3,5       | 65             | 1,00      | 2                      | 2,45            |
| 5      | 160                 | 0,20         | 3,5       | 10             | 0,50      | 4                      | 7,20            |
| 6      | 130                 | 0,40         | 1,5       | 175            | 1,25      | 4                      | 2,45            |
| 7      | 140                 | 0,20         | 2,5       | 65             | 1,25      | 5                      | 5,65            |
| 8      | 140                 | 0,25         | 3,0       | 120            | 1,00      | 4                      | 0,95            |
| 9      | 160                 | 0,30         | 2,0       | 120            | 1,25      | 2                      | 5,65            |
| 10     | 140                 | 0,40         | 2,0       | 10             | 0,25      | 1                      | 2,45            |
| 11     | 150                 | 0,20         | 3,0       | 175            | 0,25      | 2                      | 1,25            |
| 12     | 130                 | 0,25         | 2,5       | 10             | 0,75      | 2                      | 5,65            |
| 13     | 170                 | 0,30         | 2,5       | 230            | 0,25      | 4                      | 1,25            |
| 14     | 170                 | 0,35         | 3,0       | 10             | 1,25      | 3                      | 7,20            |
| 15     | 160                 | 0,25         | 1,5       | 65             | 0,25      | 3                      | 2,45            |
| 16     | 170                 | 0,20         | 1,5       | 120            | 0,75      | 1                      | 5,65            |
| 17     | 130                 | 0,30         | 3,0       | 65             | 0,50      | 1                      | 7,20            |
| 18     | 140                 | 0,30         | 3,5       | 175            | 0,75      | 3                      | 1,25            |
| 19     | 150                 | 0,25         | 3,5       | 230            | 1,25      | 1                      | 0,95            |
| 20     | 160                 | 0,35         | 2,5       | 175            | 1,00      | 1                      | 1,25            |
| 21     | 140                 | 0,35         | 1,5       | 230            | 0,50      | 2                      | 7,20            |
| 22     | 160                 | 0,40         | 3,0       | 230            | 0,75      | 5                      | 0,95            |
| 23     | 150                 | 0,30         | 1,5       | 10             | 1,00      | 5                      | 7,20            |
| 24     | 170                 | 0,25         | 2,0       | 175            | 0,50      | 5                      | 0,95            |
| 25     | 130                 | 0,35         | 3,5       | 120            | 0,25      | 5                      | 1,25            |

Для обробки результатів вимірювань використовували регресійні моделі  $\alpha(T, c_{xG}, c_s, c_{p.f.}, c_a, \Delta p, k_d)$  у вигляді поліномів другого порядку

$$\alpha(T, c_{xG}, c_s, c_{p.f.}, c_a, \Delta p, k_d) = B^T b(T, c_{xG}, c_s, c_{p.f.}, c_a, \Delta p, k_d) \quad (4.6)$$

де  $b(T, c_{xG}, c_s, c_{p.f.}, c_a, \Delta p, k_d)$  – вектор базисних функцій поліноміальної моделі.

Оцінки векторів параметрів  $\hat{B}$  в (4.1) і регресійної моделі  $\hat{\varepsilon}$  для показників  $\alpha$  побудовано в класі  $E$  різних комбінацій базисних функцій із умови мінімуму дисперсії адекватності

$$\min \left\{ S_\varepsilon^2 = \frac{1}{N-r_\varepsilon} \sum_{i=1}^N [Bb(T_i, c_{xGi}, c_{si}, c_{p.f.i}, c_{ai}, \Delta p_i, k_{di}) - \alpha_i]^2 \right\} \Rightarrow \{\hat{B}, \hat{\varepsilon}\}, r_\varepsilon < N, \varepsilon \in E, \quad (4.7)$$

де  $r_\varepsilon$  – кількість оцінюваних параметрів в моделях (4.1);  $T_i, c_{xGi}, c_{si}, c_{p.f.i}, c_{ai}, \Delta p_i, k_{di}$  – дані плану експерименту;  $\alpha_i$  – результати вимірювання відповідного показника;  $N$  – об'єм плану експерименту.

Базисними функціями в (4.6) можуть бути довільні лінійно незалежні функції змінних параметрів, в тому числі із використанням ідей групового врахування аргументів [134]. Це дозволяє підвищити точність оцінок параметрів моделі в умовах обмеженого об'єму плану експерименту.

Технологічні властивості досліджуваних рецептур біополімерної системи (табл. 4.4) визначали при кімнатній температурі 25 °С. Результати вимірювань наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Технологічні властивості біополімерної системи Біокар-ТФ

| Дослід | Густина,<br>кг/м <sup>3</sup> | СНЗ <sub>10 с/10 хв</sub> ,<br>Па | Фільтрація <i>API</i> ,<br>см <sup>3</sup> /30 хв | Показник<br><i>pH</i> | Реологічні властивості<br>(модель Гершеля – Балклі) |                                |        |
|--------|-------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------|---|--------------------------------|--------|
|        |                               |                                   |   |                       | $\tau_0$ , Па                                       | $k$ , Па·с <sup><i>n</i></sup> | $n$    |
| 1      | 1510                          | 3,4/14,8                          | 0,2   | 10,04                 | 2,29  | 0,6499                         | 0,7154 |
| 2      | 1615                          | 2,4/5,3                           | 0,4   | 10,29                 | 1,10  | 0,4601                         | 0,7636 |
| 3      | 1440                          | 4,8/12,9                          | 1,0   | 9,22                  | 2,41  | 0,7779                         | 0,6563 |
| 4      | 1440                          | 7,2/18,7                          | 0,8   | 8,73                  | 1,88  | 1,8060                         | 0,6126 |
| 5      | 1360                          | 3,4/3,8                           | 1,0   | 8,42                  | 0,73  | 0,7791                         | 0,6775 |
| 6      | 1570                          | 5,3/16,3                          | 0,6   | 10,05                 | 2,82  | 0,6899                         | 0,6718 |
| 7      | 1440                          | 3,4/8,6                           | 0,8   | 9,15                  | 1,78  | 0,6453                         | 0,6883 |
| 8      | 1510                          | 3,4/11,0                          | 0,2   | 9,89                  | 1,07  | 0,7739                         | 0,7024 |
| 9      | 1510                          | 4,3/11,5                          | 0,4   | 9,87                  | 2,10  | 0,5827                         | 0,7146 |
| 10     | 1360                          | 7,7/16,3                          | 0,5   | 8,45                  | 4,17  | 1,3790                         | 0,5862 |
| 11     | 1570                          | 2,4/4,8                           | 0,4   | 10,16                 | 0,69  | 0,7050                         | 0,7888 |
| 12     | 1360                          | 2,9/8,6                           | 1,2   | 8,43                  | 2,14  | 0,7208                         | 0,6542 |
| 13     | 1615                          | 2,9/9,6                           | 0,2   | 10,52                 | 1,94  | 0,6506                         | 0,7450 |
| 14     | 1360                          | 6,2/16,8                          | 1,0   | 8,31                  | 1,33  | 1,6501                         | 0,5894 |
| 15     | 1440                          | 2,9/8,6                           | 1,4   | 9,26                  | 2,64  | 0,3222                         | 0,7153 |
| 16     | 1510                          | 1,9/3,8                           | 1,0   | 9,76                  | 1,37  | 0,3161                         | 0,7588 |
| 17     | 1440                          | 3,8/11,0                          | 0,6   | 9,31                  | 0,52  | 1,0270                         | 0,6044 |
| 18     | 1570                          | 3,8/10,5                          | 0,4   | 10,02                 | 0,24  | 1,1940                         | 0,6667 |
| 19     | 1615                          | 4,3/11,5                          | 0,2   | 10,44                 | 0,68  | 0,9922                         | 0,7274 |
| 20     | 1570                          | 3,8/13,9                          | 0,2   | 10,31                 | 1,58  | 0,9957                         | 0,6801 |
| 21     | 1615                          | 3,8/11,5                          | 0,1   | 10,91                 | 1,69  | 0,8330                         | 0,6869 |
| 22     | 1615                          | 5,7/17,7                          | 0,1   | 10,52                 | 2,02  | 1,1570                         | 0,7140 |
| 23     | 1360                          | 4,8/8,1                           | 2,0   | 8,35                  | 3,08  | 0,6799                         | 0,6314 |
| 24     | 1570                          | 2,4/7,7                           | 0,6   | 10,36                 | 1,57  | 0,4869                         | 0,7803 |
| 25     | 1510                          | 4,3/12,4                          | 0,4   | 9,69                  | 0,83  | 1,1202                         | 0,6596 |

Розглянемо деякі результати кореляційного аналізу між показником фільтрації *API* та концентрацій *c* реагентів. Нижче за даними табл. 4.4 і 4.5 наведено емпіричні оцінки коефіцієнтів кореляцій  $r_{APIc}$  і критеріїв  $K = r_{APIc} \sqrt{N} / (1 - r_{APIc}^2)$  для



перевірки статистичних гіпотез  $H_0: \rho_{APIc} = 0$ , де  $\rho_{APIc}$  – істинне значення відповідного коефіцієнту кореляції,  $N$  – кількість дослідів.

| $x$        | $r_{APIx}$ | $K$    |
|------------|------------|--------|
| $c_{XG}$   | 0,143      | 0,730  |
| $c_s$      | 0,056      | 0,281  |
| $c_{p.f.}$ | 0,211      | 1,107  |
| $c_a$      | -0,193     | -1,001 |

З наведених даних з довірчою ймовірністю  $\alpha = 0,05$  слідує статистично незначущий зв'язок між показником фільтрації  $API$  та концентраціями реагентів.

В табл. 4.6 наведено результати вимірювання показників фільтрації  $HTHP$  досліджуваних рецептур біополімерної системи для плану експерименту (див. табл. 4.4). У межах області планування експерименту буровий розчин характеризується показником  $HTHP = 7,6 - 36,4$  см<sup>3</sup>/30 хв.

Таблиця 4.6 – Результати вимірювань та обробки фільтраційних властивостей

| Дослід | Результати вимірювання<br>$HTHP$ , см <sup>3</sup> /30 хв | Розрахункові значення<br>$HTHP'$ , см <sup>3</sup> /30 хв | Відносна похибка<br>$\delta_{HTHP}$ , % |
|--------|---|---|---|
| 1      | 22,6  | 22,60   | 0                                       |
| 2      | 11,0  | 11,00   | 0                                       |
| 3      | 24,0  | 24,01   | 0,04                                    |
| 4      | 18,2  | 18,20   | 0                                       |
| 5      | 28,8  | 28,80   | 0                                       |
| 6      | 14,2  | 14,20   | 0                                       |
| 7      | 20,0  | 20,00   | 0                                       |
| 8      | 12,0  | 12,03   | 0,25                                    |
| 9      | 17,8  | 17,79   | 0,06                                    |
| 10     | 16,0  | 16,00   | 0                                       |
| 11     | 22,2  | 22,18   | 0,09                                    |
| 12     | 17,0  | 16,98   | 0,12                                    |
| 13     | 25,2  | 25,21   | 0,04                                    |
| 14     | 23,9  | 23,90   | 0                                       |
| 15     | 36,4  | 36,41   | 0,03                                    |
| 16     | 24,8  | 24,81   | 0,04                                    |
| 17     | 11,8  | 11,81   | 0,08                                    |
| 18     | 10,0  | 9,98  | 0,20                                    |
| 19     | 7,6   | 7,61  | 0,13                                    |
| 20     | 11,8  | 11,79   | 0,08                                    |
| 21     | 24,5  | 24,50   | 0                                       |
| 22     | 14,0  | 14,00   | 0                                       |
| 23     | 33,0  | 32,99   | 0,03                                    |
| 24     | 24,6  | 24,58   | 0,08                                    |
| 25     | 13,0  | 12,99   | 0,08                                    |

Нижче за даними табл. 4.4 і 4.6 наведено результати кореляційного аналізу показника *НТНР* фільтрації і факторів  $X$  плану експерименту.

| $x$        | $r_{HTNRx}$ | $K$    |
|------------|-------------|--------|
| $T$        | 0,488       | 3,207  |
| $c_{XG}$   | -0,171      | -0,880 |
| $c_s$      | -0,467      | -2,982 |
| $c_{p.f.}$ | -0,390      | -2,300 |
| $c_a$      | -0,330      | -1,851 |
| $\Delta p$ | 0,271       | 1,461  |
| $k_d$      | 0,432       | 2,651  |

З одержаних результатів з довірчою ймовірністю 0,05 слідує статистично значущий зв'язок ( $|K| > u_{\alpha/2} = 1,96$ ) між показником фільтрації *НТНР* і температурою, концентраціями крохмалю і форміату калію, проникністю фільтра.

Рівняння стану показника *НТНР* фільтрації побудовано у вигляді полінома другого порядку (4.6) із наведеним у табл. 4.7 вектором базисних функцій. Клас  $E$  сформовано з різних комбінацій базисних функцій і включав 358370 моделей. В табл. 4.7 наведено побудовані за допомогою процедур (4.7) оцінки параметрів  $\hat{V}$  і дисперсій адекватності  $S_\varepsilon^2$  для деяких рівнянь стану (4.6) показника *НТНР* фільтрації біополімерної системи з різними поєднаннями базисних функцій. Найбільш адекватна за процедурою (4.7) регресійна модель 210899 в класі  $E$  різних комбінацій базисних функцій (4.6) відповідає певному поєднанню з 22 базисних функцій і виділена в табл. 4.7.

У табл. 4.6 наведено розрахункові значення показників *НТНР'* фільтрації для плану експерименту, які свідчать про високу точність апроксимації експериментальних даних. Відзначимо, що в межах області планування експерименту найбільш адекватна модель є лінійною тільки для проникності керамічного фільтру і температури (див. табл. 4.7).

На рис. 4.8 показано вплив вмісту реагентів на показник *НТНР* фільтрації. Характерним є незначний вплив концентрації камеді ксантана на показник *НТНР* у всьому діапазоні температур та комбінацій досліджуваних реагентів (рис. 4.8а). При температурі 130 °С із збільшенням концентрації крохмалю спостерігається близька

до лінійної тенденція зменшення показника *НТНР* фільтрації. Проте, слід відмітити, що при подальшому збільшенні температури вплив крохмалю на показник *НТНР* фільтрації майже нівелюється (рис. 4.8б). Натомість реагент Алеврон та форміат калію зменшують показник *НТНР* фільтрації у всьому діапазоні досліджуваних температур, що підтверджує їх термостабілізуючу дію на полісахаридні реагенти, які входять до складу біополімерної системи (рис. 4.8в).

Таблиця 4.7 – Параметри рівнянь стану показника *НТНР* фільтрації біополімерної системи

| Базисні функції<br>$b_i$   | Параметри моделі     | Значення параметрів $B_i$ моделі (4.6) |                          |                          |
|--|----------------------|--|--------------------------|--------------------------|
|  |                      | <b>210899</b>                          | 224652                   | 332109                   |
| 1  | $B_{i1}$             | 64,901                                 | -184,580                 | -193,640                 |
| $T$  | $B_{i2}$             | -0,063                                 | 1,502                    | 1,522                    |
| $c_{XG}$   | $B_{i3}$             | -68,736                                | 247,222                  | 233,651                  |
| $c_s$  | $B_{i4}$             | -29,636                                | -20,878                  | -13,692                  |
| $c_{p.f.}$   | $B_{i5}$             | -0,062                                 | 0,125                    | 0,158                    |
| $c_a$  | $B_{i6}$             | -29,175                                | -37,330                  | -33,324                  |
| $\Delta p$   | $B_{i7}$             | 6,401                                  | 33,380                   | 31,168                   |
| $k_d$  | $B_{i8}$             | 3,268                                  | 16,411                   | 15,705                   |
| $Tc_{XG}$  | $B_{i9} \cdot 10^2$  | 0,886                                  | -195,172                 | -187,040                 |
| $Tc_s$   | $B_{i10}$            | 0,118                                  | 0,140                    | 0,123                    |
| $Tc_{p.f.}$  | $B_{i11} \cdot 10^4$ | 4,544                                  | -22,605                  | -25,210                  |
| $Tc_a$   | $B_{i12}$            | –                                      | 0,153                    | 0,190                    |
| $T\Delta p$  | $B_{i13}$            | –                                      | -0,159                   | -0,145                   |
| $Tk_d$   | $B_{i14}$            | -0,015                                 | -0,118                   | -0,108                   |
| $c_{XG}c_s$  | $B_{i15} \cdot 10^2$ | –                                      | –                        | 3,874                    |
| $c_{XG}\Delta p$   | $B_{i16}$            | 4,333                                  | –                        | –                        |
| $c_{XG}k_d$  | $B_{i17}$            | -0,208                                 | 3,890                    | 3,360                    |
| $c_s c_{p.f.}$   | $B_{i18} \cdot 10^2$ | 1,290                                  | 4,648                    | 4,185                    |
| $Tc_{p.f.}\Delta p$  | $B_{i19} \cdot 10^4$ | -1,120                                 | –                        | –                        |
| $c_{XG}c_sc_a$   | $B_{i20}^3$          | 13,117                                 | –                        | –                        |
| $c_a\Delta pk_d$   | $B_{i21}$            | –                                      | -0,120                   | -0,129                   |
| $c_{XG}^2$   | $B_{i22}$            | 29,526                                 | –                        | –                        |
| $c_s^2$  | $B_{i23}$            | 0,655                                  | -1,945                   | -2,490                   |
| $c_{p.f.}^2$   | $B_{i24} \cdot 10^5$ | -3,838                                 | 28,588                   | 30,100                   |
| $c_a^2$  | $B_{i25}$            | 6,093                                  | 0,667                    | 1,546                    |
| $\Delta p^2$   | $B_{i26}$            | -0,622                                 | -1,172                   | -1,080                   |
| $k_d^2$  | $B_{i27} \cdot 10^2$ | –                                      | 10,291                   | 6,710                    |
| Дисперсія адекватності моделі, (см <sup>3</sup> /30 хв) <sup>2</sup> |                      | <b>9,536 · 10<sup>-4</sup></b>         | 7,893 · 10 <sup>-3</sup> | 1,815 · 10 <sup>-3</sup> |

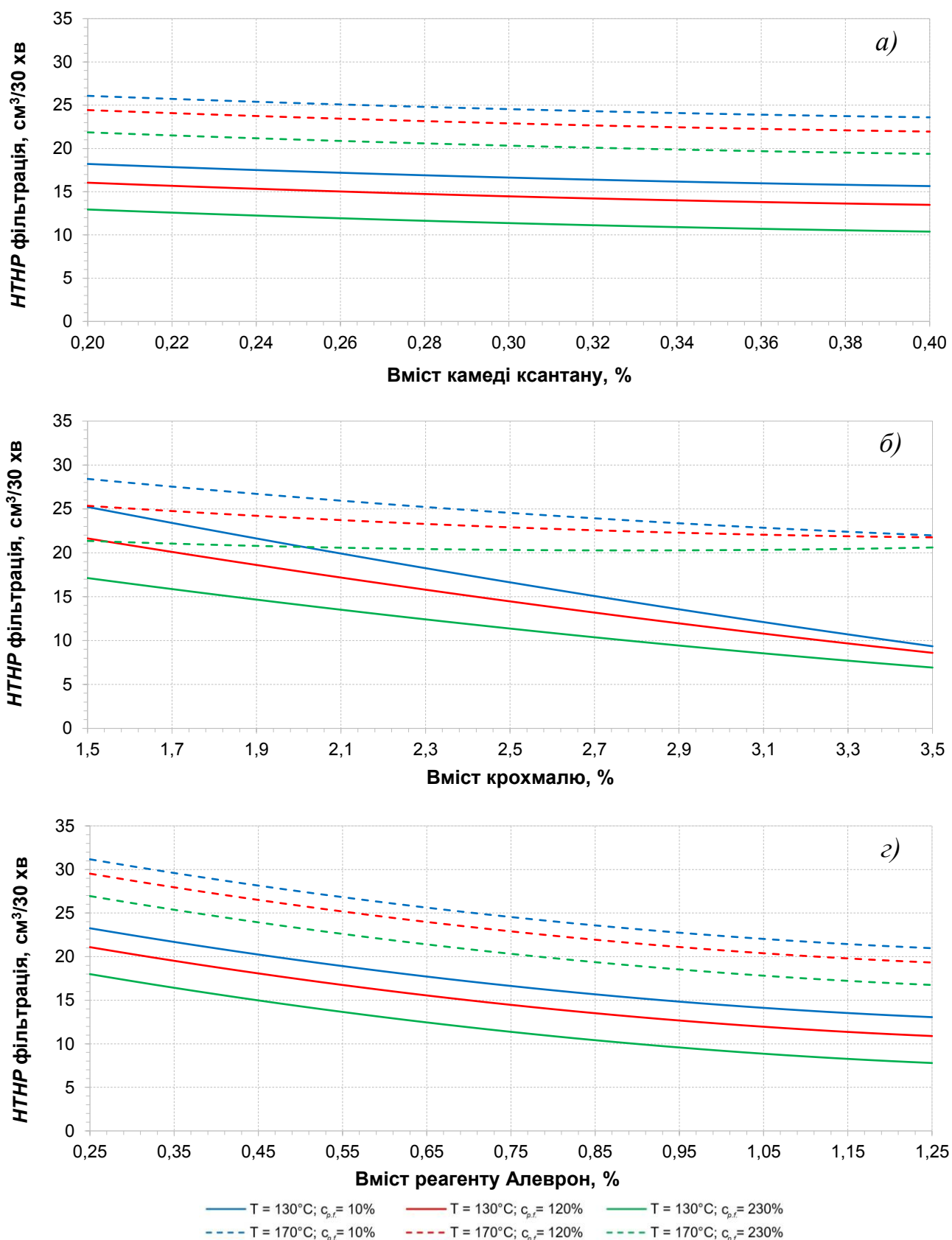


Рисунок – 4.8 Вплив концентрацій реагентів на показник *HTNP* фільтрації:  
 $\Delta p = 3$  МПа,  $k_d = 2,45$  Д, а)  $c_s = 2,5\%$ ,  $c_a = 0,75\%$ , б)  $c_{XG} = 0,30\%$ ,  $c_a = 0,75\%$ ,  
 в)  $c_{XG} = 0,30\%$ ,  $c_s = 2,5\%$

Вплив перепаду тиску на показник *НТНР* фільтрації ілюструється на рис. 4.9. Характерна нелінійна тенденція зміни показника *НТНР* фільтрації зі збільшенням перепаду тиску та пропорційне збільшення показника *НТНР* зі збільшенням початкової проникності керамічного фільтра.

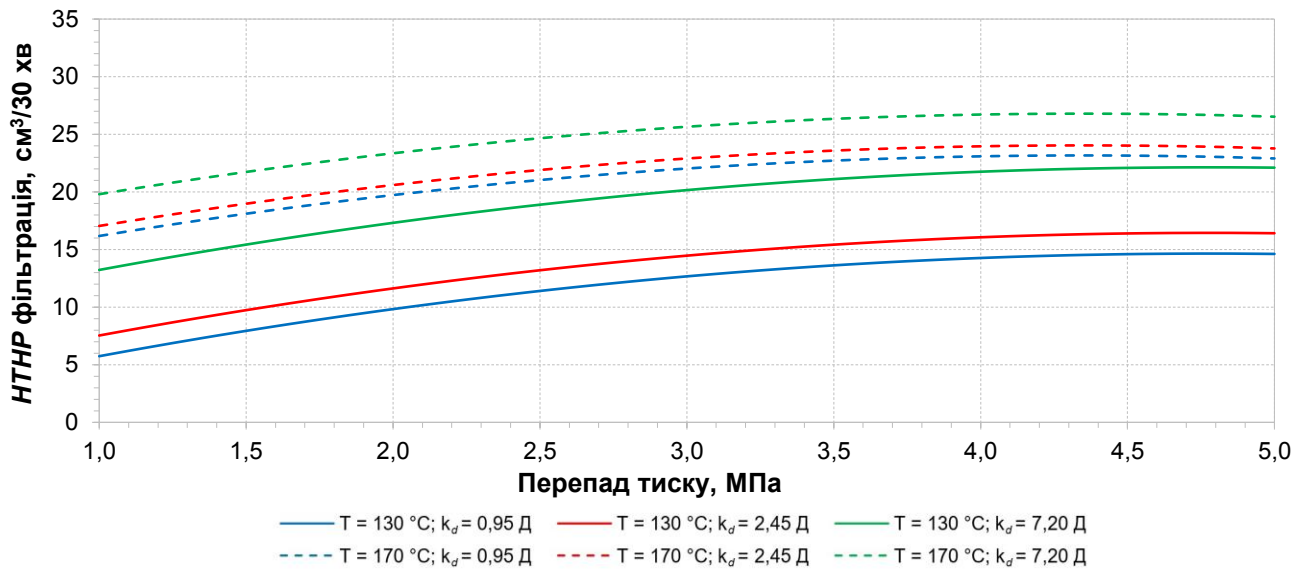
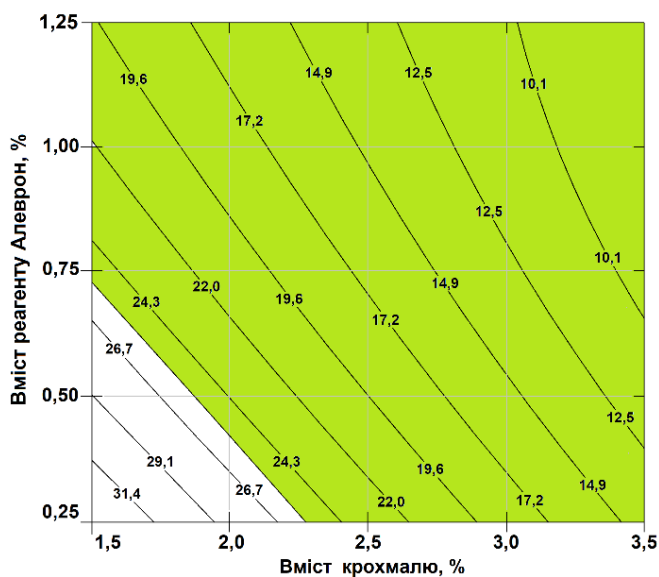


Рисунок – 4.9 Вплив перепаду тиску на показник *НТНР* фільтрації:

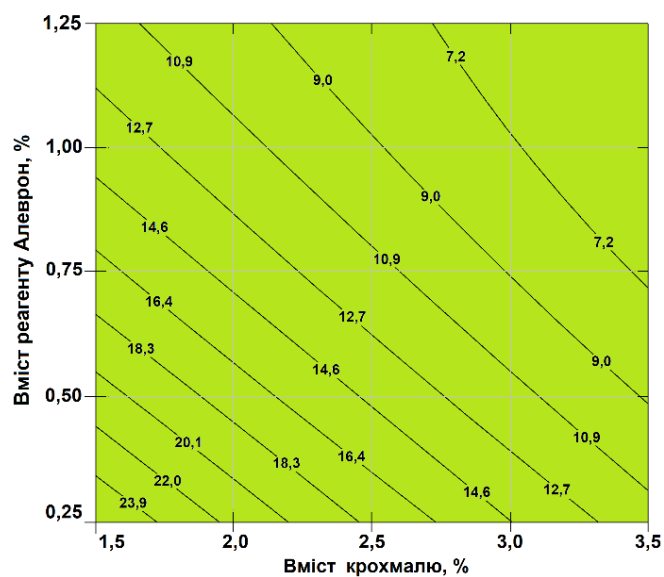
$$c_{XG} = 0,30\%, c_s = 2,5\%, c_a = 0,75\%, c_{p.f.} = 130\%$$

На рис. 4.10 – 4.12 показано залежності  $НТНР(c_{XG}, c_s, c_a) = idem$ , які ілюструють допустиму область  $\Omega_{НРНТ}(c_{XG}, c_s, c_a)$  концентрацій камеді ксантана, крохмалю і реагенту Алеврон  $\Omega_{НРНТ}(c_{XG}, c_s, c_a): НТНР \leq НТНР^{max}, c_{XG}^{min} \leq c_{XG} \leq c_{XG}^{max}, c_s^{min} \leq c_s \leq c_s^{max}, c_a^{min} \leq c_a \leq c_a^{max}$ , де  $НТНР^{max}, c_{XG}^{min}, c_{XG}^{max}, c_s^{min}, c_s^{max}, c_a^{min}, c_a^{max}$  – обмеження на показники фільтрації, а також концентрації реагентів згідно з планом експерименту.

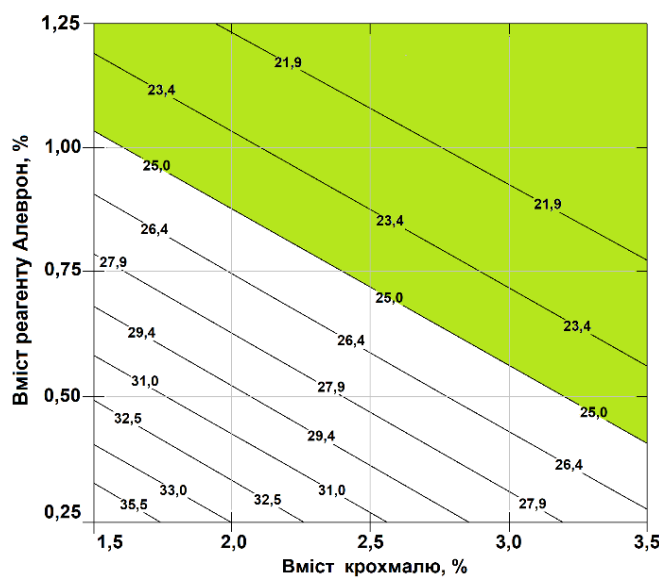
На рис. 4.10 – 4.12 допустима область  $\Omega_{НРНТ}(c_{XG}, c_s, c_a) < НТНР = 25 \text{ см}^3/30 \text{ хв}$  виділена. У більшості випадків для температури 130 °C область допустимих значень  $\Omega_{НРНТ}(c_{XG}, c_s, c_a)$  відповідає області планування експерименту (рис. 4.10б, 4.10б, 4.10б). Для температури 170 °C допустимі області зменшуються в сторону високих концентрацій реагенту Алеврон, крохмалю і форміату калію (рис. 4.10в, 4.10г, 4.11, 4.11г, 4.12в). Однак для  $c_{p.f.} = 230 \%$  і  $c_a = 0,75 \%$  допустимі значення  $\Omega_{НРНТ}(c_{XG}, c_s)$  повністю відповідають області планування експерименту (рис. 4.12г).



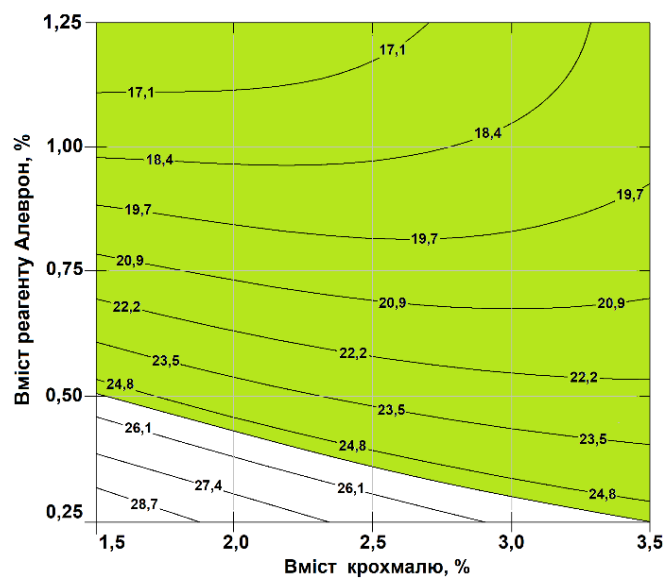
а)



б)

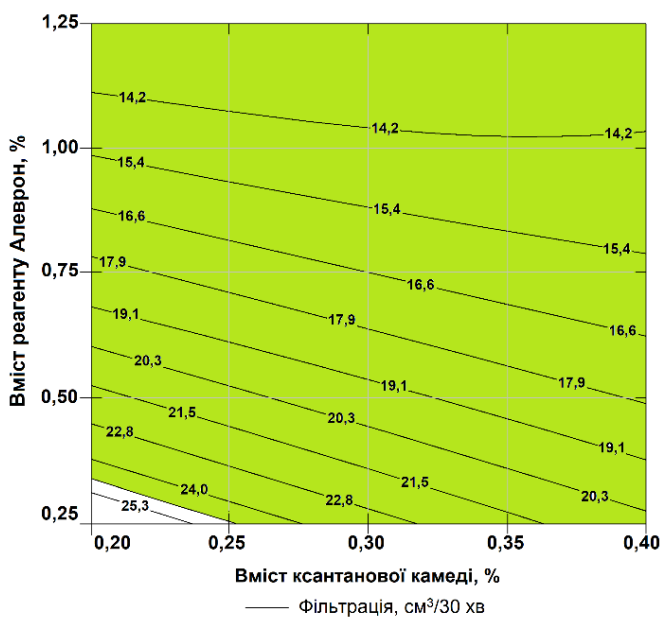


в)

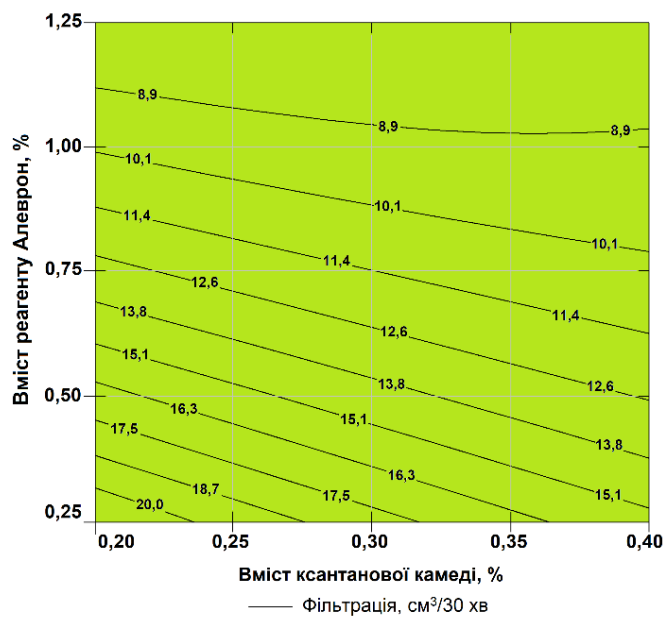


з)

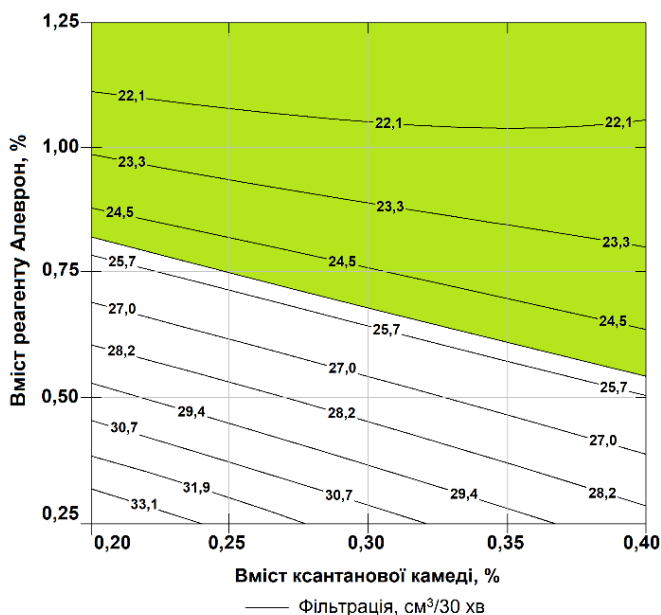
Рисунок 4.10 – Залежність  $HTHP(c_s, c_a) = idem$ :  $c_{XG} = 0,40\%$ ,  $\Delta p = 3$  МПа,  
 $k_d = 2,45$  Д; а)  $T = 130$  °С,  $c_{p.f.} = 10\%$ ; б)  $T = 130$  °С,  $c_{p.f.} = 230\%$ ;  
 в)  $T = 170$  °С,  $c_{p.f.} = 10\%$ ; з)  $T = 170$  °С,  $c_{p.f.} = 230\%$



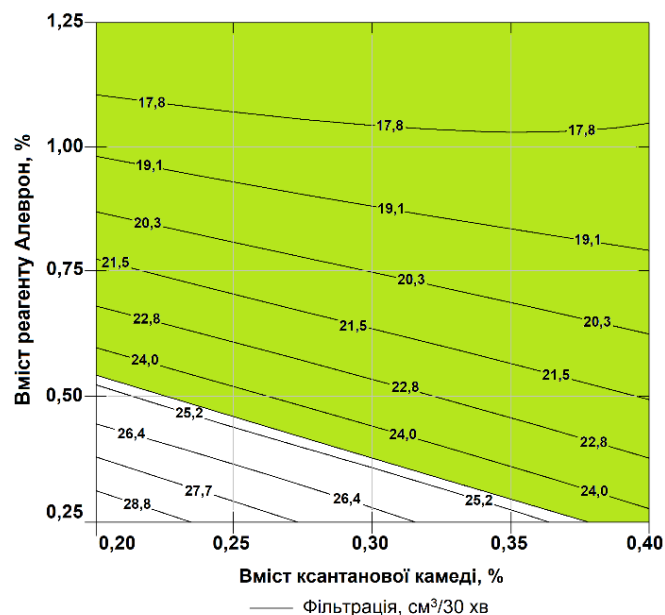
а)



б)



в)

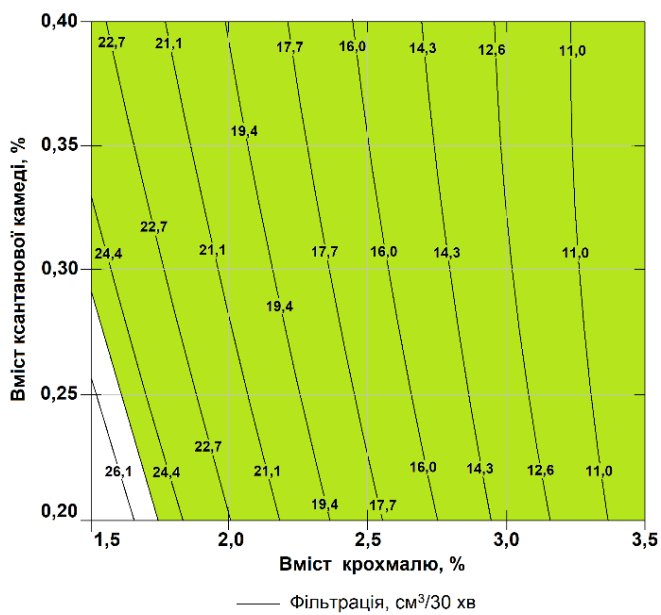


з)

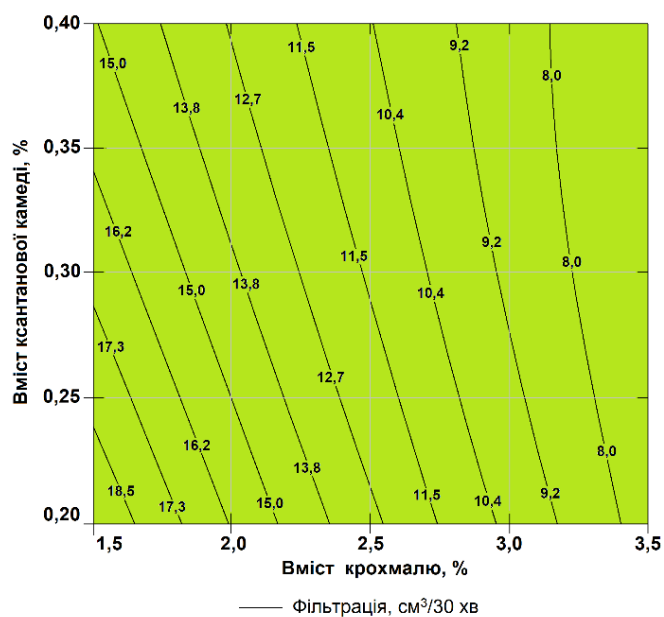
Рисунок 4.11 – Залежність  $HTHP(c_{xG}, c_a) = idem$ :  $c_s = 2,5\%$ ,  $\Delta p = 3$  МПа,

$k_d = 2,45$  Д; а)  $T = 130$  °С,  $c_{p.f.} = 10\%$ ; б)  $T = 130$  °С,  $c_{p.f.} = 230\%$ ;

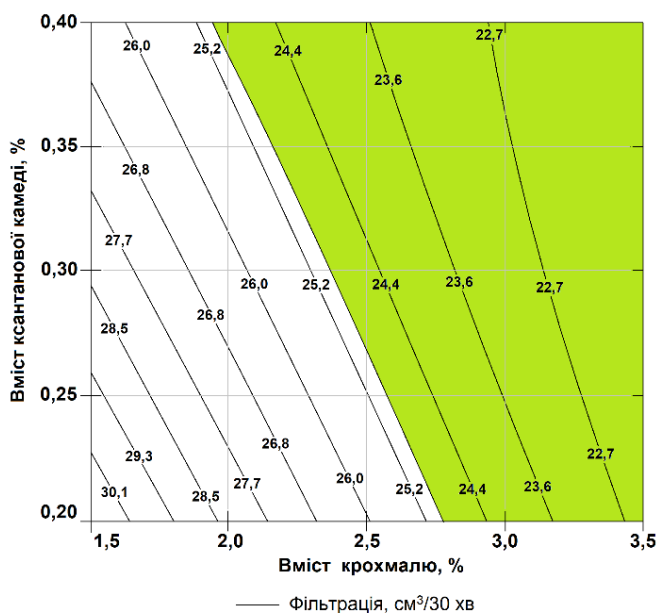
в)  $T = 170$  °С,  $c_{p.f.} = 10\%$ ; з)  $T = 170$  °С,  $c_{p.f.} = 230\%$



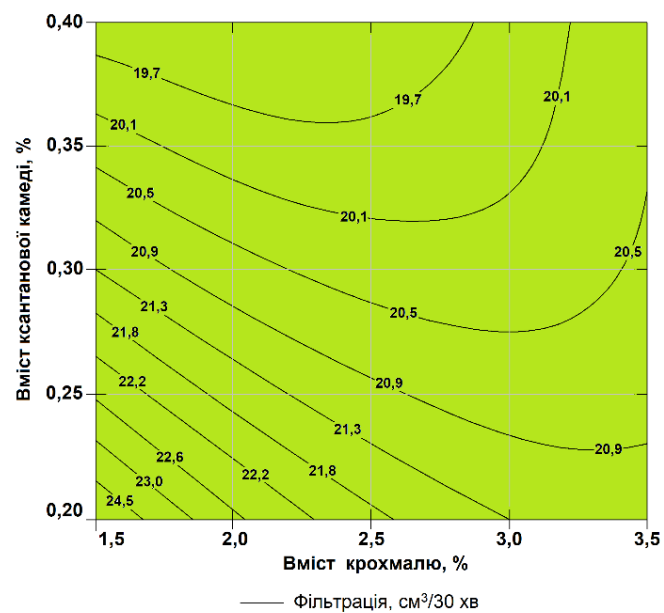
а)



б)



в)



з)

Рисунок 4.12 – Залежність  $HTHP(c_s, c_{xG}) = idem: c_a = 0,75\%$ ,  $\Delta p = 3$  МПа,

$k_d = 2,45$  Д; а)  $T = 130$  °С,  $c_{p.f.} = 10\%$ ; б)  $T = 130$  °С,  $c_{p.f.} = 230\%$ ;

в)  $T = 170$  °С,  $c_{p.f.} = 10\%$ ; з)  $T = 170$  °С,  $c_{p.f.} = 230\%$



Розглянемо деякі результати кореляційного аналізу показника *НТНР* фільтрації з технологічними і реологічними властивостями біополімерної системи при температурі 25 °С (див. табл. 4.5).

| $x$            | $r_{HTHPx}$ | $K$    |
|----------------|-------------|--------|
| $\rho$         | 0,188       | 0,977  |
| $API$          | 0,033       | 0,164  |
| $\theta_{10s}$ | -0,128      | -0,653 |
| $\theta_{10}$  | -0,145      | -0,740 |
| $\tau_0$       | -0,068      | -0,341 |
| $k$            | -0,136      | -0,695 |
| $n$            | 0,105       | 0,532  |

Результати вказують на відсутність статистично значущого кореляційного зв'язку ( $|K| > u_{\alpha/2} = 1,96$ ) показника *НТНР* фільтрації з технологічними властивостями біополімерної системи при нормальних умовах.

На рис. 4.13 показано вплив концентрацій камеді ксантану і реагенту Алеврон на залежності  $API(c_{XG}, c_a) = idem$  і  $HTHP(c_{XG}, c_a) = idem$ . Область мінімальних значень  $\Omega_{API}(c_{XG}, c_a)$  відповідає максимальним концентраціям камеді ксантану та мінімальним концентраціям реагенту Алеврон (рис. 4.13а). Для показника *НТНР* фільтрації область  $\Omega_{HTHP}(c_{XG}, c_a)$ , навпаки, зміщується в сторону високих концентрацій реагенту Алеврон незалежно від концентрацій камеді ксантану (рис. 4.13б), що підтверджує відсутність зв'язку між показниками фільтрації *API* та *НТНР*.

На фото (рис. 4.14) зображено структури зворотних сторін керамічного фільтра з  $k_d = 2,45$  Д до і після проведення вимірювань показника *НТНР* фільтрації для різних дослідів. Для однакового вмісту карбонату кальцію і перепаду тиску  $\Delta p = 4$  МПа ступінь кольматації керамічного фільтра різний і залежить від величини показника фільтрації. При низьких значеннях показника *НТНР* фільтрації поровий простір на зворотній стороні фільтра чистий (рис. 4.14б). Зростання показника *НТНР* фільтрації веде до щільної кольматації пор керамічного фільтра твердими частинками та полімерними реагентами (рис. 4.14в). Отже, збільшення фільтрації призводить до зростання глибини та щільності кольматації пласта-колектора.

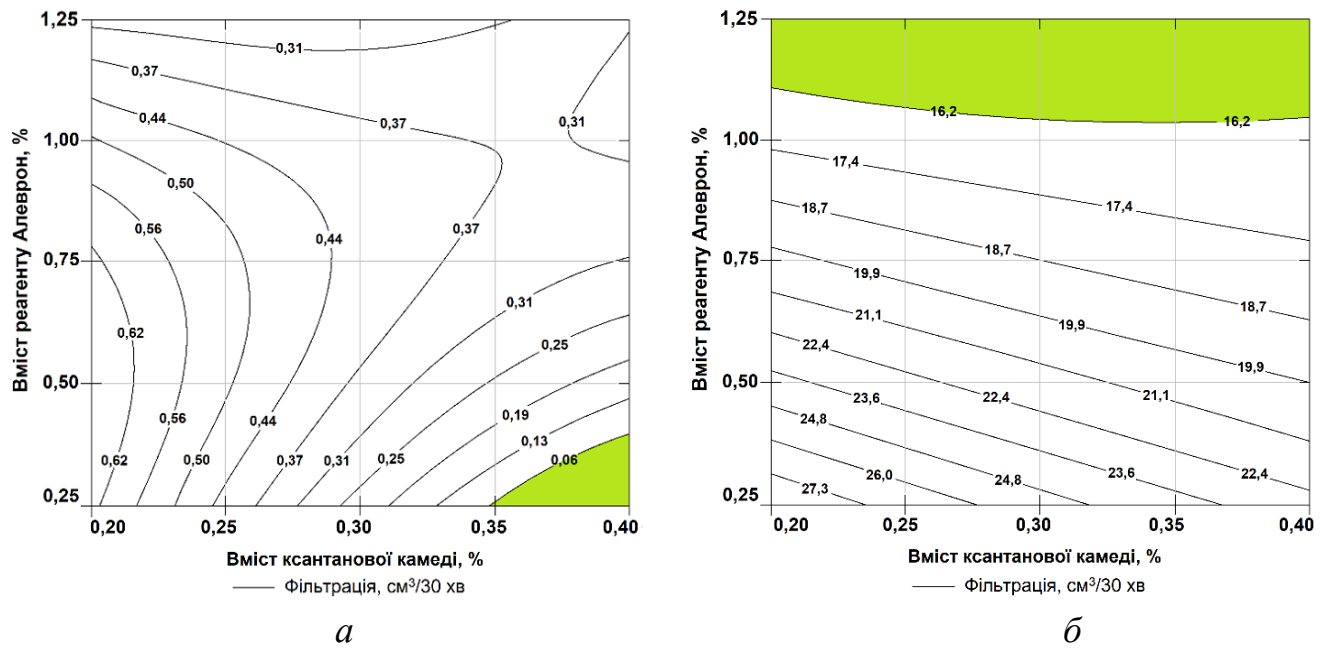
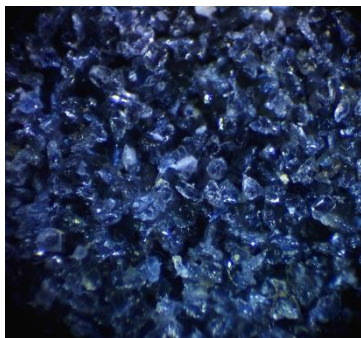


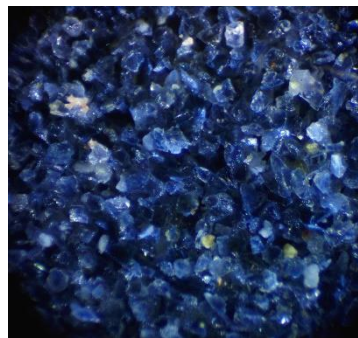
Рисунок 4.13 – Залежності  $API(c_{XG}, c_a) = idem$  і  $HTHP(c_{XG}, c_a) = idem$ :

$c_s = 2,5\%$ ,  $c_{p.f.} = 120\%$ , *a*) показник  $API$  ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta p = 0,7\text{ МПа}$ );

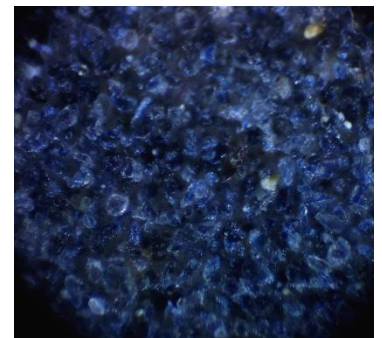
*б*) показник  $HTHP$  ( $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta p = 3\text{ МПа}$ ,  $k_d = 2,45\text{ Д}$ )



*a*



*б*



*в*

Рисунок 4.14 – Фото зворотних сторін керамічних фільтрів  $k_d = 2,45\text{ Д}$  (400 кратне збільшення): *a*) до проведення дослідів; *б*) після проведення дослідів 6 ( $HTHP = 14,2\text{ см}^3/30\text{ хв}$ ); *в*) після проведення дослідів 3 ( $HTHP = 24\text{ см}^3/30\text{ хв}$ )

Перевірка випадкових точок в межах плану експерименту, які не були охоплені дослідом наведена в табл. 4.8. Результати підтверджують високу достовірність прогнозування показника  $HTHP$  фільтрації біополімерної системи за допомогою отриманої регресійної моделі, яка враховує термобаричні умови і проникність пористого середовища.

Таблиця 4.8 – Перевірка моделі для прогнозування показника *НТНР* фільтрації в межах плану експерименту

| Дослід | Фактори       |                            |                           |                              |                           |                  |                           | <i>НТНР</i> ,<br>см <sup>3</sup> /30 хв | <i>НТНР'</i> ,<br>см <sup>3</sup> /30 хв |
|--------|---------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|---|--|
|        | <i>T</i> , °С | <i>c</i> <sub>ХГ</sub> , % | <i>c</i> <sub>С</sub> , % | <i>c</i> <sub>р.ф.</sub> , % | <i>c</i> <sub>а</sub> , % | $\Delta p$ , МПа | <i>k</i> <sub>а</sub> , Д |   |  |
| 1      | 130           | 0,25                       | 2,0                       | 65                           | 0,75                      | 1                | 1,25                      | 10,9                                    | 10,5                                     |
| 2      | 150           | 0,40                       | 3,5                       | 175                          | 1,00                      | 5                | 5,65                      | 17,8                                    | 18,4                                     |
| 3      | 160           | 0,30                       | 2,5                       | 120                          | 1,25                      | 2                | 0,95                      | 13,4                                    | 14,2                                     |
| 4      | 170           | 0,25                       | 1,5                       | 230                          | 0,50                      | 3                | 7,20                      | 29,0                                    | 29,0                                     |
| 5      | 140           | 0,20                       | 3,0                       | 10                           | 0,25                      | 4                | 2,45                      | 26,0                                    | 26,8                                     |

#### 4.4 Дослідження проникності фільтраційної кірки

При бурінні глибоких свердловин в умовах високих температур і тисків утворення на стінках свердловини тонкої низькопроникної фільтраційної кірки зменшує розміщення порід та надходження компонентів бурового розчину в пласт. Це запобігає виникненню ускладнень під час буріння та погіршенню фільтраційно-ємнісних властивостей продуктивних пластів внаслідок техногенного впливу компонентів бурового розчину [43, 59, 74, 83, 107, 101, 187].

У дослідженнях використовували латинський план експерименту, матриця якого наведена в табл. 4.4. Після вимірювання показника *НТНР* фільтрації фільтраційна кірка, утворена на поверхні керамічного фільтра, промивалась дистильованою водою від залишків бурового розчину. Після цього її проникність по воді визначалась за методикою [115].

В табл. 4.9 наведено результати вимірювання проникності керамічного фільтра з утвореною кіркою при дослідженнях рецептур біополімерної системи відповідно до плану експерименту (див. табл. 4.4). Для області планування експерименту проникність фільтра після утворення кірки знаходиться в межах  $k_c = 0,0095 - 0,5389$  мД.

За даними табл. 4.4 і 4.9 наведено результати кореляційного аналізу проникності керамічного фільтра після утворення кірки і факторів *X* плану експерименту.

|            |             |        |
|------------|-------------|--------|
| $x$        | $r_{k_c x}$ | $K$    |
| $T$        | 0,418       | 2,537  |
| $c_{XG}$   | -0,217      | -1,140 |
| $c_s$      | -0,446      | -2,782 |
| $c_{p.f.}$ | -0,269      | -1,447 |
| $c_a$      | -0,345      | -1,961 |
| $\Delta p$ | 0,231       | 1,221  |
| $k_d$      | 0,271       | 1,465  |

З довірчою ймовірністю 0,05 результати свідчать про статистично значущий зв'язок ( $|K| > u_{\alpha/2} = 1,96$ ) між проникністю керамічного фільтра зі сформованою кіркою і температурою, а також концентраціями крохмалю і реагенту Алеврон.

Таблиця 4.9 – Результати вимірювань та обробки проникності фільтраційної кірки

| Дослід | Результати вимірювання $k_c$ , мД | Розрахункові значення $k'_c$ , мД | Відносна похибка $\delta_{k_c}$ , % |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| 1      | 0,0126                            | 0,0126                            | 0                                   |
| 2      | 0,0225                            | 0,0226                            | 0,44                                |
| 3      | 0,0138                            | 0,0137                            | 0,72                                |
| 4      | 0,0142                            | 0,0142                            | 0                                   |
| 5      | 0,0169                            | 0,0169                            | 0                                   |
| 6      | 0,0329                            | 0,0328                            | 0,30                                |
| 7      | 0,0154                            | 0,0155                            | 0,65                                |
| 8      | 0,0126                            | 0,0126                            | 0                                   |
| 9      | 0,1816                            | 0,1817                            | 0,06                                |
| 10     | 0,0189                            | 0,0189                            | 0                                   |
| 11     | 0,0989                            | 0,0991                            | 0,20                                |
| 12     | 0,0095                            | 0,0095                            | 0                                   |
| 13     | 0,3730                            | 0,3745                            | 0,40                                |
| 14     | 0,1655                            | 0,1643                            | 0,73                                |
| 15     | 0,1121                            | 0,1126                            | 0,45                                |
| 16     | 0,2520                            | 0,2512                            | 0,32                                |
| 17     | 0,5411                            | 0,5389                            | 0,41                                |
| 18     | 0,0249                            | 0,0249                            | 0                                   |
| 19     | 0,0144                            | 0,0144                            | 0                                   |
| 20     | 0,0179                            | 0,0179                            | 0                                   |
| 21     | 0,1788                            | 0,1791                            | 0,17                                |
| 22     | 0,1782                            | 0,1788                            | 0,34                                |
| 23     | 0,2093                            | 0,2093                            | 0                                   |
| 24     | 0,1502                            | 0,1502                            | 0                                   |
| 25     | 0,0307                            | 0,0307                            | 0                                   |

Для обробки результатів вимірювань, використовували регресійну модель виду

$$a(T, c_{XG}, c_s, c_{p.f.}, c_a, \Delta p, k_d) = \exp\{B^T b(T, c_{XG}, c_s, c_{p.f.}, c_a, \Delta p, k_d)\}, \quad (4.8)$$

яка після її лінеаризації аналогічна (4.6).

Оцінки векторів параметрів  $\hat{B}$  в (4.6) і регресійної моделі  $\hat{\varepsilon}$  для показників  $\alpha$  побудовано в класі  $E$  різних поєднань базисних функцій із умови мінімуму дисперсії адекватності (4.7).

Рівняння регресії для проникності керамічного фільтру побудовано у вигляді експоненціальної моделі (4.8). В табл. 4.10 наведені оцінки параметрів  $\hat{B}$  і дисперсій адекватності  $S_{\varepsilon}^2$  для деяких рівнянь стану (4.8) проникності керамічного фільтру після утворення кірки з різними поєднаннями базисних функцій. Найбільш адекватна за процедурою (4.7) регресійна модель (4.8) 205213 в класі  $E$  різних комбінацій базисних функцій (4.6) відповідає певному поєднанню з 22 базисних функцій і виділена в табл. 4.10.

Розрахункові значення проникності  $k'_c$  керамічного фільтру із сформованою кіркою у дослідах плану експерименту наведено у табл. 4.9. Оцінки дисперсії адекватності та відносних похибок для дослідів свідчать про високу точність апроксимації експериментальних даних.

На рис. 4.15 з використанням моделі (4.8) показано вплив концентрацій досліджуваних реагентів на проникність керамічного фільтру після утворення кірки. Характерним є незначний вплив вмісту камеді ксантана на проникність фільтру з кіркою у досліджуваному діапазоні концентрацій (рис. 4.15а). Із збільшенням концентрації крохмалю (рис. 4.15б) та реагенту Алеврон (рис. 4.15в) спостерігається нелінійна тенденція зменшення проникності керамічного фільтру із фільтраційною кіркою. Зміна початкової проникності фільтру в межах  $k_d = 0,95 - 5,65$  Д призводить до пропорційного зростання проникності утвореної на ньому кірки. В усіх дослідах із використанням найбільш проникного керамічного фільтру із  $k_d = 7,2$  Д, незалежно від концентрацій досліджуваних реагентів, пропорційного зростання проникності фільтру з утвореною на ньому кіркою не спостерігається. Можливо, це пов'язано із більшим проникненням частинок карбонату кальцію через великі розміри пор керамічного фільтру та утворенням більш щільної кольматаційної зони.

Таблиця 4.10 – Параметри рівнянь стану проникності фільтраційної кірки біополімерної системи

| Базисні функції<br>$b_i$                         | Параметри моделі     | Значення параметрів $B_i$ моделі (4.3) |   |                       |
|--|----------------------|--|---|-----------------------|
|  |                      | 194229                                 | <b>205213</b>                           | 300617                |
| 1  | $B_{i1}$             | 25,853                                 | 16,127                                  | 7,349                 |
| $T$  | $B_{i2}$             | -0,469                                 | -0,313                                  | -0,210                |
| $c_{XG}$   | $B_{i3}$             | 6,532                                  | 2,202                                   | -3,184                |
| $c_s$  | $B_{i4}$             | 1,311                                  | 0,423                                   | 1,820                 |
| $c_{p.f.}$                                       | $B_{i5}$             | 0,017                                  | 0,016                                   | 0,017                 |
| $c_a$  | $B_{i6}$             | -4,482                                 | -4,603                                  | -4,375                |
| $\Delta p$                                       | $B_{i7}$             | 1,676                                  | 0,814                                   | 0,262                 |
| $k_d$  | $B_{i8}$             | 0,285                                  | 0,317                                   | 0,262                 |
| $Tc_s$   | $B_{i9} \cdot 10^3$  | –                                      | –                                       | -8.402                |
| $c_{XG}c_s$                                      | $B_{i10}$            | -6,201                                 | -2,679                                  | -3,177                |
| $c_{XG}\Delta p$                                 | $B_{i11}$            | –                                      | 2,432                                   | 2.463                 |
| $c_sc_{p.f.}$                                    | $B_{i12} \cdot 10^4$ | -3,814                                 | –                                       | -23,649               |
| $c_sc_a$   | $B_{i13}$            | 0,798                                  | 0,817                                   | 0,777                 |
| $c_s\Delta p$                                    | $B_{i14}$            | -0,348                                 | -0,078                                  | -0,135                |
| $c_{p.f.}\Delta p$                               | $B_{i15} \cdot 10^3$ | -5,842                                 | -5,346                                  | -5,046                |
| $Tc_a\Delta p$                                   | $B_{i16} \cdot 10^3$ | 3,392                                  | 3,037                                   | 2,830                 |
| $c_{XG}c_sc_{p.f.}$                              | $B_{i17} \cdot 10^3$ | –                                      | -4,148                                  | –                     |
| $c_{XG}c_s\Delta p$                              | $B_{i18}$            | 0,908                                  | –                                       | –                     |
| $c_{XG}c_{p.f.}c_a$                              | $B_{i19} \cdot 10^3$ | –                                      | –                                       | 2.830                 |
| $T^2$  | $B_{i20} \cdot 10^3$ | 1,725                                  | 1,200                                   | 0,923                 |
| $c_{XG}^2$                                       | $B_{i21}$            | 2,873                                  | -3,529                                  | 6,846                 |
| $c_s^2$  | $B_{i22}$            | -0,073                                 | -0,083                                  | -0,020                |
| $c_{p.f.}^2$                                     | $B_{i23} \cdot 10^5$ | -0,121                                 | 0,481                                   | 1,144                 |
| $c_a^2$  | $B_{i24}$            | -0,683                                 | -0,542                                  | -0,349                |
| $\Delta p^2$                                     | $B_{i25}$            | -0,144                                 | -0,120                                  | -0,126                |
| $k_d^2$  | $B_{i26}$            | -0,024                                 | -0,027                                  | -0,023                |
| Дисперсія адекватності моделі, (мД) <sup>2</sup> |                      | $7,900 \cdot 10^{-3}$                  | <b><math>7,550 \cdot 10^{-5}</math></b> | $8,175 \cdot 10^{-4}$ |

Вплив перепаду тиску на проникність сформованої на керамічному фільтрі кірки показано на рис. 4.16. Характерна нелінійна залежність проникності кірки від перепаду тиску та його початкової проникності. Зі збільшенням перепаду тиску до  $\Delta p = 4,0 - 4,5$  МПа проникність сформованої кірки зростає, з подальшим збільшенням до  $\Delta p = 5$  МПа – зменшується. Це пов'язано з ущільненням під впливом перепаду тиску фільтраційної кірки за рахунок пластичної деформації частинок реагенту Алеврон [35, 38, 136].

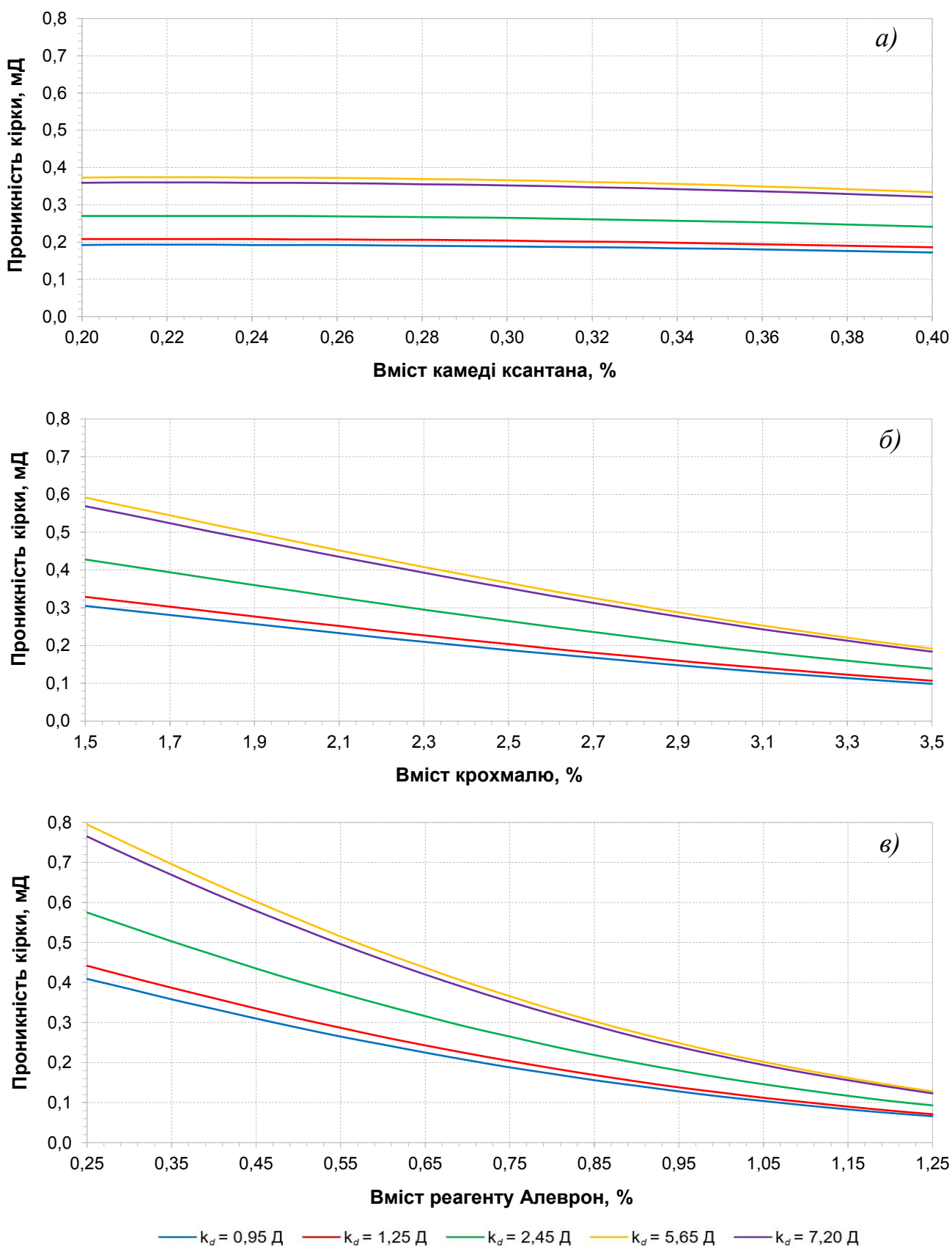


Рисунок 4.15 – Вплив концентрацій реагентів на проникність фільтра зі сформованою кіркою:  $T = 170$  °С,  $\Delta p = 3$  МПа,  $c_{p.f.} = 120\%$ , а)  $c_a = 2,5\%$ ,  $c_s = 0,75\%$ ; б)  $c_{XG} = 0,30\%$ ,  $c_s = 0,75\%$ ; в)  $c_{XG} = 0,30\%$ ,  $c_a = 2,5\%$

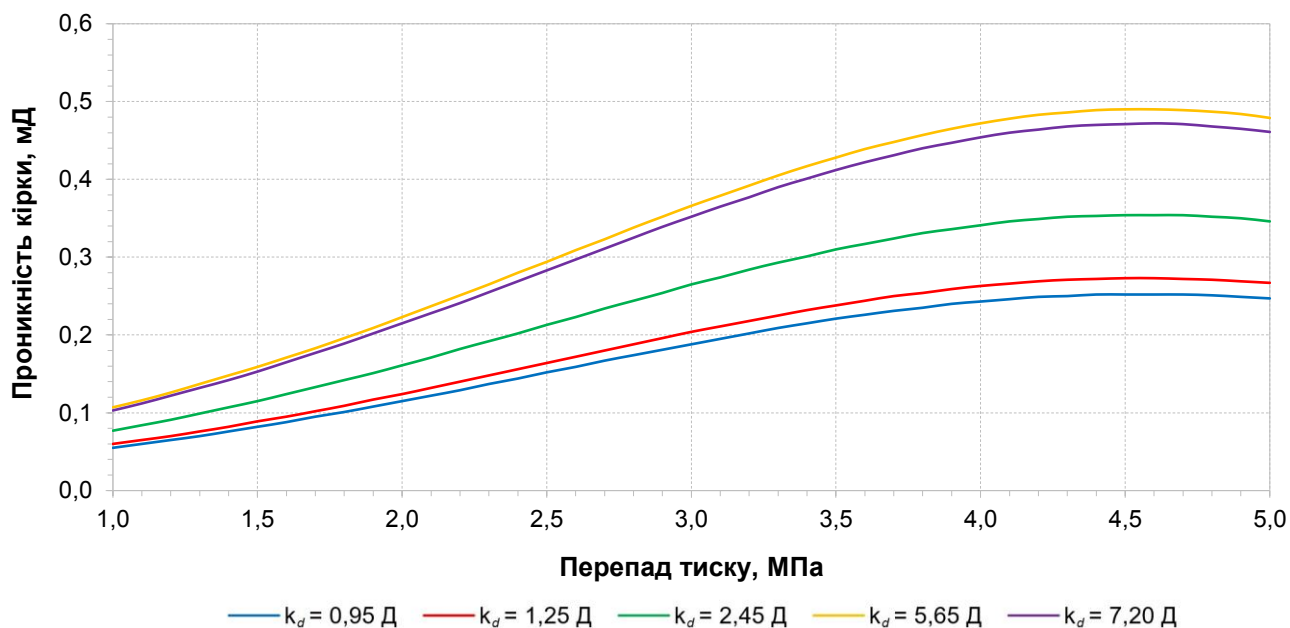


Рисунок 4.16 – Вплив перепаду тиску на проникність фільтра зі сформованою кіркою:  $T = 170$  °С,  $c_{XG} = 0,30\%$ ,  $c_s = 2,5\%$ ,  $c_{p.f.} = 120\%$ ,  $c_a = 0,75\%$

#### Висновки до розділу 4

Вивчено реологічні і структурно-механічні властивості біополімерної системи Біокар-ТФ залежно від концентрацій ксантанової камеді, крохмалю та формиату калію при температурах 25 – 170 °С. Встановлено, що для біополімерної системи Біокар-ТФ найбільш адекватна реологічна модель Гершеля – Балклі. Досліджувана область зміни показників реологічних властивостей характеризує ефективну виносну здатність біополімерної системи при температурах до 170 °С. Структурно-механічні властивості задовольняють вимогам седиментаційної стійкості біополімерної системи.

Вивчено фільтраційні властивості і проникність сформованої фільтраційної кірки для біополімерної системи Біокар-ТФ залежно від концентрацій ксантанової камеді, крохмалю, реагенту Алеврон та формиату калію при температурах 130 – 170°С, перепадах тиску 1 – 5 МПа та проникності керамічного фільтру 0,95 – 7,2 Д. Встановлено можливість регулювання *НТНР* фільтрації за рахунок вибору концентрацій реагентів, які входять до складу бурового розчину. Відсутність



кореляційного зв'язку між показниками *API* та *НТНР* вказує на необхідність орієнтації виключно на параметри, визначені при умовах, що моделюють вибійні. Результатами досліджень підтверджено термостабілізуючу дію формиату калію на полісахаридні реагенти, що входять до складу біополімерної системи. Підвищення концентрації формиату калію зменшує тенденцію температурного зниження реологічних та структурно-механічних показників біополімерної системи, а також позитивно впливає на величину показника *НТНР* фільтрації у всьому діапазоні досліджуваних температур.

Побудовано регресійні залежності в класі поліноміальних моделей другого порядку для показників реологічних, структурно-механічних і фільтраційних властивостей, які є інформаційним забезпеченням задачі вибору оптимальних рецептур системи Біокар-ТФ для конкретних гірничогеологічних умов буріння з урахуванням геотермальних умов свердловини.

## РОЗДІЛ 5

### ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ

#### БІОПОЛІМЕРНОЇ СИСТЕМИ БІОКАР-ТФ

##### **5.1 Використання біополімерної системи Біокар-ТФ при бурінні свердловини 43 Семиренківського ГКР**

Семиренківське родовище в інтервалі залягання відкладів нижнього карбону характеризується складною геологічною будовою, низькою стійкістю гірських порід та перешаруванням пластів з АВПТ та АНПТ. Особливу небезпеку створюють комплекси порід продуктивних горизонтів візейського ярусу В-16 – В-19, розкриття яких бурінням пов'язане із високими ризиками ускладнень і часто супроводжується виникненням аварій. Промивальні рідини, що застосовуються при бурінні відкладів нижнього карбону мають забезпечувати стійкість стінок свердловин та високу якість розкриття продуктивних пластів. На різних етапах розробки родовища з цією метою застосовували полімер-глинисту систему ПІБР-2М та біополімерну систему Біокар-МТ, які були інгібовані хлоридами калію і натрію у поєднанні з органічними інгібіторами [3, 35, 58].

Свердловина 43 Семиренківського ГКР була запроєктована як пошукова з цільовим горизонтом В-24 в інтервалі 5752 – 6572 м з коефіцієнтом аномальності 1,51 та пластовою температурою 150 °С. Для розкриття проєктного горизонту була запланована біополімерна система Біокар-ТФ із густиною 1600 кг/м<sup>3</sup>, яка створювала передумови для якісного розкриття та забезпечувала високий рівень інгібування глинистих порід (рис. 5.1).

Попередній інтервал свердловини 4552 – 5752 м мав перекриватися 177,8-мм експлуатаційною колоною. Для його розкриття була запланована біополімерна система Біокар-МТ [3, 20, 21, 22, 35] (рис. 5.1). Даний інтервал має складну геологічну будову і вміщує газонасичені низькопроникні горизонти від В-16 до верхньої частини В-19, яким властиві різкі коливання пластових тисків із коефіцієнтами

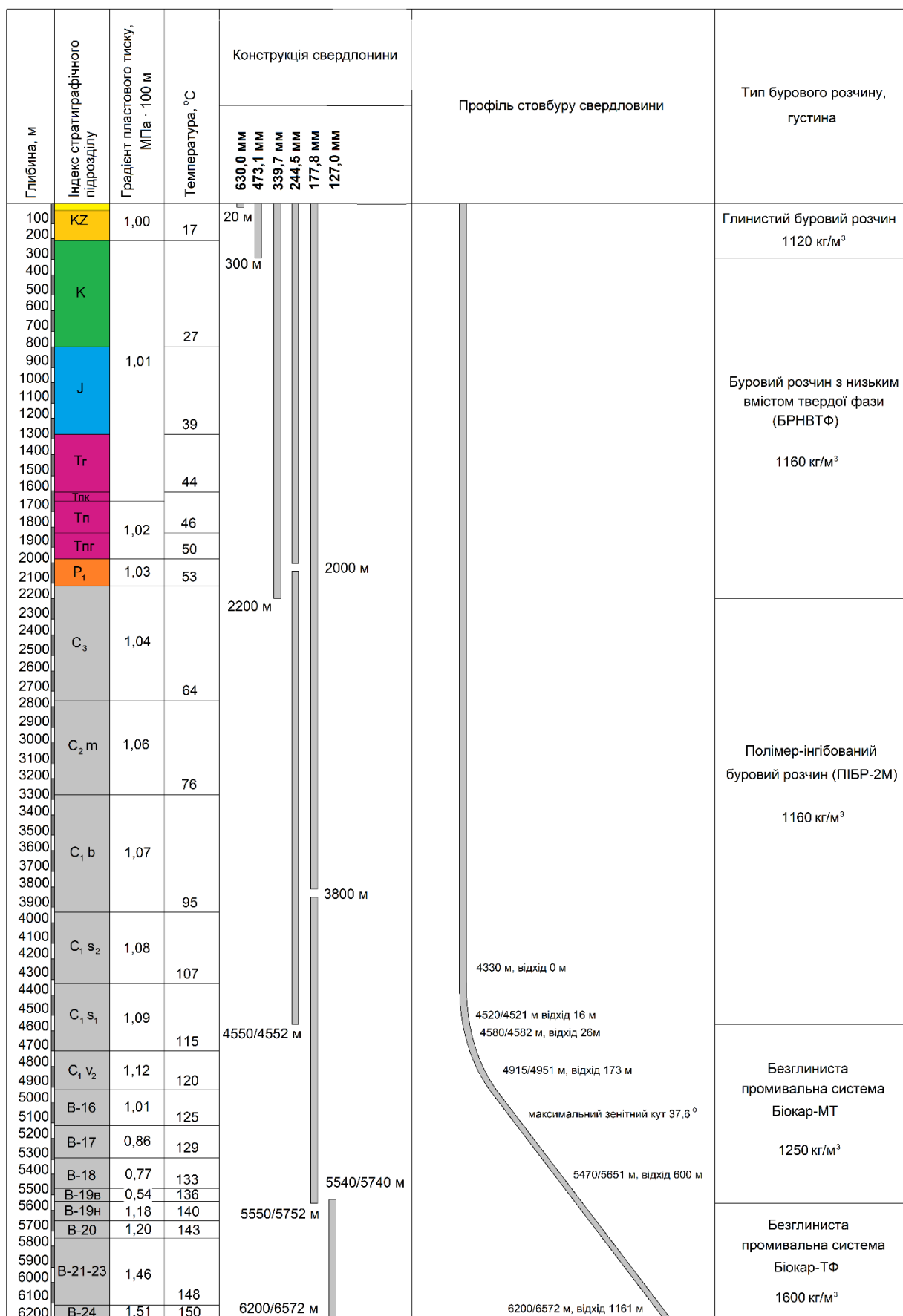


Рисунок 5.1 – Геолого-технічна інформація про свердловину

43 Семиренківського ГКР

аномальності від 0,54 до 1,01. Геологічний розріз представлений неоднорідним перешаруванням пластів аргілітів, алевролітів, пісковиків і вапняків з різними поровими тисками та фізико-механічними властивостями, які характеризуються низькою стійкістю, схильністю до осипань та локального звуження стовбура свердловини.

Ситуація зі стійкістю порід була ускладненою через застосування тангенціального профілю стовбура свердловини із проектним zenітним кутом  $37,6^\circ$ . Це був перший і, як з часом з'ясувалося, невдалий досвід впровадження такого типу профілю на родовищі. Помилка проектування полягала у спробі розкрити потенційно нестійкі відклади похилим стовбуром свердловини зі значним кутом нахилу, що сприяє додатковому зменшенню їх стійкості та призводить до інтенсивних осипань [28]. До цього, а також надалі, після буріння свердловини 43 Семиренківського ГКР, для проходження похило-скерованих свердловин використовували S-подібний профіль з розкриттям нестійких відкладів нижнього карбону вертикальною ділянкою стовбура.

Ускладнення при бурінні розпочалися після початку набору кривизни свердловини з глибини 4562 м і супроводжувалися виникненням перешкод руху бурильного інструменту та виносом уламків гірських порід. З метою покращання ситуації поступово були підвищені реологічні і структурно-механічні показники біополімерної системи, її інгібуючі властивості та густина до  $1280 - 1290 \text{ кг/м}^3$  (табл. 5.1). Прийняті заходи дозволили підвищити стійкість порід та покращити прохідність стовбура свердловини, проте зросла небезпека виникнення диференціальних прихватів, які мали місце на глибинах 5192, 5310, 5390 і 5446 м. Прихвати ліквідували встановлення нафтових ванн та роботою ясом. Свердловину вдалося пробурити до глибини 5486 м.

На глибині 5465 м перед нарощуванням було втрачено рухомість бурильної колони. Після встановлення трьох нафтових ванн та інтенсивного розходжування відбувся обрив бурильного інструменту. “Голова” залишеної у свердловині КНБК знаходилася на глибині 5156 м. У такій ситуації цільовий горизонт свердловини був змінений на В-19 з орієнтовною проектною глибиною 5605 м. Над “головою”

залишеної у свердловині КНБК було встановлено цементний міст. В інтервалі 3800 – 5060 м опущено і зацементовано першу секцію 177,8-мм експлуатаційної колони.

Таблиця 5.1 – Параметри біополімерної системи Біокар-МТ при бурінні інтервалу 4547 – 5486 м

| Глибина, м | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Умовна в'язкість, с | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |  | СНЗ <sub>10</sub> с/10 хв, Па | Реологічні властивості (модель Гершеля – Балклі) |                      |       | КТК  | Показник рН | Вміст К <sup>+</sup> , % |
|------------|----------------------------|---------------------|------------------------------------|--|-------------------------------|--|----------------------|-------|------|-------------|--------------------------|
|            |                            |                     | API (Δр = 0,7 МПа)                 | НТНР (T <sub>пнб</sub> , Δр = 3,5 МПа) |                               | τ <sub>0</sub> , Па                              | k, Па·с <sup>n</sup> | n     |      |             |                          |
| 4562       | 1200                       | 48                  | 3,5                                | 14                                     | 3,4/6,2                       | 0  | 0,693                | 0,555 | 0,12 | 9,55        | 3,7                      |
| 4878       | 1230                       | 46                  | 3,5                                | 15                                     | 4,3/5,7                       | 0,988  | 1,183                | 0,481 | 0,12 | 9,71        | 3,0                      |
| 5117       | 1250                       | 67                  | 3,5                                | 17                                     | 5,7/7,7                       | 1,145  | 2,244                | 0,423 | 0,12 | 9,89        | 2,9                      |
| 5208       | 1260                       | 67                  | 3,5                                | 16                                     | 5,7/9,1                       | 1,941  | 2,030                | 0,447 | 0,12 | 9,83        | 2,9                      |
| 5236       | 1280                       | 68                  | 5,5                                | 18,5                                   | 6,2/9,6                       | 3,119  | 1,266                | 0,525 | 0,12 | 9,75        | 3,5                      |
| 5450       | 1260                       | 118                 | 5,5                                | 19                                     | 12,4/15,8                     | 5,646  | 1,26                 | 0,533 | 0,10 | 9,69        | 3,6                      |
| 5486       | 1260                       | 101                 | 4                                  | 16                                     | 5,7/16,3                      | 4,865  | 0,783                | 0,565 | 0,08 | 9,70        | 3,4                      |

Для буріння другого стовбура свердловини через ускладнену зону було прийнято рішення щодо використання біополімерної системи Біокар-ТФ. Вибір ґрунтувався на результатах порівняльних досліджень інгібуючих властивостей біополімерних систем Біокар-ТФ і Біокар-МТ (рис. 5.2). Очікувалося, що висока інгібуюча здатність та низький показник *НТНР* фільтрації, які властиві системі Біокар-ТФ, сприятимуть уповільненню процесів втрати міцності глинистих порід. Це мало забезпечити стійкість стовбура свердловини при меншій густині, а низькі трибометричні властивості системи Біокар-ТФ сприятимуть уникненню диференціальних прихватів.

Приготування біополімерної системи Біокар-ТФ здійснювали у період ОТЦ, після спуску та цементування першої секції 177,8-мм експлуатаційної колони. Необхідний об'єм біополімерної системи готували в ємності блоку приготування розчину шляхом розчинення в прісній воді 0,4 % камеді ксантана та 1,5 % КМК. Після введення полімерних реагентів систему ретельно перемішували протягом 2 год.

Надалі отриману систему обважнювали до густини  $1220 \text{ кг/м}^3$  додаванням 26 % формиату натрію, 9 % формиату калію та 10 % мармурової крихти. В кінці додавали 0,5 % органо-мінерального кольматанта Алеврон та 0,4 % реагенту РПС як регулятора показника  $pH$ . Після перемішування протягом 1 – 2 год готову до застосування систему відкачували в приймальну ємність. Мастильну домішку Geolub (0,15 %) та інгібітор розміцнення порід ПЕГ-600 (0,25 %) вводили у систему в процесі буріння. Технологічні властивості системи Біокар-ТФ після приготування наведено в табл. 5.2.

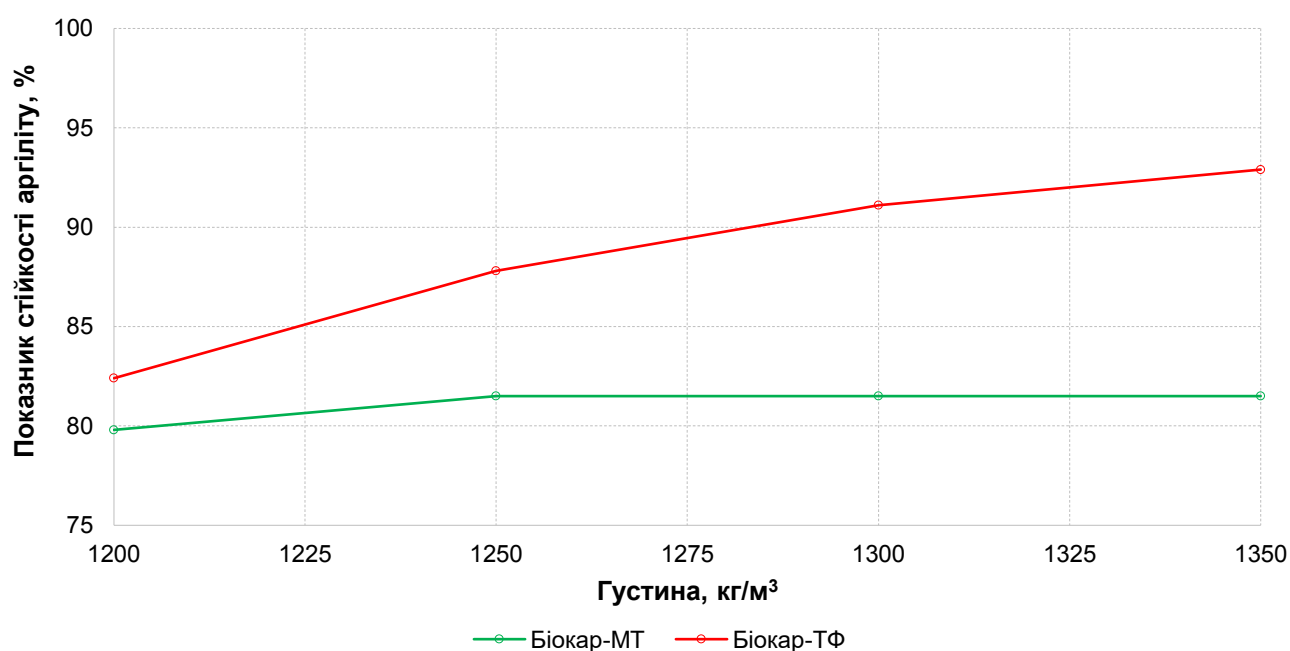


Рисунок 5.2 – Порівняння інгібуючих властивостей Біокар-МТ та Біокар-ТФ за показником стійкості аргіліту

Таблиця 5.2 – Технологічні властивості системи Біокар-ТФ після приготування

| Густина, $\text{кг/м}^3$ | Умовна в'язкість, с | Фільтрація, $\text{см}^3/30 \text{ хв}$ |  | СНЗ <sub>10</sub> с/10 хв, Па | Реологічні властивості (модель Гершеля – Балклі) |                                    |      | КТК  | Показник $pH$ | Вміст $K^+$ , % |
|--------------------------|---------------------|---|--|-------------------------------|--|------------------------------------|------|------|---------------|-----------------|
|                          |                     | API ( $\Delta p = 0,7 \text{ МПа}$ )    | НТНР ( $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ , $\Delta p = 3,5 \text{ МПа}$ ) |                               | $\tau_0$ , Па                                    | $k$ , $\text{Па} \cdot \text{с}^n$ | $n$  |      |               |                 |
| 1220                     | 44                  | 2,3                                     | 13   | 4,8/6,7                       | 1,74   | 1,28                               | 0,46 | 0,13 | 9,3           | 4,5             |

Важливим показником, що визначає можливість застосування біополімерних

систем в тих чи інших термобаричних умовах, є межа термічної стійкості. Температура  $T_m$  для біополімерної системи Біокар-ТФ, що застосовувалася для буріння свердловини 43 Семиренківського ГКР, становила 149 °С (рис. 5.3). Отже, система Біокар-ТФ відповідала термічним умовам свердловини, оскільки максимальна пластова температура нового проектного горизонту В-19 становить 141 °С.

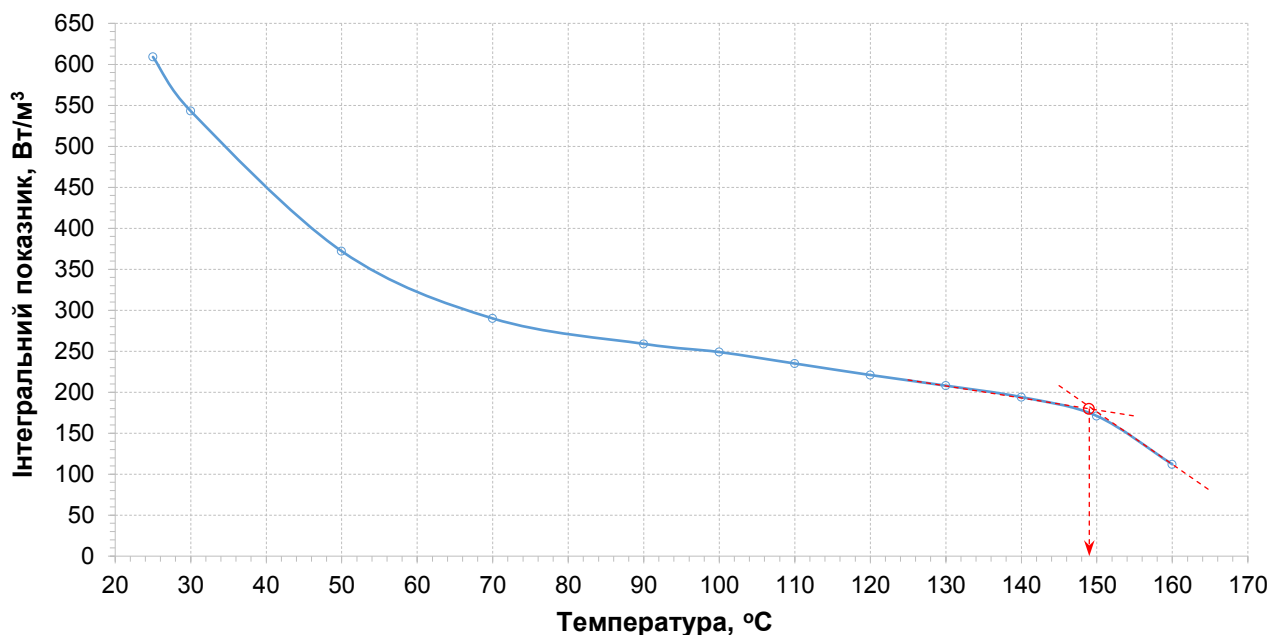


Рисунок 5.3 – Залежність інтегрального показника біополімерної системи Біокар-ТФ зі свердловини 43 Семиренківського ГКР від температури та визначення показника  $T_m$

Згідно з планом робіт, буріння другого стовбура свердловини передбачалось із постійним застосуванням глибинного навігаційного обладнання. Проте оскільки в процесі розбурювання цементного мосту до глибини 5083 м на ситах була відмічена наявність шламу вибуреної породи, а результати інтклінометрії підтвердили зміщення вибою відносно першого стовбура, телесистему при подальшому поглибленні свердловини вирішили не застосовувати.

Заміну біополімерної системи Біокар-МТ на систему Біокар-ТФ провели після розбурювання оснастки 177,8-мм обсадної колони та цементного мосту. Після заміни було відмічене незначне спінювання промивальної рідини, пов'язане із

надходженням великої кількості повітря під час введення солі при обважненні. Піноутворення було нейтралізоване введенням 0,02 – 0,05 % піногасника від об'єму промивальної рідини протягом кількох циклів циркуляції.

Буріння в інтервалі 5083 – 5294 м проходило без ускладнень. Середня механічна швидкість буріння становила 0,93 – 2,39 м/год. При вибої 5170 – 5197 м, відповідно до програми промивання свердловини, провели обважнення системи Біокар-ТФ форміатом натрію до густини 1240 кг/м<sup>3</sup>. Осипного шламу при бурінні не спостерігалось.

Після досягненні вибою 5294 м при шаблонуванні стовбура на глибині 5162 м отримали посадку інструменту на 70 кН та розпочали проробку. Під час проробки на глибині 5174 м різко підвищився тиск до 22,5 МПа та було втрачено рухомість інструменту. Звільнити інструмент вдалося після 32 ударів ясом. При подальших спробах добитися вільного проходження інструменту по стовбуру свердловини отримали обрив бурильного інструменту.

При аналізі обставин аварії було встановлено, що внаслідок неорієнтованого буріння відбулося зіткнення бурильного інструменту з «головою» аварійної КНБК, залишеної в першому аварійному стовбурі.

Оскільки поглиблення свердловини виявилось неможливим, в інтервалі 5178 – 4975 м встановили цементний міст та з глибини 5087 м розпочали орієнтоване буріння свердловини новим (третім) стовбуром. Слід зазначити високу стійкість біополімерної системи Біокар-ТФ до цементної агресії. Технологічні властивості системи Біокар-ТФ після встановлення і розбурювання цементного мосту майже не змінилися (табл. 5.3). Спостерігалось незначне зниження реологічних та структурно-механічних показників, а також зростання фільтрації *API* зі збільшенням показника *pH* і зростанням вмісту іона  $\text{Ca}^{2+}$ . Додаткові реагенти для боротьби з цементною агресією не застосовувалися. Потрібно зазначити, що більшість рецептур біополімерних систем, у тому числі і система Біокар-МТ, демонструють значно меншу стійкість при контакті з цементом, що зазвичай проявляється у суттєвому погіршенні їх параметрів при цементувальних операціях і розбурюванні цементного каменю.



Буріння третього стовбура свердловини до глибини 5466 м при густині біополімерної системи 1300 – 1320 кг/м<sup>3</sup> із поступовим зменшенням зенітного кута з 36,87 до 8,8 ° проходило без ускладнень. Ознак зменшення стійкості порід на стінках свердловини не було виявлено.

Таблиця 5.3 – Технологічні властивості біополімерної системи Біокар-ТФ перед встановленням цементного мосту та в процесі подальшого поглиблення свердловини

| Технологічні властивості                                       | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Умовна в'язкість, с | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |   | СНЗ <sub>10 c/10 хв</sub> , Па | Реологічні властивості (модель Гершеля – Балклі) |                                 |      | КТК  | Показник рН | Вміст Са <sup>2+</sup> , % |
|--|----------------------------|---------------------|------------------------------------|---|--------------------------------|--|---------------------------------|------|------|-------------|----------------------------|
|  |                            |                     | API<br>( $\Delta p = 0,7$ МПа)     | НТНР<br>( $T_{\text{тис}}, \Delta p = 3,5$ МПа) |                                | $\tau_0$ , Па                                    | $k, \text{Па} \cdot \text{с}^n$ | $n$  |      |             |                            |
| Перед встановленням цементного мосту в інтервалі 5178 – 4975 м | 1320                       | 72                  | 1,4                                | 5   | 6,7/8,1                        | 4,56   | 0,99                            | 0,56 | 0,08 | 9,10        | 0,03                       |
| Буріння 3-го стовбура, глибина 5087 м                          | 1310                       | 59                  | 2,0                                | 5   | 5,3/6,2                        | 2,96   | 0,97                            | 0,55 | 0,01 | 10,65       | 0,22                       |
| Буріння 3-го стовбура, глибина 5199 м                          | 1320                       | 72                  | 1,5                                | 5   | 6,2/7,2                        | 3,72   | 1,01                            | 0,56 | 0,01 | 9,23        | 0,04                       |

Перед розкриттям продуктивного горизонту В-19 (вибій свердловини 5466 м) було виконано комплекс геофізичних досліджень свердловини (ГДС). Оскільки горизонт В-19 характеризувався наявністю зони АНПТ (тиск ~30 МПа на глибині 5500 м) було прийнято рішення про поступове зниження густини системи до 1240 кг/м<sup>3</sup> з кроком 20 кг/м<sup>3</sup> на добу. Зниження густини проводилося шляхом розбавлення системи полімерним розчином 0,4 % камеді ксантана та 1,5 % КМК із додаванням реагенту Алеврон та органічного блокатора К-200.

Проте всупереч вжитим заходам, при бурінні на глибині 5564 м відбулося різке падіння тиску та втрата виходу циркуляції бурового розчину. Густина промивальної рідини на момент виникнення поглинання становила 1260 кг/м<sup>3</sup>, а репресія на пласт, без урахування гідродинамічної складової тиску – 38 МПа. Відновити циркуляцію вдалось після закачування на вибій свердловини кольматуючої пачки в об'ємі 20 м<sup>3</sup> на основі системи Біокар-ТФ з додаванням 5 % органічного кольматанта К-200.

Додатково увесь об'єм циркулюючої промивальної рідини був оброблений реагентом К-200 в кількості 1 %. Загальні втрати промивальної рідини при поглинанні склали 64 м<sup>3</sup>. При подальшому поглибленні свердловини добові втрати бурового розчину знаходилися в межах 1 – 7 м<sup>3</sup>.

В кінцевому результаті свердловина була успішно закінчена бурінням при проектному вибої 5605 м. В процесі буріння система Біокар-ТФ мала стабільні параметри і майже не потребувала додаткових обробок (табл. 5.4). При необхідності реологічні властивості підвищували незначними добавками камеді ксантана. Самочинне зменшення реологічних показників під час буріння не спостерігалось. Контроль реологічних властивостей при вибійних температурах проводили один раз на тиждень. Результати обробки даних терморезометрії промивальної рідини на кінець буріння свердловини наведені на рис. 5.4.

Таблиця 5.4 – Параметри бурового розчину Біокар-ТФ при бурінні інтервалу 5087 – 5605 м

| Глибина, м | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Умовна в'язкість, с | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |                                       | СНЗ <sub>10</sub> с/10 хв, дПа | Реологічні властивості (модель Гершеля – Балклі) |                      |      | КТК  | Показник рН | Вміст К <sup>+</sup> , % |
|------------|----------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--|----------------------|------|------|-------------|--------------------------|
|            |                            |                     | API (Δр = 0,7 МПа)                 | НТНР (Т <sub>нн</sub> , Δр = 3,5 МПа) |                                | τ <sub>0</sub> , Па                              | k, Па·с <sup>n</sup> | n    |      |             |                          |
| 5092       | 1310                       | 57                  | 2,0                                | 5,0                                   | 48/62                          | 3,47   | 0,81                 | 0,57 | 0,01 | 10,50       | 6,24                     |
| 5166       | 1310                       | 60                  | 1,8                                | 5,0                                   | 57/72                          | 4,61   | 0,77                 | 0,59 | 0,01 | 9,50        | 5,98                     |
| 5254       | 1320                       | 65                  | 1,3                                | 4,0                                   | 57/67                          | 3,76   | 0,88                 | 0,58 | 0,05 | 9,08        | 5,72                     |
| 5331       | 1320                       | 74                  | 1,4                                | 4,0                                   | 62/72                          | 4,13   | 0,99                 | 0,57 | 0,08 | 9,70        | 7,18                     |
| 5416       | 1320                       | 72                  | 1,6                                | 4,5                                   | 52/72                          | 2,42   | 1,23                 | 0,53 | 0,08 | 9,34        | 6,50                     |
| 5530       | 1285                       | 54                  | 1,6                                | 3,5                                   | 48/53                          | 3,30   | 0,72                 | 0,58 | 0,06 | 8,90        | 5,45                     |
| 5564       | 1240                       | 66                  | 1,4                                | 5,0                                   | 57/72                          | 1,45   | 1,35                 | 0,50 | 0,06 | 8,97        | 4,68                     |
| 5605       | 1240                       | 57                  | 1,5                                | 6,5                                   | 53/67                          | 2,29   | 1,08                 | 0,52 | 0,06 | 9,02        | 5,46                     |

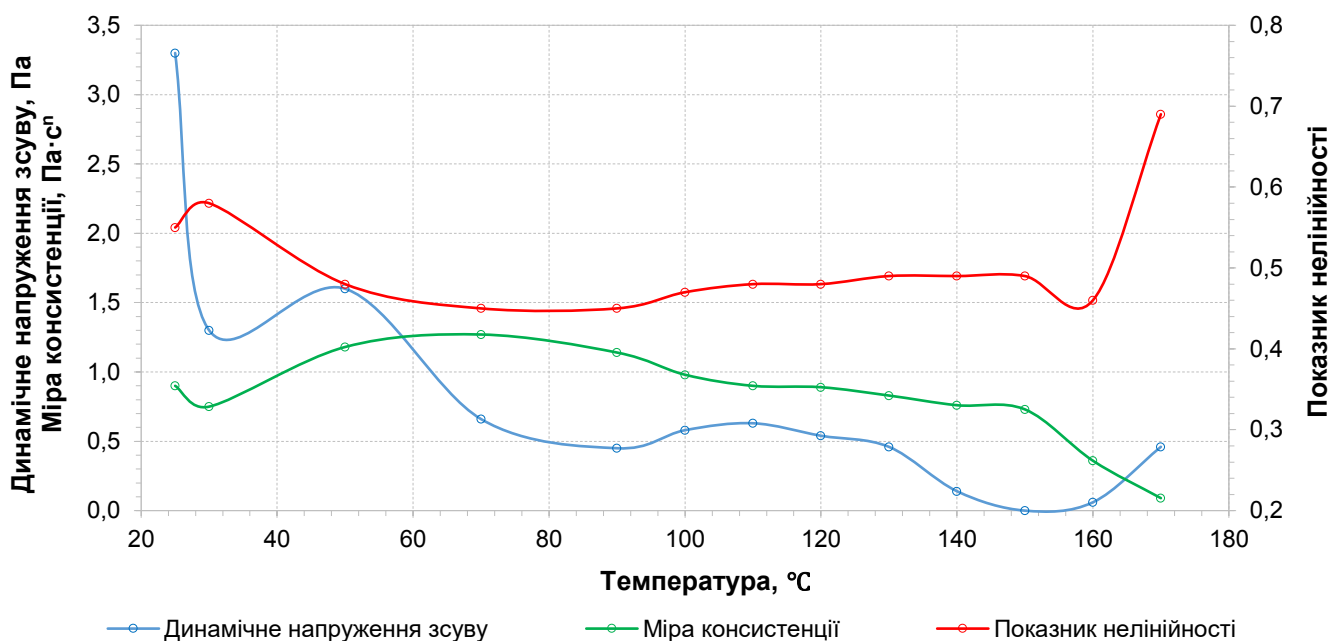


Рисунок 5.4 – Залежність реологічних показників біополімерної системи Біокар-ТФ зі свердловини 43 Семиренківського ГКР від температури

Показник *НТНР* фільтрації системи Біокар-ТФ протягом буріння всього інтервалу був стабільним і характеризувався дуже низькими значеннями, подібними до таких величин фільтрації, які зазвичай властиві визначенням при нормальних термобаричних умовах. Слід зазначити, що традиційна система Біокар-МТ, при бурінні в аналогічних інтервалах Семиренківського ГКР, характеризується вищим рівнем показника *НТНР* фільтрації та тенденцією до його періодичного і різкого зростання. Така фільтраційна поведінка призводить до необхідності проведення додаткових хімічних обробок та зростання витрат хімічних реагентів, особливо в умовах дії вибієйних температур, наближених до межі термічної стійкості промивальної рідини (рис. 5.5).

З показаних на рисунку 5.5 даних видно, що в обох випадках застосування системи Біокар-МТ величини показника  $T_m$  були меншими ніж пластова температура. Даний факт свідчить про недостатню термостійкість біополімерної системи, інгібованої хлоридами калію і натрію. Показник  $T_m$  системи Біокар-ТФ навпаки перевищує пластову температуру, що вказує на його відповідність термобаричним умовам родовища. Як результат, витрати хімічних реагентів для підтримування технологічних властивостей системи Біокар-ТФ були в декілька разів меншими, ніж

при використанні базової системи Біокар-МТ в аналогічних інтервалах (рис. 5.6).

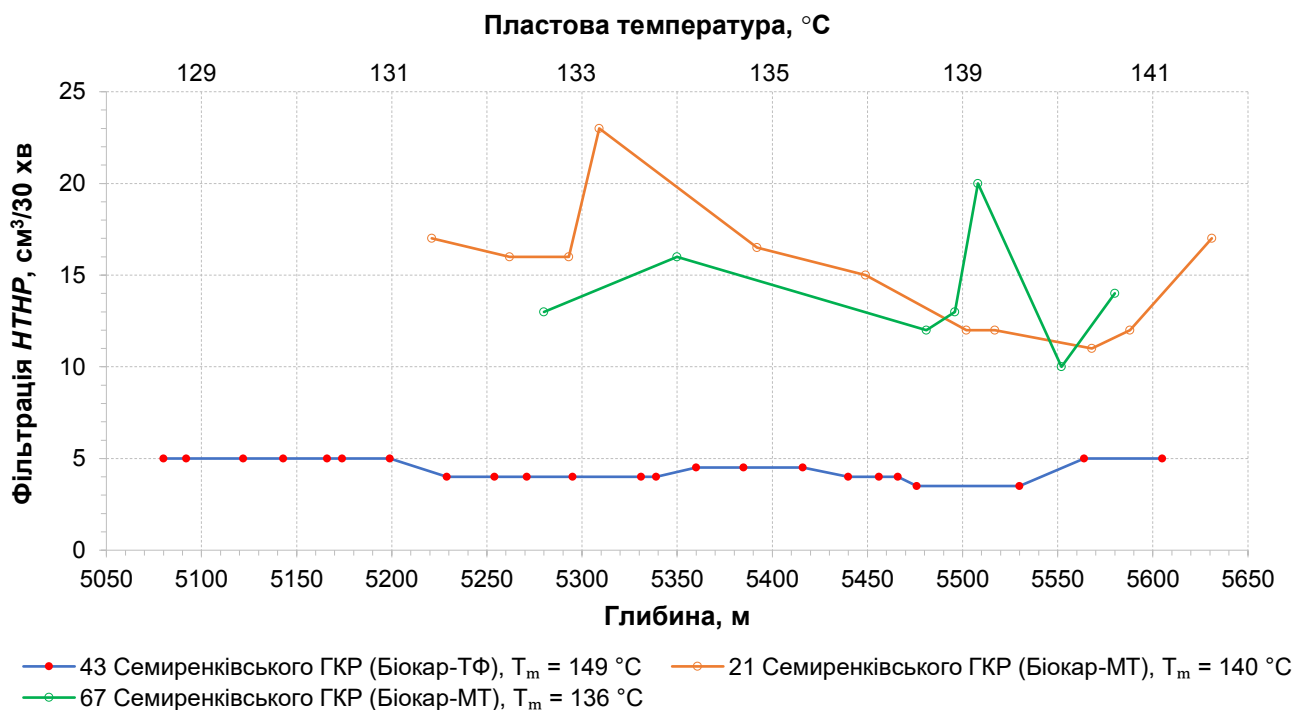


Рисунок 5.5 – Зміна показника *НТНР* фільтрації біополімерних систем Біокар-ТФ і Біокар-МТ при бурінні свердловин на Семиренківському ГКР

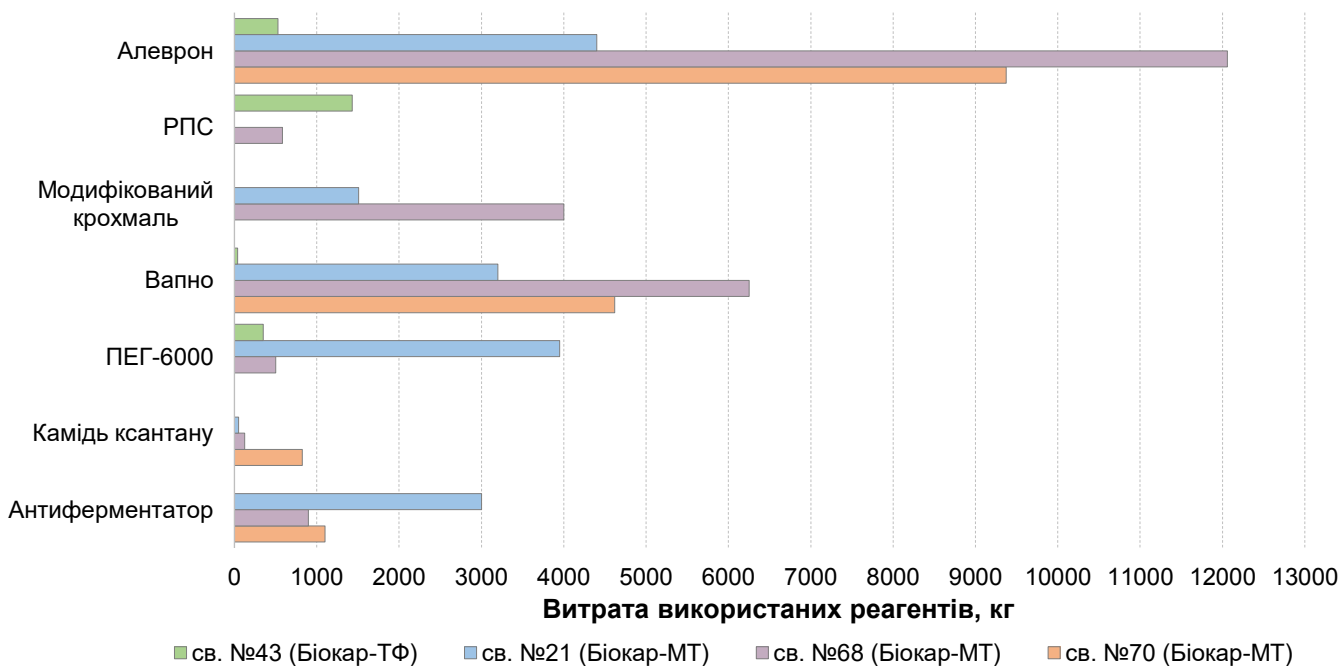


Рисунок 5.6 – Витрати хімічних реагентів для підтримування технологічних параметрів біополімерних систем Біокар-МТ і Біокар-ТФ при бурінні під 127-мм хвостовик на Семиренківському ГКР

Середня механічна швидкість при бурінні третього стовбура свердловини в інтервалі 5087 – 5605 м склала 2,4 м/год. Стінки свердловини зберігали високу стійкість. Після застосування системи Біокар-ТФ осипний шлам на ситах в процесі буріння не спостерігався. Нечисленні проробки стовбура були пов'язані зі зміною КНБК або мали профілактичний характер. Час, витрачений на проробку стовбура, склав менше 6 % від загального часу його буріння (рис. 5.7).

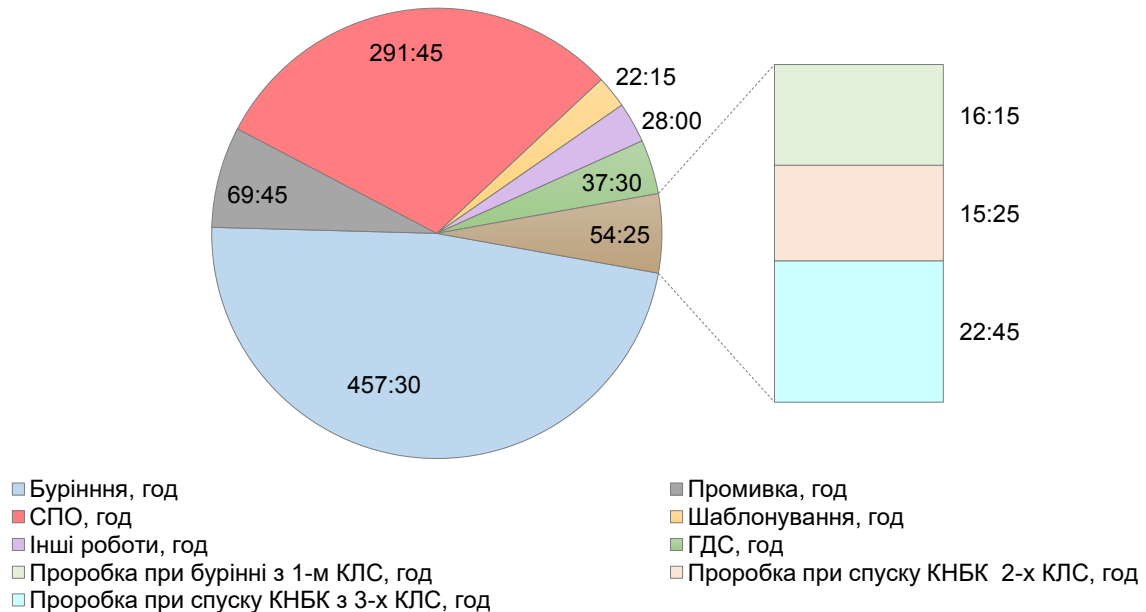


Рисунок 5.7 – Баланс часу при бурінні інтервалу 5087 – 5605 м

Для кріплення пробуреного інтервалу у свердловину був опущений 127-мм хвостовик. Кріплення свердловини провели комбінованим способом (рис. 5.8). Продуктивний інтервал 5333,6 – 5595 м не підлягав цементуванню і був перекритий фільтром, обладнаним системою набухаючих водореагуючих пакерів, що розмежовувала горизонти В-19 і В-18 та В-18 і В-17. Верхня частина хвостовика у непродуктивній та водонасиченій зоні 4950 – 5300 м була зацементована. Інтервал цементування відокремлений від продуктивних пластів гідравлічними пакерами. Такий спосіб кріплення вибою свердловини сприяє запобіганню забруднення пласта компонентами цементного розчину, здатними утворювати нерозчинні сполуки при контакті з фільтратом бурового розчину, та забезпечує ефективні умови припливу пластового флюїду [15, 36].

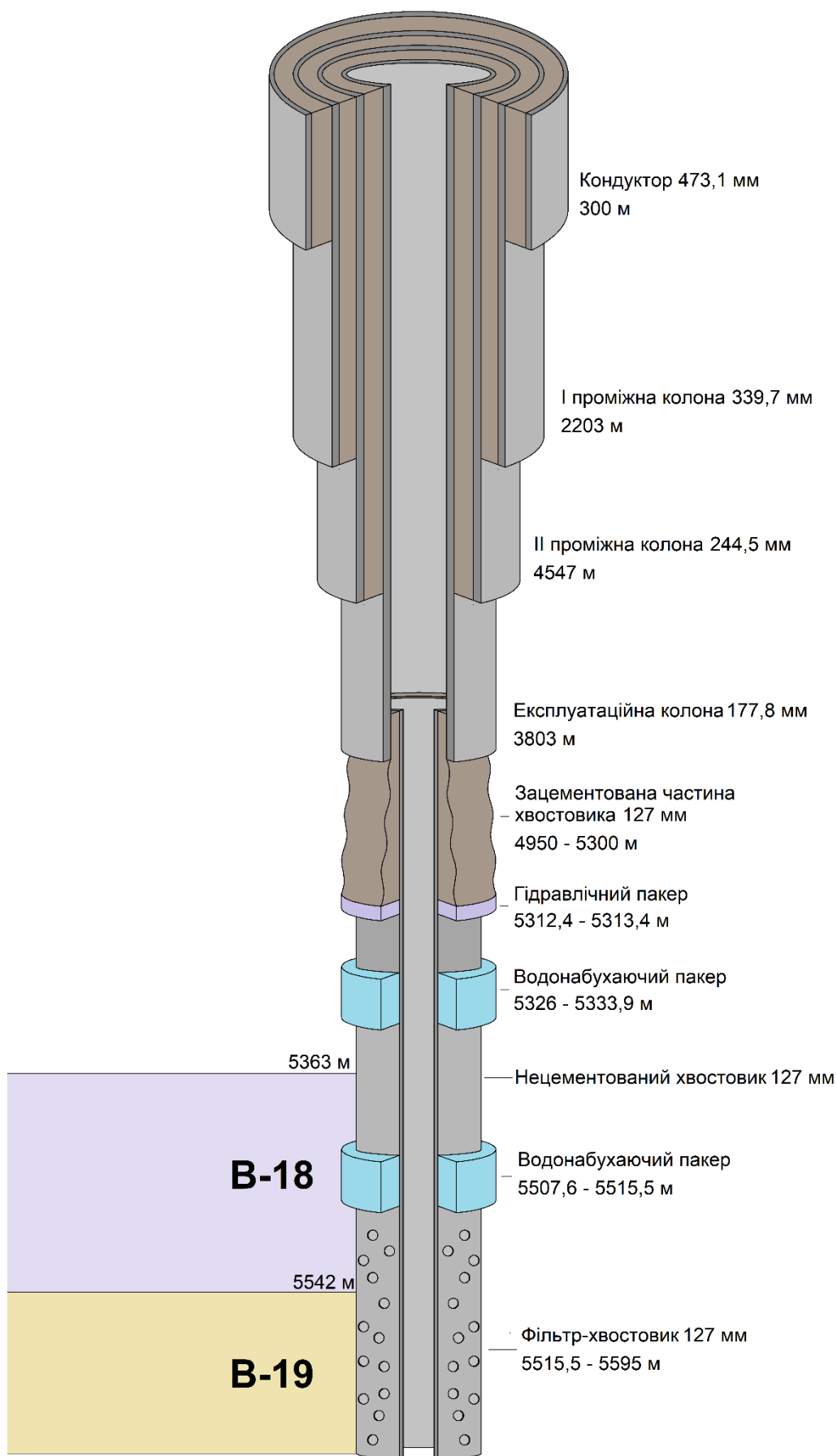


Рисунок 5.8 – Конструкція свердловини

За останні роки подібні конструкції вибою свердловин набули поширення на родовищах України [6]. Існує успішний досвід застосування набухаючих пакерів в середовищі біополімерної системи Біокар-МТ та на вуглеводневій основі Witer II. Проте ефективність і навіть сама можливість застосування набухаючих пакерів у високомінералізованому середовищі системи Біокар-ТФ потребувала вивчення, оскільки відомо, що швидкість набухання пакерних еластомерів вагомо сповільнюється зі збільшенням мінералізації рідини активації [149, 126].

Дослідження процесу набухання пакерних еластомерів в середовищі біополімерних систем Біокар-ТФ і Біокар-МТ проводили в лабораторії ДП «Ньютек Україна» (додаток Г). Вивчали швидкість збільшення об'єму зразків еластомера виробництва Frontier Oil Toolos. Мінералізовані рідини активації, що використовувалися в досліджах: система Біокар-МТ густиною  $1260 \text{ кг/м}^3$  (7 % KCl; 20 % NaCl), система Біокар-ТФ густиною  $1260 \text{ кг/м}^3$  (35 %  $\text{HCOONa}$ ; 10 %  $\text{HCOOK}$ ) та система Біокар-ТФ з густиною  $1600 \text{ кг/м}^3$  (50 %  $\text{HCOONa}$ ; 220 %  $\text{HCOOK}$ ).

Дослідженнями встановлено (рис. 5.9), що для системи Біокар-МТ властива найбільша інтенсивність набухання еластомера протягом перших трьох діб спостережень. Надалі інтенсивність набухання уповільнюється, а через 10 діб – набухання майже зупиняється.

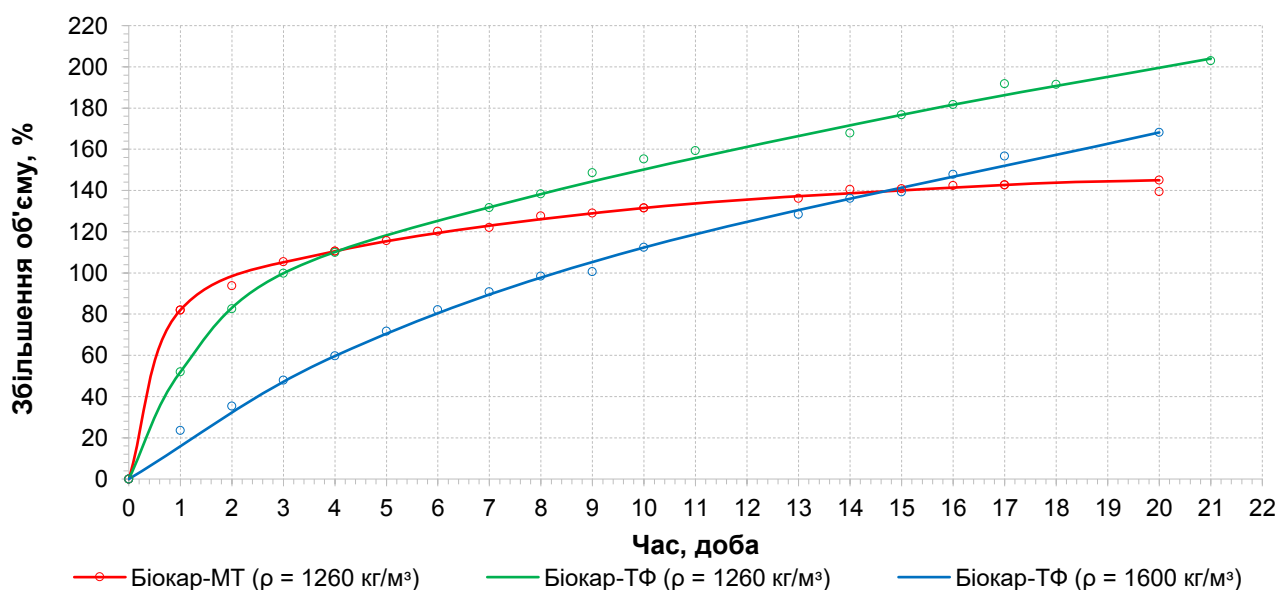


Рисунок 5.9 – Збільшення в об'ємі еластомера водонабухаючих пакерів в середовищі промивальної системи Біокар-МТ та Біокар-ТФ при температурі  $90^\circ\text{C}$ .

Для системи Біокар-ТФ при однаковій густині з системою Біокар-МТ початкова інтенсивність набухання еластомера є дещо меншою. Проте для даного середовища характерна тенденція до стабільного збільшення об'єму зразка еластомера протягом усього періоду спостережень. В результаті, через 4 доби об'єми зразків в обох середовищах вирівнюються, а через 20 діб – об'єм зразка в середовищі солей мурашиної кислоти більш як вдвічі перевищує об'єм зразка в середовищі хлоридів.

Зі збільшенням мінералізації системи Біокар-ТФ інтенсивність та об'єм набухання еластомера закономірно зменшуються. При максимальній мінералізації, яка відповідає густині  $1600 \text{ кг/м}^3$ , швидкість набухання еластомера суттєво поступається початковій швидкості набухання у середовищі хлоридів натрію і калію. Але завдяки збереженню тенденції до стабільного зростання об'єму у часі, вирівнювання об'ємів відбувається вже через 15 діб, а в кінці періоду спостережень об'єм еластомера стає більшим, ніж при використанні традиційних промивальних систем.

Отже, дослідженнями встановлена можливість застосування водонабухаючих пакерів в середовищі промивальної системи Біокар-ТФ незалежно від рівня її мінералізації. Також можна зробити припущення, що аніони солей мають більший вплив на швидкість та ступінь набухання еластомера ніж їх катіони.

Результати освоєння і довготривалої експлуатації свердловини 43 Семиренківського ГКР підтвердили надійність комбінованого кріплення продуктивної зони і пакерного розмежування пластів.

Біополімерна система Біокар-ТФ показала високу ефективність при первинному розкритті продуктивних пластів та бурінні ускладнених геологічних розрізів з низькою стійкістю гірських порід. За результатами освоєння отримали очікуваний промисловий дебіт (додаток Д).

## **5.2 Буріння бокового стовбура свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР**

Раніше на родовищах України неодноразово запроваджувались програми



буріння свердловин малим діаметром, спрямовані на збільшення швидкості їх спорудження та зменшення металоємності конструкцій [7, 18, 32]. Як результат, на даний час існує великий фонд старих свердловин, закінчених 146,1-мм і менше обсадними колонами, які потребують капітального ремонту або можуть бути відновлені шляхом буріння бокового стовбура. Проте їх буріння на великих глибинах із таких обсадних колон супроводжується високими циркуляційними тисками, які можуть унеможливити реалізацію таких проєктів. Задача ще більше ускладнюється за наявності в розрізі свердловини пластів з АВПТ, що потребує використання обважнених бурових розчинів. Застосування традиційних обважнювачів та пов'язаний з цим великий вміст твердої фази у складі бурових розчинів негативно впливають на реологічні властивості та тиски при циркуляції [80].

Обважнення високорозчинними солями, яке реалізоване в біополімерній системі Біокар-ТФ, забезпечує необхідну густину при значно меншому вмісті твердої фази, ніж у випадку застосування будь-яких інших альтернативних систем (рис. 5.10). Це призводить до суттєвого зменшення гідравлічного опору при циркуляції та відкриває можливості для технічного втілення концепції відновлення старого фонду свердловин, закінчених малим діаметром.

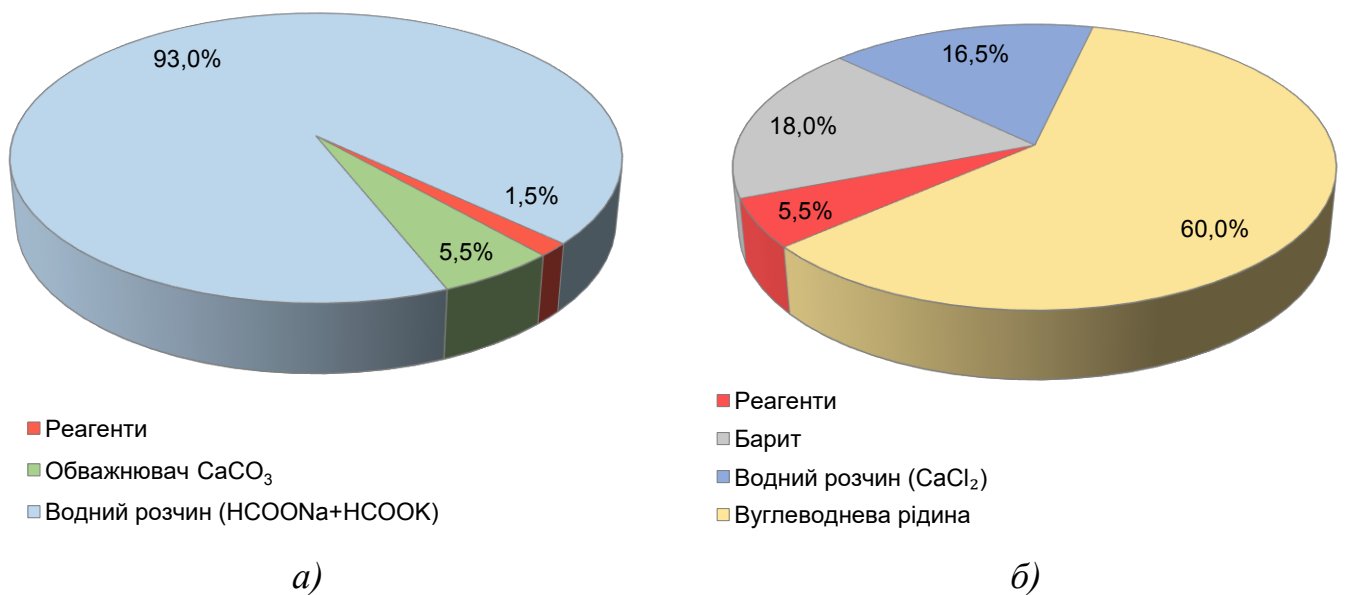


Рисунок 5.10 – Об'ємний склад бурових розчинів із густиною 1500 кг/м<sup>3</sup>:

*a)* біополімерна система Біокар-ТФ; *б)* ІЕР Witer II

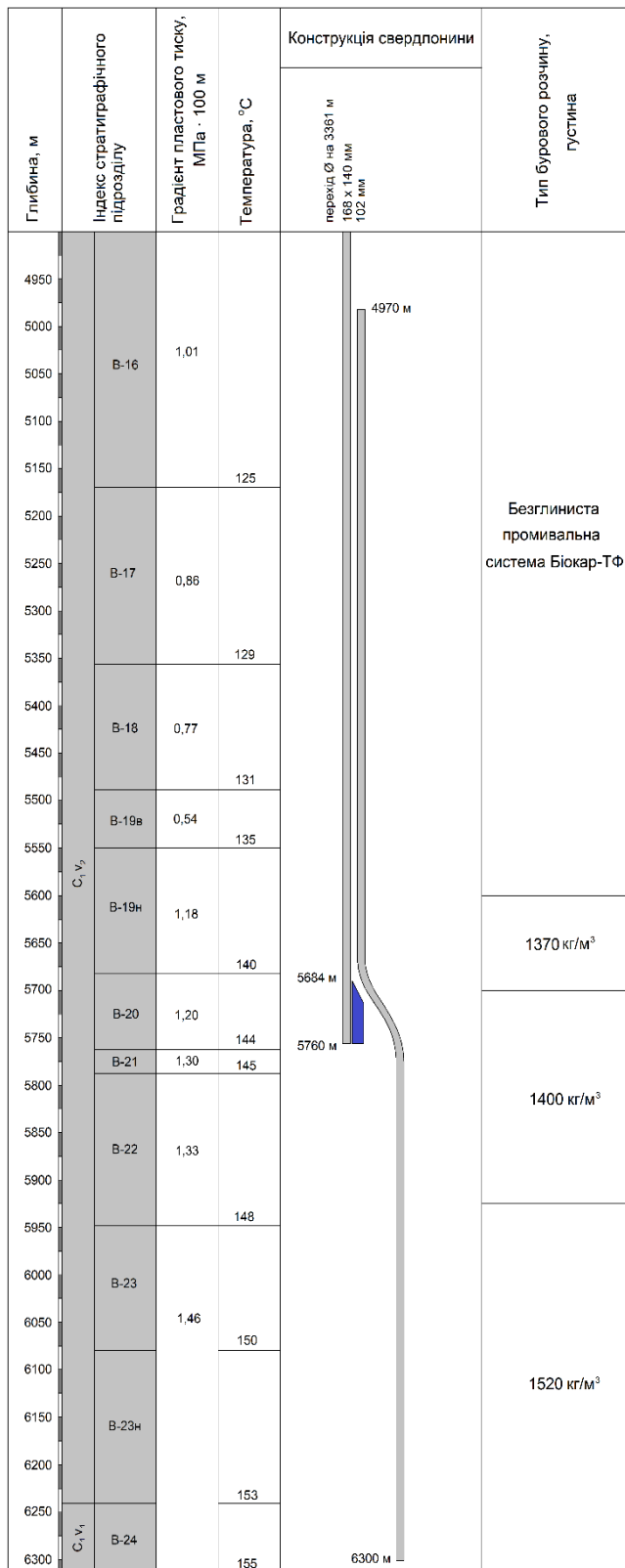


Рисунок 5.11 – Геолого-технічна інформація на буріння бічного стовбура свердловини 11 Олефірівського блоку

Пошукова свердловина 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР споруджена з метою вивчення будови Олефірівського підняття та пошуку промислових покладів вуглеводнів у розрізі верхньовізейських відкладів (горизонти B-19 та B-20). Основним стовбуром свердловина була успішно добурена до проектної глибини 5760 м. Продуктивні горизонти розкриті на біополімерній системі Біокар-МТ. За результатами освоєння отримано приплив пластової води та непромисловий дебіт газу.

Проведення додаткових сейсмічних досліджень та кореляція їх результатів із сусідніми родовищами показали ймовірну наявність покладів вуглеводнів на більших глибинах, пов'язаних із горизонтами B-21 – B-24. З метою їх вивчення було прийнято рішення про поглиблення свердловини з допомогою бокового стовбура. Складність даної операції визначалася глибиною зарізки бокового стовбура (5687 м) із 139,7-мм обсадної колони. Проектна глибина буріння 6300 м. Максимальна пластова температура 155 °С. Проектна густина бурового розчину на кінець буріння 1520 кг/м<sup>3</sup> (рис. 5.11).

За попередніми розрахунками у програмному продукті Landmark «WELLPLAN» реалізацію гідравлічної програми промивки свердловини на проектній глибині буріння за умов  $Q_{min} \geq 5$  л/с і  $p_{max} \leq 30$  МПа забезпечувала тільки біополімерна система Біокар-ТФ (додаток Е). При використанні інвертно-емульсійної системи Witer II критичний циркуляційний тиск  $p_{max} = 30$  МПа досягався при  $Q = 4,5$  л/с, а для Біокар-ТФ при  $Q = 6,4$  л/с (додаток Є).

Вибір рецептури біополімерної системи Біокар-ТФ для буріння бокового стовбура свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР має забезпечити основні технологічні вимоги та реалізацію гідравлічної програми. Зазначимо, що для останніх умов вагомий вплив мають реологічні властивості біополімерної системи та їх залежність від температури.

Підбір реологічних властивостей системи Біокар-ТФ залежить від вмісту камеді ксантану та КМК. Відтак питання вибору рецептури Біокар-ТФ зводиться до обґрунтування критерію оптимальності (вартість її одиниці об'єму, виносна здатність, тиск на вибої тощо) та визначення концентрацій реагентів.

Для вибору оптимальної рецептури системи Біокар-ТФ використовували регресійні моделі для показників реологічних, структурно-механічних і фільтраційних властивостей (див. розділ 4) та побудовано залежності деяких технологічних параметрів від вмісту камеді ксантану і крохмалю при температурі  $155$  °С (рис. 5.12). Залежності  $\theta(c_{XG}, c_s) = idem$  (рис. 5.12а,б) і  $HTHP(c_{XG}, c_s) = idem$  (рис. 5.12в) визначають допустимі області:  $\Omega_{\theta}(c_{XG}, c_s) \geq \theta_{10s}^{min} = 1,8$  Па,  $\Omega_{\theta}(c_{XG}, c_s) \geq \theta_{10}^{min} = 2$  Па,  $\Omega_{HTHP}(c_{XG}, c_s) < HTHP = 25$  см<sup>3</sup>/30 хв.

З урахуванням вимог для реалізації гідравлічної програми (мінімізації значень показників реологічних властивостей) оптимальна рецептура біополімерної системи за критерієм тиску на вибої така (%): камедь ксантану 0,4; КМК 1,5; HCOONa 50; HCOONa 120; мікромармур 15.

Обладнання мобільного бурового верстата, який був задіяний для буріння бокового стовбура свердловини, не дозволяло приготувати необхідний об'єм біополімерної системи Біокар-ТФ. Тому систему Біокар-ТФ готували на виробничій базі ТОВ «Геосинтез Інженірінг» і перевозили на буровий майданчик.

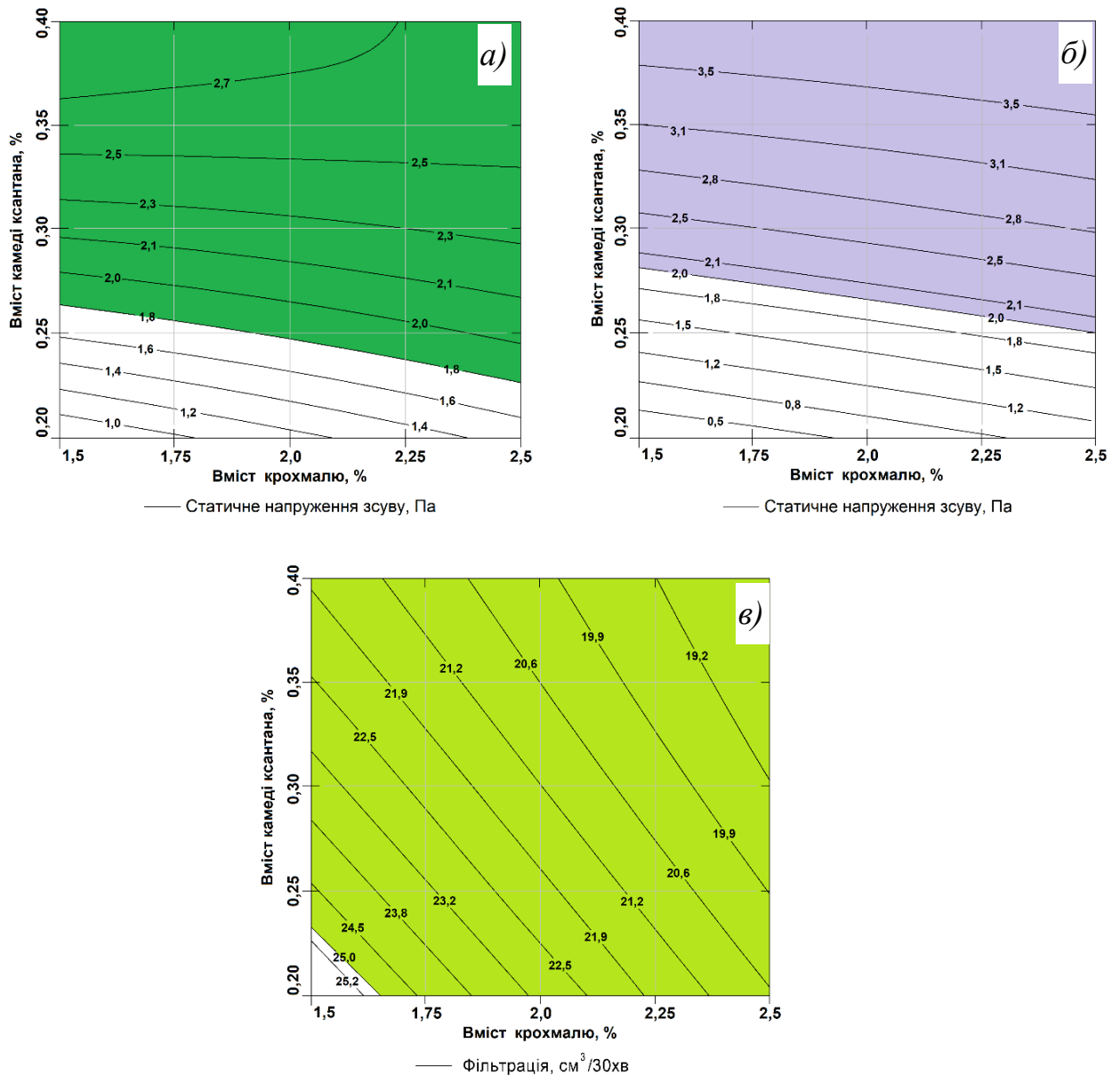


Рисунок 5.12 – Залежності структурно-механічних та фільтраційних показників при

$$T = 155 \text{ }^\circ\text{C}, c_{p.f.} = 120 \text{ } \text{‰}: \text{a) } \theta_{10s}(c_{xG}, c_s) = idem; \text{б) } \theta(c_{xG}, c_s) = idem;$$

$$\text{в) } НТНР(c_{xG}, c_s) = idem, c_a = 0,5 \text{ } \text{‰}, \Delta p = 3 \text{ МПа}, k_d = 0,95 \text{ Д}$$

Для приготування системи Біокар-ТФ в ємності, заповненій прісною водою, послідовно розчиняли (‰): камедь ксантана 0,4; модифікований крохмаль 1,5; реагент РПС 0,3; органо-мінеральний кольматант Алеврон 0,5; форміат натрію 50; форміат калію 35; піногасник «Пігас» 0,2. Солі і піногасник вводили після ретельного перемішування системи і повного розчинення полімерних реагентів. Готову систему з густиною  $1300 \text{ кг/м}^3$ , доставляли на свердловину і накопичували в приймальних ємностях.

Підготовчі роботи для забурювання бокового стовбура, пов'язані із розбурюванням цементного мосту та залишків геофізичних приладів, проводили на технічній воді. Після заміни технічної води на промивальну систему Біокар-ТФ в інтервалі 5688 – 5684 м встановили клин-відхилювач і розпочали вирізання вікна в 139,7-мм обсадній колоні. Біополімерну систему обважнили мармуровою крихтою до проектної густини 1370 кг/м<sup>3</sup>. Надалі, при досягненні глибини 5725 м передбачалося підвищення густини до 1400 кг/м<sup>3</sup>, а на глибині 5927 м – до 1520 кг/м<sup>3</sup> (див. рис. 5.12).

Буріння проводили 114,3-мм долотами PDC з гвинтовими вибійними двигунами при продуктивності насосів 8,0 – 10,5 л/с. Тиски при бурінні знаходилися в межах 22 – 29 МПа. Навантаження на долото 0 – 70 кН, швидкість обертання системи верхнього приводу 0 – 60 об/хв. При бурінні використовували 89-мм бурильний інструмент з обточеними 105-мм муфтами. Опорно-центрувальні елементи КНБК не застосовувалися. Навігаційне обладнання для управління траєкторією стовбура використовували до глибини 5927 м. Очищення біополімерної системи від шламу здійснювали за допомогою вібросита та ситогідроциклонної установки.

Буріння свердловини в інтервалі 5688 – 5725 м проходило без ускладнень. Через відсутність газопроявлень та стійкий стан стовбура свердловини заплановане обважнення біополімерної системи на глибині 5725 м не проводили. Горизонти В-21 та В-22 були розкриті при густині 1370 кг/м<sup>3</sup> без ознак надходження газу та порушень стійкості порід.

Обважнення біополімерної системи до густини 1420 кг/м<sup>3</sup> розпочали перед розкриттям горизонту В-23 на глибині 5927 м. Для обважнення використовували форміат калію. Через значну тривалість циклу циркуляції (більше 4 год) та порівняно невисоку продуктивність бурових насосів сіль вводили безпосередньо в приймальну ємність, що дозволило суттєво зменшити загальний час на проведення операції. В процесі обважнення на глибині 5930 м відмічено вихід газової пачки із вмістом газу 37,65 %. Після досягнення густини 1420 кг/м<sup>3</sup> газопроявлення в процесі буріння припинилися. Вихід газових пачок спостерігався тільки після спуско-підймальних операцій. При подальшому поглибленні обважнення системи не проводили.

Як було показано вище (див. пп. 2.2, 2.3), термостійкість системи Біокар-ТФ залежить від вмісту форміатних солей. На початковій стадії буріння при густині  $1370 \text{ кг/м}^3$  величина показника  $T_m$  промивальної рідини становила  $145 \text{ }^\circ\text{C}$  та відповідала умові  $T_{nl} \leq T_m$ . До глибини  $5780 \text{ м}$  параметри біополімерної системи практично не змінювалися, обробки реагентами не проводились.

Через відміну запланованого обважнення форміатом калію до густини  $1400 \text{ кг/м}^3$  виникла ситуація, коли біополімерна система певний час використовувалася за межею її термічної стійкості (при  $T_{nl} > T_m$ ). В цей період спостерігалось періодичне зниження реологічних та структурно-механічних властивостей в процесі буріння, а також зростання показника  $HTHP$  фільтрації, що було наслідком процесів термічної деструкції полімерів (рис. 5.13).

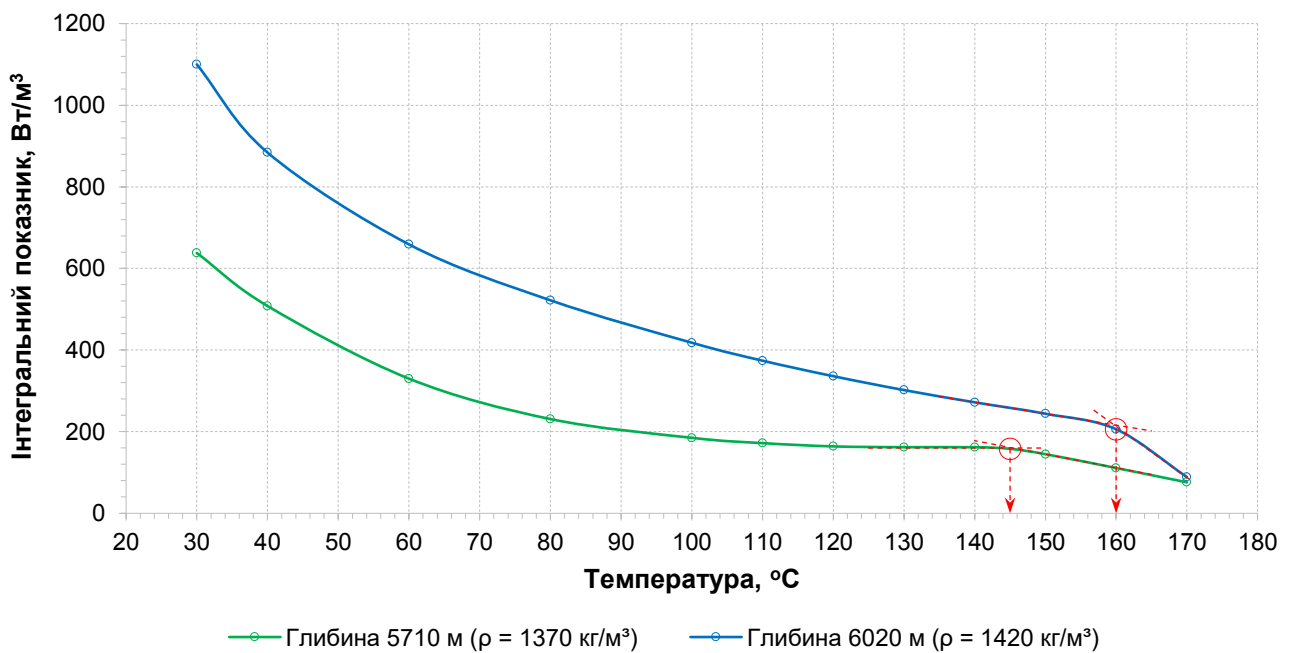


Рисунок 5.13 – Залежність інтегрального показника біополімерної системи Біокар-ТФ від температури при бурінні свердловини

Слід зазначити, що показник  $API$  фільтрації протягом буріння свердловини майже не змінювався і навіть мав тенденцію до певного зменшення. Даний факт є додатковим підтвердженням слабкої кореляції між показниками  $API$  та  $HPHT$  фільтрації і зробленого раніше висновку про низький рівень показовості та інформативності параметра  $API$  фільтрації для біополімерних систем [136].

В умовах недостатньої термічної стійкості промивальної системи проводили її обробку хімічними реагентами. Для підвищення реологічних властивостей використовували камедь ксантана. Добавки реагенту Алеврон дозволяли дещо зменшувати показник  $HTHP$  фільтрації, проте його дія була недовготривалою. Відбувалося постійне зменшення показника  $pH$ , інтенсивність якого зростала у міру підвищення вибівної температури. Регулювання показника  $pH$  здійснювали реагентом РПС та вапном. Вапно в систему Біокар-ТФ вводили у вигляді концентрованого вапняного молока через дозувальну ємність. Реагенти Алеврон, РПС та камедь ксантана додавали у потік циркулюючої біополімерної системи у сухому вигляді через гідравлічну воронку.

Обважнення системи Біокар-ТФ форміатом калію до густини  $1420 \text{ кг/м}^3$  призвело до підвищення термічної стійкості системи. Показник  $T_m$  зріс до  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , що забезпечило виконання умови  $T_{пл} \leq T_m$  (рис. 5.14). На цьому фоні, після чергової обробки реагентами відбулася стабілізація реологічних властивостей і  $HTHP$  фільтрації та вагомо уповільнилася тенденція до зниження показника  $pH$ . Отже, приведення рівня термічної стійкості біополімерної системи за показником  $T_m$  у відповідність до температурних умов свердловини, дозволило

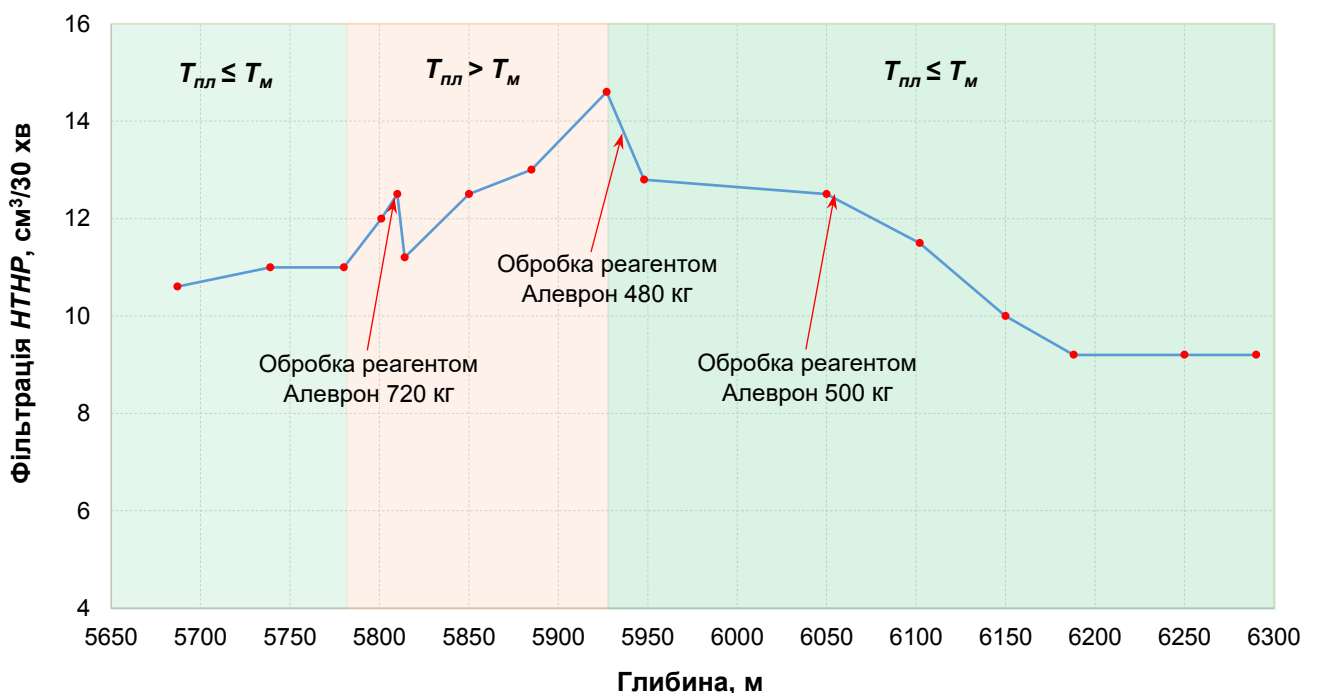


Рисунок 5.14– Зміна показника  $HTHP$  фільтрації при бурінні свердловини

відновити технологічні властивості та забезпечити їх стабільність аж до закінчення буріння свердловини (табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Технологічні властивості біополімерної системи Біокар-ТФ при бурінні інтервалу 5687 – 6290 м

| Глибина, м | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Умовна в'язкість, с | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |                                       | СНЗ <sub>10</sub> с/10 хв, дПа | Реологічні властивості (модель Гершеля – Балклі) |                      |      | КТК  | Показник рН | Вміст К <sup>+</sup> , % |
|------------|----------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--|----------------------|------|------|-------------|--------------------------|
|            |                            |                     | API (Δр = 0,7 МПа)                 | НРНТ (Т <sub>нв</sub> , Δр = 3,5 МПа) |                                | τ <sub>0</sub> , Па                              | k, Па·с <sup>n</sup> | n    |      |             |                          |
| 5687       | 1370                       | 37                  | 2,7                                | 10,6                                  | 38/53                          | 3,41   | 0,24                 | 0,70 | 0,17 | 9,25        | 10,1                     |
| 5731       | 1370                       | 35                  | 2,7                                | 11,0                                  | 34/43                          | 2,74   | 0,32                 | 0,66 | 0,17 | 10,07       | 10,0                     |
| 5814       | 1370                       | 41                  | 2,5                                | 12,5                                  | 38/43                          | 3,20   | 0,38                 | 0,66 | 0,17 | 10,35       | 10,1                     |
| 5924       | 1370                       | 46                  | 2,2                                | 14,6                                  | 38/48                          | 2,46   | 0,50                 | 0,64 | 0,18 | 9,55        | 9,7                      |
| 6009       | 1420                       | 57                  | 2,0                                | 12,8                                  | 43/120                         | 3,42   | 0,44                 | 0,66 | 0,18 | 10,3        | 11,6                     |
| 6117       | 1420                       | 59                  | 2,0                                | 10,0                                  | 43/110                         | 3,34   | 0,40                 | 0,71 | 0,17 | 9,79        | 11,4                     |
| 6190       | 1410                       | 64                  | 2,0                                | 9,2                                   | 34/110                         | 2,28   | 0,50                 | 0,67 | 0,17 | 9,69        | 11,6                     |
| 6290       | 1410                       | 64                  | 2,0                                | 9,2                                   | 34/105                         | 2,03   | 0,51                 | 0,67 | 0,18 | 9,68        | 11,9                     |

В табл. 5.6 наведені витрати хімічних реагентів при бурінні свердловини. Навіть з урахуванням вимушеного збільшення витрат через перевищення межі термічної стійкості біополімерної системи, загальна витрата реагентів, використаних для підтримування технологічних властивостей виявилася мінімальною. Підвищена витрата піногасника пов'язана із піноутворенням, що виникло суто з механічних причин. Після їх усунення піноутворення припинилося.

Таблиця 5.6 – Витрата хімічних реагентів для обробки системи Біокар-ТФ

| Реагент            | Витрата, кг                      |                                  |          |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------|
|                    | T <sub>нл</sub> > T <sub>m</sub> | T <sub>нл</sub> ≤ T <sub>m</sub> | Загальна |
| Реагент РПС        | 1305                             | 435                              | 1740     |
| Камедь ксантана    | 125                              | 100                              | 225      |
| Вапно              | 320                              | 400                              | 720      |
| Реагент Алеврон    | 1200                             | 500                              | 1700     |
| Піногасник «Пігас» | 0                                | 700                              | 700      |



Успішність буріння свердловини у значній мірі залежала від реологічних властивостей біополімерної системи та можливості створення необхідної продуктивності бурових насосів. На рис. 5.15 показано результати термореометрії системи Біокар-ТФ на кінець буріння свердловини. Результати наведено для найбільш адекватної реологічної моделі Гершеля – Балклі. Слід відзначити характер зміни показника нелінійності, який мав тенденцію до сталого зменшення зі зростанням температури. Висока псевдопластичність системи Біокар-ТФ забезпечувала низькі гідравлічні опори при циркуляції у вузьких кільцевих зазорах, що дозволило реалізувати вимоги гідравлічної програми промивання свердловини протягом усього періоду її буріння.

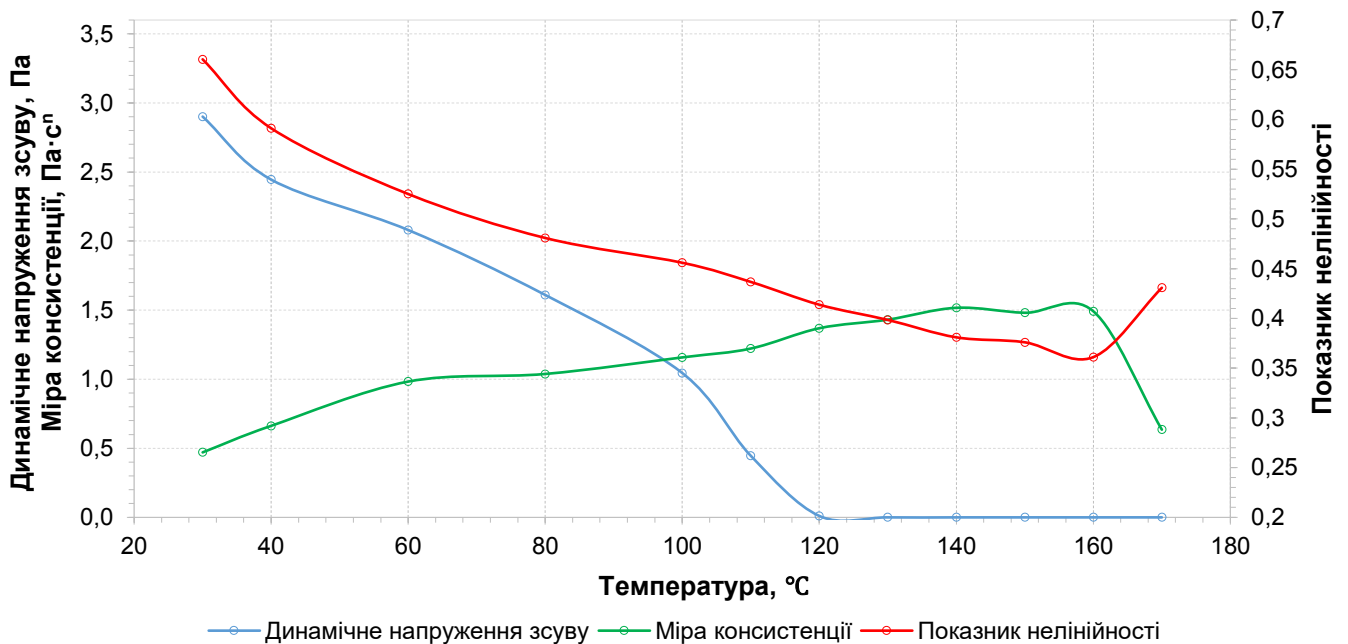


Рисунок 5.15 – Залежність показників реологічних властивостей біополімерної системи Біокар-ТФ від температури на кінець буріння свердловини

При досягненні глибини 6290 м поглиблення свердловини було припинене з геологічних причин. Аналіз шламу та кореляція між свердловинами підтвердили розкриття цільового горизонту, проте за результатами ГДС його товщина виявилася малою. Фільтр-хвостовик прийняли рішення не опускати. Свердловину закінчили відкритим вибоєм. За результатами освоєння промисловий приплив газу не був отриманий.

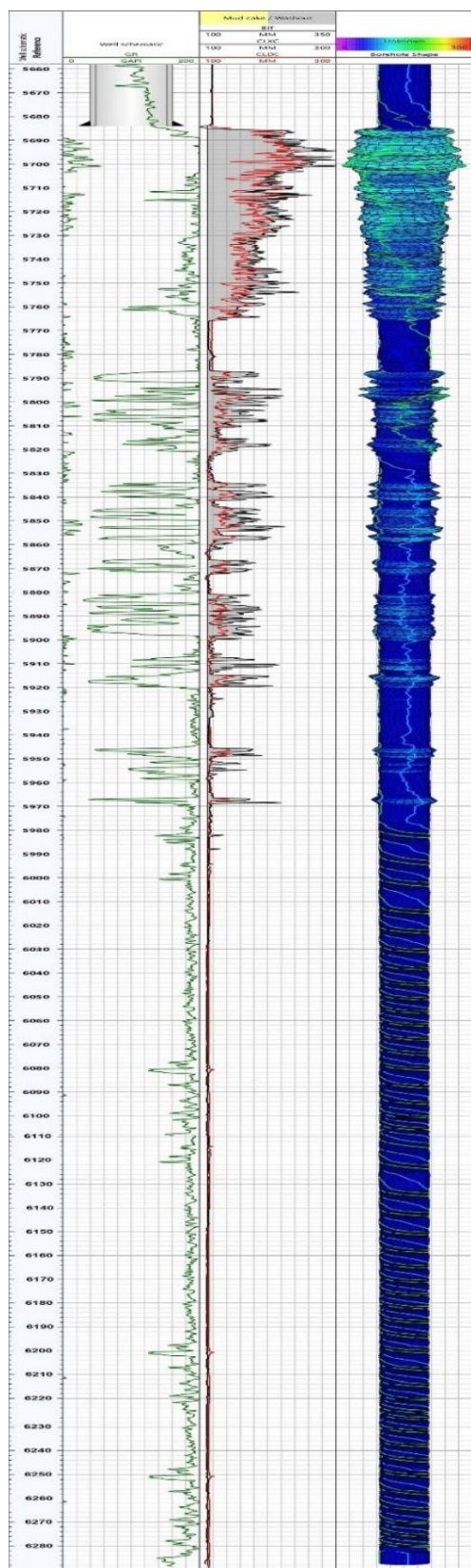


Рисунок 5.16 –  
Профілеметрия бічного  
стовбура свердловини

Буріння бокового стовбура пройшло без ускладнень, середня механічна швидкість становила 2,89 м/год. Застосування біополімерної системи Біокар-ТФ забезпечило високу стійкість гірських порід у стінках свердловини. Ускладнень, пов'язаних із втратою рухомості бурильного інструменту, осипаннями порід та поглинаннями бурових розчинів, не спостерігалось. Незначні короточасні проробки стовбура свердловини мали суто профілактичний характер.

Показовою є профілеметрия бокового стовбура свердловини (рис. 5.16), де з глибини 5760 м відмічається порівняно високий рівень кавернозності. Наявність каверн обумовлена близькістю до основного стовбура свердловини та розкриттям зони розміщення порід, що сформувалася під час буріння. Із поглибленням свердловини, у міру віддалення від основного стовбура свердловини, інтенсивність каверноутворення зменшується і з глибини 5970 м діаметр стовбура є номінальним. Даний факт підтверджує високу інгібуючу дію форміатів натрію та калію при їх спільному застосуванні.

Роботи з буріння бокового стовбура свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР були визнані успішними для реалізації ідеї поглиблення свердловин старого фонду з метою розвідки покладів на великих глибинах з обсадних колон малих діаметрів (додаток Ж).

### 5.3 Оцінка впливу системи Біокар-ТФ на якість розкриття продуктивних пластів

Основним завданням бурових розчинів для первинного розкриття є збереження природного стану гірських порід. Перед закачуванням будь-яких технологічних рідин у свердловину необхідно оцінити ступінь їх впливу на колекторські властивості порід за коефіцієнтом відновлення проникності (див. п. 3.4).

З метою вибору бурового розчину для буріння бокового стовбура свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР попередньо були проведені дослідження з вивчення впливу біополімерної системи Біокар-ТФ та інвертно-емульсійної системи Witer II на колекторські характеристики порід.

Дослідження проводили на обладнанні DCI Core Flood System, яке дозволяє моделювати вплив технологічних рідин на фільтраційно-ємнісні характеристики порід-колекторів із реальними перепадами тиску при бурінні, освоєнні та інтенсифікації (рис. 5.17).



Рисунок 5.17 – Лабораторне обладнання для дослідження відновлення проникності кернів виробництва DCI Test Systems (США)

Для проведення експериментів були підібрані керни з пісковиків Szydłowiecki, фільтраційно-ємнісні характеристики яких моделюють горизонт В-24 Семиренківського ГКР. Параметри кернів наведено в табл. 5.7

Таблиця 5.7 – Параметри кернового матеріалу

| Зразок | Літологія | Абсолютна проникність, мД | Пористість, % | Діаметр керна, мм | Довжина керна, мм |
|--------|-----------|---------------------------|---------------|-------------------|-------------------|
| V24-1  | Пісковик  | 3,48                      | 9,02          | 38,1              | 64,1              |
| V20-2  | Пісковик  | 3,62                      | 9,18          | 38,1              | 64,8              |

Дослідження проводили при температурі 155 °С. Для вимірювання проникності і очищення керна використовували азот, який пропускали через шар води для моделювання природної вологості пластового газу (див. п. 3.4). Прокачування бурових розчинів здійснювали у напрямку свердловина – пласт при перепаді тиску 3,5 МПа, який моделює максимальну репресію при розкритті горизонту В-24. Технологічні властивості досліджуваних бурових розчинів наведено в табл. 5.8.

Таблиця 5.8 – Технологічні властивості систем Біокар-ТФ та Witer II

| Буровий розчин | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Умовна в'язкість, с | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |                                 | СНЗ <sub>10</sub> с/10 хв, Па | Реологічні властивості (модель Гершеля – Балклі) |                      |       | pH    | Електростабільність, В |
|----------------|----------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--|----------------------|-------|-------|------------------------|
|                |                            |                     | API (Δp = 0,7 МПа)                 | HRHT (T = 160 °C, Δp = 3,5 МПа) |                               | τ <sub>0</sub> , Па                              | k, Па·с <sup>n</sup> | n     |       |                        |
| Біокар-ТФ      | 1520                       | 91                  | 0,9                                | 5,6                             | 4,8/8,1                       | 2,755  | 0,632                | 0,739 | 10,28 | –                      |
| Witer II       | 1520                       | 125                 | 0,5                                | 4,5                             | 4,3/7,7                       | 2,493  | 1,100                | 0,606 | –     | 1050                   |

Дослідження системи Біокар-ТФ проводили на взірці керна V24-1, а Witer II – на керні V24-2. Початкова газопроникність кернів після їх насичення гасом склала 2,51 та 2,62 мД відповідно. Протягом 4 год при перепаді тиску 3,5 МПа в керн поступило 1,25 мл фільтрату системи Біокар-ТФ, а ІЕР Witer II – 0,77 мл (рис. 5.18).

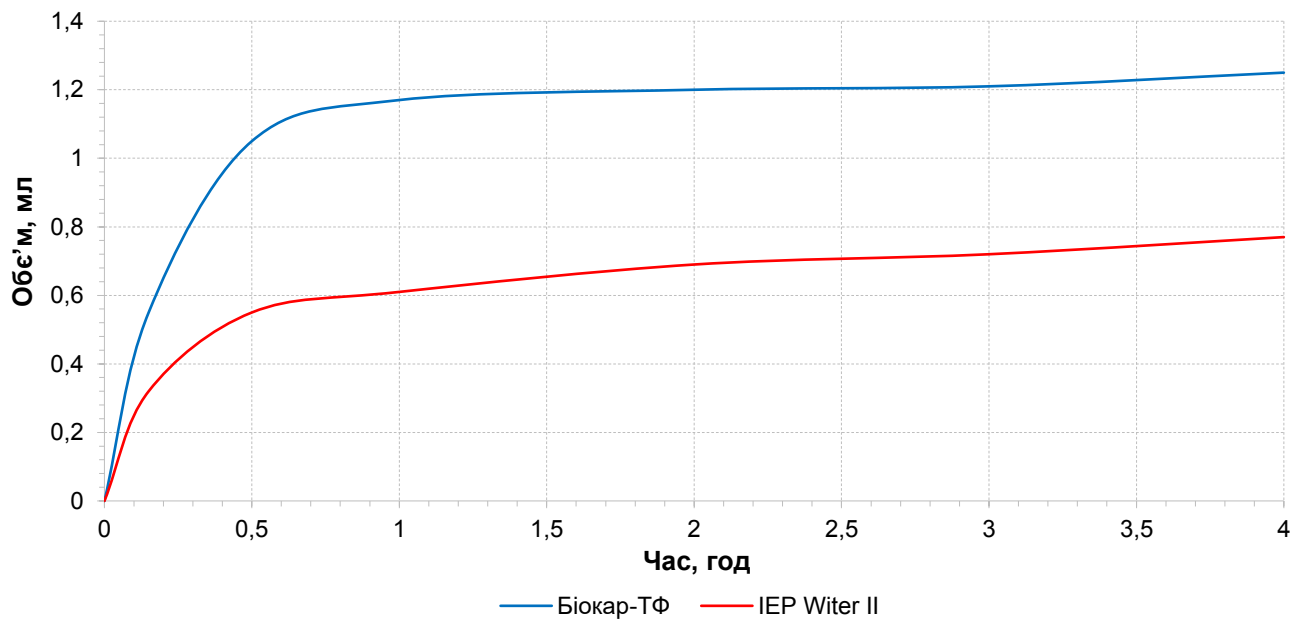


Рисунок 5.18 – Зміна об'єму поступленого в ядро фільтрату Біокар-ТФ і Witer II  
( $T = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta p = 3,5\text{ МПа}$ )

Після прокачування системи Біокар-ТФ відрив фільтраційної кірки при продуванні ядра азотом у напрямку пласт – свердловина відбувся при перепаді тиску 1,2 МПа. Гранична величина коефіцієнта відновлення проникності ядра досягається при депресії 7 МПа та становить 93,6 %. Подальше збільшення величини депресії не супроводжується зростанням коефіцієнта відновлення проникності (табл. 5.9).

Ще менший негативний вплив на колекторські властивості ядра створює система Witer II. При дослідженнях відрив фільтраційної кірки відбувся при перепаді тиску 0,8 МПа, а максимальний коефіцієнт відновлення проникності – 95,4 % досягається при депресії 6 МПа (див. табл. 5.9).

Важливою характеристикою для промивальних рідин є можливість проведення інтенсифікації після первинного розкриття [61]. З метою моделювання процесу інтенсифікації припливу ядра, що мали залишкове забруднення після контакту з буровими розчинами, обробляли розчином соляної кислоти з концентрацією 15 %. Після обробки соляною кислотою коефіцієнт відновлення проникності ядра, забрудненого біополімерною системою Біокар-ТФ, підвищився на 5,7 %. Обробка кислотою ядра, забрудненого Witer II, призвела до негативного результату – коефіцієнт відновлення проникності понизився на 12,6 % (рис. 5.19).

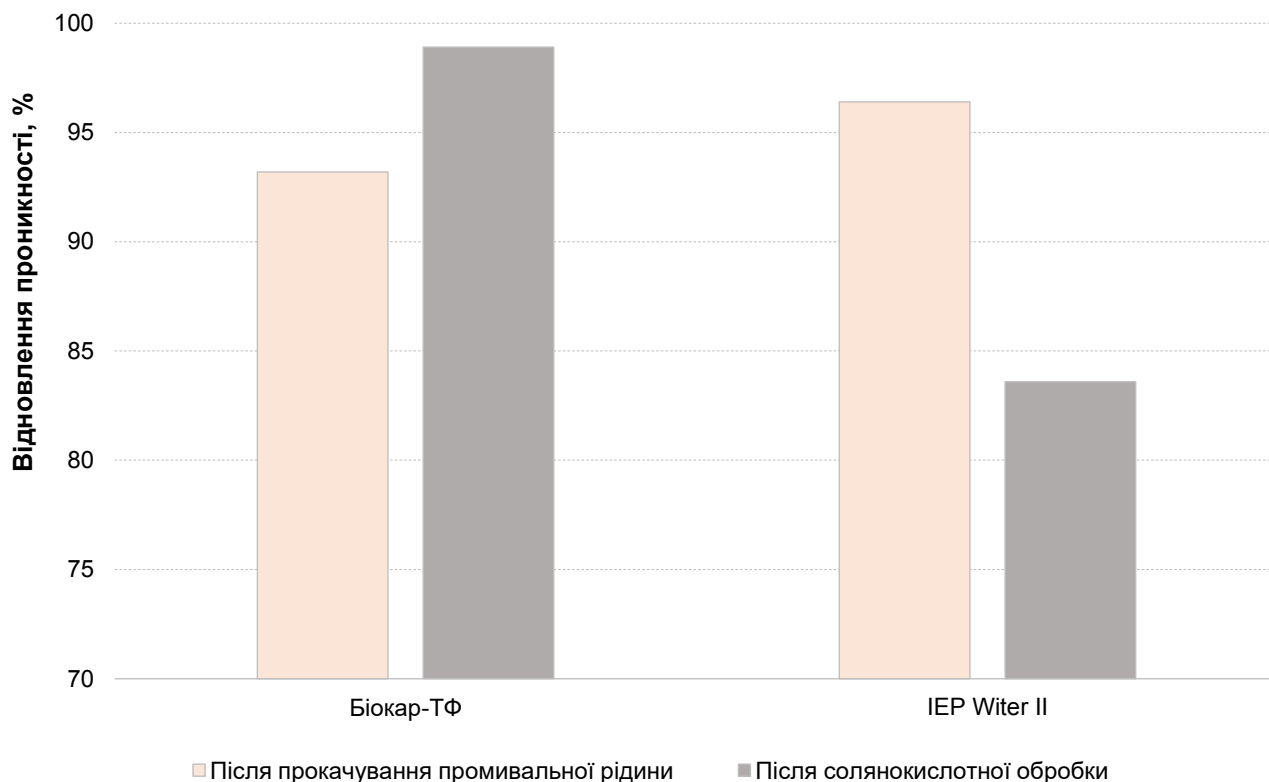


Рисунок 5.19 – Вплив солянокислотної обробки на відновлення проникності кернів

Спорідненість фільтрату системи Біокар-ТФ з рідиною інтенсифікації та кислоторозчинність більшості компонентів системи забезпечують відновлення проникності керна на рівні 99,3 %, що перевищує значення, отримані при застосуванні обважнених баритом систем на вуглеводневій основі. При цьому проведення солянокислотної обробки після первинного розкриття пластів буровими розчинами на вуглеводневій основі може призвести до негативного результату, що вимагає проведення детальних лабораторних досліджень для кожного конкретного випадку.

Візуальний огляд зразків керна після проведення досліджень вказує на повну розчинність фільтраційної кірки біополімерної системи Біокар-ТФ (рис. 5.20а). Фільтраційна кірка IEP Witer II на поверхні керна присутня, сліди взаємодії з кислотою малопомітні (рис. 5.20б).

Отже за критерієм якості первинного розкриття пластів біополімерна система Біокар-ТФ є реальною альтернативою системам на вуглеводневій основі, обважнених баритом.



*a)*

*б)*

Рисунок 5.20 – Зразки керна після проведення досліджень:  
*a)* Біокар-ТФ; *б)* Witer II

Таблиця 5.9 – Результати визначення коефіцієнту відновлення проникності кернів

| Тест | Керн  | Буровий розчин | $k_n$ , мД | Репресія, МПа | Фільтрація в керн (4 год), мл | Тиск відриву кірки, МПа | Депресія, МПа | Після впливу бурового розчину |             | Після солянокислотної обробки |             |
|------|-------|----------------|------------|---------------|-------------------------------|-------------------------|---------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
|      |       |                |            |               |                               |                         |               | $k_k$ , мД                    | $\beta$ , % | $k_k$ , мД                    | $\beta$ , % |
| 1    | V24-1 | Біокар-ТФ      | 2,51       | 3,5           | 1,25                          | 1,2                     | 1             | 0                             | 0           | 2,50                          | 99,3        |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 2             | 1,80                          | 71,7        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 3             | 2,02                          | 80,5        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 4             | 2,21                          | 88,0        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 5             | 2,26                          | 90,0        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 6             | 2,32                          | 92,4        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | <b>7</b>      | <b>2,35</b>                   | <b>93,6</b> |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 8             | 2,35                          | 93,6        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 9             | 2,35                          | 93,6        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 10            | 2,35                          | 93,6        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 15            | 2,35                          | 93,6        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 20            | 2,35                          | 93,6        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 25            | 2,35                          | 93,6        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 30            | 2,35                          | 93,6        |                               |             |
| 35   | 2,35  | 93,6           |            |               |                               |                         |               |                               |             |                               |             |
| 2    | V24-2 | ІЕР Witer II   | 2,62       | 3,5           | 0,77                          | 0,8                     | 1             | 0,95                          | 36,3        | 2,17                          | 82,8        |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 2             | 1,99                          | 76,0        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 3             | 2,23                          | 85,1        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 4             | 2,39                          | 91,2        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 5             | 2,46                          | 93,9        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | <b>6</b>      | <b>2,50</b>                   | <b>95,4</b> |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 7             | 2,50                          | 95,4        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 8             | 2,50                          | 95,4        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 9             | 2,50                          | 95,4        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 10            | 2,50                          | 95,4        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 15            | 2,50                          | 95,4        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 20            | 2,50                          | 95,4        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 25            | 2,50                          | 95,4        |                               |             |
|      |       |                |            |               |                               |                         | 30            | 2,50                          | 95,4        |                               |             |
| 35   | 2,50  | 95,4           |            |               |                               |                         |               |                               |             |                               |             |



#### 5.4 Тривале зберігання системи Біокар-ТФ

Багаторазове використання сучасних високовартісних промивальних рідин забезпечує фінансову рентабельність їх застосування, суттєво зменшує вартість спорудження наступних свердловин та послаблює проблему утилізації відходів і забруднення навколишнього середовища. У цьому сенсі економічну і технологічну доцільність має зберігання і повторне застосування біополімерних систем на основі форміатних солей. Для реалізації такої концепції необхідно проведення промислового експерименту з вивчення зміни технологічних властивостей таких біополімерних систем, що тривалий час знаходяться у замкнутому об'ємі, у стані відносного спокою, в умовах сезонної зміни температур та контакту з атмосферним повітрям.

З цією метою система Біокар-ТФ, що використовувалася для буріння свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР, не була утилізована відповідно до існуючого порядку, а у повному об'ємі вивезена наливним автотранспортом із бурового майданчика на виробничу базу ТОВ «Геосинтез Інженірінг», де накопичена у закритих від атмосферних опадів ємностях. Біополімерна система зберігалася протягом року. Кожна ємність підлягала обов'язковому перемішуванню протягом 8 год, не менше ніж один раз на тиждень. Відбір проб з кожної ємності і проведення повного лабораторного аналізу проводилося щомісячно.

За результатами вимірювань встановлена висока седиментаційна, реологічна та фільтраційна стабільність системи Біокар-ТФ, а також відсутність ознак ферментативного розкладання полісахаридних реагентів. Оскільки за період зберігання технологічні властивості біополімерної системи практично не змінювалися, додаткові обробки її об'єму хімічними реагентами не проводилися (табл. 5.10). Після тривалого зберігання система Біокар-ТФ за своїми властивостями повністю відповідала заданим гірничогеологічним умовам буріння свердловин.

В подальшому даний об'єм системи Біокар-ТФ був використаний на свердловині 29 Островецького ГКР при відновленні похилого стовбура

свердловини в інтервалі 2650 – 4100 м після 9-ти місяців простою через повномасштабне вторгнення РФ в Україну. На момент консервації в свердловині знаходилась біополімерна система Біокар-МТ, інгібована хлоридами калію та натрію. В результаті довготривалого простою стан свердловини суттєво погіршився, породи втратили стійкість, а введення додаткових інгібіторів та застосування інших традиційних методів боротьби з ускладненнями не призводило до очікуваного результату. У такій ситуації було прийняте рішення про поступове задіяння існуючого об'єму системи Біокар-ТФ. Додавання порцій Біокар-ТФ до біополімерної системи Біокар-МТ показало повну сумісність технологічних рідин, призвело до збільшення інгібуючого впливу на ускладнений гірський масив, дозволило повністю відновити прохідність стовбура та успішно завершити буріння свердловини.

Таблиця 5.10 – Зміна технологічних властивостей біополімерної системи Біокар-ТФ при тривалому зберіганні

| Дата     | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Умовна в'язкість, с | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |                                 | СНЗ <sub>10</sub> с/10 хв, дПа | Реологічні властивості (модель Гершеля – Балклі) |                      |       | КТК  | Показник рН | Вміст К <sup>+</sup> , % |
|----------|----------------------------|---------------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--|----------------------|-------|------|-------------|--------------------------|
|          |                            |                     | API (Δp = 0,7 МПа)                 | НРНТ (T = 150 °C, Δp = 3,5 МПа) |                                | τ <sub>0</sub> , Па                              | k, Па·с <sup>n</sup> | n     |      |             |                          |
| 02.08.21 | 1370                       | 57                  | 2,1                                | 9,5                             | 2,9/8,1                        | 1,276  | 0,594                | 0,629 | 0,15 | 9,35        | 10,3                     |
| 06.09.21 | 1370                       | 56                  | 2,1                                | 9,8                             | 3,4/7,7                        | 1,381  | 0,607                | 0,626 | 0,15 | 9,33        | 10,0                     |
| 04.10.21 | 1370                       | 57                  | 2,1                                | 9,6                             | 3,4/8,1                        | 1,490  | 0,588                | 0,629 | 0,17 | 9,22        | 10,1                     |
| 02.11.21 | 1370                       | 56                  | 2,2                                | 9,5                             | 3,4/8,6                        | 1,695  | 0,531                | 0,644 | 0,16 | 9,20        | 10,0                     |
| 28.12.22 | 1370                       | 57                  | 2,1                                | 9,5                             | 3,4/7,7                        | 1,391  | 0,610                | 0,624 | 0,15 | 9,20        | 10,2                     |
| 01.02.22 | 1370                       | 57                  | 2,1                                | 9,6                             | 2,9/8,6                        | 1,393  | 0,557                | 0,639 | 0,16 | 9,19        | 10,1                     |
| 06.06.22 | 1370                       | 58                  | 2,1                                | 9,6                             | 3,4/8,6                        | 1,362  | 0,623                | 0,621 | 0,16 | 8,91        | 10,4                     |
| 04.07.22 | 1370                       | 58                  | 2,0                                | 9,4                             | 3,8/8,6                        | 1,489  | 0,600                | 0,624 | 0,15 | 8,87        | 10,1                     |
| 02.08.22 | 1370                       | 59                  | 2,0                                | 9,6                             | 3,4/8,6                        | 1,591  | 0,549                | 0,641 | 0,15 | 8,85        | 10,5                     |

Отже за результатами промислового експерименту можна зробити висновок, що біополімерна система Біокар-ТФ є стійкою до біологічного розкладання і повністю придатною до тривалого зберігання. Висока стабільність у часі технологічних властивостей біополімерних систем на основі форміатних солей

ставити їх в один ряд із буровими розчинами на вуглеводневій основі, які вже традиційно в Україні підлягають перевезенню, зберіганню та повторному використанню.

### **Висновки до розділу 5**

Проведено промислове впровадження біополімерної системи Біокар-ТФ на свердловинах 43 Семиренківського ГКР і 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР, результати яких свідчать про підвищені інгібуючі та ізолюючі властивості системи в умовах високих тисків і температур.

Результатами промислового впровадження доведена можливість вибору рецептури біополімерної системи Біокар-ТФ для реалізації проєктів із поглиблення та відновлення свердловин старого фонду з метою розвідки покладів на великих глибинах із обсадних колон малих діаметрів.

Встановлено, що біополімерна система Біокар-ТФ забезпечує мінімальне забруднення зразків керна, дає змогу ефективно проводити кислотні обробки пласта та за якістю первинного розкриття є екологічною альтернативою промивальним системам на вуглеводневій основі, обважнених баритом.

Показано високу стійкість до ферментативного розкладання і стабільність технологічних властивостей біополімерної системи Біокар-ТФ при тривалому її зберіганні (до року) для подальшого використання на свердловинах.

## ВИСНОВКИ

Дисертація є закінченою науково-дослідною роботою, в якій на основі експериментальних досліджень і промислових випробувань розроблено біополімерну промивальну систему, що забезпечує підвищення стійкості порід та якості первинного розкриття продуктивних пластів при бурінні свердловин в умовах високих пластових тисків і температур. Отримано такі основні висновки.

1. Розроблено методику оцінки термічної стійкості  $T_m$  біополімерних систем на основі камеді ксантана, яка ґрунтується на використанні емпіричної залежності інтегрального показника  $\varepsilon$  реологічних властивостей від температури  $T$ . Показано, що найвищий рівень термостійкості забезпечує камедь ксантана в середовищі форміатних солей, який залежно від мінералізації може перевищувати 200 °С.

2. Розроблено концепцію рецептури біополімерної системи Біокар-ТФ на основі камеді ксантана Flowzan (Drilling Specialties Company, США), реагенту-стабілізатора КМК Stardrill (Польща), форміатів натрію і калію з мінімальною чистотою 96%, мікромармуру Nigtas 20 і Nigtas 40 (Туреччина), органомінерального кольматанту Алеврон (ТУ У 20.1-34962841-009:2014) та інших допоміжних реагентів для буріння свердловин в умовах високих пластових тисків і температур. Висока розчинність форміатних солей забезпечує густину біополімерної системи на рівні 1600 – 1700 кг/м<sup>3</sup> та вагомо підвищує її інгібуючі властивості. Реагент КМК може застосовуватися до температури 175 °С, а реагент Алеврон виконує функції регулятора реологічних і фільтраційних властивостей біополімерної системи у вибійних умовах.

3. Виявлено, що при спільному застосуванні форміату калію і натрію спостерігається синергетичне збільшення термостійкості, інгібуючих та трибометричних властивостей біополімерної системи до рівня, який неможливо досягнути при індивідуальному застосуванні кожної з таких солей. За впливом на глинисті породи та трибометричними властивостями біополімерні системи на основі форміатів калію і натрію є близькими до систем на вуглеводневій основі і можуть використовуватися у найбільш складних гірничогеологічних умовах.

4. Досліджено реологічні і структурно-механічні властивості біополімерної системи Біокар-ТФ залежно від концентрацій ксантанової камеді, крохмалю та формиату калію при температурах 25 – 170 °С, а також фільтраційні властивості і проникність сформованої фільтраційної кірки залежно від концентрацій реагентів, зміни температур, перепаду тиску та проникності керамічного фільтру. На основі досліджень побудовано регресійні залежності для показників реологічних, структурно-механічних і фільтраційних властивостей, які є інформаційним забезпеченням задачі вибору оптимальної рецептури системи Біокар-ТФ для конкретних термобаричних умов буріння свердловини.

5. Промисловими випробуваннями біополімерної системи Біокар-ТФ на свердловинах 43 Семиренківського ГКР і 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР підтверджено високу термічну стійкість системи та достовірність її визначення за розробленою методикою. Встановлено тривалу стабільність технологічних властивостей, високі інгібуючу дію на глинисті породи та якість розкриття продуктивних горизонтів. Доведено технічну можливість реалізації ідеї поглиблення свердловин старого фонду із обсадних колон малих діаметрів з метою розвідки покладів на великих глибинах.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Амиян В.А., Васильева Н.П. Вскрытие и освоение нефтегазовых пластов. М.: Недра, 1972. 336 с.
2. Безглинистый буровой розчин: пат. 124224 Україна: С09К 8/08 (2006.01). № а202004871 / Н.Р. Жолоб, Ю.В. Лубан, С.В. Лубан, І.І. Полетучій; заявл. 30.07.2020 ; опубл. 04.08.2021, Бюл. № 31.
3. БЮКАР – безглиниста промивальна рідина для буріння похило-скерованих і горизонтальних свердловин та розкриття продуктивних горизонтів / Ю.В. Лубан та ін. *Нафтова і газова промисловість*. 2008. № 4. С. 18–21.
4. Благондежный И.А. Подбор параметров бурового раствора при бурении горизонтальных скважин на Ем-Еговской площади Красноленинского месторождения ОАО "ТНК-Нягань". *Инженерная практика*. 2011. № 11 – 12. С. 82, 83.
5. Богославец В.В. Вибір оптимальних рецептур бурових розчинів для розкриття нафтових пластів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук. Івано-Франківськ, 2014. 19 с.
6. Бойко А.Г., Дудзич В.В. Досвід застосування інноваційних технічних рішень, спрямованих на збереження ємнісно-фільтраційних властивостей продуктивних колекторів в процесі їх первинного розкриття і кріплення. *Міжнародна конференція GeoDrilling III «Буріння і розкриття пластів – 2019»*: Матеріали конференції, м. Полтава, 17–19 квітня 2019 р. Полтава. 2020. С. 48–50.
7. Бурение глубоких разведочных скважин малого диаметра в условиях Днепровско-Донецкой впадины. К.: УкрНИИПТИ, 1966. 76 с.
8. Васильченко А.О. Методологія оцінки впливу окремих реагентів та їх сумішей на відновлення проникності порід-колекторів. *Нафтова і газова промисловість*. 2007. № 4. С. 18–19.
9. Васильченко А.О. Результати порівняльних випробувань зарубіжного та вітчизняного безглинистих біополімерних бурових розчинів. *Нафтова і газова промисловість*. 2010. № 5. С. 16–18.

10. Високомінералізовані біополімерні бурові розчини, як альтернатива застосуванню обважнених РВО / Ю. В. Лубан та ін. *Міжнародна конференція GeoDrilling III «Буріння і розкриття пластів – 2019»* : Матеріали конференції, м. Полтава, 17–19 квітня 2019 р. Полтава. 2020. С. 91–94. URL: <https://gse.ua/images/abook-files/1201.zip> (date of access: 05.06.2024).
11. Войтенко В.С. Управление горным давлением при бурении скважин. М.: Недра, 1985. 181 с.
12. Городнов В.Д. К оценке набухания дисперсоидов. *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. 1964. № 2. С. 27–31.
13. Грей Дж.Р., Дарли Дж.Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей). М.: Недра, 1985. 509 с.
14. До питання кольматації проникних пластів при використанні безглинистих промивальних рідин / Я.В. Кунцяк та ін. *Нафтогазова галузь України*. 2010. № 4. С. 10–14.
15. Дослідження взаємодії фільтратів бурових і цементних розчинів та мінімізація її негативних наслідків / Н.Р. Жолоб та ін. *Нафтогазова енергетика 2015* : матеріали 4-ої міжнародної науково-технічної конференції., м. Івано-Франківськ, 21–24 квітня 2015 р. Івано-Франківськ, 2015. С. 172–179. URL: <http://elar.nung.edu.ua/handle/123456789/7290> (date of access: 05.06.2024).
16. Жигач К.Ф., Яров А.Н. Об оценке набухаемости глин. *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ*. 1959, № 10. С. 13–18.
17. Застосування безглинистих промивальних рідин в умовах високих пластових тисків і температур / Ю.В. Лубан та ін. *Нафтогазова галузь України*. 2013. № 2. С. 18–22.
18. Зильберман В.И., Кулявин В.И. Бурение скважин малого диаметра в Украинской ССР. К.: Техніка, 1967. 56 с.
19. Ивенина И.В. Повышение эффективности ингибирования глинистых пород путем управления минерализацией буровых растворов: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Уфа, 2011. 24 с.
20. Исследование реологических свойств биополимерной системы Биокар /

М.А. Мыслюк и др. *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. 2015. № 8. С. 31–36.

21. Исследование структурно-механических свойств биополимерной системы Биокар / М.А. Мыслюк и др. *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. 2016. № 1. С. 34–38.

22. Исследование фильтрационных свойств биополимерной системы Биокар / М.А. Мыслюк и др. *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. 2016. № 7. С. 32–36.

23. Інгібуючі властивостей солей та сольових сумішей / Н. Р. Жолоб та ін. *Міжнародна конференція GeoDrilling II «Буріння і розкриття пластів – 2017»* : Матеріали конференції, м. Полтава, 17 лютого 2017 р. Полтава. 2017. С. 63–67. URL: <https://gse.ua/images/abook-files/1094.zip> (date of access: 05.06.2024).

24. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов. М.: Недра, 1972. 392 с.

25. Коррозионная активность растворов солей в условиях высоких температур и пути её уменьшения / С.О. Ляшенко та ін. *Міжнародна конференція GeoDrilling II «Буріння і розкриття пластів – 2017»* : Матеріали конференції, м. Полтава, 17 лютого 2017 р. Полтава. 2017. С. 90–92. URL: <https://gse.ua/images/abook-files/1095.zip> (date of access: 05.06.2024).

26. Кошелев В.Н. Общие принципы ингибирования глинистых пород и заглинизированных пластов. *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. 2004. № 1. С. 13–15.

27. Крылов В.И., Крецул В.В. Применение кольматантов в жидкостях для первичного вскрытия продуктивных пластов с целью сохранения их коллекторских свойств. *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. 2005. № 4. С. 36–41.

28. Кунцяк Р.Я. Удосконалення технології буріння похило-скерованих та горизонтальних свердловин в нестійких породах (на прикладі родовищ Дніпрово-Донецької западини): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук. Івано-Франківськ, 2011. 18 с.



29. Кустурова О. В. Розробка гуматно-біополімерного бурового розчину з низьким вмістом твердої фази для буріння свердловин в умовах родовищ Дніпровсько-Донецької западини : дис. ... канд. техн. наук : 05.15.10. Івано-Франківськ, 2007. 146 с.

30. Кустурова О.В. Розробка і дослідження гуматно-біополімерного бурового розчину для буріння похило-скерованих і горизонтальних свердловин на родовищах Дніпровсько-Донецької западини. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2005. № 1 (14). С. 16–20.

31. Лахтионов С.В. Разработка гидравлической программы промывки скважин с учетом влияния температуры на реологическое поведение буровых растворов: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Ухта, 2008. 24 с.

32. Левченко А.Т., Чернышев И.И., Рыбин Ю.С. Совершенствование конструкций нефтяных и газовых скважин. К.: УкрНИИПТИ, 1968. 53 с.

33. Леонов Е.Г., Войтенко В.С. О физико-химическом воздействии бурового раствора на напряженно-деформированное состояние горных пород в стенках скважин. *Известия вузов. Геология и разведка*. 1977. № 3. С. 117–121.

34. Леушева Е.Л. Обоснование и разработка составов полимерных растворов с добавками реагентов-детергентов для повышения эффективности бурения твердых горных пород: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2013. 20 с.

35. Лубан С. В. Підвищення ефективності систем біополімерних безглинистих бурових розчинів: дис. ... канд. техн. наук : 05.15.10. Івано-Франківськ, 2016. 216 с.

36. Лубан С. В., Король Н.О., Жолоб Н.Р. До питання взаємодії фільтратів бурових і цементних розчинів у поровому середовищі пластів-колекторів. *Нафтогазова освіта та наука: стан та перспективи*: матеріали Міжнар. наук.-техн. конф., присвяч. 70-річчю газонафтопром. фак., м. Івано-Франківськ, 10–12 грудня 2014 р. Івано-Франківськ, С. 230–233. URL: <https://gse.ua/images/abook-files/1016.zip> (date of access: 05.06.2024).

37. Лубан С.В. Оцінка термічної стійкості безглинистих біополімерних систем. *Нафтогазова освіта та наука стан та перспективи: матеріали Міжнародної науково-технічної конференції.*, м. Івано-Франківськ, 10–12 грудня 2014 р. Івано-Франківськ, 2014. С. 224–227. URL: <https://gse.ua/images/abook-files/1014.zip> (date of access: 05.06.2024).
38. Лубан С.В., Лубан Ю.В. Фільтрація безглинистих промивальних рідин та методологія її зменшення. *Нафтогазова галузь України*. 2017. № 1. С. 11–16.
39. Лукин А.Е. Углеродный потенциал больших глубин и перспективы его освоения в Украине. *Геофизический журнал*. 2014. Т. 36. № 4. С. 3–23.
40. Лукин О. Вуглеводневий потенціал надр України та основні напрями його освоєння. *Вісник НАН України*. 2008. №4. С. 56–67.
41. Мислюк М.А., Жолоб Н.Р. Исследование реологических свойств биополимерной системы Биокар, утяжеленной водорастворимыми солями, в условиях аномально высоких температур. *XI międzynarodowa konferencja «Geopetrol 2018» : materiały konferencyjne*, Zakopane-Kościelisko, 17–20 September 2018. Kraków, 2018. P. 497–502.
42. Мислюк М.А., Салижин Ю.М. Ротаційна віскозиметрія: нові підходи до обробки даних. *Нафтова і газова промисловість*. 2007. № 6. С.17–21.
43. Мыслюк М.А, Салыжин Ю.М., Богославец В.В. Об ухудшении коллекторских свойств продуктивных пластов. *Нефтяное хозяйство*. 2014. № 1. С. 35–40
44. Мыслюк М.А. О методике определения реологических свойств дисперсных сред по данным ротационной вискозиметрии. *Инженерно-физический журнал*. 1988. Т.54. № 6. С. 975–979.
45. Мыслюк М.А., Жолоб Н.Р. Исследование реологических и структурно-механических свойств биополимерной системы в условиях высоких температур. *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. 2020. № 1. С. 31–39.
46. Мыслюк М.А., Салыжин Ю.М. Оценка влияния баротермических условий на реологические свойства буровых растворов. *Строительство нефтяных и*

*газовых скважин на суше и на море*. 2007. № 4. С. 44–47.

47. Мыслюк М.А., Салыжин Ю.М. Оценка реологических свойств бивязких жидкостей по данным ротационной вискозиметрии. *Нефтяное хозяйство*. 2008. № 12. С. 12–14.

48. Михайлов Н.Н. Изменение физических свойств горных пород в околоскважинных зонах. М.: Недра, 1987. 152 с.

49. Монгайт И.Л., Текинидзе К.Д., Николадзе Г.И. Очистка шахтных вод. М.: Недра, 1978. 173 с].

50. Нагарев О.В. Разработка и исследование полимерсолевых растворов для вскрытия ачимовских отложений Уренгойской группы месторождений: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Тюмень, 2006. 24 с.

51. Новиков В.С. Устойчивость глинистых пород при бурении скважин. М.: Недра, 2000. 270 с.

52. О выборе рецептуры обработки бурового раствора с учетом термостойкости / М.А. Мыслюк и др. *Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море*. 2006. № 8. С. 47–52.

53. Паус К.Ф. Буровые растворы. М.: Недра, 1973. С. 272–273.

54. Попов Н.П., Столярова И.А. Химический анализ горных пород. М.: Недра, 1974. С. 87–88.

55. Прибор для определения коэффициента трения фильтрационной корки: пат. 794438: G01N 19/02. № 2428562; заявл. 13.12.1976 ; опубл. 07.01.1981, Бюл. № 1. 4 с.

56. Применение биополимерных растворов для проводки горизонтальных скважин / М. Синьюлт и др. *Нефть, газ и нефтехимия за рубежом*. 1990. № 1. – С. 16–20.

57. Промывочные жидкости и тампонажные растворы (Физико-химия и основы применения) / А.И. Булатов и др. К.: Техніка, 1974. 232 с.

58. Результаты применения полимерного ингибированного бурового раствора / А.Г. Розенгафт и др. *Нефтяное хозяйство*. 1989. № 7. С. 23–26.

59. Роджерс В.Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей для бурения

нефтяных скважин. М.: Недра, 1967. 600 с.

60. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. Оренбург: Летопись, 2005. 664 с.

61. Світлицький В.М. До питання підвищення продуктивності нафтогазових свердловин. *Нафтогазова галузь України*. 2014. № 1. С. 12–14.

62. Стабилизация глинистых отложений на основе нанотехнологий. Буровые растворы / М.М. Гайдаров и др. *Бурение и нефть*. 2009. № 1. С. 41–44.

63. Степанянц А. К. Вскрытие продуктивных пластов. М.: Недра, 1968. 415 с.

64. Титаренко Н.Х., Розенгафт А.Г., Харив И.Ю. Разработка способов улучшения качества промывочных растворов для бурения в осложнённых условиях на разведочных площадях Мингео УССР: Заключительный отчёт по теме XII Е.П.1/101(28) 114-3/1569. ПО УкрНИГРИ. № ГР 77019028 Полтава, 1978. 92 с.

65. Щукин Н.В. Применение ингибированных буровых растворов для вскрытия продуктивных отложений нижнего карбона Днепровско-Донецкой впадины. *Вскрытие продуктивных горизонтов и исследование углеводородных систем*: сб. науч. трудов. Львов: УкрНИГРИ. 1985. С. 9–17.

66. A new methodology that surpasses current bridging theories to efficiently seal a varied pore throat distribution as found in natural reservoir formations / S. Vickers et al. *Wiertnictwo nafta gaz*. 2006. Vol. 23, no. 1. P. 501–515.

67. Abrams A. Mud design to minimize rock impairment due to particle invasion. *Journal of petroleum technology*. 1977. Vol. 29, no. 05. P. 586–592. URL: <https://doi.org/10.2118/5713-pa> (date of access: 05.06.2024).

68. Abrasion erosion modeling in particulate flow / H. Arabnejad et al. *Wear*. 2017. Vol. 376-377. P. 1194–1199. URL: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.042> (date of access: 05.06.2024).

69. Adding chemical cross-links to a physical hydrogel / G. Paradossi et al. *Molecules*. 2009. Vol. 14, no. 9. P. 3662–3675. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules14093662> (date of access: 05.06.2024).

70. Alves M. M., Antonov Y. A., Gonçalves M. P. The effect of structural features of gelatin on its thermodynamic compatibility with locust bean gum in aqueous media. *Food*

*hydrocolloids*. 1999. Vol. 13, no. 2. P. 157–166. URL: [https://doi.org/10.1016/s0268-005x\(98\)00078-2](https://doi.org/10.1016/s0268-005x(98)00078-2) (date of access: 05.06.2024).

71. Amani M., Al-Jubouri M., Shadravan A. Comparative study of using oil-based mud versus water-based mud in HPHT fields. *Advances in petroleum exploration and development*. 2012. Vol. 4, no. 2. P. 18–27. URL: <https://doi.org/10.3968/j.aped.1925543820120402.987> (date of access: 05.06.2024).

72. API RP 13B-1. Field testing water-based drilling fluids Official edition. Washington : API, 2023. 123 p.

73. Application of polysaccharide biopolymer in petroleum recovery / S. Xia et al. *Polymers*. 2020. Vol. 12, no. 9. P. 1860. URL: <https://doi.org/10.3390/polym12091860> (date of access: 05.06.2024).

74. Arthur K. G., Peden J. M. The evaluation of drilling fluid filter cake properties and their influence on fluid loss. *International meeting on petroleum engineering*, Tianjin, China. 1988. URL: <https://doi.org/10.2118/17617-ms> (date of access: 05.06.2024).

75. Associations of like and unlike polysaccharides: Mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides, and related systems / I. C. M. Dea et al. *Carbohydrate research*. 1977. Vol. 57. P. 249–272. URL: [https://doi.org/10.1016/s0008-6215\(00\)81935-7](https://doi.org/10.1016/s0008-6215(00)81935-7) (date of access: 05.06.2024).

76. Barak S., Mudgil D. Locust bean gum: Processing, properties and food applications—A review. *International journal of biological macromolecules*. 2014. Vol. 66. P. 74–80. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.02.017> (date of access: 05.06.2024).

77. Biopolymer-Based metal nanoparticle chemistry for sustainable applications. *Elsevier*, 2021. URL: <https://doi.org/10.1016/c2018-0-05268-8> (date of access: 05.06.2024).

78. Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials. *Elsevier*, 2016. URL: <https://doi.org/10.1016/c2014-0-02075-8> (date of access: 05.06.2024).

79. Bushnell-Watson Y. M., Panesar S. S. Differential sticking laboratory tests can improve mud design. *SPE annual technical conference and exhibition*, Dallas, Texas. 1991. URL: <https://doi.org/10.2118/22549-ms> (date of access: 05.06.2024).

80. Cayeux E., Leulseged A. Effect of solid particle concentration on drilling fluid rheological behavior and its impact on pressure losses. SPE/IADC international drilling conference and exhibition, The Hague, The Netherlands. 2019. URL: <https://doi.org/10.2118/194131-ms> (date of access: 05.06.2024).
81. Chandrasekaran R., Radha A. Molecular modeling of xanthan: galactomannan interactions. *Carbohydrate polymers*. 1997. Vol. 32, no. 3-4. P. 201–208. URL: [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(97\)00007-6](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(97)00007-6) (date of access: 05.06.2024).
82. Chen J., Li J., Li B. Identification of molecular driving forces involved in the gelation of konjac glucomannan: Effect of degree of deacetylation on hydrophobic association. *Carbohydrate polymers*. 2011. Vol. 86, no. 2. P. 865–871. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.025> (date of access: 05.06.2024).
83. Chesser B. G., Clark D. E., Wise W. V. Dynamic and static filtrate-loss techniques for monitoring filter-cake quality improves drilling-fluid performance. *SPE drilling & completion*. 1994. Vol. 9, no. 03. P. 189–192. URL: <https://doi.org/10.2118/20439-pa> (date of access: 05.06.2024).
84. Clarke-Sturman A. J., Pedley J. B., Sturla P. L. Influence of anions on the properties of microbial polysaccharides in solution. *International journal of biological macromolecules*. 1986. Vol. 8, no. 6. P. 355–360. URL: [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(86\)90055-3](https://doi.org/10.1016/0141-8130(86)90055-3) (date of access: 05.06.2024).
85. Contributors to Wikimedia projects. Guar gum - wikipedia, 2002. Wikipedia, the free encyclopedia. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Guar\\_gum](https://en.wikipedia.org/wiki/Guar_gum) (date of access: 05.06.2024).
86. Contributors to Wikimedia projects. Xanthan gum - wikipedia, 2004. Wikipedia, the free encyclopedia. URL: [https://en.wikipedia.org/wiki/Xanthan\\_gum](https://en.wikipedia.org/wiki/Xanthan_gum).
87. Davarpanah A., Mirshekari B. Effect of formate fluids on the shale stabilization of shale layers. *Energy reports*. 2019. Vol. 5. P. 987–992. URL: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.07.016> (date of access: 05.06.2024).
88. Davé V., McCarthy S. P. Review of konjac glucomannan. *Journal of environmental polymer degradation*. 1997. Vol. 5, no. 4. P. 237–241. URL: <https://doi.org/10.1007/bf02763667> (date of access: 05.06.2024).

89. Davison P., Mentzer E. Polymer flooding in North Sea reservoirs. *Society of petroleum engineers journal*. 1982. Vol. 22, no. 03. P. 353–362. URL: <https://doi.org/10.2118/9300-pa> (date of access: 05.06.2024).
90. Determining technological properties of drilling muds / Y. A. Koroviaka et al. *Naukovyi visnyk natsionalnoho hirnychoho universytetu*. 2023. No. 2. P. 25–32. URL: <https://doi.org/10.33271/nvngu/2023-2/025> (date of access: 05.06.2024).
91. Downs J. D. Formate brines: new solutions to deep slim-hole drilling fluid design problems. *European petroleum conference*, Cannes, France. 1992. URL: <https://doi.org/10.2118/24973-ms> (date of access: 05.06.2024).
92. Downs J. D. High temperature stabilization of xanthan in drilling fluids by the use of formate salts. *Physical chemistry of colloids and interfaces in oil production* : Proceedings of the 6th IFP Exploration and Production Research Conference, Saint-Raphaël, 4–6 September 1991. Paris, 1991. P. 197–202.
93. Downs J. D. Life without barite: Ten years of drilling deep HPHT gas wells with cesium formate brine. *SPE/IADC Middle East drilling technology conference and exhibition*, Muscat, Oman. 2011. URL: <https://doi.org/10.2118/145562-ms> (date of access: 05.06.2024).
94. Downs J. D., Howard S. K., Carnegie A. W. Improving hydrocarbon production rates through the use of formate fluids - A review. *SPE international improved oil recovery conference in Asia pacific*, Kuala Lumpur, Malaysia. 2005. URL: <https://doi.org/10.2118/97694-ms> (date of access: 05.06.2024).
95. Downs J. D., Killie S., Whale G. F. Development of environmentally benign formate-based drilling and completion fluids. *SPE health, safety and environment in oil and gas exploration and production conference*, Jakarta, Indonesia. 1994. URL: <https://doi.org/10.2118/27143-ms> (date of access: 05.06.2024).
96. Drill-in fluid reduces for formation damage, increases production rates / N. Hands et al. *Oil & gas journal*. 1998. Vol. 96, no. 28. P. 65–69.
97. Effect of sugars, galactose content and chain length on freeze-thaw gelation of galactomannans / J. P. Doyle et al. *Carbohydrate polymers*. 2006. Vol. 64, no. 3. P. 391–401. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.12.019F> (date of access: 05.06.2024).

98. Effects of concentration, pH and salt content on flow characteristics of xanthan gum solutions / M. V. Pastor et al. *Food hydrocolloids*. 1994. Vol. 8, no. 3-4. P. 265–275. URL: [https://doi.org/10.1016/s0268-005x\(09\)80339-1](https://doi.org/10.1016/s0268-005x(09)80339-1) (date of access: 05.06.2024).
99. EP / lubricity tester, complete - instruction manual. *OFI Testing Equipment, Inc. - Home*. URL: <https://www.ofite.com/publications/instructions/93-112-00-instructions/file> (date of access: 05.06.2024).
100. Evaluation of clay hydration and swelling inhibition using quaternary ammonium dicationic surfactant with phenyl linker / M. Murtaza et al. *Molecules*. 2020. Vol. 25, no. 18. P. 4333. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules25184333> (date of access: 05.06.2024).
101. Feng Y., Li X., Gray K. E. Mudcake effects on wellbore stress and fracture initiation pressure and implications for wellbore strengthening. *Petroleum science*. 2018. Vol. 15, no. 2. P. 319–334. URL: <https://doi.org/10.1007/s12182-018-0218-1> (date of access: 05.06.2024).
102. Fielde I., Stavland A. Scleroglucan gels for profile modification in high-temperature reservoirs. SPE advanced technology series. 1995. Vol. 3, no. 01. P. 7–12. URL: <https://doi.org/10.2118/25223-pa> (date of access: 05.06.2024).
103. Giri T. K. Hydrogels based on scleroglucan. Polysaccharide hydrogels for drug delivery and regenerative medicine. 2024. P. 139–150. URL: <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-95351-1.00004-1> (date of access: 05.06.2024).
104. Grenha A., Dionísio M. Locust bean gum: Exploring its potential for biopharmaceutical applications. *Journal of pharmacy and bioallied sciences*. 2012. Vol. 4, no. 3. P. 175. URL: <https://doi.org/10.4103/0975-7406.99013> (date of access: 05.06.2024).
105. Heyman B. Tuning functionality of waxy starch/xanthan gum systems by varying processing conditions : PhD thesis. Ghent, 2013. 173 p.
106. Home - cesium formate fluids. URL: <https://formatebrines.com/wp-content/uploads/2021/10/FORMATEMANUAL-A1-Chemistry.pdf> (date of access: 05.06.2024).
107. How to manage drill-in fluid composition to minimize fluid losses during drilling operations / S. Cobianco et al. *SPE drilling & completion*. 2001. Vol. 16, no. 03. P.



154–158. URL: <https://doi.org/10.2118/73567-pa> (date of access: 05.06.2024).

108. Howard S. K. Formate brines for drilling and completion: State of the art. *SPE annual technical conference and exhibition*, Dallas, Texas. 1995. URL: <https://doi.org/10.2118/30498-ms> (date of access: 05.06.2024).

109. Howard S., Anderson Z., Parker S. Solubility of barium sulfate in formate brines - new insight into solubility levels and reaction mechanisms. *SPE international conference and exhibition on formation damage control*, Lafayette, Louisiana, USA. 2016. URL: <https://doi.org/10.2118/179021-ms> (date of access: 05.06.2024).

110. Howard S., Chrenowski M. Corrosion in formate brines - 20 years of laboratory testing and field experience. *Offshore technology conference-Asia*, Kuala Lumpur, Malaysia. 2014. URL: <https://doi.org/10.4043/24983-ms> (date of access: 05.06.2024).

111. Hudson T. E. Understanding and controlling corrosivity of heavyweight brines. *SPE production engineering*. 1989. Vol. 4, no. 02. P. 184–188. URL: <https://doi.org/10.2118/15821-pa> (date of access: 05.06.2024).

112. Improvement of stability of blueberry anthocyanins by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations microencapsulation / X. Cai et al. *Food hydrocolloids*. 2019. Vol. 91. P. 238–245. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.034> (date of access: 05.06.2024).

113. Interference of sodium chloride on shale stabilization with potassium chloride in drilling fluid / M. Naeimavi et al. *Journal of petroleum science and technology*. 2020. Vol. 10, no. 1. P. 30–36. URL: <https://doi.org/10.22078/JPST.2020.3885.1616> (date of access: 05.06.2024).

114. Iscan A. G., Kok M. V., Bagci A. S. Permeability reduction due to formation damage by drilling fluids. *Energy sources, part A: recovery, utilization, and environmental effects*. 2007. Vol. 29, no. 9. P. 851–859. URL: <https://doi.org/10.1080/00908310600713958> (date of access: 05.06.2024).

115. Jaffal H. A., El Mohtar C. S., Gray K. E. Modeling of filtration and mudcake buildup: an experimental investigation. *Journal of natural gas science and engineering*. 2017. Vol. 38. P. 1–11. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.12.013> (date of access: 05.06.2024).

116. Kalatehno J. M., Khomehchi E. A novel packer fluid for completing HP/HT oil and gas wells. *Journal of petroleum science and engineering*. 2021. Vol. 203. P. 108538. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108538> (date of access: 05.06.2024).

117. Kalhor Mohammadi M., Tahmasbi Nowtarki K., Ghalambor A. Successful application of non-damaging drill-in-fluids proves oil production improvement in heavy oil reservoirs. *SPE international conference and exhibition on formation damage control*, Lafayette, Louisiana, USA. 2020. URL: <https://doi.org/10.2118/199326-ms> (date of access: 05.06.2024).

118. Ke M., Foxenberg W. E. Lubricity of brine completion and workover fluids. *SPE/ICoTA coiled tubing and well intervention conference and exhibition*, The Woodlands, Texas, USA. 2010. URL: <https://doi.org/10.2118/130679-ms> (date of access: 05.06.2024).

119. Ke M., Javora P. H., Qu Q. Application of ph buffer as corrosion inhibitor in nabr brine packer fluids at high temperatures. *SPE international symposium on oilfield corrosion*, Aberdeen, United Kingdom. 2004. URL: <https://doi.org/10.2118/87563-ms> (date of access: 05.06.2024).

120. Kierulf C., Sutherland I. W. Thermal stability of xanthan preparations. *Carbohydrate Polymers*. 1988. Vol. 9, no. 3. P. 185–194. URL: [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(88\)90024-0](https://doi.org/10.1016/0144-8617(88)90024-0) (date of access: 05.06.2024).

121. Laboratory analysis to assess shale stability for the Zubair Formation, Southern Iraq / A. K. Abbas et al. *Journal of natural gas science and engineering*. 2018. Vol. 56. P. 315–323. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.05.041> (date of access: 05.06.2024).

122. Lambert F., Rinaudo M. On the thermal stability of xanthan gum. *Polymer*. 1985. Vol. 26, no. 10. P. 1549–1553. URL: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90092-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90092-8) (date of access: 05.06.2024).

123. Lost-circulation control for formation-damage prevention in naturally fractured reservoir: mathematical model and experimental study / C. Xu et al. *SPE journal*. 2017. Vol. 22, no. 05. P. 1654–1670. URL: <https://doi.org/10.2118/182266-pa> (date of access: 05.06.2024).

124. Luo X., Luo P. The application study of shielding temporary bridging technology in formation damage control. *Drilling & Completion Fluids*, 1992. Vol. 9, no.

2. P. 19–27.

125. McLellan P. J. Assessing the risk of wellbore instability in horizontal and inclined wells. *Journal of Canadian Petroleum Technology*. 1996. Vol. 35, no. 05. URL: <https://doi.org/10.2118/96-05-02> (date of access: 05.06.2024).

126. Mechanical testing and characterization of a swelling elastomer / S. Z. Qamar et al. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2009. Vol. 41, no. 5. P. 415–431. URL: <https://doi.org/10.1177/0095244309105248> (date of access: 05.06.2024).

127. Mechanisms of differential sticking and A simple well site test for monitoring and optimizing drilling mud properties / P. I. Reid et al. *IADC/SPE drilling conference*, New Orleans, Louisiana. 1996. URL: <https://doi.org/10.2118/35100-ms> (date of access: 05.06.2024).

128. Millane R. P., Wang B. A cellulose-like conformation accessible to the xanthan backbone and implications for xanthan synergism. *Carbohydrate Polymers*. 1990. Vol. 13, no. 1. P. 57–68. URL: [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(90\)90051-s](https://doi.org/10.1016/0144-8617(90)90051-s) (date of access: 05.06.2024).

129. Molecular origin for rheological characteristics of native gellan gum / M. Tako et al. *Colloid and Polymer Science*. 2009. Vol. 287, no. 12. P. 1445–1454. URL: <https://doi.org/10.1007/s00396-009-2112-2> (date of access: 05.06.2024).

130. Morris E. R. Mixed polymer gels. *Food Gels*. Dordrecht, 1990. P. 291–359. URL: [https://doi.org/10.1007/978-94-009-0755-3\\_8](https://doi.org/10.1007/978-94-009-0755-3_8) (date of access: 05.06.2024).

131. Morris E. R. Ordered conformation of xanthan in solutions and “weak gels”: Single helix, double helix – or both?. *Food Hydrocolloids*. 2019. Vol. 86. P. 18–25. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.11.036> (date of access: 05.06.2024).

132. Mudgil D., Barak S., Khatkar B. S. Guar gum: processing, properties and food applications—A Review. *Journal of Food Science and Technology*. 2011. Vol. 51, no. 3. P. 409–418. URL: <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0522-x> (date of access: 05.06.2024).

133. Myslyuk M. A., Voloshyn Y. D., Zholob N. R. Assessment of rheological properties of drilling fluids based on rotational viscometry data. *SOCAR proceedings special issue*. 2023. No. 2. P. 041–053. URL: <https://doi.org/10.5510/OGP2023SI200879> (date of access: 05.06.2024).

134. Myslyuk M. A. Determination of rheological properties of drilling fluids by rotational viscometry data. *SOCAR Proceedings*. 2019. No. 4. P. 4–12. URL: <https://doi.org/10.5510/ogp20190400404> (date of access: 05.06.2024).
135. Myslyuk M., Salyzhyn Y. The evaluation rheological parameters of non-Newtonian fluids by rotational viscosimetry. *Applied Rheology*. 2012. Vol. 22 no. 3. P. 323811-323817. URL: <https://doi.org/10.3933/ApplRheol-22-32381> (date of access: 05.06.2024).
136. Myslyuk M., Zholob N. Investigation of filtration properties of a formate-based mud system under high temperature conditions. *Upstream oil and gas technology*. 2021. Vol. 7. P. 100056. URL: <https://doi.org/10.1016/j.upstre.2021.100056> (date of access: 05.06.2024).
137. Myslyuk M.A., Zholob N.R. To the assessment of thermal stability of biopolymer systems. *Journal of hydrocarbon power engineering*. 2023. Vol. 10. No. 1. P. 1–7. URL: [https://doi.org/10.31471/2311-1399-2023-1\(19\)-1-7](https://doi.org/10.31471/2311-1399-2023-1(19)-1-7) (date of access: 05.06.2024).
138. Nakajima K. Observation of gellan gum by scanning tunneling microscopy. *Carbohydrate polymers*. 1996. Vol. 30, no. 2-3. P. 77–81. URL: [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(96\)00084-7](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(96)00084-7) (date of access: 05.06.2024).
139. New methods for preventing crumbling and collapse of the borehole walls / I. I. Chudyk et al. *Naukovyi visnyk natsionalnoho hirnychoho universytetu*. 2021. No. 4. P. 17–22. URL: <https://doi.org/10.33271/nvngu/2021-4/017>.
140. Nguyen T. P. T., Le P. H., Nguyen T.-H. A review on injectable hydrogels from xanthan gum for biomedical applications. *Ministry of science and technology, Vietnam*. 2022. Vol. 64, no. 1. P. 53–62. URL: [https://doi.org/10.31276/vjste.64\(1\).53-62](https://doi.org/10.31276/vjste.64(1).53-62) (date of access: 05.06.2024).
141. NMR analysis of the side-group substituents in welan gum in comparison to gellan gum / Z. Cai et al. *International journal of biological macromolecules*. 2023. P. 127847. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127847> (date of access: 05.06.2024).
142. Non damaging drilling fluid enhances bore hole quality and productivity in conventional wells of Mehsana Asset, North Cambay basin. / N. G. Mandal et al. *SPE/IADC*

*Indian drilling technology conference and exhibition*, Mumbai, India. 2006. URL: <https://doi.org/10.2118/102128-ms> (date of access: 05.06.2024).

143. OFITE «HTHP filter press for ceramic disks» instruction manual. OFI Testing Equipment, Inc. - Home. URL: <https://ofite.org/publications/instructions/816-170-00-8-instructions/file> (date of access: 05.06.2024).

144. Oort E. Physico-Chemical stabilization of shales. *International symposium on oilfield chemistry*, Houston, Texas. 1997. URL: <https://doi.org/10.2118/37263-ms> (date of access: 05.06.2024).

145. Optimizing aqueous drilling mud system viscosity with green additives / E. B. Ekeinde et al. *Journal of petroleum exploration and production technology*. 2018. Vol. 9, no. 1. P. 315–318. URL: <https://doi.org/10.1007/s13202-018-0481-0> (date of access: 05.06.2024).

146. Optimizing the selection of bridging particles for reservoir drilling fluids / M. A. Dick et al. *SPE international symposium on formation damage control*, Lafayette, Louisiana. 2000. URL: <https://doi.org/10.2118/58793-ms> (date of access: 05.06.2024).

147. Palaniraj A., Jayaraman V. Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris*. *Journal of food engineering*. 2011. Vol. 106, no. 1. P. 1–12. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.03.035> (date of access: 05.06.2024).

148. Pegg A. M. The application of natural hydrocolloids to foods and beverages. *Natural food additives, ingredients and flavourings*. 2012. P. 175–196. URL: <https://doi.org/10.1533/9780857095725.1.175> (date of access: 05.06.2024).

149. Performance evaluation of swelling elastomer seals / M. Akhtar et al. *Journal of petroleum science and engineering*. 2018. Vol. 165. P. 127–135. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.01.064> (date of access: 05.06.2024).

150. Performance of carboxymethyl cellulose produced from cocoa pod husk as fluid loss control agent at high temperatures and variable (low and high) differential pressure conditions-Part 1 / N.A. Wilberforce et al. *Journal of Petroleum Science and Technology*. 2019. Vol. 9, no. 4. P. 22–38. URL: <https://doi.org/10.22078/JPST.2019.3550.1570> (date of access: 05.06.2024).

151. Process for enhancing oil recovery using scleroglucan powders: patent

5323857 United States. No. 8307 ; applied on 25.01.1993 ; published on 28.01.1994. 9 p.

152. Redburn M., Dixon M. Wear, a drilling fluids discussion and case history. *Offshore mediterranean conference and exhibition*, Ravenna, Italy, 2019.

153. Rheological behavior of xanthan gum solution related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation / L. Zhong et al. *Journal of hazardous materials*. 2013. Vol. 244-245. P. 160–170. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.028> (date of access: 05.06.2024).

154. Rinaudo M. Role of Substituents on the properties of some polysaccharides. *Biomacromolecules*. 2004. Vol. 5, no. 4. P. 1155–1165. URL: <https://doi.org/10.1021/bm030077q> (date of access: 05.06.2024).

155. Rinaudo M., Vincendon M. <sup>13</sup>C NMR structural investigation of scleroglucan. *Carbohydrate polymers*. 1982. Vol. 2, no. 2. P. 135–144. URL: [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(82\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0144-8617(82)90059-5) (date of access: 05.06.2024).

156. Rivenq R. C., Donche A., Nolk C. Improved scleroglucan for polymer flooding under harsh reservoir conditions. *SPE reservoir engineering*. 1992. Vol. 7, no. 01. P. 15–20. URL: <https://doi.org/10.2118/19635-pa> (date of access: 05.06.2024).

157. Saleh T. A. Experimental and analytical methods for testing inhibitors and fluids in water-based drilling environments. *TrAC trends in analytical chemistry*. 2022. Vol. 149. P. 116543. URL: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116543> (date of access: 05.06.2024).

158. Scleroglucan biopolymer enhances WBM performances / G. Gallino et al. *SPE annual technical conference and exhibition*, Denver, Colorado. 1996. URL: <https://doi.org/10.2118/36426-ms> (date of access: 05.06.2024).

159. Seright R. S., Henrici B. J. Xanthan stability at elevated temperatures. *SPE reservoir engineering*. 1990. Vol. 5, no. 01. P. 52–60. URL: <https://doi.org/10.2118/14946-pa>.

160. Simon K., Gaurina-Međimurec N., Pašić B. Drilling fluids differential sticking tendency determination. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. 2005. No. 17. P. 31–35.

161. Single helix in V-type starch carrier determines the encapsulation capacity of ethylene / L. Shi et al. *Carbohydrate polymers*. 2017. Vol. 174. P. 798–803. URL:

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.102> (date of access: 05.06.2024).

162. Size degradation of granular lost circulation materials / P. D. Scott et al. *IADC/SPE drilling conference and exhibition*, San Diego, California, USA. 2012. URL: <https://doi.org/10.2118/151227-ms> (date of access: 05.06.2024).

163. Small strain deformation measurements of konjac glucomannan solutions and the influence of borate cross-linking / I. Ratcliffe et al. *Carbohydrate polymers*. 2013. Vol. 95, no. 1. P. 272–281. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.024>.

164. Sodium bromide market size, growth, trend & forecast, 2032. *Global chemical and petrochemicals, specialty chemicals, elastomer and rubber, fertilizer and feedstock - latest chemical prices, news and market analysis | ChemAnalyst*. URL: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/sodium-bromide-market-775> (date of access: 05.06.2024).

165. Sönmez A., Verşan Kök M., Özel R. Performance analysis of drilling fluid liquid lubricants. *Journal of petroleum science and engineering*. 2013. Vol. 108. P. 64–73. URL: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.06.002> (date of access: 05.06.2024).

166. Srichamroen A. Influence of temperature and salt on viscosity property of guar gum. *Naresuan university journal*. 2007. Vol. 15, no. 2. P. 55–62.

167. Stability of pH-responsive pickering emulsion stabilized by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations / X. Cai et al. *Food hydrocolloids*. 2020. Vol. 109. P. 106093. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106093> (date of access: 05.06.2024).

168. Stabilizing biopolymers in water-based drilling fluids at high temperature using antioxidants, a formate salt, and polyglycol / E. Akpan et al. *Journal of engineering technology*. 2018. Vol. 6, no. 2. P. 469–486.

169. Structure of a new glucan / J.J. Johnson et al. *Chemistry and Industry*. 1963. Vol. 41, no. 4. P. 820–822.

170. Study on rheological behavior of konjac glucomannan / C. Wang et al. *Physics procedia*. 2012. Vol. 33. P. 25–30. URL: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.05.026> (date of access: 05.06.2024).

171. Systematic experimental investigation of filtration losses of drilling fluids containing silicon oxide nanoparticles / A. V. Minakov et al. *Journal of natural gas science*

*and engineering*. 2019. Vol. 71. P. 102984. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.102984> (date of access: 05.06.2024).

172. Tagatz M. E., Ivey J. M., Oglesby J. L. Toxicity of drilling-mud biocides to developing estuarine macrobenthic communities. *Northeast gulf science*. 1979. Vol. 3, no. 2. URL: <https://doi.org/10.18785/negs.0302.04> (date of access: 05.06.2024).

173. Tako M., Nakamura S. Synergistic interaction between xanthan and guar gum. *Carbohydrate research*. 1985. Vol. 138, no. 2. P. 207–213. URL: [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(85\)85104-1](https://doi.org/10.1016/0008-6215(85)85104-1) (date of access: 05.06.2024).

174. Talukdar P, Gogoi S.B. Optimization of the composition of KCl and KCl + NaCl as a clay/shale stabilizing component in the NDDF for Upper Assam Basin. *International journal of research in engineering and applied sciences*. 2015. Vol. 5, no. 5. P. 16–38.

175. Talukdar P., Gogoi S. B. A study on the role of pre-gelatinized starch (PGS) in the non damaging drilling fluid (NDDF) for the tipam sand of geleki oilfield of Upper Assam basin. *International journal of applied sciences and biotechnology*. 2015. Vol. 3, no. 2. P. 291–300. URL: <https://doi.org/10.3126/ijasbt.v3i2.12552> (date of access: 05.06.2024).

176. Tatirat O., Charoenrein S., Kerr W. L. Physicochemical properties of extrusion-modified konjac glucomannan. *Carbohydrate polymers*. 2012. Vol. 87, no. 2. P. 1545–1551. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.052> (date of access: 05.06.2024).

177. The effect of monovalent and divalent ions on biodegradable polymers in enhanced oil recovery / I. Eiroboyi et al. *SPE nigeria annual international conference and exhibition*, Lagos, Nigeria. 2019. URL: <https://doi.org/10.2118/198788-ms> (date of access: 05.06.2024).

178. The evolution and application of formate brines in High-Temperature/High-Pressure Operations / D. Bungert et al. *IADC/SPE drilling conference*, New Orleans, Louisiana. 2000. URL: <https://doi.org/10.2118/59191-ms> (date of access: 05.06.2024).

179. Thermostable and rheological properties of natural and genetically engineered xanthan gums in different solutions at high temperature / M. Wu et al. *International journal of biological macromolecules*. 2021. Vol. 182. P. 1208–1217. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.008> (date of access: 05.06.2024).



180. Thomas D.C. Thermal stability of starch- and carboxymethyl cellulose-based polymers used in drilling fluids. *Society of petroleum engineers journal*. 1982. Vol. 22, no. 02. P. 171–180. URL: <https://doi.org/10.2118/8463-pa> (date of access: 05.06.2024).
181. Tripathy S., Das M. K. Guar gum: Present status and applications. *Journal of pharmaceutical and scientific innovation*. 2013. Vol. 4, no. 4. P. 24–28. URL: <https://doi.org/10.7897/2277-4572.02447> (date of access: 05.06.2024).
182. Use of gel-based compositions for reducing the production of water in oil- or gas-producing wells: patent 5322123 United States. No. 920444 ; applied on 28.10.1991 ; published on 21.06.1994. 7 p.
183. Utilization of biopolymers in water based drilling muds / I. Ali et al. *Drilling engineering and technology - recent advances, new perspectives and applications*. 2022. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.105516> (date of access: 05.06.2024).
184. 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. P. 61–64. URL: <https://doi.org/10.22078/JPST.2012.98> (date of access: 05.06.2024).
185. Valsecchi P. On the shear degradation of lost-circulation materials. *SPE drilling & completion*. 2014. Vol. 29, no. 03. P. 323–328. URL: <https://doi.org/10.2118/163512-pa> (date of access: 05.06.2024).
186. VANZAN xanthan gum. URL: <https://camsi-x.com/wp-content/uploads/2020/11/Vanzan.pdf> (date of access: 05.06.2024).
187. Warren B. K., Smith T. R., Ravi K. M. Static and dynamic fluid-loss characteristics of drilling fluids in a full-scale wellbore. *SPE western regional meeting*, Anchorage, Alaska. 1993. URL: <https://doi.org/10.2118/26069-ms> (date of access: 05.06.2024).
188. Welan gum in cement compositions: patent 5004506 United States. No. 502974 ; applied on 02.04.1992 ; published on 02.04.1991. 7 p.
189. Welan gum: Microbial production, characterization, and applications / V. Kaur et al. *International Journal of biological macromolecules*. 2014. Vol. 65. P. 454–461. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.01.061> (date of access: 05.06.2024).

190. Yanaki T., Tabata K., Kojima T. Melting behaviour of a triple helical polysaccharide schizophyllan in aqueous solution. *Carbohydrate polymers*. 1985. Vol. 5, no. 4. P. 275–283. URL: [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(85\)90035-9](https://doi.org/10.1016/0144-8617(85)90035-9) (date of access: 05.06.2024).

191. Zhang H., Patel A., Foxenberg W. Lubricants and drag reducers for completion fluids – an analysis of similarities and differences. *AADE fluids technical conference and exhibition*, Houston, Texas, USA. 2012.

192. Zhang J., Yan J. New theory and method for optimizing the particle size distribution of bridging agents in drilling fluids. *Acta petrolei sinica*. 2004. Vol. 25, no. 6. P. 88–91. URL: <https://doi.org/10.7623/syxb200406018> (date of access: 05.06.2024).

193. Zholob N., Luban Y., Luban S. Research of thermal stability of biopolymer systems weighted by formic acid salt. *X międzynarodowa konferencja «Geopetrol 2016»* : Prace naukowe Instytutu Nafty i Gazu Państwowego Instytutu Badawczego nr 209, Zakopane-Kościelisko, 19–22 September 2016. Kraków, 2016. P. 283–286.

**ДОДАТКИ**

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

## Наукові праці, в яких опубліковано основні результати дисертації

1. Myslyuk M., **Zholob N.** Investigation of filtration properties of a formate-based mud system under high temperature conditions. *Upstream oil and gas technology*. 2021. Vol. 7. P. 100056. URL: <https://doi.org/10.1016/j.upstre.2021.100056>. (індексується в Scopus та Web of Science).
2. Myslyuk M.A., Voloshyn Y.D., **Zholob N.R.** Assesment of rheological properties of drilling fluids based on rotational viscometry data. *SOCAR proceedings special issue*. 2023. No. 2. P. 041–053. URL: <https://doi.org/10.5510/OGP2023SI200879>. (індексується в Scopus та Web of Science, Q3).
3. Myslyuk M.A., **Zholob N.R.** To the assessment of thermal stability of biopolymer systems. *Journal of hydrocarbon power engineering*. 2023. Vol. 10. No. 1. P. 1–7. URL: [https://doi.org/10.31471/2311-1399-2023-1\(19\)-1-7](https://doi.org/10.31471/2311-1399-2023-1(19)-1-7). (наукове фахове видання України).

## Тези наукових конференцій

4. **Zholob N.**, Luban Y., Luban S. Research of thermal stability of biopolymer systems weighted by formic acid salt. *X міжнародова конференція «Geopetrol 2016»* : Prace naukowe Instytutu Nafty i Gazu Państwowego Instytutu Badawczego nr 209, Zakopane-Kościelisko, 19–22 September 2016. Kraków, 2016. P. 283–286.
5. Мислюк М.А., **Жолоб Н.Р.** Исследование реологических свойств биополимерной системы Биокар, утяжеленной водорастворимыми солями, в условиях аномально высоких температур. *XI міжнародова конференція «Geopetrol 2018»* : materiały konferencyjne, Zakopane-Kościelisko, 17–20 September 2018. Kraków, 2018. P. 497–502.
6. **Жолоб Н.Р.**, Ляшенко С.О., Лубан С.В., Лубан Ю.В. Інгібуючі властивостей солей та сольових сумішей. *Міжнародна конференція GeoDrilling II «Буріння і розкриття пластів – 2017»* : Матеріали конференції, м. Полтава, 17 лютого 2017 р. Полтава. 2017. С. 63–67.

7. Ляшенко С.О., **Жолоб Н.Р.**, Лубан С.В., Лубан Ю.В. Коррозионная активность растворов солей в условиях высоких температур и пути её уменьшения. *Міжнародна конференція GeoDrilling II «Буріння і розкриття пластів – 2017»* : Матеріали конференції, м. Полтава, 17 лютого 2017 р. Полтава. 2017. С. 90–92.

8. Лубан Ю.В., Лубан С.В., **Жолоб Н.Р.**, Онищенко В.П., Король Н.О. Високомінералізовані біополімерні бурові розчини, як альтернатива застосуванню обважнених РВО. *Міжнародна конференція GeoDrilling III «Буріння і розкриття пластів – 2019»* : Матеріали конференції, м. Полтава, 17–19 квітня 2019 р. Полтава. 2020. С. 91–94.

9. **Жолоб Н.Р.**, Лубан С.В., Король Н.О., Лубан Ю.В. Дослідження взаємодії фільтратів бурових і цементних розчинів та мінімізація її негативних наслідків. *Нафтогазова енергетика 2015* : матеріали 4-ої міжнародної науково-технічної конференції., м. Івано-Франківськ, 21–24 квітня 2015 р. Івано-Франківськ, 2015. С. 172–179.

10. Лубан С.В., Король Н.О., **Жолоб Н.Р.** До питання взаємодії фільтратів бурових і цементних розчинів у поровому середовищі пластів-колекторів. *Нафтогазова освіта та наука: стан та перспективи* : матеріали Міжнар. наук.-техн. конф., присвяч. 70-річчю газонафтопром. фак., м. Івано-Франківськ, 10–12 грудня 2014 р. Івано-Франківськ, 2015. С. 230–233.

#### Патенти

11. Безглинистий буровий розчин: пат. 124224 Україна: С09К 8/08 (2006.01). № а202004871 / Н.Р. Жолоб, Ю.В. Лубан, С.В. Лубан, І.І. Полетучій; заявл. 30.07.2020; опубл. 04.08.2021, Бюл. № 31. (патент на винахід).

## ДОДАТОК Б

### ВИСНОВОК

за результатами виконання робіт по договору надання послуг № 12-16 від 1.07.2016 р. «Провести порівняльний структурний аналіз методом ІЧ-спектроскопії біополімеру, органічної солі та продукту їх взаємодії» між Інститутом хімії високомолекулярних сполук НАН України і Товариство з обмеженою відповідальністю «Геосинтез Інженіринг», м.Полтава.

#### 1. Мета досліджень

1.1 Для досліджень були представлені зразки вихідних матеріалів: органічна сіль – форміат калію – зразок №1, біополімеру – полісахариду (камеді ксантану) – зразок №2, та водний розчин продукту їх взаємодії – зразок №3, далі зразки №1, №2, і №3.

1.2. Аналіз зразків вихідних матеріалів: зразок №1, №2 і зразок №3 проводили з метою порівняльного структурного аналізу їх спектрів, отриманих методом ІЧ-спектроскопії, встановлення відмінностей на спектрі зразку №3 (водного розчину продукту взаємодії біополімеру і органічної солі) від спектрів зразків №1, №2 на предмет утворення міжмолекулярних, внутрішньо молекулярних водневих зв'язків і інших видів зв'язків. Наявність відмінностей визначали шляхом порівняння спектрів вихідних зразків №1, №2 із спектром зразку №3.

#### 2. Умови випробувань

2.1. Зразки вихідних матеріалів №1,2 у вигляді порошків та зразок №3 – водний розчин продукту їх взаємодії були надані Товариством з обмеженою відповідальністю «Геосинтез Інженіринг», далі – «Замовник».

2.2. Для запису ІЧ-спектру було використано дослідні зразки №1 і №2, їх водні розчини і зразок №3, надані «Замовником».

2.3. Дослідження проводили на приладі ІЧ-спектрометр TENSOR-37, з Фур'є перетворенням (БРУККЕР, Німеччина).

#### 3. Результати випробувань

3.1. Методом ІЧ-спектроскопії були досліджені вихідні зразки: зразок №1 – форміат калію (органічна сіль) зразок №2 – порошок ксантану камеді (полісахарид), їх водні розчини та зразок №3 – водний розчин продукту їх взаємодії на предмет утворення міжмолекулярних, внутрішньо молекулярних водневих зв'язків і інших видів зв'язків у водній композиції, а також вивчалась кінетика вихідних речовин і продукту їх взаємодії при збільшенні концентрації (висушуванню) при температурі 50°C до отримання сухого залишку або гелю в часі.

3.2. Порошкоподібні вихідні компоненти: органічна сіль – зразок №1, полісахарид – зразок №2 пресувалися в таблетку KBr і знімалися з них ІЧ – спектри на просвічування. Водні розчини зразків 1, 2 знімалися між кристалами INTRAN, а також в процесі збільшення концентрації речовин при висушуванні зразку №3 (продукту їх взаємодії) на кристалі INTRAN, при температурі 50 °C в часі.

3.3. На рисунку 1 представлені ІЧ-спектри вихідного зразка №1 (органічної солі), знятого у вигляді таблетки, а також водний розчин форміату калію, висушеного до напівсухої речовини на пластині INTRAN. Оскільки спектри подібні (ідентичні) на рис. 1 приводяться спектри вихідного зразка і напіввисушеного. Сильно розбавлені розчини не інформативні, оскільки спектр води закриває більшу частину спектру форміату калію. ІЧ – спектр зразка №1 має ряд характерних смуг. Зокрема, в області 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  прописується широка смуга валентних коливань ОН-групи з максимумом 3350  $\text{cm}^{-1}$ , різної

сили зв'язку. В області 3000-2700  $\text{cm}^{-1}$  прописуються смуги валентних коливань СН-групи. Найбільш характерними смуга ІЧ-спектру формиату калію є смуги валентних коливань іонізованих груп  $\text{COO}^-$  солі. Це смуга 1594  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає за валентні асиметричні коливання  $\text{COO}^-$  групи і дуплет смуг 1382 -1347  $\text{cm}^{-1}$ , відвальні за валентні симетричні коливання  $\text{COO}^-$  груп (дуплетна смуга характеризує розчеплення в структурі комплексу). Крім цього, є смуга з максимумом 762  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає за деформаційні коливання  $\text{OSO}^-$  груп (див. табл. 62. «Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений», К.Накімото.- Москва: Изд.»Мир».1966.411с.). Порівнюючи ці два спектри (рис.1) можливо зробити висновок, що при розчиненні солі у воді, висушуванні (зміні концентрації речовини, температури) ІЧ-спектри подібні (ідентичні), що вказує на те, що структура речовини, водневї зв'язки не зазнають змін і практично не змінюються.

3.4. Аналогічні дослідження були проведені і для другого вихідного компоненту – зразок № 2 – полісахариду (ксантану камеді). На рисунку 2 представлені ІЧ-спектри вихідного ксантану (порошкоподібного), який був знятий у вигляді таблетки з КВг і водного розчину ксантану на кристалі INTRAN в процесі сушки до гель-подібного стану. Як видно з рисунку 2 ІЧ-спектр ксантану камеді характеризується смугами валентних коливань груп С-С, С-Н, С-О-С, С-О-Н,  $\text{COO}^-$ . Найбільш характерними смугами ксантану є смуга валентних коливань ОН-групи, з максимумом 3340  $\text{cm}^{-1}$ , валентних коливань С=О груп - 1725  $\text{cm}^{-1}$  і валентних коливань С-О-груп - 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр містить також широкую смугу в області 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  з максимумами 1192, 1156, 1090, 1065 і 1035  $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають за суму валентних коливань С-О різних груп (С-О-С в кільці, С-О-С між кільцями, а також С-О спиртових груп. Слід зазначити, що у ксантані камеді є 2 типи гідроксильних груп (ОН) – первинні (смуга 1035  $\text{cm}^{-1}$  і вторинні – 1090  $\text{cm}^{-1}$ ). Наявність в ксантані 2 типів гідроксильних груп дає можливість утворенню відповідно водневих зв'язків двох типів. Первинні гідроксильні групи більш активні і легко утворюють міжмолекулярні водневї зв'язки, вторинні гідроксильні групи трудніше вступають у водневї зв'язки, але сила зв'язку їх більша, ніж у випадку з первинними гідроксильними групами. Вони можуть брати участь в утворенні міжмолекулярних, і внутрішньомолекулярних зв'язків. Наявність різних типів гідроксильних груп, а також будова молекули ксантану камеді дають можливість за допомогою водневих зв'язків утворювати полімолекулярні асоціати, комплекси і активні групи інших молекул. Тому водні розчини ксантану можуть «структуруватися», з утворенням гель- подібних асоціатів (структур).

3.5. На рисунку 3 представлені ІЧ-спектри зразку № 3 - продукту взаємодії вихідних компонентів у водному розчині (композиції) та спектри отримані в процесі висушування цього продукту (збільшення концентрації продукту взаємодії при температурі 50°C у часі - 2-4 години). Співставляючи ІЧ-спектри продукту взаємодії вихідних сполук у водному розчині у часі при висушуванні можна констатувати зміни в ІЧ-спектрах, які не спостерігалися у спектрах вихідних зразків – формиата калію і ксантану камеді.

Основні зміни на ІЧ - спектрі спостерігається із смугами валентних коливань іонізованої групи формиату калію  $\text{COO}^-$ . Дуплетна смуга валентних симетричних коливань  $\text{COO}^-$  - групи (1385 і 1348  $\text{cm}^{-1}$ ) в процесі збільшення концентрації (при висушуванні) переходить в одинарну смугу коливань з максимумом 1372  $\text{cm}^{-1}$ , тобто смуга 1365  $\text{cm}^{-1}$  поступово зміщується в область менших частот, при зменшенні її інтенсивності, а смуга 1348  $\text{cm}^{-1}$  зростає і зміщується в область більших частот. Смуга валентних асиметричних коливань 1588  $\text{cm}^{-1}$  трохи зміщується в область більших частот (1596  $\text{cm}^{-1}$ ) і також спостерігається розширення цієї смуги в область більших частот з максимумом 1678  $\text{cm}^{-1}$ . Крім цього спостерігається поява мало інтенсивних вузьких смуг 1069 і 3186  $\text{cm}^{-1}$ . Останню смугу (3186  $\text{cm}^{-1}$ ) можна віднести до появи сильних валентних коливань водневих зв'язків або навіть комплексів (координаційні зв'язки). А смуга 1069

$\text{cm}^{-1}$  відповідає за площинні коливання  $\text{COO}^-$  і  $\text{CH}$ -груп, які також пов'язані з координаційним зв'язком. В області  $3000\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$  вихідних водних розчинів, в яких основними характерними максимумами є смуги валентних коливань гідроксильної групи – широка смуга з двома максимумами –  $3420\text{-}3249 \text{ cm}^{-1}$ , в процесі концентрації появляється одна широка смуга  $3382 \text{ cm}^{-1}$  (тобто змінюється в область менших частот) і свідчить про підсилення всіх видів водневого зв'язку та появи смуги  $3186 \text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про утворення нового виду зв'язку. Зміни смуг валентних асиметричних і симетричних коливань іонізованої групи  $\text{COO}^-$  в продукті взаємодії водного розчину вихідних сполук вказує на зміни структури комплексу (із літератури відомо, що для солей типу форміату калію, форміату натрію є чотири типи комплексних сполук). Форміат калію із солі першого типу переходить в комплексну сполуку третього типу, тобто проходять зміни координаційних зв'язків (очевидно під впливом  $\text{OH}$ -групи ксантану камеді).

Таким чином водні розчини вихідних компонентів зразки №1, №2, при змінах концентрації практично не змінюють структуру. В той же час, у водному розчині продукту взаємодії органічної солі і полісахариду (зразок №3) проходить утворення і перерозподіл водневих зв'язків між сіллю (форміат калію) і полісахаридом (ксантаном камеді) і утворення нових видів зв'язку - міжмолекулярних, внутрішньо молекулярних, а також полімерних асоціатів..

#### 4. Висновок

4.1 На підставі проведених спектроскопічних досліджень вихідних зразків №1, 2 і зразку №3 - водного розчину продукту взаємодії органічної солі і полісахариду, з метою встановлення відмінностей на спектрі продукту взаємодії компонентів у водному розчині (зразку №3) від спектрів зразків №1, №2 на предмет утворення міжмолекулярних, внутрішньомолекулярних водневих зв'язків і інших видів зв'язків встановлено, що за наявністю і розміщенням основних характеристичних смуг водні розчини вихідних зразків №1, №2 при змінах концентрації практично не змінюють структуру, тобто структура речовини, водневі зв'язки не зазнають змін і практично не змінюються.

4.2. Аналіз ІЧ – Спектрів (рис.3) зразку продукту взаємодії компонентів у водному розчині №3 (продукту взаємодії органічної солі і полісахариду) показують, що в результаті взаємодії вихідних компонентів проходить утворення і перерозподіл водневих зв'язків між сіллю (форміат калію) і полісахаридом (камедь ксантана) за рахунок координації молекул води з атомом калію і утворення нових видів зв'язку (п.3.5) - міжмолекулярних, внутрішньо-молекулярних, а також полімерних асоціатів (смуги з максимумом  $3382, 3186 \text{ cm}^{-1}$  свідчать про появу сильних валентних коливань водневих зв'язків або комплексів чи утворення нового виду зв'язку).

Відповідальний виконавець  
учений секретар інституту  
канд.хім.наук, с.п.с.

Пров.інженер

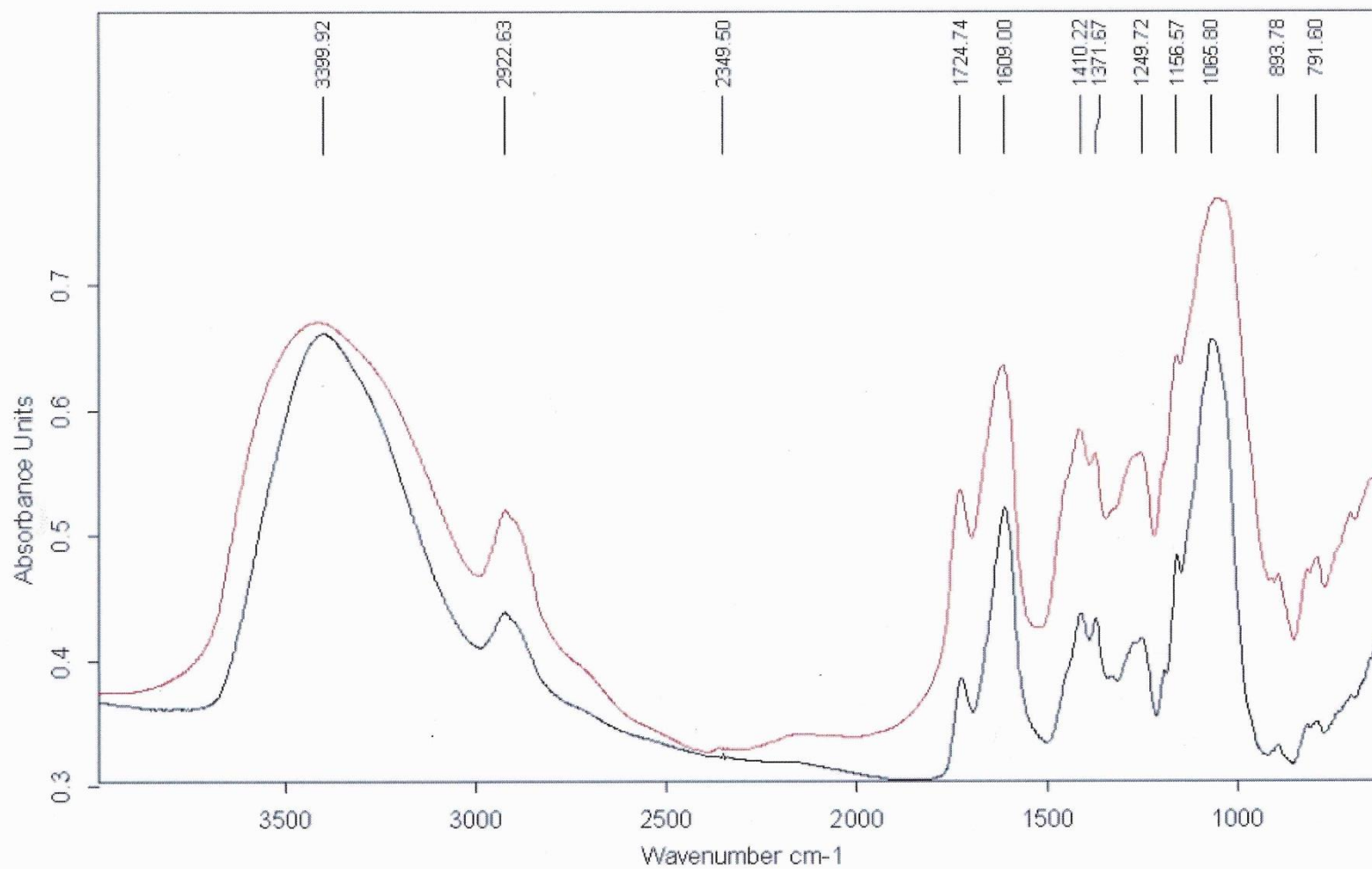


В.Д.Мишак

С.М.Остапюк

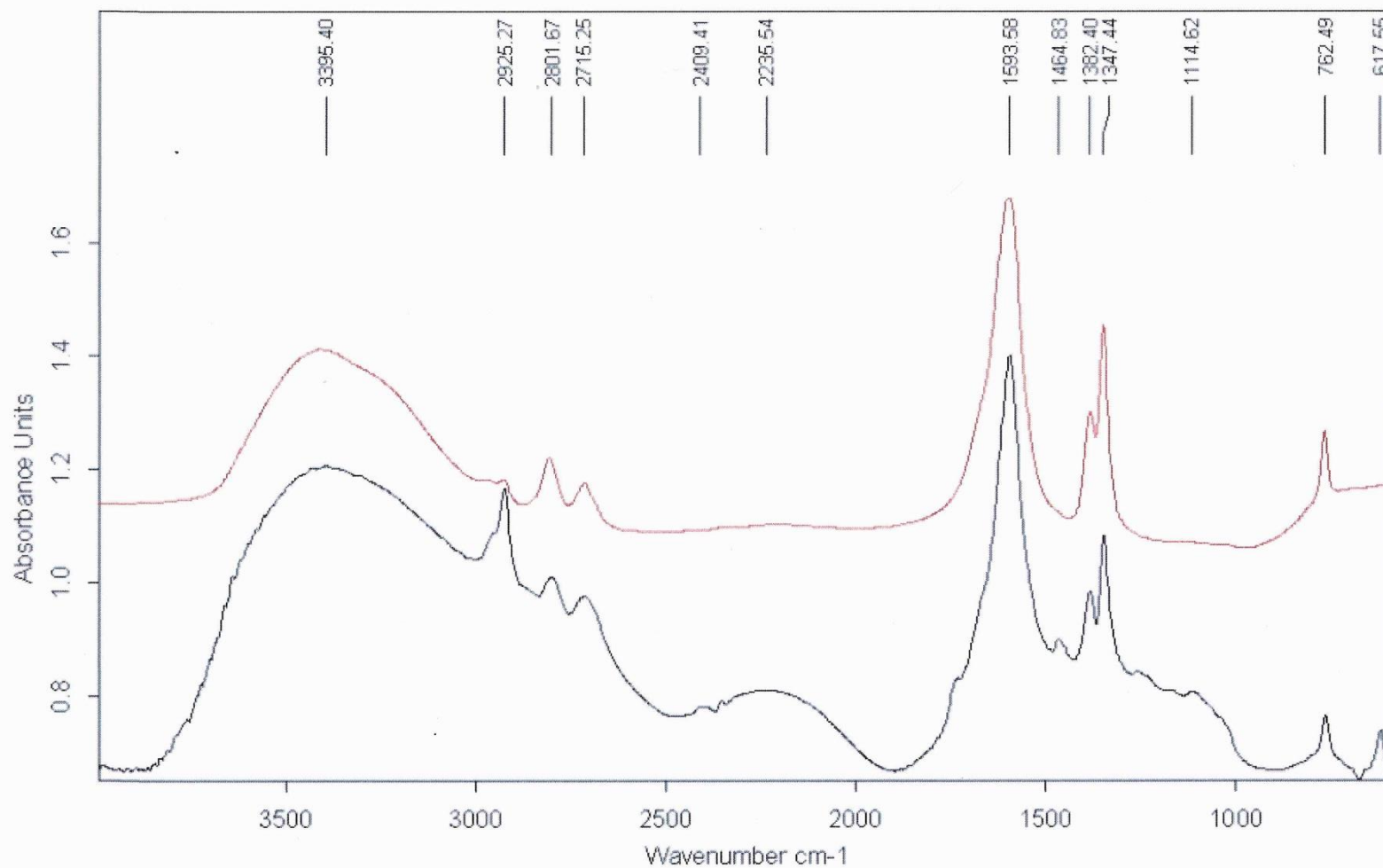


Рис. 1



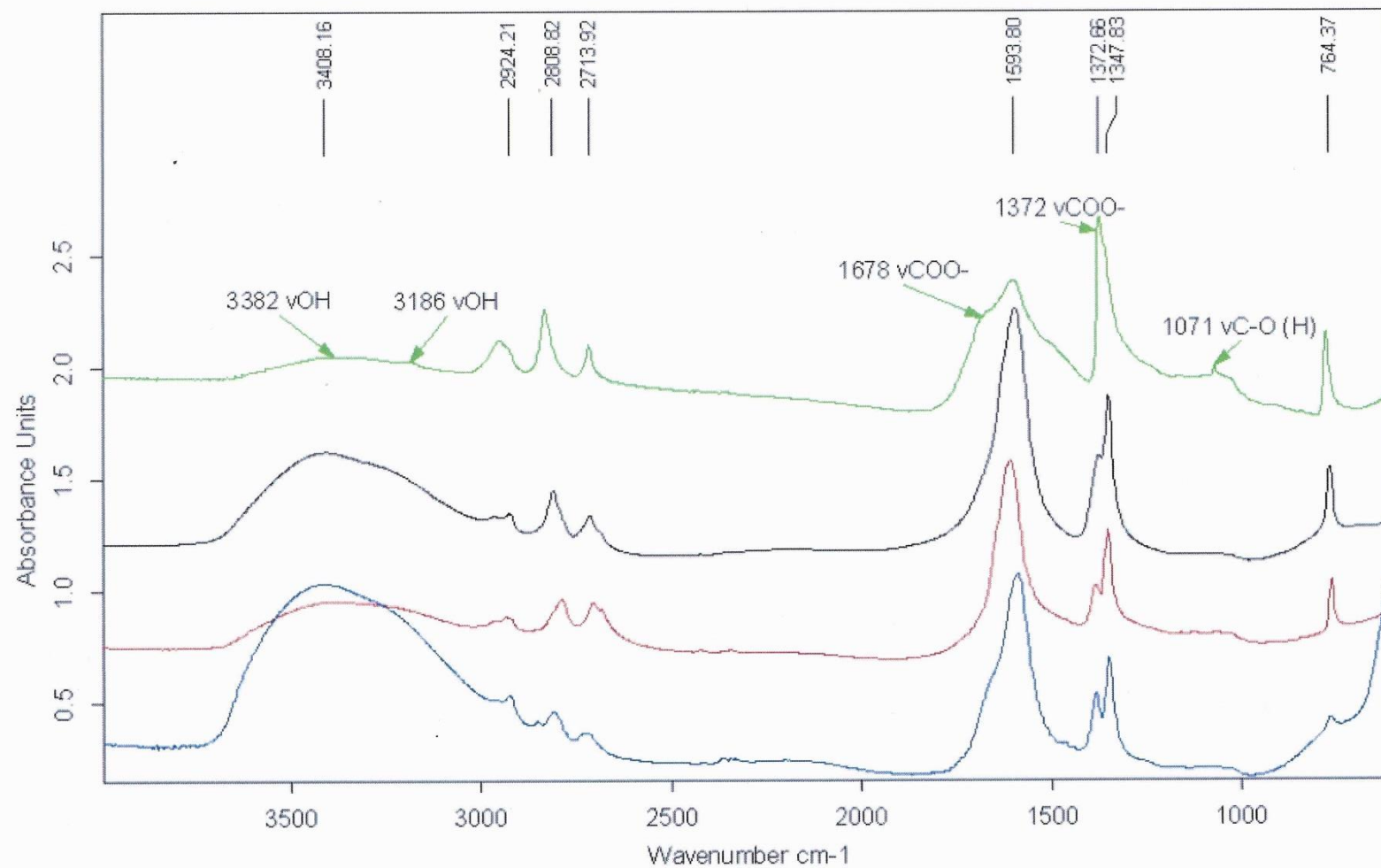
|   |                          |       |            |
|---|--------------------------|-------|------------|
| D:\MEAS\Myshak\Geosintes\Kc Kamed n1.0              | Kc Kamed n2              | tabl  | 22/06/2016 |
| D:\MEAS\Myshak\Geosintes\Kc Kamed n1 from H2O dry.0 | Kc Kamed n1 from H2O dry | ltran | 22/06/2016 |

Рис. 2



|  |                       |       |            |
|--|-----------------------|-------|------------|
| D:\MEAS\Myshak\Geosintes\HCOOK n2.1              | HCOOK n2              | tabl  | 22/06/2016 |
| D:\MEAS\Myshak\Geosintes\HCOOK n2 from H2O dry.0 | HCOOK n2 from H2O dry | ltran | 22/06/2016 |

Рис. 3



|   |                                |        |            |
|---|--------------------------------|--------|------------|
| D:\MEAS\Myshak\Geosintes\Mix n1+n2 r-r in H2O dry.0       | Mix n1+n2 r-r in H2O dry       | Irtran | 22/06/2016 |
| D:\MEAS\Myshak\Geosintes\Mix n1+n2 r-r in H2O dry tabl.0  | Mix n1+n2 r-r in H2O dry tabl  | NaCl   | 22/06/2016 |
| D:\MEAS\Myshak\Geosintes\Mix n1+n2 r-r in H2O poly dry2.0 | Mix n1+n2 r-r in H2O poly dry2 | NaCl   | 22/06/2016 |
| D:\MEAS\Myshak\Geosintes\Mix n1+n2 r-r in H2O dry p.0     | Mix n1+n2 r-r in H2O dry p     | NaCl   | 22/06/2016 |

## ДОДАТОК В

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК  
УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ, МІНЕРАЛОГІЇ  
ТА РУДОУТВОРЕННЯ  
ім. М.П. СЕМЕНЕНКА  
(ІГМР НАН України)

пр. Палладіна, 34, Київ-142, 03680  
Тел. (044) 501-15-20; Факс. (044) 424-12-70  
E-mail: igmr@igmof.gov.ua

Код ЄДРПОУ 05417064

Відділ геохімії техногенних металів та  
аналітичної хімії



NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF UKRAINE  
M. P. SEMENENKO INSTITUTE OF  
GEOCHEMISTRY, MINERALOGY  
AND ORE FORMATION

34, Palladina av., Kyiv-142, 03680 Ukraine  
Tel. (044) 501-15-20; Fax. (044) 424-12-70  
E-mail: igmr@igmof.gov.ua

В НДЛ геохімії техногенних металів та аналітичної хімії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України було досліджено фільтрати модельних бурових розчинів, обважнених баритом, на вміст іонів барію. Фільтрати отримали після прогрівання бурових розчинів при температурі 120 °С протягом 8 годин та наступного їх фільтрування через паперовий фільтр на фільтр-пресі при перепаді тиску 0,7 МПа.

Аналіз проводився згідно методу визначення барію (Химический анализ горных пород. М.: Недра, 1974. – С. 87, 88).

Результати дослідження наведено в таблиці.

| № п/п | Склад бурового розчину   | Вміст іонів Ba <sup>2+</sup> у фільтраті, мг/мл |
|-------|--|---|
| 1.    | 200 мл H <sub>2</sub> O + 0,4% ксантанової камеді + 30% формиату калію + 50% (130 г) бариту                  | 2,39  |
| 2.    | 200 мл H <sub>2</sub> O + 0,4% ксантанової камеді + 100% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 50% (100 г) бариту | 0,029   |
| 3.    | 200 мл H <sub>2</sub> O + 0,4% ксантанової камеді + 50% (100 г) бариту                                       | сліди   |

Отримані дані вказують, що вміст іонів барію в фільтраті № 1 і № 2 значно перевищує ГДК хімічних речовин у воді водних об'єктів господарчо-питного і культурно-побутового водокористування, яка становить 0,1 мг/л. У фільтраті № 3 виявлено лише сліди іонів барію, що менше ГДК.

Керівник лабораторії, д.т.н.

Аналітик



*[Signature]*  
*[Signature]*

Самчук А.І.

Красюк О.П.

ціональна академія наук  
України

ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ, МІНЕРАЛОГІЇ ТА  
РУДОУТВОРЕННЯ  
ім. М.П. СЕМЕНЕНКА

ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ ТЕХНОГЕННИХ МЕТАЛІВ ТА  
АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

3680, м.Київ-142, пр. Палладіна, 34  
т. (044) 424-01-05 Факс. (044) 424-12-70  
Для телеграм: Київ-142; Мінерал



РЕЗУЛЬТАТИ

ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ПОРІД  
ТА МІНЕРАЛІВ

*Ва мг/мл*

|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|--|--|----------|-----|-------|--|--|--|--|--|
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  | №1       | ... | 2,39  |  |  |  |  |  |
|  |  | №2 K2CO3 |     | 0,029 |  |  |  |  |  |
|  |  | №4 H2O   |     | ≤0,01 |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |
|  |  |          |     |       |  |  |  |  |  |



Керівник  
доктор хімічних наук *Григорук*  
Аналітик *Григорук* / Саленчук Д.І.  
/ Ч.раселка Д.І.

## ДОДАТОК Г



INSTYTUT NAFTY I GAZU – Państwowy Instytut Badawczy  
 Oddział Krosno  
 ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno  
 tel: +48 13 436 89 41, fax: +48 13 436 79 71

Archive number: DK-5100-880/19  
 Archive number of report: DK-5101-880/19  
 Internal order number: 4174/KB/19

## REPORT NUMBER 6/KB/2019

Laboratory tests:

***Studies on the supplied drilling mud using sandstone cores***

DYREKTOR OF INSTITUTE

Zastępca Dyrektora  
 ds. Eksploatacji Złóż Węglowodorów  
 Instytutu Nafty i Gazu  
 Państwowego Instytutu Badawczego

dr hab. inż. Jan Lubas, prof. INIG-PIB

Krosno, December 2019

Copy number 1 / 3

INSTYTUT NAFTY I GAZU – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
 tel.: +48 12 421 00 33 fax: +48 12 430 38 85  
 www.inig.pl office@inig.pl

---

**ORDERING PARTY:**

**WITCHEM**  
**ul. Krakowska 59, 38-400 Krosno**

**CONTRACT NUMBER:** N/A

**INTERNAL NUMBER.:** 4174/KB/19

**CONTRACTOR:** **Department of Oil and Gas Reservoir Testing (KB)**  
**Armii Krajowej St. 3 , 38-400 Krosno, POLAND**

---

**TEAM LEADER:** PhD Eng. Marcin Warnecki  
*Kierownik*  
Zakładu Badania Złóż Ropy i Gazu  
*dr inż. Marcin Warnecki*

**HEAD OF DEPARTMENT:** PhD Eng. Marcin Warnecki

**AUTHOR'S TEAM:**

PhD Eng. Marcin Warnecki  
M.Sc. Eng. Sławomir Szuflita  
M.Sc. Eng. Jerzy Kuśnierczyk  
tech. Stanisław Biały

**CONTRIBUTORS:**

## 1. Core material and fluids for lab tests

- Core samples

Samples used in lab tests have been prepared from Szydłowiecki sandstone. The characteristics of the cores are given in Table 1.

Table 1 – Characteristics of the core sample

| Sample | Permeability, mD | Porosity, % | Rock matrix density, kg/m <sup>3</sup> | Core diameter, cm | Core length, cm |
|--------|------------------|-------------|--|-------------------|-----------------|
| V19-11 | 32,62            | 8,76        | 2642                                   | 2,54              | 7,98            |
| V19-13 | 34,97            | 8,86        | 2646                                   | 2,54              | 7,91            |
| V19-14 | 33,38            | 8,77        | 2643                                   | 2,54              | 7,36            |

- Drilling fluids

Clayless drilling mud Biocar-TF, weighted with a complex of highly soluble salts, with and without the addition of Alevron agent were used for tests. Formulations and parameters of the studied drilling muds are given in Table 2.

Table 2 – Formulations and parameters of the studied drilling muds

| Sample | Drilling mud formulation  | Density, kg/m <sup>3</sup> | Funnel viscosity, s | Filtration loss, ml/30 min   |  | Gel <sub>10 s/10 min</sub> , Pa | Herschel-Bulkley model |                         |       | pH    |
|--------|---|----------------------------|---------------------|--|--|---------------------------------|------------------------|-------------------------|-------|-------|
|        |   |                            |                     | API<br>$\Delta p = 0,7 \text{ MPa}$ ,<br>$T = 20 \pm 5^\circ \text{C}$ | HPHT<br>$T = 150^\circ \text{C}$ ,<br>$\Delta p = 3,5 \text{ MPa}$ |                                 | $\tau_0$ , Pa          | $k$ , Pa·s <sup>n</sup> | $n$   |       |
| 1      | Biocar-TF:<br>6 % Biocar-compound<br>50 % HCONa<br>150 % HCOOK<br>5 % CaCO <sub>3</sub> M-25<br>10 % CaCO <sub>3</sub> M-40 | 1550                       | 22                  | 0,5  | 6  | 2,8/4,8                         | 1,744                  | 0,383                   | 0,751 | 10,28 |
| 2      | Biocar-TF<br>+ 1 % Alevron  | 1550                       | 28                  | 0,3  | 5,5  | 3,4/5,7                         | 1,050                  | 0,508                   | 0,743 | 10,22 |



## 2. Laboratory equipment

Laboratory tests were carried out using:

- Chandler Engineering Model 2370-3000-G PVT System USA,
- specialized core holder built in PVT apparatus,
- precision flowmeter Alicat Scientific, Inc.,
- gasometer RUSKA Corp. USA,
- pressure reducer MESSER Germany,
- technical nitrogen,
- humidation unit,
- other laboratory equipment e.g. HPHT tubing, valves, etc.



Fig. 1 – The view of Chandler Engineering PVT System and additional laboratory equipment

### 3. Previous studies

Previous studies have shown that pumping of dry gas through a core sample leads to dehydration of the mud filtrate in the pores of the core sample rock and causes crystallization of the salts it contains. As a result, a violation of the proportionality between the increase in gas permeability recovery with the increase of cleaning pressure  $\Delta p_3$  was observed. The increase in permeability stopped when the pressure reached  $\Delta p_3 = 6$  MPa. With further pressure increase in the direction from the well to the reservoir, permeability recovery of the core ranged between 46-48% (Fig. 2). Pumping of distilled water through the core in a volume equal to the pore space of the core led to dissolution of salt crystals and the increase of permeability recovery up to 94%.

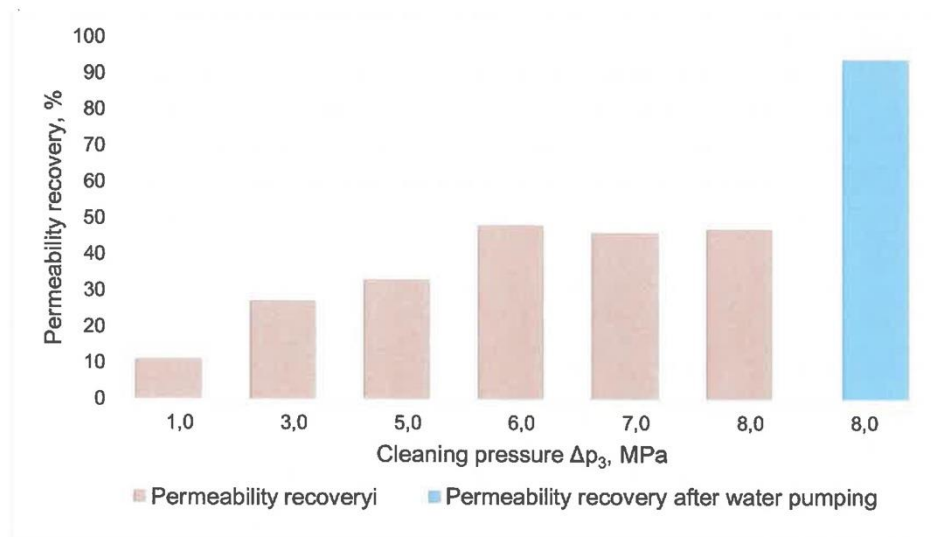


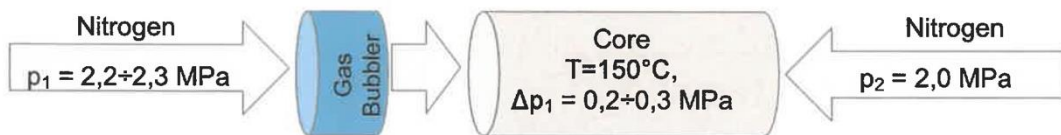
Fig. 2 – Effect of dry gas on the core permeability recovery

In further tests, dry bottled gas was passed through a layer of water for simulating the natural humidity of the gas. Utilization of wet gas to clean the core allowed to avoid blocking of pores with crystallized salt particles from the mud filtrate and objectively evaluate impact of the mud on the reservoir rock.

#### 4. Test procedure

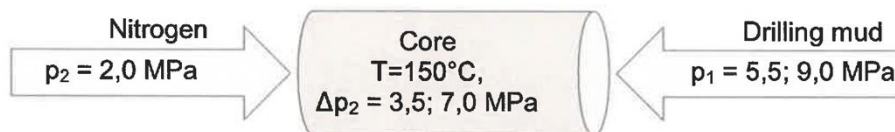
##### 1. Measurement of initial permeability

The permeability of the core samples was tested based on wet gas (nitrogen) at a temperature  $T = 150^{\circ}\text{C}$  and a pressure drop  $\Delta p_1 = 0,2 - 0,3 \text{ MPa}$  in the direction from the well to the reservoir.



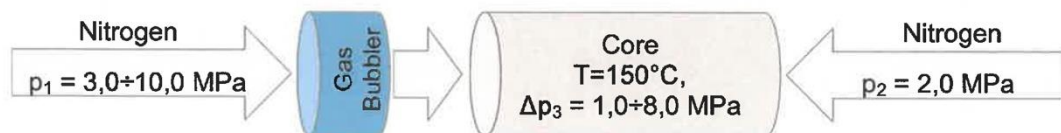
##### 2. Pumping of the drilling mud through the core sample

During the first cycle of testing, drilling mud was pumped through the core sample with differential pressure equal to  $\Delta p_2 = 3,5 \text{ MPa}$  and the temperature of  $T = 150^{\circ}\text{C}$ , testing time is 40 min.



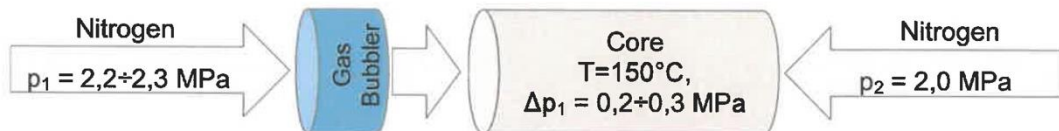
##### 3. Core sample cleaning

Core sample cleaning after pumping of the drilling fluid through it was carried out in stages by means of increasing the pressure drop  $\Delta p_3$  (from 1 to 8 MPa) and modeling pressure drawdown during flow initiation from a well. The cleaning time at each stage was 5 min.



#### 4. Measurement of final permeability

At the end of each cleaning stage, final permeability of the core sample was determined and the residual degree of contamination was evaluated. The conditions for determining the final permeability are similar to the conditions for determining the initial permeability.



After the completion of all stages, drilling mud was pumped through the core sample at the differential pressure equal to  $\Delta p_2 = 7,0$  MPa. Sample cleaning and measuring of final permeability were conducted the same as during the first cycle of testing. Maximum final permeability for previous cycle of testing was taken as initial permeability.

#### 5. Determination of core sample permeability loss

The degree of core sample contamination was evaluated by the permeability damage.

$$PD = \left(1 - \frac{k_f}{k_i}\right) \cdot 100 \%$$

where,  $k_i$  – initial permeability of the core sample, mD;

$k_f$  – final permeability of the core sample, mD.

If the final permeability of the core sample is  $k_f = 0$ , then loss of permeability is equal to 100%.

#### Note:

During all the stages of the studies, the pressure of 2 MPa was constantly maintained in the core holder to prevent boiling of drilling mud filtrate in the pores of the core sample.

## 5. Conclusions

Findings that resulted from the laboratory tests of permeability loss are presented below.

Table 3 – Results of core samples permeability recovery

| Drilling mud sample | Core   | Pressure drop $\Delta p_2$ , MPa | Cleaning pressure $\Delta p_3$ , MPa | Permeability (wet gas, $T = 150^\circ\text{C}$ ), mD |       | Permeability damage, % |      |      |
|---------------------|--------|----------------------------------|--------------------------------------|--|-------|------------------------|------|------|
|                     |        |                                  |                                      | initial  | final |                        |      |      |
| 1                   | V19-14 | 3,5                              | 1                                    | 15,4   | 2,1   | 86,4                   |      |      |
|                     |        |                                  | 3                                    |  | 5,2   | 66,2                   |      |      |
|                     |        |                                  | 5                                    |  | 8,3   | 46,1                   |      |      |
|                     |        |                                  | 6                                    |  | 11,1  | 27,9                   |      |      |
|                     |        |                                  | 7                                    |  | 13,2  | 14,3                   |      |      |
|                     |        |                                  | 8                                    |  | 14,2  | 7,8                    |      |      |
|                     |        | 7,0                              | 1                                    | 14,2   | 1,6   | 88,7                   |      |      |
|                     |        |                                  | 3                                    |  | 3,9   | 72,5                   |      |      |
|                     |        |                                  | 5                                    |  | 7,7   | 45,8                   |      |      |
|                     |        |                                  | 6                                    |  | 9,2   | 35,2                   |      |      |
|                     |        |                                  | 7                                    |  | 11,7  | 17,6                   |      |      |
|                     |        |                                  | 8                                    |  | 12,7  | 10,6                   |      |      |
|                     |        | 2                                | V19-13                               | 3,5  | 1     | 18,6                   | 8,5  | 54,3 |
|                     |        |                                  |                                      |  | 3     |                        | 12,1 | 34,9 |
| 5                   | 15,6   |                                  |                                      |  | 16,1  |                        |      |      |
| 6                   | 18,3   |                                  |                                      |  | 1,6   |                        |      |      |
| 7,0                 | 1      |                                  |                                      | 18,3   | 5,6   | 69,4                   |      |      |
|                     | 3      |                                  |                                      |  | 10,0  | 45,4                   |      |      |
|                     | 5      |                                  |                                      |  | 13,4  | 26,8                   |      |      |
|                     | 6      |                                  |                                      |  | 14,8  | 19,1                   |      |      |
|                     | 7      |                                  |                                      |  | 16,5  | 9,8                    |      |      |
|                     | 8      |                                  |                                      |  | 17,2  | 6,0                    |      |      |

Filtration of drilling mud not contaminated with Alevron agent increases dramatically with increasing pressure drop from 3.5 to 7 MPa, whereas for drilling mud which contains Alevron it decreases (Fig. 3).

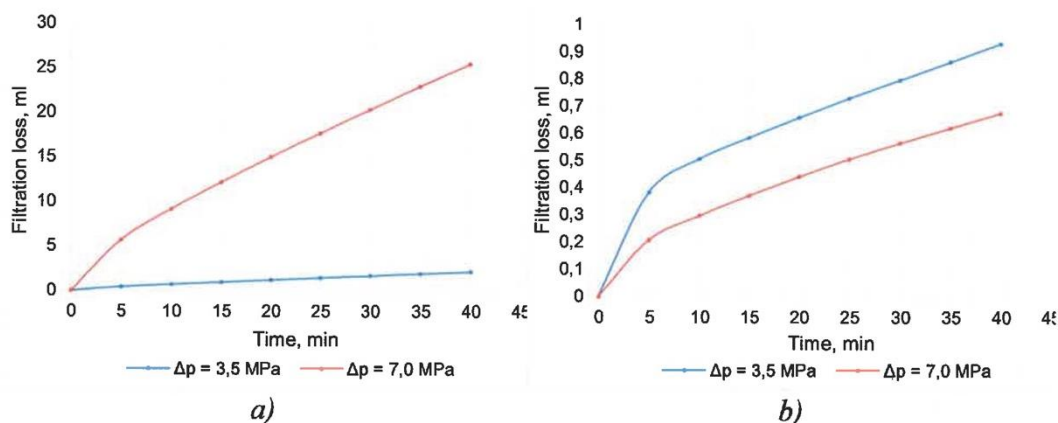


Fig. 3 – Effect of Alevron agent on filtration of clayless mud Biocar-TF with increasing pressure drop: a) Biocar-TF; b) Biocar-TF + 1% Alevron

Visual inspection of the core samples after experiments indicates a minimum thickness of mud cake and its easy destruction by reverse gas flow (Fig. 4).



Fig. 4 – Core samples after mud pumping and measuring of final permeability: a) Biocar-TF; b) Biocar-TF + 1% Alevron

The results of the investigations show that clayless drilling mud Biocar-TF provides minimal contamination of core samples and demonstrates high values of recovery of their permeability. Alevron agent promotes rapid formation of a dense impermeable mud cake and reduces filtration, which produces a pronounced effect on further core permeability recovery.

## ДОДАТОК Д



вул. Європейська, 2, офіс 204, м. Полтава, 36000  
тел.: +380 532 629832, факс: +380 532 629831  
[ntu@fr-intl.com](mailto:ntu@fr-intl.com)

№04/073 від 12 квітня 2024 р.

**Директору**  
**ТОВ «Геосинтез Інженірінг»**  
**Полетучому І.І.**

ДП «Ньютек Юкрейн» проведено дослідження швидкості набухання таблеток з еластомера, виробництва Frontier Oil Toolos, в середовищі промивальних рідин Біокар-МТ з густиною 1260 кг/м<sup>3</sup> і Біокар-ТФ з густиною 1260 кг/м<sup>3</sup> та 1600 кг/м<sup>3</sup> при температурі 90°C. Результати досліджень наведені в Додатку.

В промивальній рідині Біокар-МТ протягом перших трьох діб відбувається найбільш інтенсивне набухання еластомера. Після трьох діб набухання уповільнюється, а через 10 діб майже зупиняється. За 20 діб таблетка з еластомера збільшилась в об'ємі на 139,4%.

В промивальній рідині Біокар-ТФ з густиною 1260 кг/м<sup>3</sup> початкова швидкість набухання еластомера є меншою ніж в промивальній рідині Біокар-МТ такої самої густини, проте через 4 доби об'єми таблеток в обох середовищах вирівнюються, а через 20 діб збільшення становить – 202,9%.

В промивальній рідині Біокар-ТФ з густиною 1600 кг/м<sup>3</sup> швидкість набухання еластомера зменшуються, але тенденція набухання зберігається. В кінці періоду спостережень збільшення об'єму таблетки з еластомера становить – 168,2%, що є більшим, ніж у промивальній рідині Біокар-МТ з густиною 1260 кг/м<sup>3</sup>.

Отже дослідженнями встановлена можливість застосування водонабухаючих пакерів виробництва Frontier Oil Toolos в середовищі промивальних рідин Біокар-МТ та Біокар-ТФ.

Директор  
ДП «НЬЮТЕК ЮКРЕЙН»



О.М.Пузирьов

Додаток

Набухання еластомера в середовищі промивальної рідини Біокар-МТ з густиною 1260 кг/м<sup>3</sup> при температурі 90°C

|                            |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Дата                       | 4.9   | 4.10   | 4.11   | 4.12   | 4.13   | 4.14   | 4.15   | 4.16   | 4.17   | 4.18   | 4.19   | 4.22   | 4.23   | 4.24   | 4.25   | 4.26   | 4.29   |
| День                       | 0     | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     | 20     |
| Твердість                  | 80    | 13     | 13     | 13     | 13     | 12,5   | 12,5   | 12     | 11,5   | 11     | 10,5   | 10,5   | 10,5   | 9,5    | 9,5    | 11     | 11     |
| Вага, г                    | 12,32 | 18,91  | 20,305 | 21,39  | 22,12  | 22,68  | 23,165 | 23,425 | 24,025 | 24,125 | 24,43  | 24,94  | 25,155 | 25,24  | 25,32  | 25,37  | 25,095 |
| Густина, г/см <sup>3</sup> | 1,380 | 1,164  | 1,174  | 1,167  | 1,177  | 1,179  | 1,179  | 1,182  | 1,182  | 1,180  | 1,182  | 1,183  | 1,172  | 1,174  | 1,170  | 1,171  | 1,174  |
| Об'єм, см <sup>3</sup>     | 8,927 | 16,245 | 17,295 | 18,329 | 18,793 | 19,245 | 19,648 | 19,818 | 20,325 | 20,444 | 20,668 | 21,081 | 21,463 | 21,499 | 21,641 | 21,665 | 21,375 |
| Зміна об'єму, %            | 0,00  | 82,0   | 93,7   | 105,3  | 110,5  | 115,6  | 120,1  | 122,0  | 127,7  | 129,0  | 131,5  | 136,1  | 140,4  | 140,8  | 142,4  | 142,7  | 139,4  |

Набухання еластомера в середовищі промивальної рідини Біокар-ТФ з густиною 1260 кг/м<sup>3</sup> при температурі 90°C

|                            |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Дата                       | 10.19  | 10.20  | 10.21  | 10.22  | 10.23  | 10.26  | 10.27  | 10.28  | 10.29  | 10.30  | 11.2   | 11.3   | 11.4   | 11.5   | 11.6   | 11.9   |
| День                       | 0      | 1      | 2      | 3      | 4      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 14     | 15     | 16     | 17     | 18     | 21     |
| Твердість                  | 84     | 11     | 10,5   | 10,5   | 10,0   | 10,0   | 9,5    | 9,5    | 9,5    | 10,0   | 10,0   | 9,5    | 9,0    | 9,0    | 9,0    | 9,5    |
| Вага, г                    | 12,790 | 17,47  | 20,495 | 22,250 | 23,650 | 26,290 | 27,090 | 28,000 | 28,760 | 29,295 | 30,280 | 30,920 | 31,345 | 31,950 | 32,090 | 33,045 |
| Густина, г/см <sup>3</sup> | 1,373  | 1,235  | 1,206  | 1,197  | 1,206  | 1,220  | 1,222  | 1,211  | 1,211  | 1,214  | 1,215  | 1,201  | 1,196  | 1,177  | 1,183  | 1,173  |
| Об'єм, см <sup>3</sup>     | 9,30   | 14,137 | 16,981 | 18,592 | 19,523 | 21,549 | 22,168 | 23,121 | 23,748 | 24,130 | 24,921 | 25,745 | 26,208 | 27,145 | 27,121 | 28,184 |
| Зміна об'єму, %            | 0,0    | 51,9   | 82,5   | 99,8   | 109,8  | 131,6  | 138,3  | 148,5  | 155,2  | 159,4  | 167,9  | 176,7  | 181,7  | 191,8  | 191,5  | 202,9  |

Набухання еластомера в середовищі промивальної рідини Біокар-ТФ з густиною 1600 кг/м<sup>3</sup> при температурі 90°C

|                            |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Дата                       | 4.9   | 4.10   | 4.11   | 4.12   | 4.13   | 4.14   | 4.15   | 4.16   | 4.17   | 4.18   | 4.19   | 4.22   | 4.23   | 4.24   | 4.25   | 4.26   | 4.29   |
| День                       | 0     | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     | 20     |
| Твердість                  | 80    | 25     | 13,5   | 12,50  | 12,50  | 12     | 12     | 11,5   | 11     | 10,5   | 10     | 10     | 9,5    | 9      | 9      | 9      | 10     |
| Вага, г                    | 12,32 | 14,89  | 16,125 | 17,30  | 18,425 | 19,54  | 20,565 | 21,45  | 22,205 | 22,74  | 23,685 | 25,45  | 26,355 | 26,88  | 27,595 | 28,435 | 29,815 |
| Густина, г/см <sup>3</sup> | 1,373 | 1,344  | 1,328  | 1,304  | 1,286  | 1,268  | 1,259  | 1,253  | 1,247  | 1,263  | 1,243  | 1,242  | 1,244  | 1,252  | 1,241  | 1,235  | 1,239  |
| Об'єм, см <sup>3</sup>     | 8,973 | 11,078 | 12,138 | 13,266 | 14,327 | 15,410 | 16,334 | 17,118 | 17,806 | 18,004 | 19,054 | 20,491 | 21,185 | 21,469 | 22,236 | 23,024 | 24,063 |
| Зміна об'єму, %            | 0,0   | 23,5   | 35,3   | 47,8   | 59,7   | 71,7   | 82,0   | 90,8   | 98,4   | 100,6  | 112,3  | 128,4  | 136,1  | 139,3  | 147,8  | 156,6  | 168,2  |



## ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник директора з розвідки  
та перспективного розвитку  
«ДТЕК  
НАФТОГАЗ» ТОВ «ДТЕК Нафтогаз»

« 15 » травня 2024 р.


 М. н. І. П. Гафич

А К Т

**про промислове випробування біополімерної системи  
Біокар-ТФ при бурінні свердловини 43 Семиренківського ГКР**

Комісія у складі: керівник департаменту з буріння, капітального ремонту свердловин і інтенсифікації ПрАТ «Нафтогазвидобування» Соляник О.М., керівник департаменту з геології та розробки родовищ – головний геолог ПрАТ «Нафтогазвидобування» Куцолап А.М., начальник відділу з розвідувального та пошукового буріння ПрАТ «Нафтогазвидобування» Костів Б.І., головний інженер ТОВ «Геосинтез Інженірінг» Онищенко В.П., начальник сектору термобаричних досліджень ТОВ «Геосинтез Інженірінг» Жолоб Н.Р. склали цей акт про промислове випробування біополімерної системи Біокар-ТФ при розкритті продуктивних горизонтів на свердловині 43 Семиренківського ГКР з 30.09.18 по 09.01.19 р.

Свердловина 43 Семиренківського ГКР була запроектована як пошукова, з цільовим проектним горизонтом В-24 в інтервалі 5752 – 6572 м з коефіцієнтом аномальності  $K_a = 1,51$  та пластовою температурою 150 °С. Для буріння та первинного розкриття проектного горизонту передбачалося впровадження нової високомінералізованої біополімерної системи Біокар-ТФ з густиною 1600 кг/м<sup>3</sup>.

При поглибленні свердловини під експлуатаційну колону 177,8 мм на глибині 5465 м відбулась втрата рухомості бурильного інструменту внаслідок порушення цілісності стінок свердловини, обумовленої особливостями геологічного розрізу Семиренківського ГКР та складним тангенціальним профілем із проектним zenітним кутом 37,6°. Після встановлення трьох нафтових ванн та інтенсивного розходжування на глибині 5156 м відбувся обрив бурильного інструменту.

У ситуації що склалася, цільовий горизонт свердловини був змінений на В-19 з проектною глибиною 5605 м. Над “головою” залишеної в свердловині КНБК був встановлений цементний міст. В інтервалі 5060 – 3800 м спущена і зацементована перша секція експлуатаційної колони 177,8 мм.

Для подальшого поглиблення свердловини до глибини 5605 м, яке передбачало повторне розкриття аварійної зони осипань порід в інтервалі 5156 – 5465 м, на ГТН 14.10.2018 р. було прийнято рішення про використання системи Біокар-ТФ з метою практичної перевірки її високих інгібуючих властивостей, встановлених лабораторними дослідженнями, та оцінки впливу на продуктивні горизонти.

Приготування біополімерної системи Біокар-ТФ на свердловині здійснювали через блок приготування розчину, у період ОЦ, після спуску та цементування першої секції експлуатаційної колони 177,8 мм. Переведення свердловини на біополімерну систему провели після розбурювання оснастки обсадної колони та верхньої частини цементного мосту.

Буріння свердловини до проектною глибини, в інтервалі 5087 – 5605 м, пройшло без ускладнень. В процесі буріння параметри біополімерної системи характеризувалися високою стабільністю і майже не потребували додаткових обробок (табл.). При технологічних потребах реологічні властивості підвищувалися добавками камеді ксантана. Самочинного їх зменшення в процесі буріння не спостерігалось. Показник НРНТ фільтрації протягом буріння всього інтервалу був стабільним і мав низькі значення. Породи на стінках свердловини зберігали високу стійкість, осипний шлам на ситах в процесі буріння не спостерігався. Проробки стовбура були пов’язані виключно із зміною КНБК або носили профілактичний характер.

Після закінчення буріння у свердловину був спущений хвостовик 127 мм. Кріплення свердловини провели комбінованим способом. Продуктивний інтервал 5333,6 – 5595 м не підлягав цементуванню і був перекритий фільтром з системою набухаючих пакерів. Верхня непродуктивна частина була зацементована. За результатами освоєння отриманий очікуваний промисловий дебіт.

Таблиця – Параметри біополімерної системи Біокар-ТФ при бурінні інтервалу 5087 – 5605 м

| Глибина, м | Густина, кг/м <sup>3</sup> | Умовна в'язкість, с | Фільтрація, см <sup>3</sup> /30 хв |   | СНЗ <sub>10 c/10 хв</sub> , дПа | Пластична в'язкість, мПа·с | ДНЗ, дПа | За моделлю Гершеля-Балклі |                      |      | КТК  | Показник рН | Вміст К <sup>+</sup> , % |
|------------|----------------------------|---------------------|------------------------------------|---|---------------------------------|----------------------------|----------|---------------------------|----------------------|------|------|-------------|--------------------------|
|            |                            |                     | API Δр = 0,7 МПа                   | НРНТ при T <sub>мт</sub> і Δр = 3,5 МПа |                                 |                            |          | τ <sub>0</sub> , Па       | k, Па·с <sup>n</sup> | n    |      |             |                          |
| 5092       | 1310                       | 57                  | 2,0                                | 5,0                                     | 48/62                           | 29                         | 172      | 3,47                      | 0,81                 | 0,57 | 0,01 | 10,50       | 6,24                     |
| 5166       | 1310                       | 60                  | 1,8                                | 5,0                                     | 57/72                           | 31                         | 187      | 4,61                      | 0,77                 | 0,59 | 0,01 | 9,50        | 5,98                     |
| 5254       | 1320                       | 65                  | 1,3                                | 4,0                                     | 57/67                           | 33                         | 182      | 3,76                      | 0,88                 | 0,58 | 0,05 | 9,08        | 5,72                     |
| 5331       | 1320                       | 74                  | 1,4                                | 4,0                                     | 62/72                           | 36                         | 211      | 4,13                      | 0,99                 | 0,57 | 0,08 | 9,70        | 7,18                     |
| 5416       | 1320                       | 72                  | 1,6                                | 4,5                                     | 52/72                           | 31                         | 196      | 2,42                      | 1,23                 | 0,53 | 0,08 | 9,34        | 6,50                     |
| 5530       | 1285                       | 54                  | 1,6                                | 3,5                                     | 48/53                           | 26                         | 163      | 3,30                      | 0,72                 | 0,58 | 0,06 | 8,90        | 5,45                     |
| 5564       | 1240                       | 66                  | 1,4                                | 5,0                                     | 57/72                           | 29                         | 172      | 1,45                      | 1,35                 | 0,50 | 0,06 | 8,97        | 4,68                     |
| 5605       | 1240                       | 57                  | 1,5                                | 6,5                                     | 53/67                           | 24                         | 168      | 2,29                      | 1,08                 | 0,52 | 0,06 | 9,02        | 5,46                     |

Комісія позитивно оцінює результати промислового випробування біополімерної системи Біокар-ТФ. Практично підтверджено стабільність технологічних параметрів, інгібуючу дію на товщу нестійких гірських порід, низький показник НРНТ фільтрації та високу якість розкриття продуктивних горизонтів. Комісія рекомендує біополімерну систему Біокар-ТФ для подальшого застосування при первинному розкритті продуктивних пластів та бурінні ускладнених геологічних розривів з низькою стійкістю гірських порід.

Керівник департаменту з буріння,  
капітального ремонту свердловин і  
інтенсифікації ПрАТ «Нафтогазвидобування»

 Соляник О.М.

Керівник департаменту з геології та  
розробки родовищ – головний геолог  
ПрАТ «Нафтогазвидобування»

 Куцолап А.М.


Начальник відділу з розвідувального та  
пошукового буріння ПрАТ «Нафтогазвидобування»

 Костів Б.І.

Головний інженер ТОВ «Геосинтез Інженіринг»

 Онищенко В. П.

Начальник сектору термобаричних досліджень  
ТОВ «Геосинтез Інженіринг»

 Жолоб Н. Р.

**ДОДАТОК Е****WellPlan™ Report****DTEK Company**

Well Name: 11 Olefirivska

Wellbore: ST

Design: Biokar-TF

Case: Hydraulics Calculation Side Track

**Date: April 6, 2021, 3:10 PM**

Created By: DTEK Company

---

Disclaimer: Although the information contained in this report is based on sound engineering practices, the copyright owner(s) does (do) not accept any responsibility whatsoever, in negligence or otherwise, for any loss or damage arising from the possession or use of the report whether in terms of correctness or otherwise. The application, therefore, by the user of this report or any part thereof, is solely at the user's own risk.

1.1 General Case Information

|                 |               |                  |                                   |
|-----------------|---------------|------------------|-----------------------------------|
| Company         | DTEK Company  |                  |                                   |
| Project         | Semeranky GCF | Site             | 11                                |
| Well            | 11            | Wellbore         | ST                                |
| Design          | Biocat-TF     | Case             | Hydraulics calculation Side Track |
| Hole MD         | 6303.00 m     | Hole TVD         | 6300.51 m                         |
| Air Gap         | 0.00 m        | Ground Elevation | 0.00 m                            |
| Reference Point |               | Well Type        | SubSea                            |

1.2 Active Fluid

1.2.1 Fluid Data

|                |                  |            |       |
|----------------|------------------|------------|-------|
| Fluid          | Biocat-TF        | Type       | Mud   |
| Mud Base Type  | WBM              | Base Fluid | Water |
| Rheology Model | Herschel-Bulkley | Foamed     | no    |

1.2.2 Rheology Data

| Temperature (°C) | Pressure (bar) | Base Density (g/cc) | Ref Fluid Properties | PV (Munf) (cp) | N' | K' (Pa*s^n) | YP (Tau0) (Pa) | Fann Data   |          |
|------------------|----------------|---------------------|----------------------|----------------|----|-------------|----------------|-------------|----------|
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | Speed (rpm) | Dial (") |
| 25               | 1.0135         | 1.52                | Yes                  |                |    |             |                | 600         | 153      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 300         | 100      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 200         | 80.5     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 100         | 56       |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 60          | 43.1     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 30          | 28.6     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 6           | 13.1     |
| 50               |                |                     |                      |                |    |             |                | 3           | 11.5     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 600         | 106      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 300         | 69       |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 200         | 56.1     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 100         | 40.2     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 60          | 31.2     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 30          | 22.3     |
| 70               |                |                     |                      |                |    |             |                | 6           | 11.5     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 3           | 8.9      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 600         | 82       |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 300         | 55.2     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 200         | 43.5     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 100         | 31.2     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 60          | 24.8     |
| 110              |                |                     |                      |                |    |             |                | 30          | 18.3     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 6           | 10.4     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 3           | 8.3      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 600         | 65.3     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 300         | 43.9     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 200         | 35.5     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 100         | 25.6     |
| 120              |                |                     |                      |                |    |             |                | 60          | 21.2     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 30          | 16.5     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 6           | 9.2      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 3           | 7.5      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 600         | 56       |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 300         | 38       |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 200         | 31.2     |
| 140              |                |                     |                      |                |    |             |                | 100         | 22.5     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 60          | 19       |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 30          | 14.9     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 6           | 8.3      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 3           | 7.2      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 600         | 50       |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 300         | 35.5     |
| 160              |                |                     |                      |                |    |             |                | 200         | 28.2     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 100         | 20.2     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 60          | 17       |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 30          | 12.8     |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 6           | 7.5      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 3           | 6.4      |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 600         | 47       |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 300         | 34       |
|                  |                |                     |                      |                |    |             |                | 200         | 27       |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |      |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|------|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 100 | 18.8 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 60  | 16   |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 30  | 12   |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 6   | 7    |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 3   | 6    |

### 1.3 Hole Section

| Section Type | Section Depth (m) | Section Length (m) | Shoe Depth (m) | ID (mm) | Drift (mm) | Eff. Hole Diameter (mm) | Coefficient of Friction | Linear Capacity (L/m) | Volume Excess (%) |
|--------------|-------------------|--------------------|----------------|---------|------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|
| Casing       | 3361.13           | 3361.13            | 3361.13        | 147.09  | 143.92     |                         | 0.25                    | 16.99                 |                   |
| Casing       | 5000              | 1638.87            | 5000           | 118.62  | 115.44     |                         | 0.25                    | 11.05                 |                   |
| Open Hole    | 6303              | 1303               |                | 114.3   |            | 118.72                  | 0.3                     | 11.07                 | 20                |

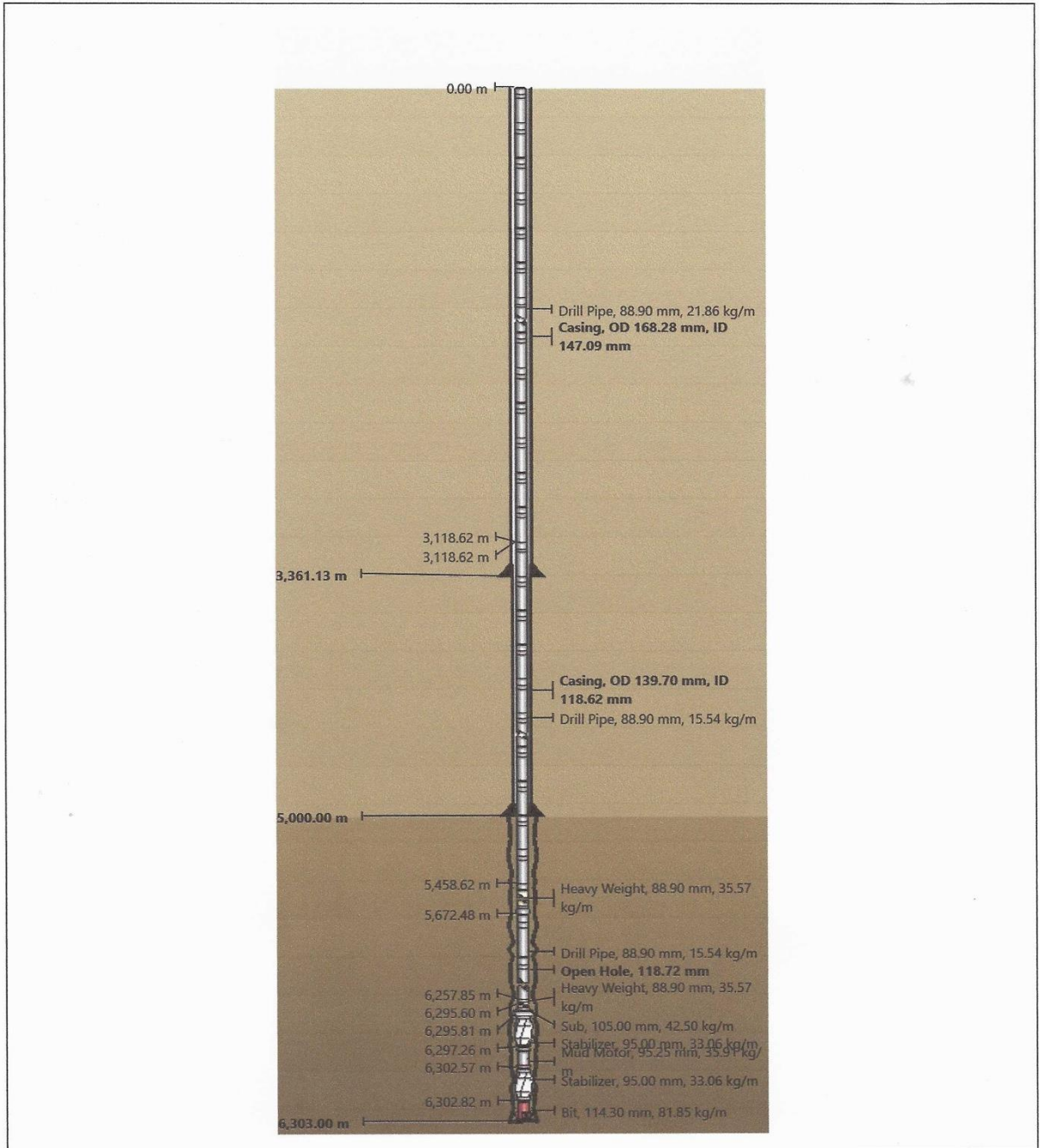
### 1.4 String Details

| Type         | Length (m) | Depth (m) | Body    |         | Stabilizer / Tool Joint |            |         |         | Weight | Material    | Grade           |
|--------------|------------|-----------|---------|---------|-------------------------|------------|---------|---------|--------|-------------|-----------------|
|              |            |           | OD (mm) | ID (mm) | Avg Joint Length (m)    | Length (m) | OD (mm) | ID (mm) |        |             |                 |
| Drill Pipe   | 3118.62    | 3118.62   | 88.9    | 70.21   | 9.14                    | 0.269      | 127     | 53.98   | 21.86  | CS_API 5D/7 | S               |
| Drill Pipe   | 2340       | 5458.62   | 88.9    | 72.9    | 9.14                    | 0.269      | 105     | 50      | 15.54  | CS_API 5D/7 | E               |
| Heavy Weight | 213.86     | 5672.48   | 88.9    | 57.15   | 9.14                    | 0.45       | 108     | 51      | 35.57  | CS_1340 MOD | 1340 MOD        |
| Drill Pipe   | 585.37     | 6257.85   | 88.9    | 72.9    | 9.14                    | 0.269      | 105     | 50      | 15.54  | CS_API 5D/7 | E               |
| Heavy Weight | 37.75      | 6295.6    | 88.9    | 57.15   | 9.14                    | 0.45       | 108     | 51      | 35.57  | CS_1340 MOD | 1340 MOD        |
| Sub          | 0.21       | 6295.81   | 105     | 32      | 0.21                    |            |         |         | 42.5   | CS_API 5D/7 | 4145H MOD       |
| Stabilizer   | 1.45       | 6297.26   | 95      | 30      | 1.45                    |            |         |         | 33.06  | CS_API 5D/7 | 4145H MOD       |
| Mud Motor    | 5.31       | 6302.57   | 95.25   | 38.1    | 5.31                    |            |         |         | 35.91  | SS_15-15LC  | 15-15LC MOD (1) |
| Stabilizer   | 0.25       | 6302.82   | 95      | 30      | 0.25                    |            |         |         | 33.06  | CS_API 5D/7 | 4145H MOD       |
| Bit          | 0.18       | 6303      | 114.3   |         | 0.18                    |            |         |         | 81.85  |             |                 |

### 1.5 Geothermal Gradient Data

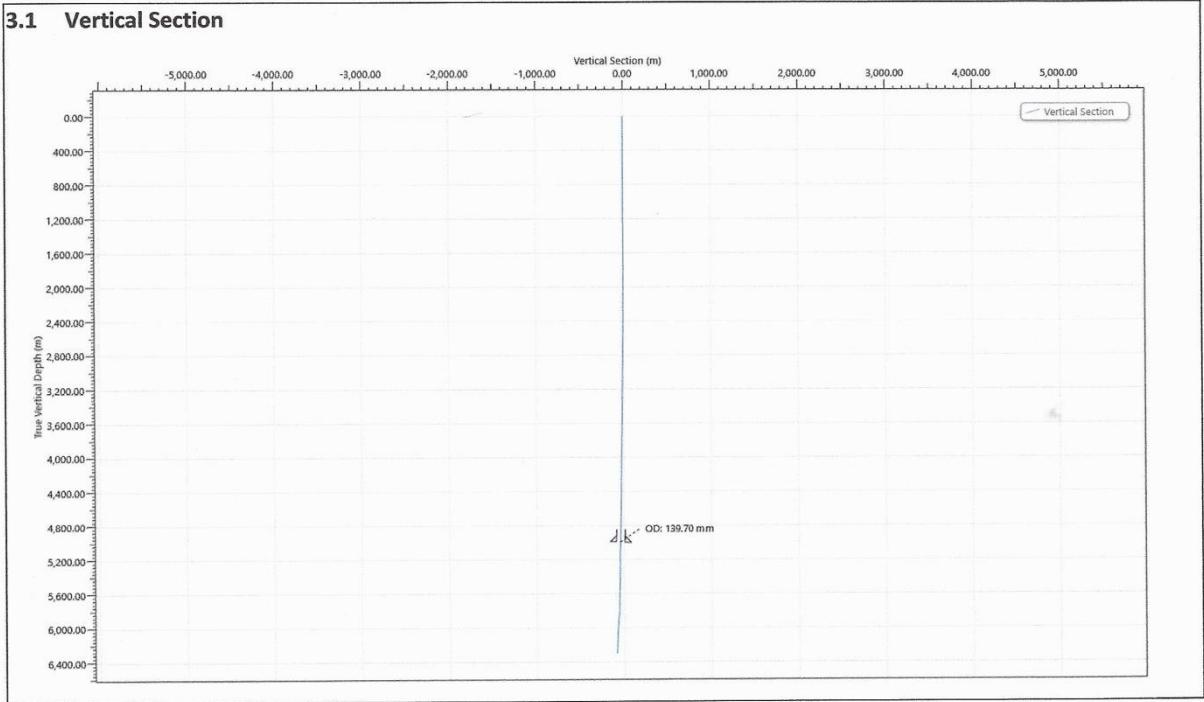
|                     |                        |                     |              |
|---------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| Ambient Temperature | 24.000 °C              | Mudline Temperature | °C           |
| Temperature @ Depth | 160.000 °C @ 6300.51 m | Gradient            | 2.54 °C/100m |

2. Schematics



3. General Outputs Plots

3.1 Vertical Section





## 4. Hydraulics Setup Data

### 4.1 Flow Rate (Q= 6.000 L/sec)

#### 4.1.1 Bit Parameters

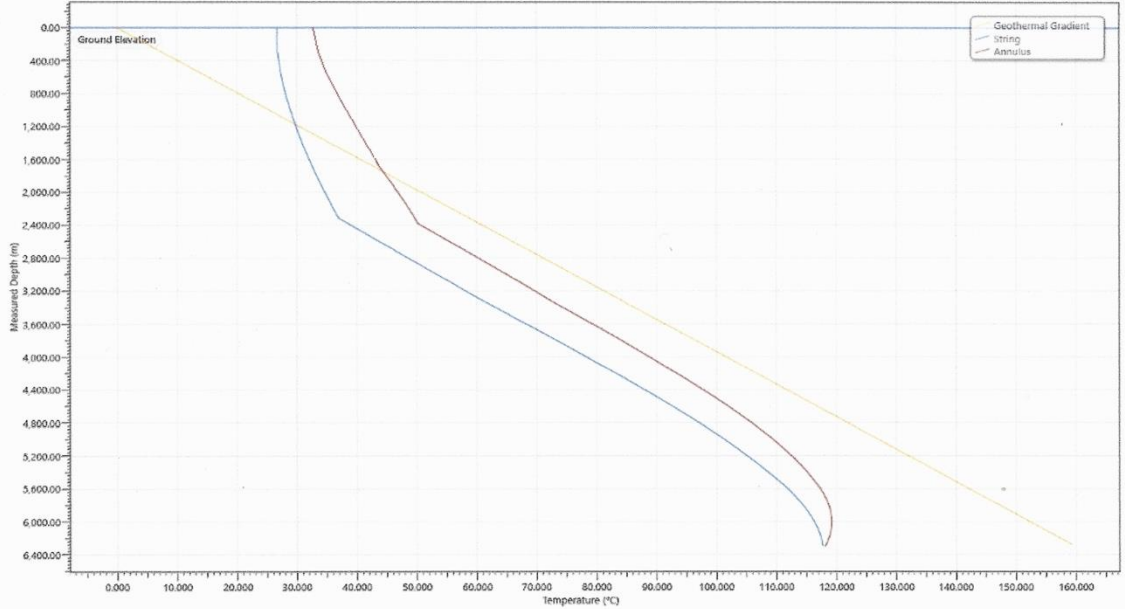
|                                  |                        |                      |                       |
|----------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|
| Pump Rate                        | 6.000 L/sec            | Stand Pipe Pressure  | 280.8954 bar          |
| Bit Pressure Loss                | 4.5521 bar             | Percent Power at Bit | 1.62 %                |
| Bit Hydraulic Power / Area (HSI) | 0.2 hp/in <sup>2</sup> | Bit Nozzle Velocity  | 23.25 m/s             |
| Bit Hydraulic Power              | 2.732 kW               | Bit Impact Force     | 212.0 N               |
| Surface Equip. Pressure Loss     | 0.0000 bar             | Total Bit Flow Area  | 258.1 mm <sup>2</sup> |

### 4.2 Mud Temperature Information

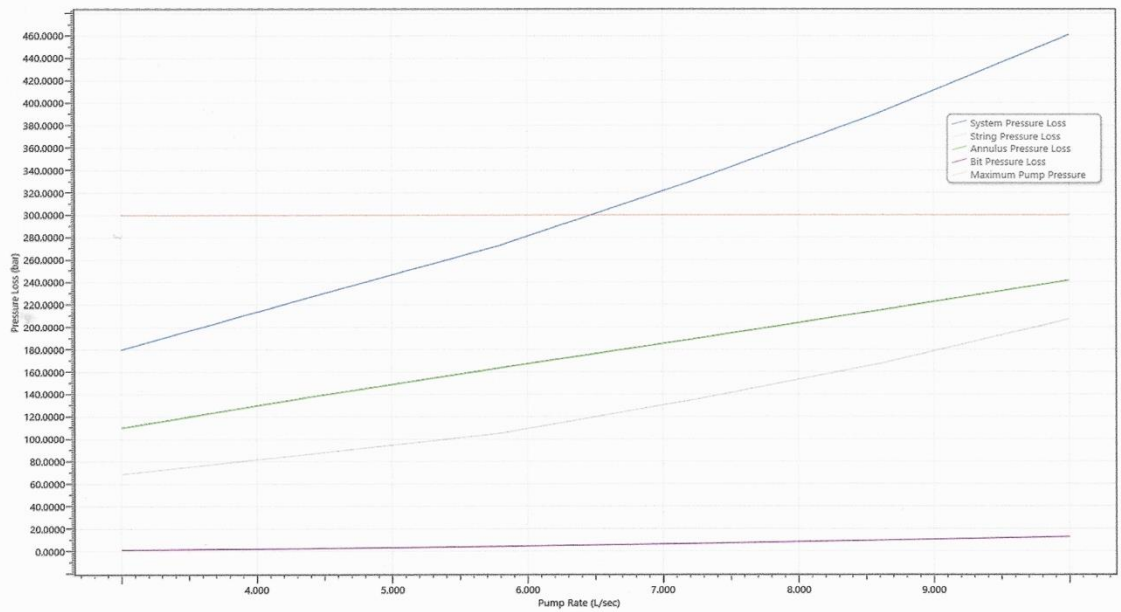
|                                 |   |                  |          |
|---------------------------------|---|------------------|----------|
| Include Mud Temperature Effects | Y | Circulation Time | 24.00 hr |
|---------------------------------|---|------------------|----------|

5. Hydraulics Plots

5.1 Temperature Profile



5.2 Pressure Loss vs. Pump Rate



**ДОДАТОК Є****WellPlan™ Report****DTEK Company**

Well Name: 11 Olefirivska

Wellbore: ST

Design: OBM

Case: Hydraulics Calculation Side Track

Date: : April 6, 2021, 11:11 PM

Created By: DTEK Company

---

Disclaimer: Although the information contained in this report is based on sound engineering practices, the copyright owner(s) does (do) not accept any responsibility whatsoever, in negligence or otherwise, for any loss or damage arising from the possession or use of the report whether in terms of correctness or otherwise. The application, therefore, by the user of this report or any part thereof, is solely at the user's own risk.

**1. General Information**

**1.1 General Case Information**

|                 |               |                  |                                   |    |
|-----------------|---------------|------------------|-----------------------------------|----|
| Company         | DTEK Company  |                  | Site                              | 11 |
| Project         | Semerenny GCF | Wellbore         | ST                                |    |
| Well            | 11            | Case             | Hydraulics calculation Side Track |    |
| Design          | OBM           | Hole TVD         | 6300.51 m                         |    |
| Hole MD         | 6303.00 m     | Ground Elevation | 0.00 m                            |    |
| Air Gap         | 0.00 m        | Well Type        | SubSea                            |    |
| Reference Point |               |                  |                                   |    |

**1.2 Active Fluid**

**1.2.1 Fluid Data**

|                |                  |            |        |
|----------------|------------------|------------|--------|
| Fluid          | Witer II         | Type       | Mud    |
| Mud Base Type  | OBM              | Base Fluid | Diesel |
| Rheology Model | Herschel-Bulkley | Foamed     | no     |

**1.2.2 Rheology Data**

| Temperature (°C) | Pressure (bar) | Base Density (g/cc) | Ref Fluid Properties | PV (Mulf) (cp) | N' | K' (Pa*s^n') | YP (Tau0) (Pa) | Fann Data   |          |
|------------------|----------------|---------------------|----------------------|----------------|----|--------------|----------------|-------------|----------|
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | Speed (rpm) | Dial (") |
| 25               | 1.0135         | 1.52                | Yes                  |                |    |              |                | 600         | 219      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 300         | 127      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 200         | 97       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 100         | 66       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 60          | 49       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 30          | 28       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 6           | 11       |
| 50               |                |                     |                      |                |    |              |                | 3           | 9        |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 600         | 134      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 300         | 76       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 200         | 54       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 100         | 33       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 60          | 22       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 30          | 14       |
| 70               |                |                     |                      |                |    |              |                | 6           | 6        |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 3           | 5        |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 600         | 121      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 300         | 69       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 200         | 50       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 100         | 29       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 60          | 19       |
| 110              |                |                     |                      |                |    |              |                | 30          | 12       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 6           | 5.8      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 3           | 4.5      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 600         | 113      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 300         | 64       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 200         | 47       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 100         | 26.8     |
| 120              |                |                     |                      |                |    |              |                | 60          | 17.6     |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 30          | 12       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 6           | 5.7      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 3           | 4        |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 600         | 110      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 300         | 61       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 200         | 45       |
| 140              |                |                     |                      |                |    |              |                | 100         | 25.2     |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 60          | 16.9     |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 30          | 11.5     |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 6           | 5.5      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 3           | 4        |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 600         | 105      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 300         | 58       |
| 160              |                |                     |                      |                |    |              |                | 200         | 42       |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 100         | 23.1     |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 60          | 15.1     |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 30          | 10.5     |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 6           | 5.1      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 3           | 3.9      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 600         | 103      |
|                  |                |                     |                      |                |    |              |                | 300         | 57       |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |      |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|------|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 200 | 39   |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 100 | 20.9 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 60  | 14.6 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 30  | 10   |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 6   | 5    |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  | 3   | 3.6  |

### 1.3 Hole Section

| Section Type | Section Depth (m) | Section Length (m) | Shoe Depth (m) | ID (mm) | Drift (mm) | Eff. Hole Diameter (mm) | Coefficient of Friction | Linear Capacity (L/m) | Volume Excess (%) |
|--------------|-------------------|--------------------|----------------|---------|------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|
| Casing       | 3361.13           | 3361.13            | 3361.13        | 147.09  | 143.92     |                         | 0.25                    | 16.99                 |                   |
| Casing       | 5000              | 1638.87            | 5000           | 118.62  | 115.44     |                         | 0.25                    | 11.05                 |                   |
| Open Hole    | 6303              | 1303               |                | 114.3   |            | 118.72                  | 0.3                     | 11.07                 | 20                |

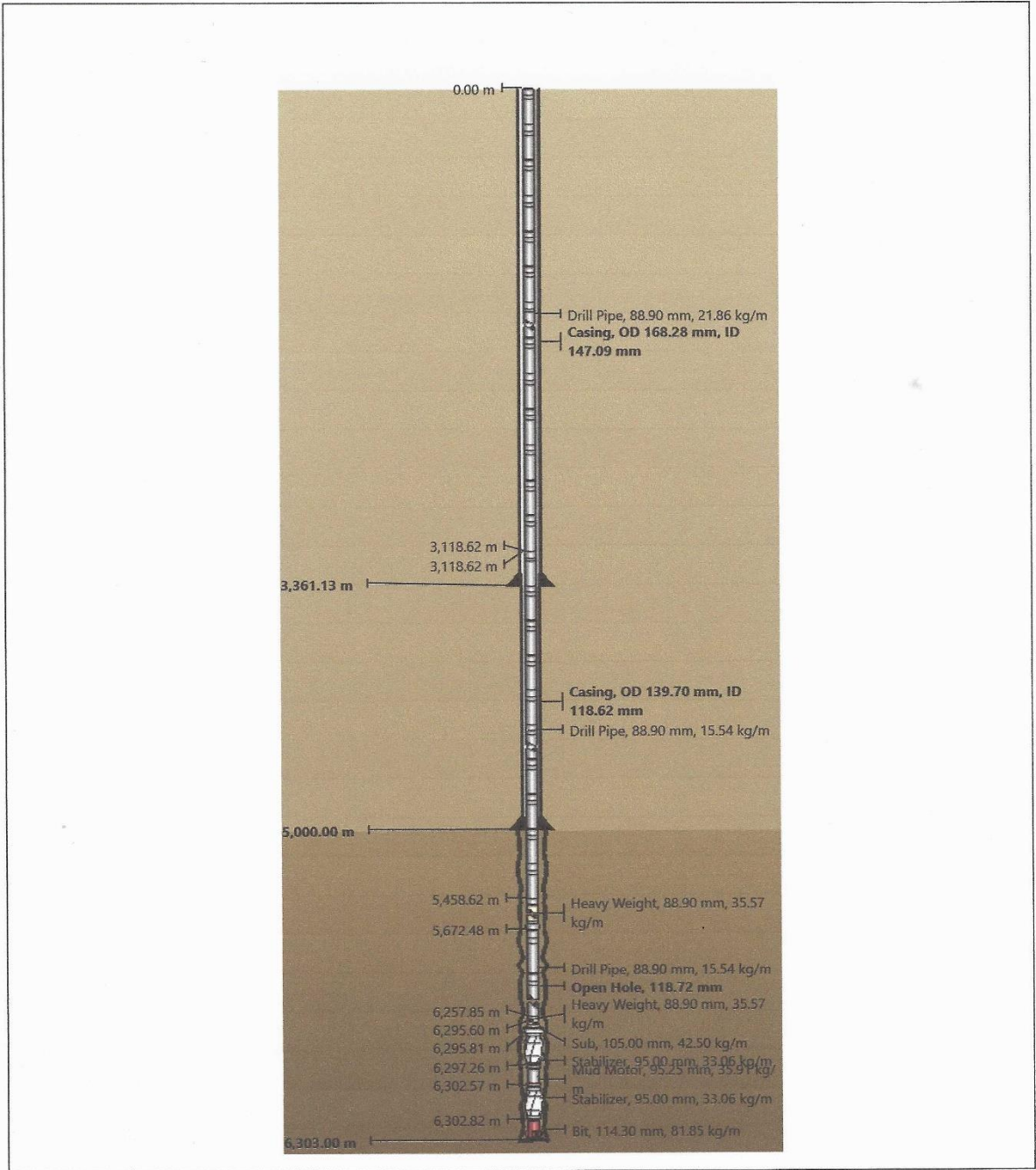
### 1.4 String Details

| Type         | Length (m) | Depth (m) | Body    |         | Stabilizer / Tool Joint |            |         |         | Weight | Material    | Grade           |
|--------------|------------|-----------|---------|---------|-------------------------|------------|---------|---------|--------|-------------|-----------------|
|              |            |           | OD (mm) | ID (mm) | Avg Joint Length (m)    | Length (m) | OD (mm) | ID (mm) |        |             |                 |
| Drill Pipe   | 3118.62    | 3118.62   | 88.9    | 70.21   | 9.14                    | 0.269      | 127     | 53.98   | 21.86  | CS_API 5D/7 | S               |
| Drill Pipe   | 2340       | 5458.62   | 88.9    | 72.9    | 9.14                    | 0.269      | 105     | 50      | 15.54  | CS_API 5D/7 | E               |
| Heavy Weight | 213.86     | 5672.48   | 88.9    | 57.15   | 9.14                    | 0.45       | 108     | 51      | 35.57  | CS_1340 MOD | 1340 MOD        |
| Drill Pipe   | 585.37     | 6257.85   | 88.9    | 72.9    | 9.14                    | 0.269      | 105     | 50      | 15.54  | CS_API 5D/7 | E               |
| Heavy Weight | 37.75      | 6295.6    | 88.9    | 57.15   | 9.14                    | 0.45       | 108     | 51      | 35.57  | CS_1340 MOD | 1340 MOD        |
| Sub          | 0.21       | 6295.81   | 105     | 32      | 0.21                    |            |         |         | 42.5   | CS_API 5D/7 | 4145H MOD       |
| Stabilizer   | 1.45       | 6297.26   | 95      | 30      | 1.45                    |            |         |         | 33.06  | CS_API 5D/7 | 4145H MOD       |
| Mud Motor    | 5.31       | 6302.57   | 95.25   | 38.1    | 5.31                    |            |         |         | 35.91  | SS_15-15LC  | 15-15LC MOD (1) |
| Stabilizer   | 0.25       | 6302.82   | 95      | 30      | 0.25                    |            |         |         | 33.06  | CS_API 5D/7 | 4145H MOD       |
| Bit          | 0.18       | 6303      | 114.3   |         | 0.18                    |            |         |         | 81.85  |             |                 |

### 1.5 Geothermal Gradient Data

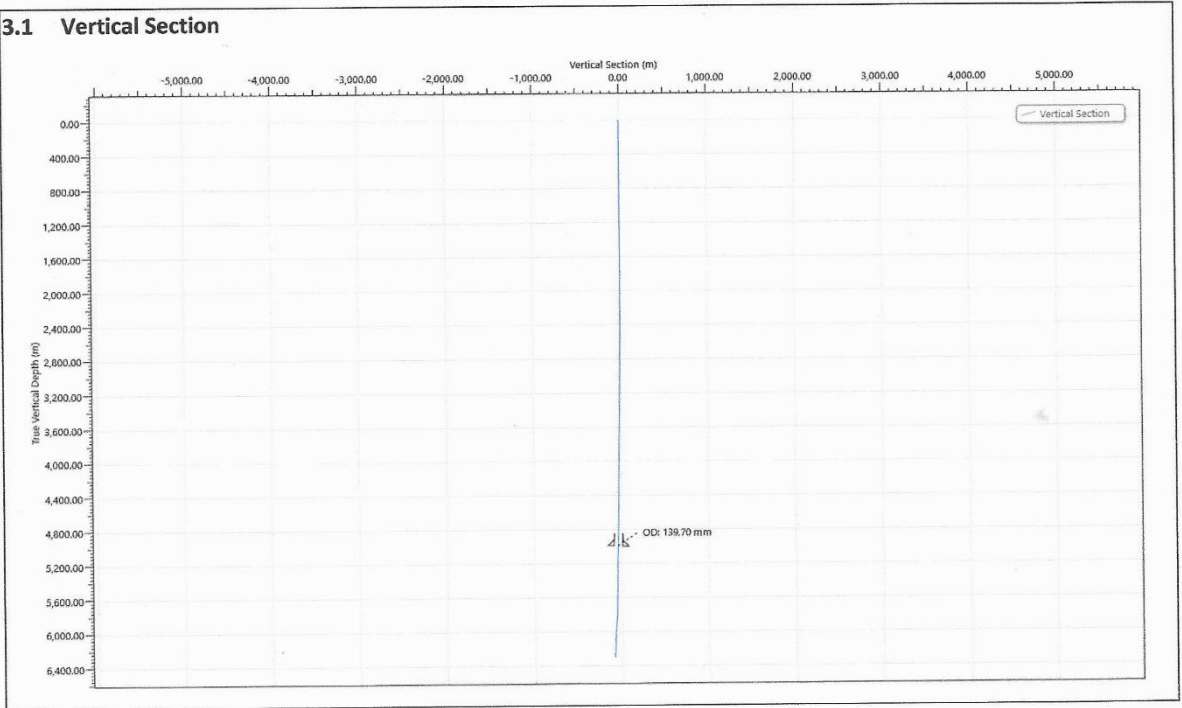
|                     |                        |                     |              |
|---------------------|------------------------|---------------------|--------------|
| Ambient Temperature | 24.000 °C              | Mudline Temperature | °C           |
| Temperature @ Depth | 160.000 °C @ 6300.51 m | Gradient            | 2.54 °C/100m |

2. Schematics



3. General Outputs Plots

3.1 Vertical Section



## 4. Hydraulics Setup Data

### 4.1 Flow Rate (Q= 6.000 L/sec)

#### 4.1.1 Bit Parameters

|                                  |                        |                      |                       |
|----------------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|
| Pump Rate                        | 6.000 L/sec            | Stand Pipe Pressure  | 339.6813 bar          |
| Bit Pressure Loss                | 4.5521 bar             | Percent Power at Bit | 1.34 %                |
| Bit Hydraulic Power / Area (HSI) | 0.2 hp/in <sup>2</sup> | Bit Nozzle Velocity  | 23.25 m/s             |
| Bit Hydraulic Power              | 2.732 kW               | Bit Impact Force     | 212.0 N               |
| Surface Equip. Pressure Loss     | 0.0000 bar             | Total Bit Flow Area  | 258.1 mm <sup>2</sup> |

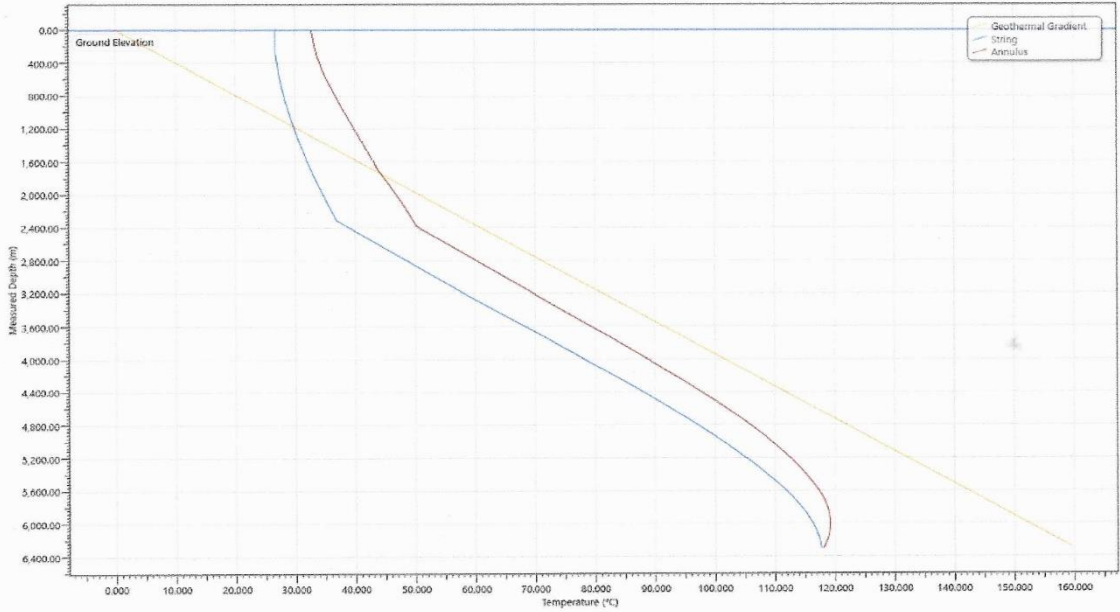
### 4.2 Mud Temperature Information

|                                 |   |                  |          |
|---------------------------------|---|------------------|----------|
| Include Mud Temperature Effects | Y | Circulation Time | 24.00 hr |
|---------------------------------|---|------------------|----------|

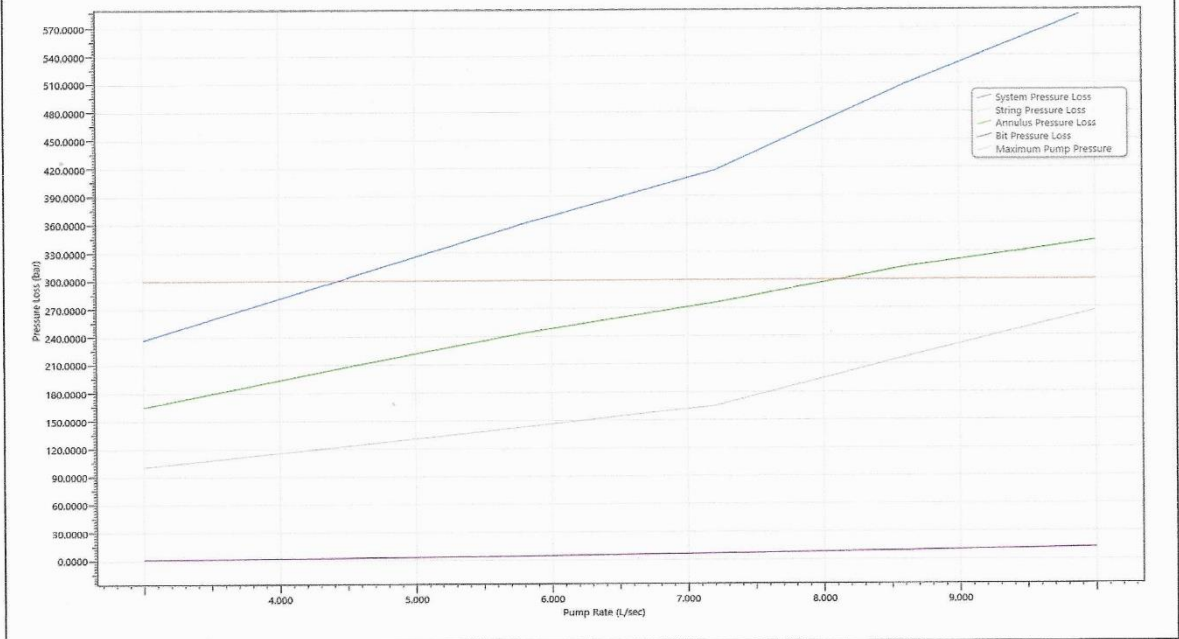


5. Hydraulics Plots

5.1 Temperature Profile



5.2 Pressure Loss vs. Pump Rate



## ДОДАТОК Ж

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник директора з розвідки

перспективного розвитку

ТОВ «ДТЕК Нафтогаз»

К. Р.-М. н. І.П. Гафич

« 15 » травня 2024 р.



А К Т

**про промислове випробування біополімерної системи Біокар-ТФ  
при бурінні бокового стовбуру свердловини 11 Олефірівського блоку  
Семиренківського ГКР**

Комісія у складі: керівник департаменту з буріння, капітального ремонту свердловин і інтенсифікації ПрАТ «Нафтогазвидобування» Соляник О.М., керівник департаменту з геології та розробки родовищ – головний геолог ПрАТ «Нафтогазвидобування» Куцолап А.М., начальник відділу з розвідувального та пошукового буріння ПрАТ «Нафтогазвидобування» Костів Б.І., головний інженер ТОВ «Геосинтез Інженірінг» Онищенко В.П., начальник сектору термобаричних досліджень ТОВ «Геосинтез Інженірінг» Жолоб Н.Р. склали цей акт про промислове випробування біополімерної системи Біокар-ТФ при бурінні бокового стовбуру свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР з 29.05.21 по 22.07.21 р.

Пошукова свердловина 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР була споруджена з метою вивчення будови Олефірівського підняття та пошуку промислових покладів вуглеводнів у розрізі верхньовізейських відкладів (горизонти В-19 та В-20). Проведення додаткових сейсмічних досліджень та кореляція їх результатів із сусідніми родовищами показали ймовірну наявність покладів вуглеводнів на більших глибинах, пов'язаних із горизонтами В-21 – В-24. З метою їх вивчення було прийнято рішення про поглиблення свердловини шляхом буріння бокового стовбура. Складність даної операції визначалася глибиною зарізання – 5687 м із обсадної колони 139,7 мм. Проектна глибина буріння – 6300 м. Максимальна пластова температура – 155 °С. Проектна густина промивальної рідини в інтервалі 5687 – 5725 м – 1370 кг/м<sup>3</sup>, при досягненні глибини 5725 м – 1400 кг/м<sup>3</sup>, на глибині 5927 м – 1520 кг/м<sup>3</sup>.

За попередніми розрахунками у програмному продукті Landmark «WELLPLAN» реалізацію гідравлічної програми промивки свердловини на проектній глибині буріння за умов  $Q_{\min} \geq 5$  л/с і  $p_{\max} \leq 30$  МПа забезпечувала тільки біополімерна система Біокар-ТФ. При використанні інвертно-емульсійної системи Witer II критичний циркуляційний тиск  $p_{\max} = 30$  МПа досягався при  $Q = 4,5$  л/с, а для Біокар-ТФ при  $Q = 6,4$  л/с

Обладнання мобільного бурового верстата, який був задіяний для буріння бокового стовбура свердловини, не дозволяло приготувати необхідний об'єм промивальної рідини. Біополімерну систему Біокар-ТФ з густиною  $1300$  кг/м<sup>3</sup> готували на БВО ТОВ «Геосинтез Інженірінг», доставляли на свердловину і накопичували в приймальних ємностях.

Перед вирізанням вікна в обсадній колоні  $139,7$  мм технічну воду замінили на біополімерну систему Біокар-ТФ і обважнили мармуровою крихтою до проектної густини  $1370$  кг/м<sup>3</sup>.

Вирізання вікна в обсадній колоні та буріння свердловини в інтервалі  $5688 - 5725$  м пройшло без ускладнень. Через відсутність газопроявлень та стійкий стан стовбура свердловини, заплановане обважнення промивальної рідини до густини  $1400$  кг/м<sup>3</sup> на глибині  $5725$  м не проводили. Горизонти В-21 та В-22 були розкриті при густині промивальної рідини  $1370$  кг/м<sup>3</sup> без ознак надходження газу та порушень стійкості порід.

Перед розкриттям горизонту В-23, на глибині  $5927$  м, розпочали обважнення промивальної рідини до густини  $1420$  кг/м<sup>3</sup>. Для обважнення використовувався формиат калію. В процесі обважнення на глибині  $5930$  м був відмічений вихід газової пачки  $G_{\text{сум}} = 37,65$  %. Після досягнення густини  $1420$  кг/м<sup>3</sup> газопроявлення в процесі буріння припинилися. При подальшому бурінні вихід газових пачок спостерігався тільки після СПО, тому обважнення промивальної рідини більше не проводили.

В інтервалах буріння, де рівень мінералізації системи відповідав проектним розрахункам, параметри біополімерної системи були стабільними (табл.).

На початку буріння, при густині  $1370$  кг/м<sup>3</sup>, термічна стійкість системи становила  $145$  °С. До глибини  $5780$  м параметри біополімерної системи практично не

змінювалися і не потребувалось додаткових обробок. Через відміну запланованого обважнення форміатом калію до густини  $1400 \text{ кг/м}^3$  виникла ситуація, коли біополімерна система певний час використовувалася за межею її термічної стійкості. В цей період періодично спостерігалось незначне зменшення реологічних та структурно-механічних властивостей в процесі буріння, а також зростання показника *НРНТ* фільтрації. Це призвело до дещо збільшеної витрати хімічних реагентів. Коливання параметрів відбувалися в межах проектних значень та не призводили до погіршення стану свердловини. Для підвищення реологічних властивостей використовували камедь ксантана. Добавки реагенту Алеврон дозволяли зменшувати показник *НРНТ* фільтрації. Регулювання показника *pH* здійснювали реагентом РПС та вапном. Обважнення системи Біокар-ТФ форміатом калію до густини  $1420 \text{ кг/м}^3$  призвело до підвищення термічної стійкості системи до  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , після чого відбулася стабілізація реологічних властивостей і *НТНР* фільтрації та суттєво уповільнилася тенденція до зниження показника *pH*.

Таблиця – Параметри біополімерної системи Біокар-ТФ при бурінні інтервалу 5687 – 6290 м

| Глибина, м | Густина, $\text{кг/м}^3$ | Умовна в'язкість, с | Фільтрація, $\text{см}^3/30 \text{ хв}$ |   | $\text{СНЗ}_{10 \text{ с}/10 \text{ атм}}$ , дПа | Пластична в'язкість, мПа·с | ДНЗ, дПа | За моделлю Гершеля-Балклі |                         |      | КТК  | Показник pH | Вміст $\text{K}^+$ , % |
|------------|--------------------------|---------------------|---|---|--|----------------------------|----------|---------------------------|-------------------------|------|------|-------------|------------------------|
|            |                          |                     | API $\Delta p = 0,7 \text{ МПа}$        | НРНТ при $T_{\text{пл}}$ і $\Delta p = 3,5 \text{ МПа}$ |  |                            |          | $\tau_0$ , Па             | $k$ , Па·с <sup>n</sup> | $n$  |      |             |                        |
| 5687       | 1370                     | 37                  | 2,7                                     | 10,6  | 38/53  | 23                         | 101      | 3,41                      | 0,24                    | 0,70 | 0,17 | 9,25        | 10,1                   |
| 5731       | 1370                     | 35                  | 2,7                                     | 11,0  | 34/43  | 24                         | 101      | 2,74                      | 0,32                    | 0,66 | 0,17 | 10,07       | 10,0                   |
| 5814       | 1370                     | 41                  | 2,5                                     | 12,5  | 38/43  | 28                         | 115      | 3,20                      | 0,38                    | 0,66 | 0,17 | 10,35       | 10,1                   |
| 5924       | 1370                     | 46                  | 2,2                                     | 14,6  | 38/48  | 32                         | 134      | 2,46                      | 0,50                    | 0,64 | 0,18 | 9,55        | 9,7                    |
| 6009       | 1420                     | 57                  | 2,0                                     | 12,8  | 43/120   | 33                         | 139      | 3,42                      | 0,44                    | 0,66 | 0,18 | 10,3        | 11,6                   |
| 6117       | 1420                     | 59                  | 2,0                                     | 10,0  | 43/110   | 41                         | 148      | 3,34                      | 0,40                    | 0,71 | 0,17 | 9,79        | 11,4                   |
| 6190       | 1410                     | 64                  | 2,0                                     | 9,2   | 34/110   | 38                         | 158      | 2,28                      | 0,50                    | 0,67 | 0,17 | 9,69        | 11,6                   |
| 6290       | 1410                     | 64                  | 2,0                                     | 9,2   | 34/105   | 40                         | 153      | 2,03                      | 0,51                    | 0,67 | 0,18 | 9,68        | 11,9                   |

Буріння свердловини проводили долотами 114,3 мм з гвинтовими вибійними двигунами при продуктивності насосів 8,0 – 10,5 л/с. Тиски при бурінні знаходилися в межах 22 – 29 МПа., що дозволило повністю виконати гідравлічну програму буріння та забезпечити ефективну роботу вибійний двигунів. Середня механічна швидкість буріння склала 2,89 м/год.

Застосування біополімерної системи Біокар-ТФ забезпечило високу стійкість гірських порід на стінках свердловини. Ускладнень, пов'язаних із втратою рухомості бурильного інструменту, осипаннями порід та поглинаннями промивальної рідини не виникало. Незначні короточасні проробки стовбуру свердловини мали суто профілактичний характер.

Поглиблення свердловини було припинене з геологічних причин на глибині 6290 м. Аналіз шламу та кореляція між свердловинами підтвердили розкриття цільового горизонту, проте за результатами ГДС його потужність та емнісно-фільтраційні властивості виявилися низькими. Свердловину закінчили відкритим вибоєм. За результатами освоєння промисловий приплив газу не був отриманий.

Комісія позитивно оцінює результати промислового випробування біополімерної системи Біокар-ТФ. Роботи з буріння бокового стовбура свердловини 11 Олефірівського блоку Семиренківського ГКР довели технічну можливість успішної реалізації ідеї поглиблення свердловин старого фонду із обсадних колон малих діаметрів з метою розвідки покладів на великих глибинах. Промисловими випробуваннями підтверджена висока термічна стійкість промивальної системи Біокар-ТФ та залежність межі її термічної стійкості від рівня мінералізації.

Комісія рекомендує буровий розчин Біокар-ТФ для первинного розкриття продуктивних пластів та буріння бокових стовбурів на великих глибинах із обсадних колон малих діаметрів.

Керівник департаменту з буріння,  
капітального ремонту свердловин і  
інтенсифікації ПрАТ «Нафтогазвидобування»

 Соляник О.М.

Керівник департаменту з геології та  
розробки родовищ – головний геолог  
ПрАТ «Нафтогазвидобування»

 Куцолап А.М.


Начальник відділу з розвідувального та  
пошукового буріння ПрАТ «Нафтогазвидобування»

 Костів Б.І.

Головний інженер ТОВ «Геосинтез Інженіринг»

 Онищенко В. П.

Начальник сектору термобаричних досліджень  
ТОВ «Геосинтез Інженіринг»

 Жолоб Н. Р.