

Małgorzata Uliasz

Instytut Nafty i Gazu, Krosno

Wykorzystanie związków aminowych w technologii płuczek wiertniczych

Wprowadzenie

Aminy to związki organiczne zawierające w swojej budowie grupę aminową ($-\text{NH}_2$), będącą pochodną amoniaku (NH_3). Podobnie jak w amoniaku, ważną rolę w kształtowaniu właściwości chemicznych amin odgrywa azot, który posiada wolną parę elektronową. Jego zdolność do przyłączenia jonu H^+ powoduje zwiększenie stężenia jonów OH^- w wodzie, nadając aminom charakter zasadowy. Związki te łatwo reagują z kwasami nieorganicznymi i organicznymi oraz dają odczyn zasadowy w roztworach wodnych.

Syntezę związków aminowych zastosowanych do badań nad opracowaniem składów płuczek wiertniczych, których wyniki przedstawione zostały w tym artykule, przeprowadzono przy użyciu N-winyloformamidu (NVF), stanowiącego izomer akryloamidu.

Przez wiele lat przemysł chemiczny dążył do opracowania i wdrożenia przemysłowego polimeru, w którym grupy $-\text{NH}_2$ byłyby bezpośrednio związane z atomami węgla w łańcuchu głównym. Dopiero opracowanie i wdrożenie do produkcji NVF stworzyło szerokie możliwości syntezy nowej grupy polimerów rozpuszczalnych w wodzie – opartych na poliwiniloaminie (PVAm), którą można poddawać różnym modyfikacjom chemicznym ze względu na zawartość – związanych z atomami węgla w łańcuchu głównym, wysoko reaktywnych, pierwszorzędowych grup aminowych $-\text{NH}_2$ [4, 6].

Synteza PVAm, która nie ma swojego monomeru, stwarzała duże problemy – ze względu na warunki jej prowadze-

nia i otrzymywania związku zanieczyszczony trudnymi do usunięcia produktami ubocznymi. Wieloletnie badania dowiodły, że najodpowiedniejszym monomerem umożliwiającym otrzymywanie poliwiniloaminy jest N-amid z ugrupowaniem formaldehydowym, ponieważ łatwo polimeryzuje on w roztworze wodnym do poli-N-winyloformamidu – PNVF, który z kolei ulega hydrolizie do poliwiniloaminy (PVAm); zarówno w środowisku kwasowym, jak i zasadowym.

W wyniku hydrolizy kwasowej otrzymywany jest polielektrolit kationowy o dużym stężeniu grup amonowych przyłączonych bezpośrednio do łańcucha polimerowego, natomiast produktem hydrolizy zasadowej jest słaba polizasada [4].

Polimery z grupami aminowymi, które są bardziej reaktywne niż polimery z grupami amidowymi, można na wiele sposobów modyfikować chemicznie, otrzymując związki o różnych masach cząsteczkowych, gęstości ładunku i ich rozkładu wzdłuż łańcucha. W oparciu o modyfikacje chemiczne tych polielektrolitów opracowane zostały nowe rodzaje płuczek wiertniczych, przeznaczone głównie do stabilizacji nietrwałych warstw ilastych. Skuteczność działania takich polielektrolitów na powierzchnie minerałów ilastych jest wynikiem oddziaływań elektrostatycznych – pomiędzy dodatnio naładowanymi ich grupami funkcyjnymi, a ujemnie naładowaną powierzchnią skały oraz zastępowania w przestrzeniach międzypakietowych minerałów ilastych kationów wymiennych (nieorganicznych), kationami organicznymi.

Związki aminowe składnikami płuczek wiertniczych

W technologii płuczkowej najbardziej znanym związkiem pochodnym amoniaku jest chlorek amonowy (NH_4Cl),

który dorównuje efektywnością działania inhibitującego – w zakresie hydratacji minerałów ilastych – soli potaso-

wej (KCl). Takie działanie obydwu soli, pełniących rolę inhibitorów jonowych, wynika z charakterystycznych właściwości kationu K^+ i NH_4^+ ; dużego promienia (odpowiednio 1,33 i 1,21 Å) i niskiego stopienia hydratacji (mogą przyłączyć 1–4 cząsteczek H_2O). W związku z tym mogą one swobodnie przenikać do przestrzeni międzypakietowych i wbudowywać się w siatkę heksagonalną minerałów ilastych, w miejsce słabo związanych z powierzchnią pakietu kationów wymiennych.

Właściwości chemiczne NH_4Cl stanowią jednak ograniczenie jego praktycznego stosowania w składzie płuczki wiertniczej. W środowisku alkalicznym, w reakcji z mocną zasadą (NaOH, KOH) wydziela się gazowy amoniak, który pod wpływem podwyższonej temperatury całkowicie usuwany jest z płuczki. Chlorek amonowy może być natomiast składnikiem cieczy roboczych stosowanych przy zabiegach stymulacyjnych lub pracach rekonstrukcyjnych. W składach cieczy roboczych, zastępując NaCl, stosowano także siarczan amonu $(NH_4)_2SO_4$. Podejmowano również próby wykorzystania fosforanu dwuamonowego $(NH_4)_2HPO_4$ (DAP – *diammonium phosphate*) w płuczkach inhibitowanych, obrabianych najczęściej polianionową celulozą – PAC [13]. W znacznie szerszym zakresie zastosowanie znalazły polimery syntetyczne zawierające grupy aminowe, jako kationowe środki powierzchniowoczywne i inhibitory hydratacji skał ilastych.

W technologii płuczkowej dużą rolę odegrały związki aminowe, jako kationowe środki powierzchniowoczywne używane do olejofilizacji (organofilizacji) bentonitu przeznaczonego do sporządzania płuczek olejowych. Taka obróbka chemiczna łu pozwalała na jego dyspersję w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast zapobiegała dyspersji w wodzie. Dało to podstawę do przeprowadzenia badań z zastosowaniem środków powierzchniowoczywnych w charakterze inhibitorów hydratacji skał ilastych. Zastosowane środki wykazywały dużą skuteczność w tym zakresie, lecz w roztworze wodnym wywoływały pienienie. Dla uniknięcia tego problemu firma Amoco zastosowała czwartorzędowy kopolimer kationowy, jako poli(dimetyloaminoepichlorohydrynę), którego zawartość w płuczce 0,4% była ilością wystarczającą dla znacznego zmniejszenia dyspersji łu. Badania te miały wpływ na dalsze prace badawcze, zmierzające w kierunku zmniejszenia pęcznienia i dyspersji skał ilastych przez stosowanie innych odmian polimerów kationowych.

Pod koniec lat 80. opatentowano czwartorzędową alkiloaminę – chlorek tetrametyloamoniowy (TMAC), jako substytut KCl. Pomimo dobrych właściwości inhibitorycznych i stabilizujących skałę ilastą, ze względu na

jego toksyczność nie znalazł on szerszego zastosowania w technologii płuczek wiertniczych. Kolejnym związkiem aminowym uznawanym za substytut KCl była czwartorzędowa hydroksyamina – chlorek β -hydroksyetylenotrimetyloamoniowy (HETMAC), który w przeciwieństwie do TMAC był nietoksyczny. Przeprowadzone badania laboratoryjne pod kątem zapobiegania pęcznieniu skały ilasto-łupkowej w środowisku płuczki zawierającej 1,4–1,7% HETMAC i płuczki z dodatkiem 6% KCl wykazały, że HETMAC powodował ograniczenie pęcznienia badanej skały w takim samym stopniu jak KCl. Niską toksycznością w porównaniu do TMAC charakteryzował się również kopolimer alkilodiaminy – hexametylenodiamina. Związek ten wykazywał jednak mniejszą efektywność ograniczania pęcznienia – na co wskazywały wyniki testów t_{CST} (czas kapilarnej nasiąkliwości); otrzymano porównywalne wartości zarówno przy zastosowaniu 0,75% HMDA, jak i 0,15% TMAC [14].

W wyniku kolejnych badań opracowano i z powodzeniem zastosowano w warunkach otworowych poliaminoglikole. Zastosowanie tych środków w środowisku płuczki wiertniczej nie wymagało dodatku KCl, w przeciwieństwie do płuczki obrobionej glikolem. Na podstawie przeprowadzonych testów wykazano, że oddziaływanie tych środków na skały ilaste zachodzić będzie poprzez łączenie grup aminowych z cząsteczkami minerałów ilastych i stabilizowaniu łu przez grupy glikolowe.

Kolejnym związkiem aminowym uznawanym za odmianę poliaminoglikoli jest polieteroamina – terpolimer o krótkim łańcuchu polimerowym, „łagodnej” kationowości i niskiej toksyczności, który zapobiega pęcznieniu skał ilastych, a przy odpowiednim ciężarze cząsteczkowym może być także wykorzystany jako dodatek regulujący filtrację płuczki. Opracowana z jego udziałem płuczka wiertnicza, na osnowie wody słodkiej i zasolonej NaCl, która zastosowana została na kilku otworach w Zatoce Meksykańskiej, charakteryzowała się wysokim stopniem zapobiegania hydratacji przewierczanych skał ilastych [14].

W wyniku badań nad syntezą polimerów rozpuszczalnych w wodzie opracowane zostały poliaminokwasy amfoteryczne, zwane również amfilowymi, których makrocząsteczki posiadają równocześnie dodatnie i ujemne ładunki, pochodzące od grupy aminowej i karboksylowej. Stanowią one syntetyczny kompleks aminokwasów, zmieniając charakter anionowo-kationowy wraz ze zmianą pH. Ze względu na małe rozmiary cząsteczki i amfoteryczny charakter, wykazują one dużą zdolność do ograniczania pęcznienia skał czułych na wodę. Właściwości poliaminokwasów wykorzystane zostały do opracowania płuczek inhibitowanych do przewierczania warstw skał ilastych i do

dowierciana horyzontów produktywnych, które zastosowano do wiercenia otworów w Kanadzie, USA i w Europie [14].

Dotychczas stosowane w warunkach otworowych poliamfolity syntezowano najczęściej z udziałem drugo-, trzecio- i czwartorzędowych grup aminowych oraz grupy karboksylowej, których właściwości amfolityczne zależały od wartości pH. Z uwagi na to, że monomery z grupami karboksylowymi charakteryzują się małą odpornością na jony Ca^{2+} , przeprowadzone zostały próby syntezy amfolitów, w których funkcję anionu pełniła grupa sulfonowa. W przeciwieństwie do grupy karboksylowej, grupa sulfonowa pozostaje zdysocjowana praktycznie w całym zakresie pH [3, 2]. Zastosowanie grupy sulfonowej umożliwiło otrzymywanie kopolimerów amfolitycznych odpornych na jony Ca^{2+} , o różnej jonowości i regulowanych masach cząsteczkowych. Duży wpływ na właściwości kopolimerów amfolitycznych spowodowało również zastosowanie w procesie ich syntezy N-winyloformamidu (NVF), który hydrolizuje do poliwinylaminy, zawierającej pierwszorzędowe grupy aminowe – charakteryzujące się wysoką reaktywnością. Umożliwiło to opracowanie nowego rodzaju poliamfolitów, w cząsteczce których występują kationowe, pierwszorzędowe grupy aminowe oraz anionowe grupy sulfonowe [4, 5, 6]. Właściwości nowych amfolitów wykorzystane zostały do opracowania płuczek inhibitowanych, które poddane zostały kompleksowym badaniom laboratoryjnym pod kątem ich wpływu na skały ilasto-lupkowe i piaskowcowe, zawierające minerały ilaste. Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały znaczne ograniczenie zarówno tempa, jak i wielkości pęcznienia i dyspersji skał ilastych oraz niekorzystnego wpływu na przepuszczalność skał zbiornikowych [1, 9, 18, 19].

Przedstawione polielektrolity są przykładem polimerów zawierających w cząsteczce kationowe grupy aminowe, które w technologii płuczkowej pełnią funkcję inhibitorów polimerowych ograniczających hydratację skał ilastych (często nazywane środkami tłumiącymi hydratację – *clay hydration suppressant* – CHS). Ich zadaniem jest ograniczenie adsorpcji fazy wodnej płuczki przez skałę ilastą. Zdolność skał ilasto-lupkowych do wiązania wody jest zjawiskiem skomplikowanym i zwykle złożonym z kilku jednocześnie zachodzących procesów, które w konsekwencji powodują wzrost objętości skały – związany ze wzrostem ciśnienia porowego o wielkość ciśnienia pęcznienia – oraz dyspersję skały, wywołując destabilizację jej struktury.

Mechanizm działania na skały ilasto-lupkowe kationowych inhibitorów polimerowych zależy od struktury łańcucha polimeru. Krótkie łańcuchy poliamin mogą wchodzić do przestrzeni międzypakietowych i adsorbować się na we-

wnętrznych, ujemnie naładowanych powierzchniach pakietu. Adsorpcji polimeru towarzyszy równocześnie desorpcja słabo związanych z powierzchnią pakietu nieorganicznych kationów wymiennych, a zaadsorbowany polimer nie ulega wymianie na inne kationy. Proces przyjmowania w przestrzeni międzypakietowej polimeru kationowego zachodzi w sposób podobny do reakcji wymiany jonowej [15]. Najnowsze badania nad mechanizmem ograniczania pęcznienia skał ilastych w roztworach polimerów kationowych sugerują, że może zachodzić wiązanie neutralnej aminy do cząsteczek łu poprzez kationy metalu, lub że cząsteczki aminy – w formie protonowanego amonu – tworzą połączenia w miejscach kationów metali, w procesie wymiany jonowej [12].

Polimery o strukturze długołańcuchowej nie są zdolne do penetracji przestrzeni międzypakietowych, w związku z czym mogą być adsorbowane tylko na zewnętrznych powierzchniach cząstek ilastych. Silne oddziaływanie pomiędzy dodatnio naładowanymi grupami funkcyjnymi polielektrolitu, a ujemnie naładowaną powierzchnią cząstek łu powoduje ich neutralizację oraz utworzenie na ścianie otworu wiertniczego i zwiercinach polimerowej warstwy ochronnej (filmu), o właściwościach hydrofobowych, ekranującej aktywne centra na powierzchni łu – nie dopuszczając do migracji wody lub filtratu z płuczki wiertniczej do skały. Duża zdolność adsorbowania się długich, elastycznych łańcuchów polimeru kationowego na powierzchni cząstek łu możliwa jest dzięki temu, że ponad 90% ich płaskich powierzchni posiada ładunki ujemne. Ładunki dodatnie występują tylko na krawędziach cząstek ilastych [15].

Takie rozmieszczenie ładunków na cząstkach skał ilastych sprzyja efektywniejszej adsorpcji polielektrolitów – zawierających w cząsteczce równocześnie grupy anionowe i kationowe. W wyniku silnej adsorpcji makrocząsteczki polimeru – grupami kationowymi na płaskich powierzchniach cząstek łu – zachodzi neutralizacja ładunków, natomiast grupy anionowe skierowane na zewnątrz tworzą warstwę solwatowaną (powłokę hydratacyjną), która zabezpiecza powierzchnię łu przed kontaktem z wodą i ogranicza jej infiltrację w pory skały [1, 2].

Zastosowanie w składzie płuczki wiertniczej polielektrolitów kationowych lub amfilowych o odpowiedniej sile jonowej ułatwia także regulowanie jej właściwości reologicznych w czasie wiercenia otworu i dobre oczyszczanie płuczki ze zwiercin na sitach. Takie działanie polielektrolitów jest wynikiem tego, iż – w wysokim stopniu zapobiegając dyspersji skał – tym samym ograniczają one zagęszczanie płuczki bezużyteczną fazą stałą pochodzącą z urabiania skał, co korzystnie wpływa na wskaźniki hydrauliczne i postęp wiercenia otworu.

Określenie przydatności wybranych związków aminowych do sporządzania płuczek wiertniczych na podstawie badań laboratoryjnych

Przedstawione wyniki badań laboratoryjnych stanowią wstępny ich etap, których celem było rozpoznanie kierunku działania polimerów z pierwszorzędowymi grupami aminowymi opartych na poliwiniloaminie, w środowisku iłowych i beziłowych płuczek wiertniczych.

Zastosowane do badań polielektrolity zsyntezowane zostały w warunkach laboratoryjnych na bazie N-winyloformamidu, który stanowi źródło grup aminowych. Ten wodorozpuszczalny, nietoksyczny monomer, w obecności wybranego inicjatora i odpowiedniej temperatury łatwo polimeryzuje w roztworze wodnym według mechanizmu rodnikowego – prowadzącego do otrzymania poli(winyloformamidu), który zarówno w środowisku kwasowym jak i zasadowym ulega hydrolizie do poliwiniloaminy [4, 5, 6].

W wyniku tych reakcji otrzymano roztwory wodne; o różnym stężeniu polimeru zawierającego pierwszorzędowe grupy aminowe, dużej gęstości ładunku i masach molowych wynoszących 200–300 tys. Ich wartości pH, w zależności od środowiska hydrolizy, mieściły się w zakresie od ok. 3,2 do 9,8. Do badań laboratoryjnych zastosowano chlorowodorek poliwiniloaminy – PVAm·HCl i poliwiniloaminę – PVAm.

Badania laboratoryjne przeprowadzone zostały pod kątem określenia wpływu nowo opracowanych polime-

rów na właściwości płuczki beziłowej (sporządzonej na osnowie XCD – Polofix LV) i iłowej (na osnowie 3-proc. zawiesiny bentonitu, obrobionej Polofixem LV), zawierających dodatkowo 7% KCl, w celu obniżenia ich siły jonowej. Taki dobór składu płuczek był zamierzony, ponieważ zastosowanie większej ilości składników, pełniących odpowiednie funkcje, utrudniałoby określenie kierunku działania tych polimerów. Uznano, że zastosowanie ich w prostych układach zawiesin koloidalnych pozwoli na ustalenie wielkości zmian parametrów reologicznych i filtracji oraz właściwości inhibitacyjnych tych zawiesin.

Wyniki wstępnego etapu badań płuczki iłowej, w składzie której zastosowano zsyntezowane próbki polielektrolitów, przedstawiono w tabelicy 1.

Z przeprowadzonych badań wynikało, że w płuczce iłowej – charakteryzującej się niskimi parametrami reologicznymi i wysoką filtracją – w miarę zwiększania ilości chlorowodoru poliwiniloaminy (PVAm·HCl), otrzymanej w reakcji hydrolizy kwasowej, występował niewielki wzrost lepkości plastycznej i pozornej płuczki. Równocześnie ze wzrostem lepkości występował wzrost granicy płynięcia. Podobną tendencję zmian lepkości i granicy płynięcia stwierdzono także w płuczce zawierającej PVAm, otrzymanej w reakcji hydrolizy zasadowej.

Tablica 1. Wpływ działania PVAm HCl i PVAm na właściwości reologiczne płuczki iłowej

Nr płuczki	Skład płuczki [%/g]		Lepkość [mPa · s]		Granica plyn. [Pa]	Wytrzymał. struktural. [Pa]	Filtracja [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s	τ_y	I/II		
1.	Płuczka iłowa na osnowie 3% zawiesiny bentonitu z dodatkiem Polofixu LV + KCl		7	7,5	0,48	0,23/0,48	10,2	9,5
2.	Płuczka 1 + PVAm HCl (pH – 3,2)	0,23 g	8	9	0,96	0,48/-	12,4	9,4
3.	Płuczka 2 + PVAm HCl (Σ 0,46 g)	0,23 g	8	11	2,9	0,48/-	16,0	9,1
4.	Płuczka 3 + Blok M25 + PVAm HCl (Σ 0,575 g)	5 0,115 g	11	15	3,8	1,44/-	12,4	9,0
5.	Płuczka 1 + PVAm (pH – 9,8)	0,23 g	7	10,5	3,3	0,48/-	11,2	9,4
6.	Płuczka 5 + PVAm-d (Σ 0,46 g)	0,23 g	8	11	2,9	0,48/-	13,2	9,3
7.	Płuczka 6 + Blok M25 + PVAm-d (Σ 0,575 g)	5 0,115 g	8	11	2,9	0,96/-	12,8	9,2

Kolejnym istotnym parametrem dla oceny właściwości płuczki jest filtracja, która w przypadku płuczki nieobciążonej ulegała podwyższeniu już po wprowadzeniu pierwszej dawki danego polielektrolitu, natomiast po obciążeniu każdej z płuczek dodatek polimeru powodował niewielkie obniżenie jej wartości.

Efektywność działania polimerów z grupami aminowymi, tj. PVAm HCl i PVAm, w środowisku płuczki beziłowej – stanowiącej zawiesinę koloidalną polimerów naturalnych i półsyntetycznych – przedstawiona została w tablicy 2.

Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały, że w miarę zwiększania ilości danego polielektrolitu w płuczce nieobciążonej następowało obniżanie wartości lepkości i granicy płynięcia. Po obciążeniu płuczki, kolejne dawki polimeru działały stabilizująco na właściwości reologiczne, natomiast – bez względu na środowisko syntezy tych polimerów i ich ilości w płuczce – nie powodowały one pogorszenia filtracji, a po obciążeniu płuczki blokatorem węglanowym wykazywały wyraźną tendencję do obniżania jej wartości.

Ostatni etap badań miał na celu określenie wielkości zmian parametrów reologicznych oraz filtracji płuczki łożowej i beziłowej, obrobionych PVAm HCl i PVAm w zmie-

niających się warunkach otworowych (wpływ skażeń chemicznych i temperatury), w porównaniu do płuczek wyjściowych. Wyniki badań laboratoryjnych przedstawione zostały w tablicach 3 i 4 oraz na rysunkach 1–4.

Jak wynikało z przeprowadzonych badań, płuczka łożowa bardzo silnie reagowała na pierwszą dawkę polimerów z grupami aminowymi, co objawiało się wzrostem parametrów reologicznych, a przede wszystkim znacznym podwyższeniem filtracji, a to z kolei wymagało jej częstej kontroli poprzez obróbkę koloidem ochronnym. Natomiast w płuczce beziłowej, po zadaniu takiej samej ilości polimerów, stwierdzono obniżanie głównie lepkości pozornej i granicy płynięcia oraz nieznaczne podwyższenie filtracji.

Częstotliwość i ilość dodatku koloidu zależała od rodzaju płuczki. Dla utrzymywania odpowiedniej filtracji płuczek łożowych, która po przeprowadzeniu całego cyklu badań wynosiła od 10,4 do 11 cm³, zastosowano dodatkowo 2% Rotomagu (tablica 3), a do obróbki płuczki beziłowej wykorzystano 0,7% Rotomagu – uzyskując w końcowym etapie filtrację w wysokości 3,6–4,4 cm³ (tablica 4). Wielkość zmian parametrów reologicznych płuczek z dodatkiem PVAm HCl i PVAm w całym cyklu badań utrzymywała się w wąskim zakresie wartości, co dowodzi ich odporności na skażenia chemiczne.

Tablica 2. Wpływ działania PVAm HCl i PVAm na właściwości reologiczne płuczki beziłowej

Nr płuczki	Skład płuczki [%/g]		Lepkość [mPa · s]		Granica płyn. [Pa]	Wytrzymał. struktural. [Pa]	Filtracja [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s	τ_y	I/II		
1.	Płuczka beziłowa na osnowie XCD – Polofix LV + KCl		17	24,5	7,2	0,96/-	9,2	9,8
2.	Płuczka 1 + PVAm HCl (pH – 3,2)	0,23 g	16	22	5,7	0,96/-	10,2	9,7
3.	Płuczka 2 + PVAm HCl (Σ 0,345 g)	0,115 g	16	21	4,8	0,72/-	10,0	9,5
4.	Płuczka 3 + Blok M25 + PVAm HCl (Σ 0,46 g)	7 0,115 g	17	23	6,2	0,96/-	6,0	9,2
5.	Płuczka 4 + PVAm HCl (Σ 0,575 g)	0,115 g	17	23	5,7	0,96/-	5,6	9,0
6.	Płuczka 1 + PVAm (pH – 9,8)	0,23 g	16	22	5,7	0,96/-	10,4	9,8
7.	Płuczka 6 + PVAm (Σ 0,345 g)	0,115 g	16	21	4,8	0,72/-	10,0	9,7
8.	Płuczka 7 + Blok M25 + PVAm (Σ 0,46 g)	7 0,115 g	18	24	5,7	0,96/-	8,4	9,4
9.	Płuczka 8 + PVAm (Σ 0,575 g)	0,115 g	17	23	5,7	0,96/-	7,2	9,3

Tablica 3. Wpływ skażeń chemicznych na właściwości reologiczne i filtrację płuczki na osnowie bentonitu z dodatkiem PVAm HCl i PVAm

Nr płuczki	Skład płuczki [%/g]		Lepkość [mPa · s]		Granica płyn. [Pa]	Wytrzymał. struktural. [Pa]	Filtracja [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s	τ_y	I/II		
1.	Płuczka ilowa na osnowie 3% zawiesiny bentonitu z dodatkiem Polofixu LV + KCl		7	7,5	0,48	0,48/-	10,2	9,7
2.	Płuczka 1 + PVAm HCl (pH – 3,2)	0,345 g	9	13	6,3	1,44/-	15,2	9,5
3.	Płuczka 2 + Rotomag + Blokator M25	1 5,0	14	18,5	4,3	0,96/-	6,8	9,4
4.	Płuczka 3 + PVAm HCl (Σ 0,575 g)	0,23 g	14	19	4,8	1,44/-	8,4	9,4
5.	Płuczka 4 + zwierzyny (miocen)	5	15	20,5	5,2	1,9/-	8,0	8,9
6.	Płuczka 5 + CaCl ₂ + MgCl ₂ + NaOH	4 1 0,1	13	17,5	4,3	1,9/-	18,8	8,7
7.	Płuczka 6 + Rotomag (Σ 2,0%)	1,0	17	23	5,7	1,9/-	9,6	8,3
8.	Płuczka 7 + NaCl + NaOH	10 0,1	18	22,5	4,3	0,96/-	10,4	8,7
9.	Płuczka 1 + PVAm (pH – 9,9)	0,345 g	9	11	1,9	0,48/-	14,8	9,7
10.	Płuczka 9 + Rotomag + Blokator M25	1 5	15	18	2,9	0,48/-	7,2	9,5
11.	Płuczka 10 + PVAm (Σ 0,575 g)	0,23 g	14	17,5	3,3	0,96/-	7,6	9,6
12.	Płuczka 11 + zwierzyny (miocen)	5	14	18,5	4,23	1,44/-	6,8	9,1
13.	Płuczka 12 + CaCl ₂ + MgCl ₂ + NaOH	4 1 0,1	11	15	3,8	1,44/-	16,4	8,7
14.	Płuczka 13 + Rotomag (Σ 2,0%)	1,0	15	20	4,8	1,44/-	10,0	8,4
15.	Płuczka 14 + NaCl + NaOH	10 0,1	16	20	3,8	0,96/-	11,0	8,8

Proces wygrzewania tych płuczek do 80°C powodował systematyczne i regularne obniżanie ich lepkości. Jak wynikało z przebiegu krzywych zmian lepkości płuczek skażonych związkami chemicznymi w funkcji temperatury, lepkość płuczki ilowej z PVAm HCl i PVAm w badanym zakresie temperaturowym była wyższa niż wyjściowej płuczki ilowej, natomiast płuczek beziłowych – niższa

w porównaniu do wyjściowej płuczki beziłowej. Przebieg krzywych zmian lepkości badanych płuczek w czasie cyklicznych zmian temperatury wskazywał w miarę regularną odbudowę ich struktury w procesie oziębiania, niemniej jednak w określonym przedziale temperatur, w zależności od rodzaju płuczki, oznaczono gęstnienie płuczek ilowych, głównie w temperaturze 60–40°C (rysunki 1 i 2), natomiast

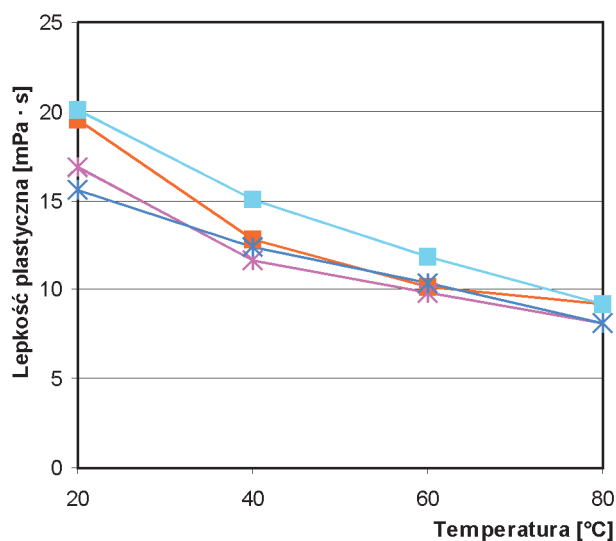
Tablica 4. Wpływ skażeń chemicznych na właściwości reologiczne i filtrację płuczki beziłowej z dodatkiem PVAmHCl i PVAm

Nr płuczki	Skład płuczki [%/g]		Lepkość [mPa · s]		Granica płyn. [Pa]	Wytrzymał. struktural. [Pa]	Filtracja [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s	τ_y	I/II		
1.	Płuczka beziłowa na osnowie XCD – Polofix LV + KCl		17	24,5	7,2	0,96/-	9,2	9,7
2.	Płuczka 1 + PVAmHCl (pH – 3,2)	0,345 g	15	20,5	5,2	0,96/-	10,8	9,5
3.	Płuczka 2 + Blokator M25 + Rotomag	7 0,5	21	27,5	6,2	0,96/-	6,0	9,5
4.	Płuczka 3 + PVAmHCl (Σ 0,575 g)	0,23 g	18	24	5,7	0,96/-	7,6	9,2
5.	Płuczka 4 + Rotomag (Σ 0,7%)	0,2	19	26	6,7	0,96/-	5,2	9,2
6.	Płuczka 5 + zwierziny (miocen)	5	20	27	6,7	0,96/-	4,8	8,9
7.	Płuczka 6 + CaCl ₂ + MgCl ₂ + NaOH	4 1 0,1	19	24,5	5,3	0,96/-	3,6	9,3
8.	Płuczka 7 + NaCl	10	20	26,5	6,2	1,44/-	4,4	9,4
9.	Płuczka 1 + PVAm (pH – 9,9)	0,345 g	16	21	4,8	0,96/-	10,8	9,6
10.	Płuczka 9 + Blokator M25 + Rotomag	7 0,5	21	28	6,7	0,96/-	7,2	9,5
11.	Płuczka 10 + PVAm (Σ 0,575 g)	0,23 g	18	25	6,7	0,96/-	6,4	9,4
12.	Płuczka 11 + Rotomag (Σ 0,7%)	0,2	20	26,5	6,2	0,96/-	7,6	9,3
13.	Płuczka 12 + zwierziny (miocen)	5	21	29	7,6	0,96/-	4,4	8,9
14.	Płuczka 13 + CaCl ₂ + MgCl ₂ + NaOH	4 1 0,1	21	27,5	6,2	0,96/-	4,2	9,3
15.	Płuczka 14 + NaCl	10	21	28	6,7	1,44/-	3,6	9,4

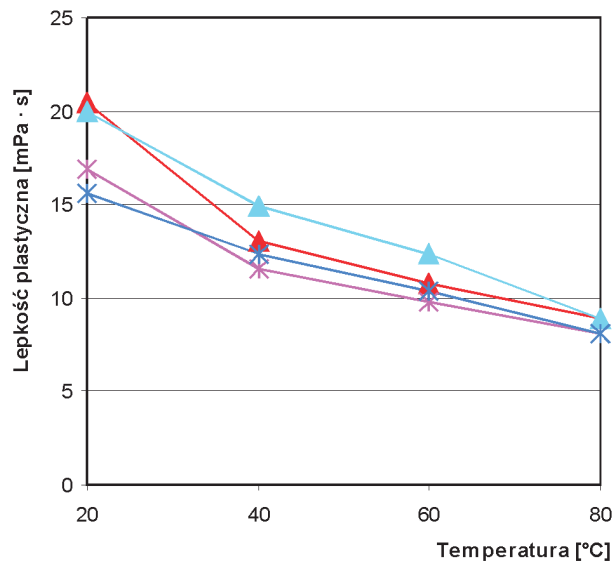
płuczek beziłowych – w temperaturze 40–20°C (rysunki 3 i 4). W oparciu o uzyskane wyniki badań płuczek iłowych i beziłowych, zawierających w swoim składzie polimery z I-rzędowymi grupami aminowymi, można stwierdzić, że zmiany ich właściwości reologicznych – spowodowane zwiększeniem gęstości, skażeniem bezużyteczną fazą stałą (zwierziny) oraz solami metali jedno- i dwuwartościowych – zachodziły w zakresie zależnym od rodzaju wprowadzanego materiału i środka chemicznego oraz stopnia ich

oddziaływania na środowisko danej płuczki. Wartości filtracji badanych płuczek, oznaczane w symulowanych warunkach otworowych, zależały od rodzaju płuczki i dodatku zanieczyszczenia, co wpływało na częstotliwość jej obróbki koloidem ochronnym.

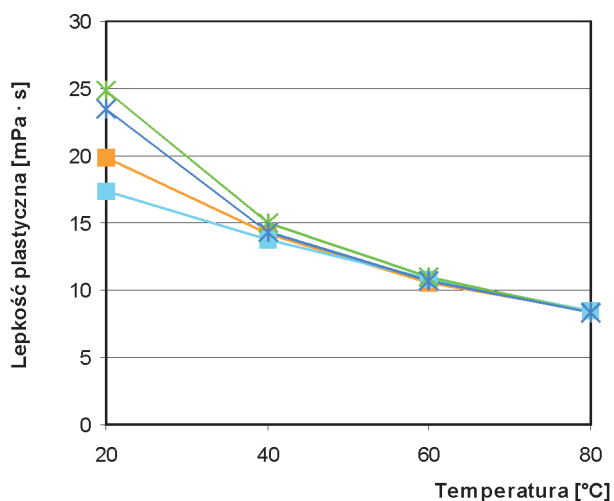
Płuczki zawierające w swoim składzie polimery z grupami aminowymi charakteryzowały się stosunkowo dobrymi właściwościami inhibitacyjnymi – szczególnie płuczki beziłowe. Bezpośrednie oddziaływanie tych płuczek na



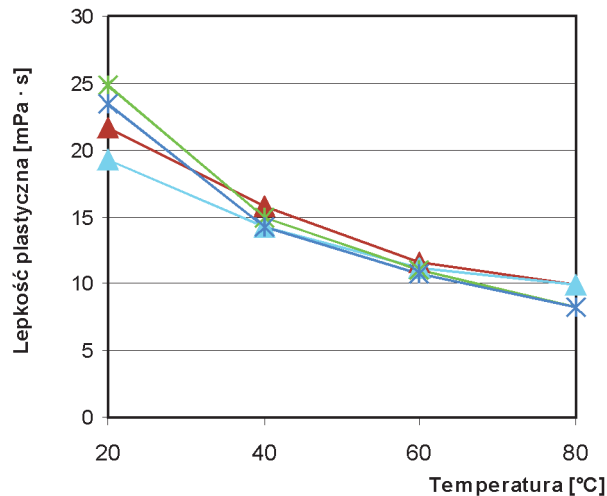
Rys. 1. Zmiany lepkości plastycznej płuczki iłowej zawierającej PVAm HCl, w porównaniu do wyjściowej płuczki iłowej, w funkcji temperatury



Rys. 2. Zmiany lepkości plastycznej płuczki iłowej zawierającej PVAm, w porównaniu do wyjściowej płuczki iłowej, w funkcji temperatury



Rys. 3. Zmiany lepkości plastycznej płuczki beziłowej zawierającej PVAm HCl, w porównaniu do wyjściowej płuczki beziłowej, w funkcji temperatury



Rys. 4. Zmiany lepkości plastycznej płuczki beziłowej zawierającej PVAm, w porównaniu do wyjściowej płuczki beziłowej, w funkcji temperatury

próbki łupku mioceńskiego w niewielkim tylko stopniu powodowały ich dyspersję (w granicach od 16 do 26%), a ilości odzyskiwanego łupku zależały od stężenia polimeru w płuczce. Jednak powtórna dyspersja tych samych próbek łupku w wodzie spowodowała znaczące jego ubytki – co oznaczałoby, że zastosowane polimery nie tworzą

warstwy ochronnej (kapsułkującej) na zwiercinach, a ich stopień zabezpieczania skały przed hydratacją zbliżony jest do działania soli potasowej. Takie działanie polimerów o małych rozmiarach, zawierających w łańcuchu grupy aminowe, potwierdzają informacje literaturowe, a ich autorzy wskazują, że tego typu związki chemiczne mogą

być stosowane jako substytuty KCl. Określenie mechanizmu działania tych polimerów wymaga jeszcze szeregu badań, które pozwoliłyby wskazać ich oddziaływanie na skały ilaste; bądź to poprzez ograniczenie ich pęcznienia,

bądź tworzenia trwałej warstwy hydrofobowej na skale lub zwiercinach oraz ustalenia właściwego progu ich stężenia w płuczce ilowej, dla efektywnego zapobiegania hydratacji.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań laboratoryjnych płuczek wiertniczych zawierających w swoim składzie PVAm·HCl i PVAm stwierdzono, że:

- w płuczkach ilowych, wraz ze wzrostem ilości danego polimeru następuje podwyższenie parametrów reologicznych i filtracji,
- w płuczkach beziłowych następuje obniżanie parametrów reologicznych i filtracji,
- są one odporne na skażenia chemiczne; istnieje prawidłowość zmian właściwości reologicznych ze wzrostem

temperatury i odbudowa struktury w czasie oziębiania, polimery te mają wpływ na poprawę właściwości inhibitorycznych płuczek, szczególnie płuczki beziłowej, a ich oddziaływanie na skały ilasto-łupkowe zbliżone jest do działania soli potasowej.

Uzyskane wyniki wstępnego etapu badań skłaniają do ich kontynuacji, w celu szerszego rozpoznania działania zsyntezowanych polimerów w innych, złożonych systemach płuczek wiertniczych oraz oceny ich wpływu na właściwości adsorpcyjne skał ilasto-łupkowych.

Artykuł nadesłano do Redakcji 23.02.2010 r. Przyjęto do druku 27.04.2010 r.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] Bielewicz D., Wysocka M., Wysocki S.: *Poliamfolit poli(KAMPS-co-VAm · HCl) – skuteczny inhibitor hydratacji łupków*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz, tom 20/1, AHG, Kraków, 2003.
- [2] Bielewicz D., Bortel E., Witek E.: *Polimery amfoteryczne w zastosowaniu do płuczek wiertniczych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2003.
- [3] Bielewicz D., Bortel E.: *Polimery w technologii płuczek wiertniczych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2000.
- [4] Bortel E., Witek E., Kochanowski A., Pazdro M.: *Poliwinyloamina źródłem nowych możliwości rozwoju polimerów hydrofilowych*. Polimery, 50, nr 7–8, 2005.
- [5] Bortel E., Witek E., Kochanowski A.: *Polielektrolity z merami winyloaminowymi i produkty ich modyfikacji*. Przemysł Chemiczny, 82/8–9, 2003.
- [6] Bortel E., Witek E., Pazdro M., Kochanowski A.: *N-winyloformamid – nowy ekologiczny monomer wodorozpuszczalny*. Polimery, 52, nr 7–8, 2007.
- [7] Dye W., Daugereau K., Hansen N., Otto M., Shoultz L., Leaper R., Clapper D., Xiang T.: *New Water-Based Mud Balances High-Performance Drilling and Environmental Compliance*. SPE/IADC 92367, 2005.
- [8] Fernandez I.J.: *Evaluation of Cationic Water-Soluble Polymers with Improved Thermal Stability*. SPE 93003, 2005.
- [9] Janota M., Bielewicz D., Witek E.: *Poliamfolit poli(KAMPS-co-VAm) – nowy polimer do regulacji parametrów reologicznych i filtracji płuczek wiertniczych*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz, tom 19/1, AHG, Kraków, 2002.
- [10] Jarrett M., Dye B.: *Organo-amine Surfactant Salts as Hydration Suppressants for Reactive Clay*. AADE-05-NTCE-02, 2005.
- [11] Krupiszewki G.: *Wstęp do chemii organicznej*. PWN, Warszawa, 1979.
- [12] Patel A., Stamatakis E., Friedheim J.E., Davis E.: *Highly Inhibitive Water-Based Fluid System Provides Superior Chemical Stabilization of Reactive Shale Formations*. AADE-01-NC-HO-55, 2001.
- [13] Raczkowski J., Pólichłopek T.: *Materiały i środki chemiczne do sporządzania płuczek wiertniczych*. Prace IGNiG nr 95, Kraków, 1998.
- [14] Schlemmer R., Patel A., Friedheim J., Young S., Bloys B.: *Progression of Water-Based Fluids Based on Amine Chemistry – Can the Road Lead to True Oil Mud Replacements?* AADE-03-NTCE-36, 2003.
- [15] Uliasz M.: *Wpływ polimerów kationowych na inhibujące właściwości płuczek wiertniczych*. Prace IGNiG nr 107, Kraków, 2000.
- [16] www.basfproducts/amines
- [17] www.chemiaorganiczna/aminy
- [18] Wysocki S., Bielewicz D., Strauss H., Wysocka M.: *Płuczka poliamfolityczno-potasowa na osnowie bentonitu niemodyfikowanego do przewiercania skał ilastych*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz, tom 22/1, AHG, Kraków, 2005.
- [19] Wysocki S., Bielewicz D., Wysocka M.: *Badania wpływu nowo opracowanych płuczek kationowo-skrobiowych na zmianę przepuszczalności ośrodka przy użyciu filtrów ceramicznych*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz, tom 24/1, AHG, Kraków, 2007.
- [20] Young S., Stamatakis E.: *Novel Inhibitor Chemistry Stabilizes Shales*. AADE-06-DF-HO-39, 2006.



Dr inż. Małgorzata ULIASZ – absolwentka AGH. Kierownik Zakładu Technologii Wiercenia INiG, Oddział Krosno. Specjalizuje się w tematyce dotyczącej technologii płuczek wiertniczych stosowanych do wiercenia otworów w różnych warunkach geologiczno-złożowych oraz cieczy roboczych do prac związanych z opróbowaniem i rekonstrukcją odwiertów.