

УДК 622.24.063.2:544.77

Исследование влияния добавок многостенных углеродных нанотрубок на реологию буровых растворов на углеводородной основе*

Е.И. Лысакова¹, А.Д. Скоробогатова¹, А.Л. Неверов¹,
М.И. Пряжников^{1,2}, А.В. Минаков^{1,2}

¹Сибирский федеральный университет, Красноярск

²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

Email: mihienkova_evgeniya@mail.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию добавок многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на вязкость и реологические характеристики буровых эмульсий на основе минерального масла. Нанотрубками модифицировались рецептуры типовых буровых растворов с содержанием углеводородной фазы 65 %. Массовая концентрация нанотрубок в эмульсиях варьировалась от 0,1 до 0,5 %. Отработаны рецептура и методика приготовления устойчивых буровых эмульсий с добавками МУНТ. Исследована реология модифицированных МУНТ буровых эмульсий. Получены зависимости реологических характеристик от концентрации нанотрубок. Исследования показали, что добавки МУНТ способны значительно менять реологические характеристики буровых углеводородных эмульсий при существенно меньших концентрациях по сравнению с добавками сферических наночастиц. Полученный результат важен для практического использования. Установлено, что оптимальной концентрацией МУНТ для регулирования реологических свойств буровых эмульсий является 0,25 мас. %.

Ключевые слова: буровой раствор, многостенные углеродные нанотрубки, вязкость, реология, реологические параметры.

Введение

Качественное проведение операций бурения нефтегазовой скважины во многом зависит от правильности выбора бурового раствора, который должен выполнять ряд сложных функциональных задач. Имеющийся опыт бурения во все усложняющихся условиях показывает, что зачастую невозможно удовлетворить всем требованиям, предъявляемым к буровым растворам, используя стандартные добавки. Поэтому в настоящее время активно ведутся исследовательские работы по поиску новых добавок для улучшения свойств буровых растворов. Использование для этих целей разнообразных наноматериалов является достаточно эффективным. Наночастицы уже продемонстрировали значительный

* Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 23-79-30022.

потенциал в регулировании характеристик буровых растворов благодаря своим уникальным свойствам. В достаточно многочисленных исследованиях [1–3] было показано, что введение сферических наночастиц в буровые растворы на водной и на углеводородной основах способствует лучшей промывке скважины от шлама благодаря увеличению пластической вязкости, снижению фильтрационных потерь вследствие кольматации низкопроницаемых пород, снижению коэффициента трения между стенкой скважины и бурильной трубой, изменению смачиваемости горных пород, снижению коррозийного износа и др.

Исследование влияния нанотрубок на основные характеристики буровых растворов проведено значительно меньше по сравнению с исследованиями по сферическим наночастицам, и результаты их пока еще носят несистемный характер. При этом для модификации свойств буровых растворов, как правило, используют многостенные нанотрубки (МУНТ). Так, в работе [4] сравнивалось влияние нанотрубок и сферических наночастиц на реологические, фильтрационные и антифрикционные свойства бурового раствора на водной основе. Концентрации нанодобавок варьировались от 0,05 до 7 мас. %. Исследования показали, что добавка 0,5 мас. % МУНТ обеспечила снижение коэффициента трения на 44 %, а добавка наночастиц диоксида кремния той же концентрации — на 28 %. Раствор с нанотрубками также продемонстрировал большее снижение объема фильтрата и меньшую толщину фильтрационной корки. В работе [5] были приведены результаты исследования модификации свойств бурового раствора на водной основе с помощью окисленных многослойных углеродных нанотрубок. Было продемонстрировано, что добавление относительно небольшого количества МУНТ к раствору приводит к значительному улучшению реологических характеристик бурового раствора и заметному снижению зависящего от них повреждения пласта. Кроме того, введение МУНТ уменьшило проницаемость глинистой корки и объем фильтрата на 82 % по сравнению с базовой жидкостью. Авторы работы [6] показали возможность повышения теплопроводности и регулирования реологии бурового раствора на водной основе с помощью МУНТ. Результаты продемонстрировали значительные улучшения реологических свойств модифицированного раствора по сравнению с базовой жидкостью. Также было установлено, что теплопроводность бурового раствора с увеличением концентрации МУНТ возрастает. Так, при введении 1 об. % нанотрубок теплопроводность раствора увеличилась на 31,8 %. Исследование влияния добавок нанотрубок на теплопроводность буровых растворов проводилось и в работе [2]. Здесь также было получено, что коэффициент теплопроводности возрастает при добавлении МУНТ. Это имеет как положительную сторону, поскольку способствует более эффективному охлаждению бурового долота, так и отрицательную, потому что может негативно отразиться на скорости процесса растепления при бурении в условиях вечной мерзлоты.

Анализ литературы показывает, что большинство исследований по модификации свойств буровых растворов с помощью МУНТ посвящены растворам на водной основе. Данные по влиянию добавок МУНТ на характеристики растворов на углеводородной основе практически отсутствуют. Это объясняется тем, что растворы на углеводородной основе представляют собой гораздо более сложные коллоидные системы и введение в них нанотрубок с получением устойчивых растворов само по себе является достаточно сложной задачей. Между тем с практической точки зрения при бурении в сложных геологических условиях (повышенная температура, высокое водопоглощение, наличие вечной мерзлоты и др.) гораздо выгоднее использовать буровой раствор на углеводородной основе. Поэтому задача совершенствования рецептур буровых растворов на углеводородной основе является наиболее актуальной.

В настоящей работе проводится исследование влияния добавок многостенных углеродных нанотрубок на реологические свойства буровых растворов на углеводородной основе. Вязкость и реология буровых растворов играют важнейшее значение для применения этих добавок, поскольку от них зависят потери давления при промывке скважины, эффективность выноса шлама, устойчивость ствола скважины и многие другие факторы, имеющие место при бурении. Систематических экспериментальных данных по влиянию добавок МУНТ на реологию буровых растворов на углеводородной основе на сегодняшний день практически не существует.

Методика приготовления эмульсии и измерения вязкости

Авторами проведено систематическое исследование сдвиговой реологии нескольких буровых растворов на углеводородной основе с добавками углеродных нанотрубок. Базовый буровой раствор на углеводородной основе представляет собой обратную эмульсию (вода в масле). В рамках работы было выбрано наиболее типичное для буровых растворов соотношение углеводородной основы (65 об. %) и водного рассола (35 об. %). Вначале приготавливается высококонцентрированный водный рассол хлорида кальция плотностью 1,1 г/см³. Затем на полученном рассоле готовилась суспензия углеродных нанотрубок, которая в дальнейшем использовалась при приготовлении бурового раствора. Водная суспензия МУНТ готовилась с применением ультразвуковой обработки. Порошок МУНТ добавлялся в рассол и перемешивался высокоскоростной мешалкой, а затем суспензия обрабатывалась ультразвуковым диспергатором «Волна» (22 ± 1,65 кГц, 400 Вт). Время ультразвуковой обработки составляло 60 минут.

Далее рассол с МУНТ смешивался с углеводородной фазой в требуемом объемном соотношении. В качестве углеводородной основы растворов использовалось минеральное масло РС-230 (REBASE) (ООО «НПО «РЕАСИБ», г. Томск), вязкостью 3,3 сП и плотностью 815 кг/м³. В ходе многочисленных экспериментов была отработана методика получения устойчивых эмульсий с МУНТ. Соединение масла и рассола с МУНТ осуществлялось капельно в процессе непрерывного перемешивания на трехшиндельной мешалке HamiltonBeach при 20000 об/мин. В подготовленную дисперсионную среду последовательно добавлялись компоненты буровой эмульсии, согласно рецептуре, представленной в табл. 1. При этом использовались рецептура и типичные компоненты реальных буровых растворов, применяющихся при бурении скважин. Вначале в дисперсионную среду добавлялась органофильтная глина (для повышения структурно-механических свойств и коркообразования). Затем для стабилизации эмульсии вводились неионогенный эмульгатор РС-510 (REBASE) и гидрофобизатор (для смачивания твердой фазы). После введения каждого из вышеперечисленных компонентов раствор перемешивался в течение 10 минут.

Таблица 1
Состав буровой эмульсии

Компонент	Объем, мл	Плотность, г/см ³	Концентрация, мас. %			
			0	0,1	0,25	0,5
МУНТ	—	1,90				
Углеводородная основа	195	0,810				55,6
Рассол CaCl ₂	105	1,10	40,4	40,3	40,2	39,9
Эмульгатор	6,6	0,935				2,16
Структурообразователь	2,7	1,47				1,40
Гидрофобизатор	1,3	0,825				0,375

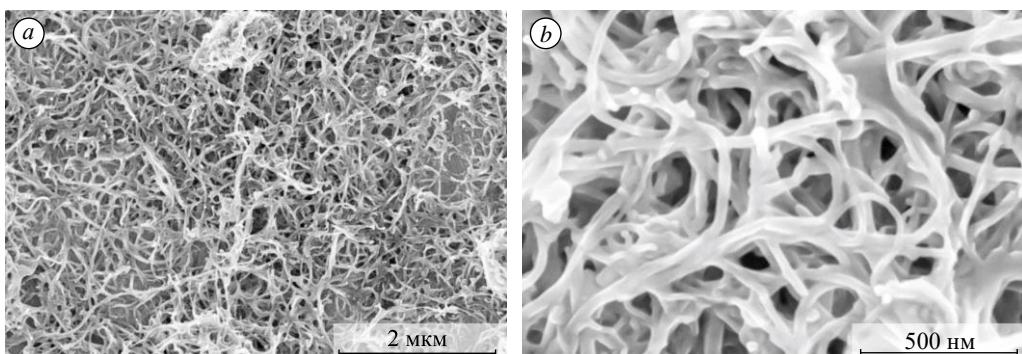


Рис. 1. Электронная микроскопия многостенных углеродных нанотрубок при разном увеличении: 20000 крат (a) и 100000 крат (b).

Для модификации свойств бурового раствора использовались многостенные нанотрубки «Таунит-МД» производства компании «Нанотех центр» (г. Тамбов, Россия). Внутренний диаметр этих МУНТ составлял 5–15 нм, а внешний — 8–30 нм. Удельная поверхность превышала 270 м², а длина составляла 5 мкм. Количество углеродных слоев лежало в диапазоне 30–40 штук. Электронная микроскопия осуществлялась с помощью растрового микроскопа JSM-7001F (JEOL, Япония) и сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения S-5500 (Hitachi, Япония). При электронном микропищевании использовалась стандартная техника предварительного выпаривания базовой жидкости. Электронные фотографии многостенных нанотрубок представлены на рис. 1.

Концентрация МУНТ в буровых растворах варьировалась от 0,1 до 0,5 мас. %. Методические эксперименты показали, что при более высоких концентрациях МУНТ буровые растворы становятся неоднородными и теряют коллоидную устойчивость. Фотографии образцов буровых растворов приведены на рис. 2. Наблюдения показали, что характерное время устойчивого существования буровых эмульсий составляет несколько недель и дольше. А основной процесс дестабилизации состоит в коалесценции капель и постепенном расслоении и всплытии более легкой углеводной фазы.

Для измерения среднего размера нанотрубок в воде применялся акустический и электроакустический спектрометр DT1202 (Dispersion Technology, США). Акустический метод основан на измерении степени ослабления ультразвукового сигнала. Он используется для определения размеров частиц, в том числе в непрозрачных и концентрированных средах. Ультразвуковые волны рассеиваются на частицах, что приводит к изменениям в спектре ультразвукового сигнала. На основе спектра ослабленного сигнала и по скорости звука рассчитывается средний размер частиц и их распределение по размерам. Распределение коэффициента затухания ультразвукового сигнала и среднего раз-

мера МУНТ в воде представлено на рис. 3.

Средний размер в суспензиях с массовыми концентрациями МУНТ 0,1, 0,25, и 0,5 % составлял 3,93, 4,67 и 4,86 мкм соответственно. Это в целом соответствует данным, которые показывает электронная микроскопия.

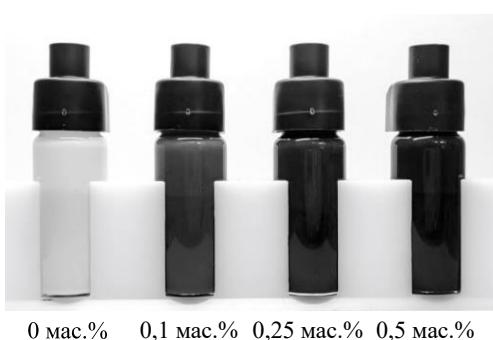


Рис. 2. Фотографии образцов бурового раствора, модифицированного МУНТ, различной концентрации.

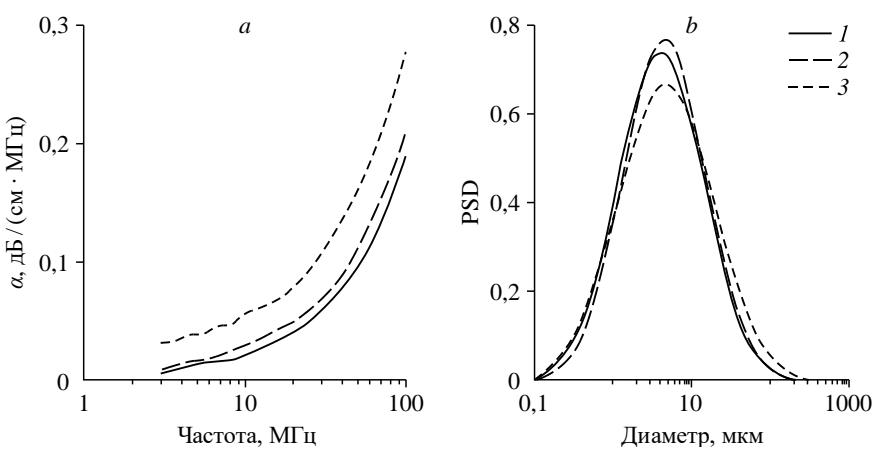


Рис. 3. Коэффициент затухания ультразвука (а)
и распределение нанотрубок по размерам в водных суспензиях (б).
Суспензии с массовыми концентрациями МУНТ 0,1 (1), 0,25 (2), 0,5 (3) мас. %.

Для изучения вязкости и реологии буровых растворов использовался вискозиметр Ofite 900 (Ofite, США). Вискозиметр позволяет измерять коэффициент вязкости в широком диапазоне скоростей сдвига: от 5,1 до 1021 с^{-1} . Реологические свойства эмульсий исследовались при нормальных условиях (при температуре 25°C и давлении 1 атм). Доверительный интервал погрешности результата измерений не превышал 5 %.

Результаты исследования

Получены зависимости коэффициента вязкости рассматриваемых буровых эмульсий от скорости сдвига. Результаты измерений приведены на рис. 4. Особенностью буровых растворов является то, что все они, как правило, демонстрируют неильтоновское поведение и их вязкость зависит от скорости сдвига. С увеличением скорости сдвига вязкость буровых эмульсий снижается (рис. 4а). Кроме того, по кривым течения, представленным на рис. 4б, видно, что разработанные буровые растворы обладают пределом текучести. Это является обязательным требованием к буровым растворам, обеспечивающим возможность для эффективного транспорта частиц выбуренной породы. Таким образом, было установлено, что рассматриваемые эмульсии обладают вязкопластическим

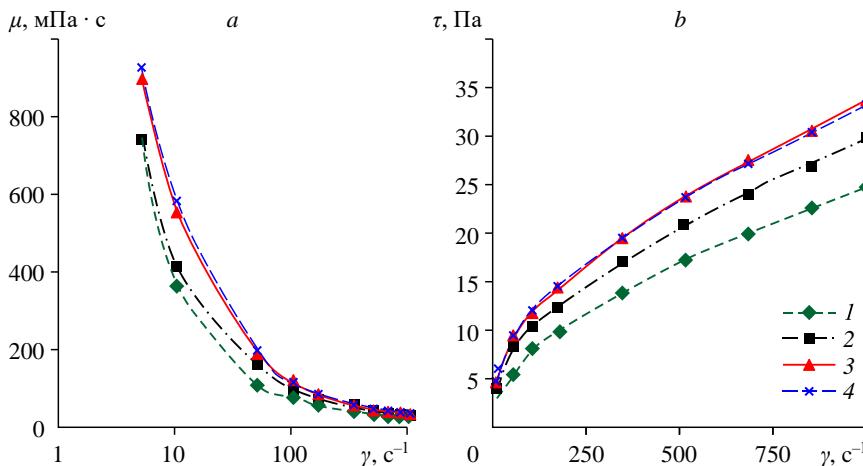


Рис. 4. Зависимость коэффициента вязкости (а) и напряжения сдвига (б)
буровых растворов от скорости сдвига
при массовой концентрации нанотрубок 0 (1), 0,1 (2), 0,25 (3) и 0,5 (4) %.

поведением. Добавка нанотрубок, как показано на рисунке, существенно повышает вязкость буровых растворов уже при достаточно малых концентрациях — 0,1 мас. %. Важно отметить, что это увеличение начинается при существенно меньших концентрациях по сравнению со случаем использования сферических наночастиц. В работе [7] авторами было систематически изучено влияние добавок сферических наночастиц на вязкость аналогичных буровых эмульсий. Было показано, что добавка 2 мас. % наночастиц оксида кремния средним размером 80 нм при скорости сдвига 170 с^{-1} увеличивала значение вязкости бурового раствора на 20 % по сравнению с базовой буровой эмульсией. Аналогичное изменение вязкости достигается при концентрации МУНТ, равной 0,25 мас. %, то есть углеродных нанотрубок необходимо фактически в 10 раз меньше по сравнению с добавками наночастиц сферической формы, что очень важно для их практического применения.

Зависимость коэффициента вязкости μ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$, полученная с помощью вискозиметра, была аппроксимирована тремя распространенными реологическими моделями вязкопластических сред: степенной моделью — $\mu = K\dot{\gamma}^{n-1}$, бингамовской — $\mu = (\tau_0 + k_v\dot{\gamma})/\dot{\gamma}$ и моделью Хершеля–Балкли — $\mu = (\tau_0 + K\dot{\gamma})^n/\dot{\gamma}$, где k_v — пластическая вязкость ($\text{мПа}\cdot\text{с}$), n — показатель нелинейности, τ_0 — предельное напряжение сдвига (Па), K — мера консистенции ($\text{Па}\cdot\text{с}^n$). Зависимость реологических параметров буровых растворов, модифицированных МУНТ, приведена в табл. 2.

Если рассматривать два предельных случая — псевдопластичное поведение (степенная модель) и вязкопластическое поведение (модель Бингама), то при низких концентрациях МУНТ реология эмульсий лучше описывается бингамовской моделью (коэффициент достоверности равен 0,975, в то время как для степенной модели он составляет 0,951). При увеличении добавки МУНТ влияние нелинейности усиливается и реология раствора лучше описывается уже степенной моделью (коэффициент достоверности 0,991 против 0,960 для модели Бингама). Таким образом, установлено, что с увеличением концентрации трубок может меняться модель описания течения бурового раствора. Аналогичное поведение ранее отмечалось авторами при изучении реологии наносусpenзий [8, 9] и модифицированных сферическими наночастицами буровых растворов на водной [10] и углеводородной [7] основах. Очевидно, что лучше всего аппроксимирует полученные экспериментальные данные модель Хершеля–Балкли, которая является комбинацией указанных выше моделей.

На рис. 5 приведены зависимости реологических параметров модифицированных МУНТ буровых эмульсий в зависимости от концентрации добавок. Из анализа данных, представленных в табл. 2 и на рис. 5, следует, что добавление трубок существенно

Таблица 2
Реологические параметры буровых растворов с МУНТ

Модель Кон- центра- ция нанотрубок	Степенная модель			Модель Бингама			Модель Хершеля–Балкли			
w , мас. %	K , $\text{Па}\cdot\text{с}^n$	n	R^2	τ_0 , Па	k_v , $\text{мПа}\cdot\text{с}$	R^2	τ_0 , Па	K , $\text{Па}\cdot\text{с}^n$	n	R^2
0	1,657	0,3652	0,9511	4,820	22,07	0,9752	2,879	0,4411	0,5381	0,9991
0,1	1,777	0,3886	0,9897	5,998	26,11	0,9612	3,475	0,5026	0,5503	0,9995
0,25	2,184	0,3765	0,9906	7,046	29,44	0,9624	4,114	0,6072	0,5394	0,9993
0,5	2,290	0,3678	0,9909	7,213	28,76	0,9603	4,228	0,6313	0,5302	0,9992

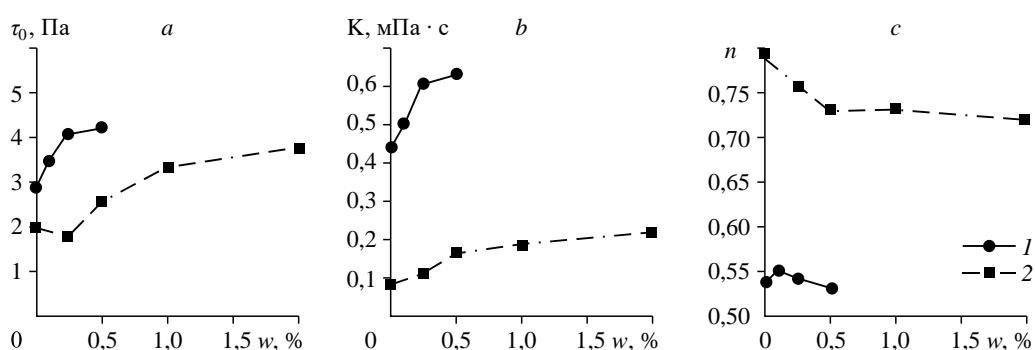


Рис. 5. Реологические характеристики (по модели Хершеля – Балкли) буровых растворов с различной массовой концентрацией углеродных нанотрубок и сферических наночастиц.

а — предельное напряжение сдвига, б — мера консистенции, в — показатель нелинейности;
1 — МУНТ, 2 — наночастицы.

сказывается на реологических параметрах буровых эмульсий даже при очень низких концентрациях. С увеличением концентрации МУНТ значительно увеличивается мера консистенции, предельное напряжение сдвига и пластическая вязкость. Увеличение предельного напряжения сдвига и пластической вязкости бурового раствора является положительным фактором для улучшения выноса шлама при промывке скважины. Однако показатель нелинейности в пределах погрешности измерений не меняется при изменении концентрации МУНТ. С практической точки зрения оптимальной по степени влияния на реологические характеристики буровых растворов следует считать концентрацию МУНТ, равную 0,25 мас. %. Дальнейшее ее увеличение нецелесообразно.

Если обратиться к результатам предыдущих исследований авторов по влиянию сферических наночастиц на реологическое поведение буровых эмульсий [7] и сопоставить их с результатами, полученными в настоящей работе, то можно утверждать, что влияние МУНТ на реологические характеристики буровых растворов также оказывается в разы сильнее по сравнению с влиянием сферических наночастиц. Для сравнения на рис. 5 приведены данные о зависимости реологических характеристик бурового раствора от концентрации наночастиц оксида кремния средним размером 80 нм. Эти данные были получены для бурового раствора на основе минерального масла (вязкостью 2,9 сП и плотностью 843 кг/м³) с добавкой 5 мас. % частиц CaCO₃ в качестве микрокольматанта. Поэтому свойства базового раствора здесь отличаются. Подробные результаты исследования бурового раствора с наночастицами SiO₂ приводились в работе [7]. Как видно из графиков, близкие относительные приращения реологических параметров буровых эмульсий достигаются при значительно меньших концентрациях МУНТ. По этой причине применение углеродных нанотрубок для управления реологией буровых растворов представляется чрезвычайно перспективным.

Заключение

Впервые проведены экспериментальные исследования по влиянию добавок многостенных углеродных нанотрубок на вязкость и реологические характеристики буровых эмульсий на основе минерального масла. При этом использовались рецептура и типичные компоненты реальных буровых растворов, применяющихся при бурении скважин. Рассмотрены буровые растворы с содержанием углеводородной фазы, равной 70 %. В результате многочисленных экспериментов отработана методика подготовки и последующего введения МУНТ в растворы для получения устойчивых буровых эмульсий, изготовлены устойчивые буровые эмульсии с концентраций нанотрубок до 0,5 мас. %.

В результате исследования получены следующие выводы.

1. Добавка МУНТ в буровые растворы на углеводородной основе может значительно изменить эффективную вязкость этих растворов даже при очень низких концентрациях (0,1 мас. %). С увеличением концентрации МУНТ эффективная вязкость возрастает во всем рассмотренном диапазоне скоростей сдвига.

2. Буровые эмульсии с углеродными нанотрубками демонстрируют псевдопластичное поведение. Их реология наилучшим образом описывается моделью Хершеля – Балкли. При этом при низких концентрациях МУНТ буровые растворы склонны к проявлению вязкопластических свойств, а при высоких концентрациях — псевдопластических.

3. С увеличением концентрации многостенных углеродных нанотрубок значительно увеличивается мера консистенции и предельное напряжение сдвига буровых эмульсий. Показатель нелинейности практически не зависит от концентрации МУНТ. С практической точки зрения оптимальной по степени влияния на реологические характеристики буровых растворов следует считать концентрацию МУНТ, равную 0,25 мас.%.

Исследования показали, что добавки МУНТ способны значительно менять реологические характеристики буровых углеводородных эмульсий. При этом влияние многостенных нанотрубок на реологию эмульсий начинается при существенно меньших концентрациях по сравнению с добавками сферических наночастиц. Для получения сопоставимых по эффектам результатов нанотрубок необходимо практически в 10 раз меньше. Это является важным показателем для практического использования и открывает широкую перспективу применения МУНТ для управления реологическими свойствами буровых растворов.

Список литературы

1. Cheraghian G. Nanoparticles in drilling fluid: a review of the state-of-the-art // J. of Materials Research and Technology. 2021. Vol. 13. P. 737–753.
2. Al-Shargabi M., Davoodi S., Wood D.A., Al-Musai A. et al. Nanoparticle applications as beneficial oil and gas drilling fluid additives: a review // J. of Molecular Liquids. 2022. Vol. 352. P. 118725-1–118725-36.
3. Adil A., Baig T., Jamil F., Farhan M. et al. Nanoparticle-based cutting fluids in drilling: a recent review // Intern. J. Adv. Manuf. Technol. 2023. Vol. 131. P. 2247–2264.
4. Ismail A.R., Aftab A., Ibupoto Z.H., Zolkifile N. The novel approach for the enhancement of rheological properties of water-based drilling fluids by using multi-walled carbon nanotube, nanosilica and glass beads // J. Petroleum Sci. Engng. 2016. Vol. 139. P. 264–275.
5. Kazemi-Beydokhti A., Hajiabadi A.H. Rheological investigation of smart polymer/carbon nanotube complex on properties of water-based drilling fluids // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engng Aspects. 2018. Vol. 556. P. 23–29.
6. Sedaghatzadeh M., Khodadadi A.A., Tahmasebi Birgani M.R. An improvement in thermal and rheological properties of water-based drilling fluids using multiwall carbon nanotube (MWCNT) // Iranian J. of Oil & Gas Sci. and Technology. 2012. Vol. 1, No. I. P. 55–65.
7. Mikhienkova E.I., Lysakov S.V., Neverov A.L., Zhigarev V.A., Minakov A.V. Experimental study on the influence of nanoparticles on oil-based drilling fluid properties // J. of Petroleum Sci. and Engng. 2022. Vol. 208. P. 109452-1–109452-12.
8. Minakov A.V., Rudyak V.Ya., Pryazhnikov M.I. Rheological behavior of water and ethylene glycol based nanofluids containing oxide nanoparticles // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engng Aspects. 2018. Vol. 554. P. 279–285.
9. Minakov A.V., Rudyak V.Ya., Pryazhnikov M.I. About rheology of nanofluids // AIP Conf. Proceedings. 2018. Vol. 2027, No. 030141. P. 0.0141-1–0.0141-5.
10. Минаков А.В., Михиенкова Е.И., Неверов А.Л., Бурюкин Ф.А. Экспериментальное исследование влияния добавки наночастиц на реологические свойства суспензии // Письма в Журн. техн. физики. 2018. Т. 44, № 9. С. 3–11.

Статья поступила в редакцию 16 мая 2023 г.,
после доработки — 15 августа 2023 г.,
принята к публикации 21 ноября 2023 г.