

Bartłomiej Jasiński

*Institut Nafty i Gazu, Oddział Krosno*

## Badania nad zastosowaniem emulsji olejowo-wodnych jako cieczy roboczych o obniżonej gęstości

### Wprowadzenie

Konieczność zatłoczenia do odwiertu cieczy roboczej zachodzi m.in. przy wykonywaniu prac rekonstrukcyjnych, przeprowadzaniu zabiegów stymulacyjnych, zmianie wyposażenia wglębnego i udostępnianiu złoża. Ciecz robocza ma do wypełnienia kilka ważnych zadań: ułatwienie zapuszczenia narzędzi wiertniczych, wywarcie odpowiedniego przeciwcisnienia na złożę czy uniemożliwienie przepływu płynów złożowych do odwiertu. Jednak krytycznym warunkiem, jaki musi spełniać dobrze dobrana ciecz robocza, jest możliwie najmniejsze uszkodzenie przepuszczalności skały w strefie przyodwiertowej. Prawidłowe dobranie cieczy pozwala zachować do 80% przepuszczalności pierwotnej bez stosowania zabiegów stymulacyjnych, takich jak kwasowanie czy szczelinowanie. Złe dobranie cieczy roboczej może przynieść skutek odwrotny i spowodować bardzo duże uszkodzenie przepuszczalności, włącznie z całkowitą jej utratą [2, 5].

Do tej pory najbardziej rozpowszechnione było stosowanie cieczy roboczych na podstawie solanek. Można do nich zaliczyć solanki pozbawione fazy stałej oraz solanki zawierające fazę stałą.

Do solanek niezawierających fazy stałej kwalifikuje się wodne roztwory soli nieorganicznych ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ), organicznych ( $\text{HCOOK}$ ,  $\text{HCOONa}$ ,  $\text{HCOOCs}$ ) oraz roztwory wielosolne, czyli zawierające mieszanek różnych soli. Do solanek bez fazy stałej zalicza się również wody złożowe, które jednak przed ponownym zatłoczeniem do odwiertu wymagają przeprowadzenia zabiegów takich jak: dokładne przefiltrowanie w celu usunięcia nawet najdrobniejszych mechanicznych zanieczyszczeń czy zmodyfikowanie składu chemicznego w celu uzyskania odpowiedniej gęstości.

Drugim rodzajem cieczy roboczych powszechnie stosowanych w przemyśle są solanki zawierające fazę stałą. Dzięki zastosowaniu koloidów ochronnych, zagęstników i blokatorów charakteryzują się one właściwościami reologiczno-strukturalnymi oraz obniżoną filtracją.

Zarówno w cieczach roboczych bez fazy stałej, jak i tych zawierających fazę stałą w dość prosty sposób można regulować gęstość. Polega to na doborze odpowiedniego rodzaju i stężenia soli. I tak: w przypadku cieczy, których gęstość nie przekracza  $1,20 \text{ g/cm}^3$  najczęściej stosuje się chlorek sodu bądź chlorek potasu. Jeżeli zachodzi potrzeba uzyskania gęstości rzędu  $1,40 \text{ g/cm}^3$ , można zastosować chlorek wapnia. Bardzo wysokie gęstości (nawet powyżej  $2,00 \text{ g/cm}^3$ ) można uzyskać dzięki rozpuszczeniu w wodzie soli organicznych takich jak: mrówczan potasu czy mrówczan cezu [1, 8].

Wymienione powyżej cieczy robocze mogą być z powodzeniem stosowane w odwiertach, gdzie zrównoważenie ciśnienia złożowego wymaga zastosowania cieczy o gęstości przekraczającej  $1,0 \text{ g/cm}^3$ . Jednakże ciągła eksploatacja złóż gazu prowadzi do tego, że mamy do czynienia z coraz większą liczbą horyzontów częściowo lub całkowicie szcerpanych, charakteryzujących się niskim gradientem ciśnienia złożowego. Pomyślny dobór cieczy roboczej do takich warunków jest utrudniony ze względu na konieczność uzyskania bardzo niskiej jej gęstości (często poniżej  $1,0 \text{ g/cm}^3$ ).

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań laboratoryjnych nad opracowaniem cieczy roboczych na podstawie emulsji olejowo-wodnych, których obniżona gęstość umożliwiałaby ich zastosowanie do horyzontów gazonośnych o obniżonym ciśnieniu.

## Emulsje jako ciecze robocze

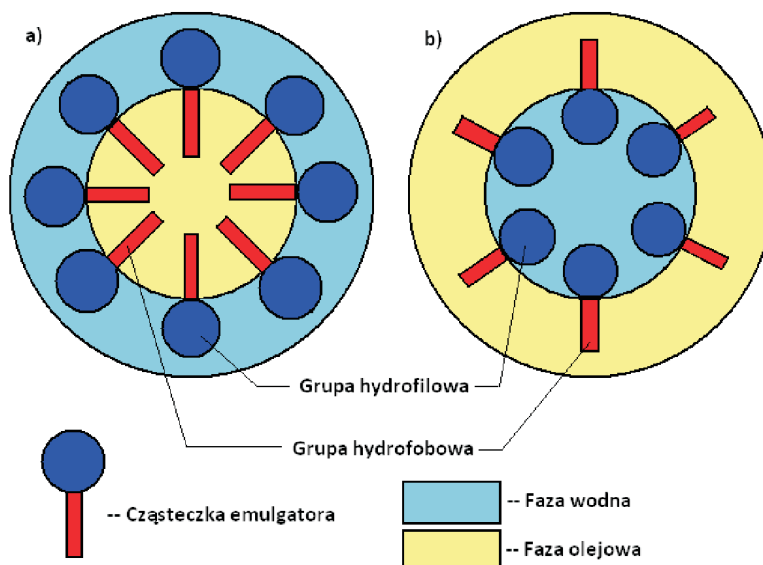
Jednym z rodzajów cieczy o gęstości niższej niż  $1,0 \text{ g/cm}^3$  są emulsje olejowo-wodne. Emulsje można zdefiniować jako niejednorodny układ składający się z co najmniej dwóch cieczy, które nie mieszają się ze sobą. Jedną z cieczy jest rozproszona w drugiej, w postaci małych kropelek o wymiarach  $0,001 \div 0,005 \text{ mm}$ . Najczęściej jedną z faz jest woda, stąd też emulsje można podzielić na dwa podstawowe rodzaje:

- emulsja typu O/W, czyli olej w wodzie – gdy krople oleju są zdyspergowane w fazie wodnej,
- emulsja typu W/O, czyli woda w oleju – gdy krople wody są zdyspergowane w fazie olejowej.

Przez określenie „olej” należy rozumieć ciecze niepolarne, niemieszające się z wodą [4, 5].

Emulsje są najczęściej układami niestabilnymi, rozpadającymi się w krótkim czasie po zakończeniu mieszania. Niestabilność emulsji może być wynikiem między innymi sedymentacji (gdy fazy emulsji znacznie różnią się gęstością), agregacji (gdy krople fazy zdyspergowanej znajdują się blisko siebie przez tak długi czas, że zaczynają między nimi oddziaływać siły przyciągające) czy koalescencji (gdy cienka

błonka otaczająca fazę rozproszoną przerywa się i dwie krople przylegające do siebie łączą się w jedną większą). Aby zwiększyć stabilność emulsji, konieczne jest zastosowanie substancji chemicznych mających na celu obniżenie napięcia międzyfazowego i utrudnienie zlewania się ze sobą kropelek fazy zdyspergowanej. Substancje te noszą miano emulgatorów [4, 5].



Rys. 1. Schemat tworzenia emulsji z udziałem środka emulgującego: a) emulsja typu olej w wodzie, b) emulsja typu woda w oleju

## Metodyka badań nad opracowaniem cieczy roboczej na podstawie emulsji olejowo-wodnej

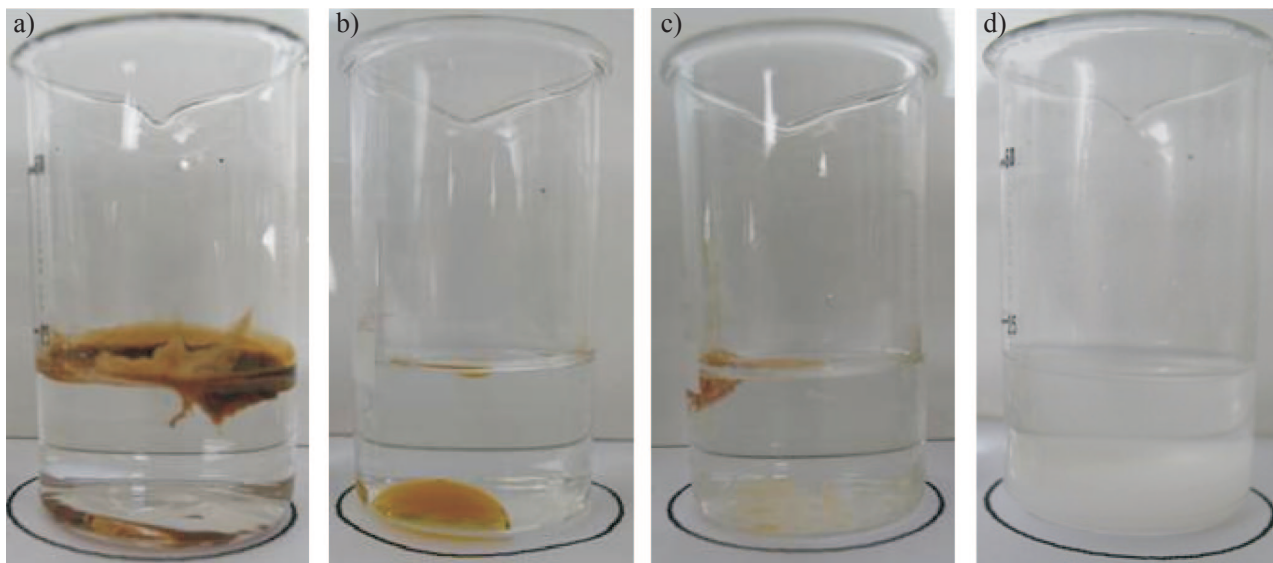
Pierwszym etapem realizacji badań był dobór środków, które umożliwiają opracowanie cieczy roboczych o gęstości poniżej  $1,0 \text{ g/cm}^3$ . Po przeanalizowaniu właściwości oraz dostępności środków do badań wybrane zostały estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego (nazywane dalej RME – *Rapeseed Methyl Esters*) charakteryzujące się gęstością  $0,879 \text{ g/cm}^3$  oraz liniowe alfa-olefiny C12–C14 (LAO), których gęstość wynosi  $0,764 \text{ g/cm}^3$ .

Początkowo skupiono się na uzyskaniu stabilnych emulsji, zarówno na podstawie RME, jak i LAO. Wymagało to sprawdzenia działania dużej grupy środków o działaniu emulgującym w celu wyselekcjonowania zespołu emulgatorów o najskuteczniejszym działaniu. Środki te były poddawane próbom rozpuszczania w wodzie, w RME oraz w LAO. Te wykazujące się najlepszą rozpuszczalnością wykorzystano do sporządzania emulsji, najpierw pojedynczo a potem w zestawach dwóch lub trzech środków. W toku badań, spośród najefektywniejszych emulgatorów udało się stworzyć zestawy środków powierzchniowo czynnych

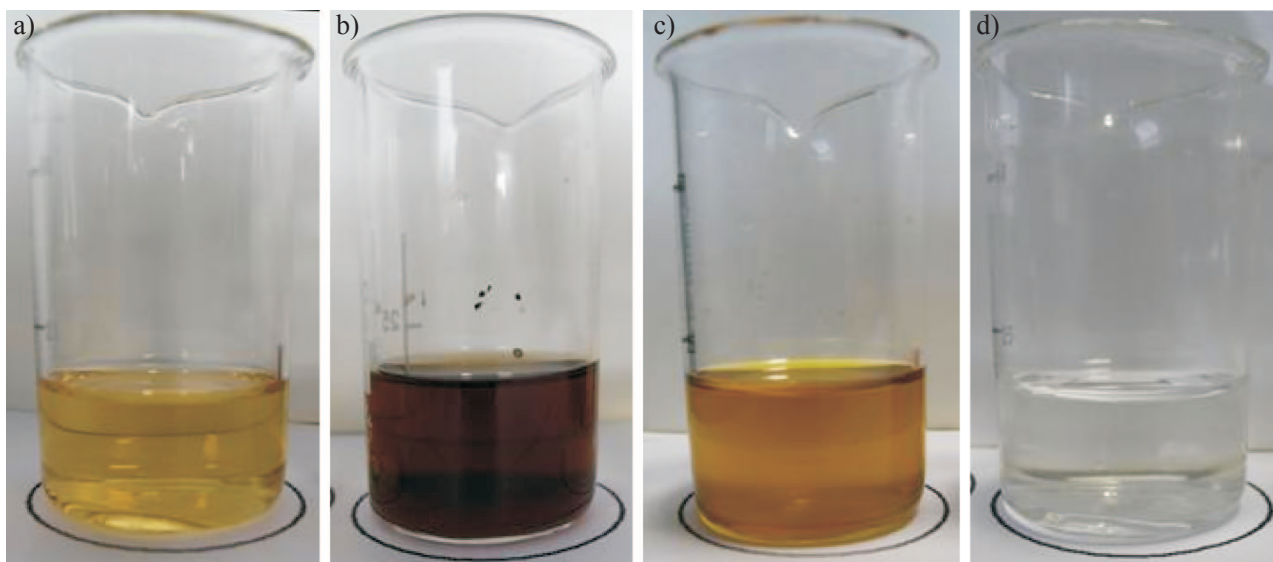
(emulgatorów), których użycie gwarantowało powstanie najbardziej trwałych emulsji.

Po określeniu najskuteczniejszych zestawów emulgatorów zajęto się tworzeniem emulsji na bazie estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego oraz liniowych alfa-olefin. Właściwości reologiczne, jak i filtracyjne otrzymanych emulsji były modyfikowane przez dodatek koloidów ochronnych, blokatorów, soli  $\text{CaCl}_2$  czy wodorotlenku wapnia. Sprawdzone właściwości inhibitacyjne emulsji, wpływ na przepuszczalność skał zbiornikowych oraz interakcję z solankami złożowymi.

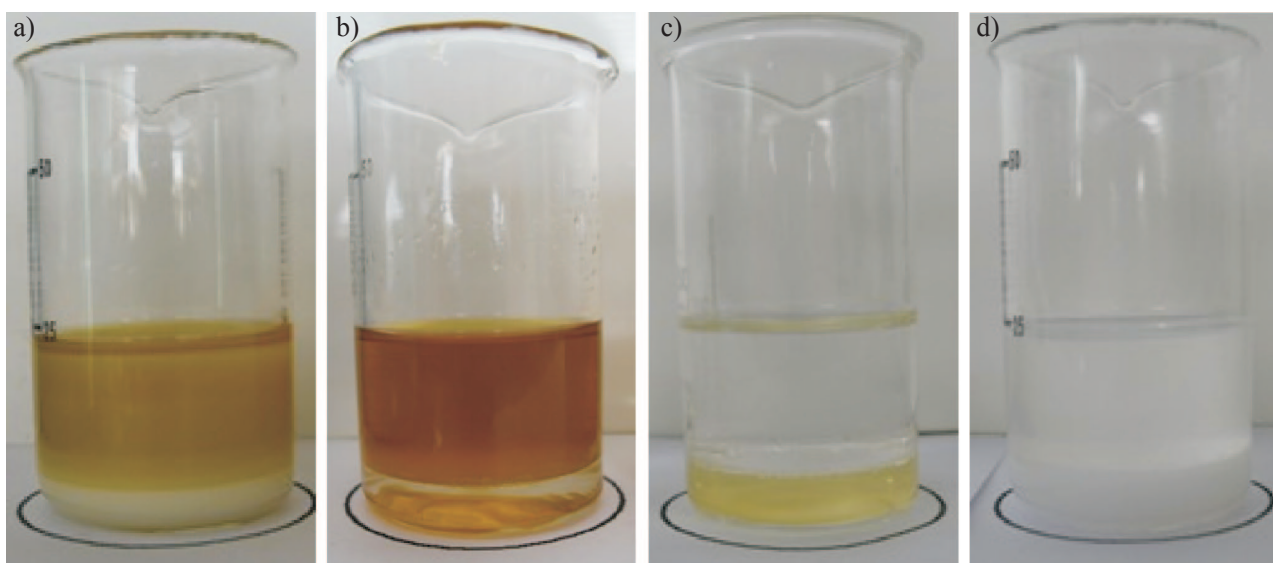
Przeprowadzone testy wykazały, że najlepszym zestawem emulgatorów spośród wszystkich przebadanych, zarówno do wytwarzania emulsji na podstawie estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego, jak i liniowych alfa-olefin, są: etoksylogowany olej rycynowy (R26), etoksylogowany nienasycony alkohol naturalny C16–C18 (K7) oraz etoksylogowane amidy kwasów tłuszczowych oleju kokosowego (KAD).



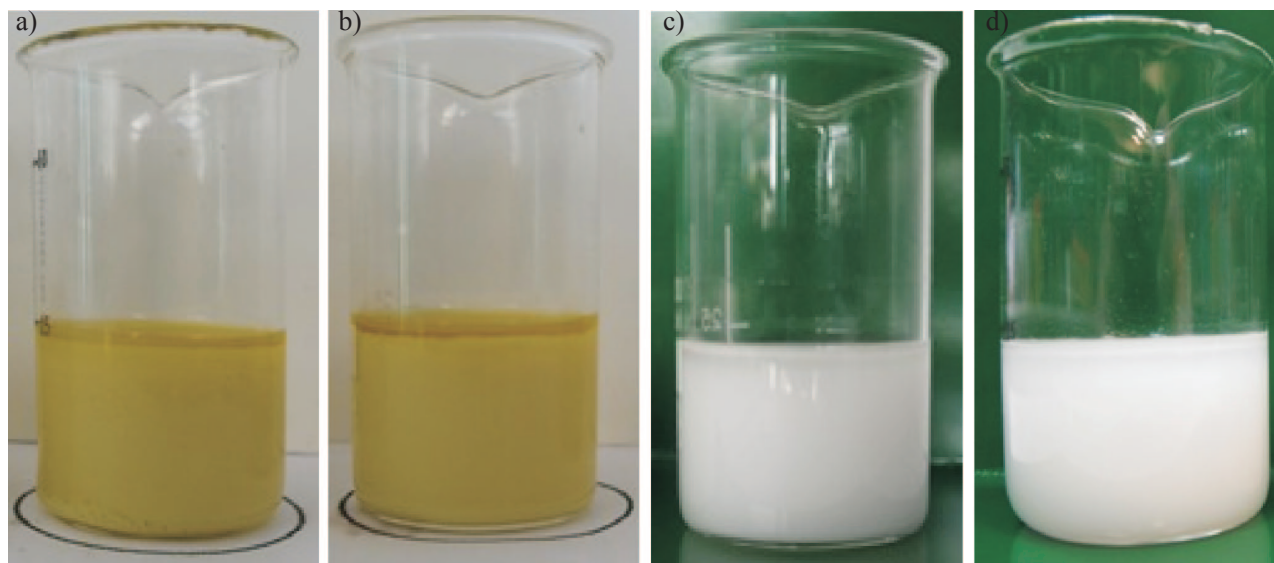
Fot. 1. Przykłady słabo rozpuszczalnych emulgatorów: a) D9 w wodzie, b) D580 w wodzie, c) D1 w wodzie, d) K14 w LAO



Fot. 2. Przykłady dobrze rozpuszczalnych emulgatorów: a) D1 w LAO, b) D9 w LAO c) R26 w RME, d) R70 w wodzie



Fot. 3. Przykłady emulsji nietrwiałych



Fot. 4. Przykłady trwałych emulsji powstałych z zastosowaniem kompozycji emulgatorów R26, K7 oraz KAD

### Badania nad opracowaniem emulsyjnej cieczy roboczej na osnowie RME

Podstawowym etapem badań laboratoryjnych było opracowanie składów cieczy na osnowie emulsji olejowo-wodnych, których właściwości pozwalałyby na zastosowanie ich jako cieczy roboczych w horyzontach o obniżonym ciśnieniu. W tabelicy 1 przedstawiono wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego, gęstości oraz pH emulsji otrzymanych przy różnych stosunkach fazy olejowej (RME + emulgatory) do fazy wodnej. Jak widać, najniższą gęstość uzyskano przy proporcji 90/10, jednakże emulsja ta była bardzo nietrwała. Stabilną emulsję o najniższej gęstości udało się sporządzić, stosując proporcję estrów i wody równą 80/20. Charakteryzowała się ona gęstością  $0,902 \text{ g/cm}^3$  oraz najwyższym napięciem powierzchniowym, równym  $39,36 \text{ mN/m}$ . Niepewność pomiaru gęstości oszacowano jako  $0,005 \text{ g/cm}^3$  na podstawie klasy dokładności wagi płuczkowej, oraz pH jako  $0,05$  na podstawie klasy dokładności użytego pH-metru.

Po określeniu optymalnej proporcji RME do wody przystąpiono do sporządzania cieczy. Początkowo otrzymywane emulsje wyróżniały się bardzo wysokimi (często wychodzącymi poza zakres pomiarowy urządzenia) wartościami parametrów reologicznych (tablica 2).

Niepewność pomiaru lepkości oszacowano jako  $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  dla lepkości plastycznej oraz  $0,25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  dla lepkości pozornej. W przypadku pomiaru granicy płynięcia niepewność pomiarowa oszacowana została jako  $1,5 \text{ lb/100 ft}^2$ . Niepewność pomiaru wytrzymałości strukturalnej wynosiła z kolei  $0,5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .

Podjęto zatem próbę modyfikacji emulsji pod kątem ograniczenia właściwości reologicznych, głównie poprzez dodatek wodorotlenku wapnia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) i chlorku wapnia ( $\text{CaCl}_2$ ). Przeprowadzono wiele prób mających na celu ustalenie najlepszego sposobu aplikowania wyżej wymienionych środków do cieczy. Równocześnie z obniżaniem

Tablica 1. Napięcie powierzchniowe, gęstość i pH emulsji przy różnych proporcjach RME do wody

Stosunek fazy olejowej do fazy wodnej	Napięcie powierzchniowe [mN/m]						pH	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
	I pomiar	II pomiar	III pomiar	IV pomiar	V pomiar	średnia		
100/0	32,8	32,9	32,9	32,8	32,8	$32,84 \pm 0,055$	5,2	0,879
90/10	35,4	35,4	35,3	34,8	35,3	$35,24 \pm 0,251$	8,2	0,897
80/20	38,8	38,2	38,9	40,7	40,2	$39,36 \pm 1,045$	8,4	0,902
70/30	33,9	33,8	33,9	33,7	33,7	$33,80 \pm 0,096$	8,4	0,921
60/40	31,9	31,7	31,7	31,9	31,7	$31,78 \pm 0,109$	8,2	0,933
50/50	30,9	30,8	30,7	30,8	30,8	$30,80 \pm 0,071$	8,4	0,948

Tablica 2. Emulsja o bardzo wysokich wartościach parametrów reologicznych

Nr płuczki	Skład cieczy roboczej 80:20 [ml/g/%]		Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPa · s]		Granica płynięcia [lbf/100ft <sup>2</sup> /Pa]	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	Filtracja API [cm <sup>3</sup> ]	pH
			$\rho$	$\eta_{pl}$	$\eta_s$	$\tau_y$	I/II	20°C	
1	Faza olejowa RME R26 K7 KAD Faza wodna H <sub>2</sub> O Skrobia kleikowana	800 ml 750 ml 30 ml 10 ml 10 ml 200 ml 200 ml 2 g	0,898	niemierzalne			24,9/-	6,0 ± 0,05	-
2	Ciecz 1 w temperaturze 45°C		0,898	57	92,5	71/34,0	8,6/-	7,0 ± 0,05	-
3	Ciecz 2 po 24 godzinach		0,910	niemierzalne			18,2/-	-	
4	Ciecz 3 + blokator węglanowy	1,0 g	0,912	niemierzalne			23,5/-	10,2 ± 0,05	8,6
5	Ciecz 4 w temperaturze 45°C		0,900	60	90	60/28,7	7,2/-	16,2 ± 0,05	8,2
6	Ciecz 5 w temperaturze 25°C		0,908	niemierzalne			21,0/-	-	8,4
7	Ciecz 6 + Ca(OH) <sub>2</sub>	0,01%	0,908	niemierzalne			26,3/-	11,4 ± 0,05	8,7

Tablica 3. Właściwości technologiczne zmodyfikowanej emulsji

Nr płuczki	Skład cieczy roboczej 80:20 [ml/g/%]		Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPa · s]		Granica płynięcia [lbf/100ft <sup>2</sup> /Pa]	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	Filtracja API [cm <sup>3</sup> ]	pH
			$\rho$	$\eta_{pl}$	$\eta_s$	$\tau_y$	I/II	20°C	
1	Faza olejowa RME R26 K7 KAD Faza wodna H <sub>2</sub> O CaCl <sub>2</sub> Skrobia kleikowana + Ca(OH) <sub>2</sub>	800 ml 750 ml 30 ml 10 ml 10 ml 200 ml 200 ml 20 g 2 g 0,06%	0,914	55	75	40/19,2	2,9/-	8,4 ± 0,05	8,8
2	Ciecz 1 + blokator węglanowy	1%	0,922	85	82,5	45/21,6	3,4/-	13,4 ± 0,05	8,8
3	Ciecz 2 w temperaturze 45°C		0,922	28	35,5	15/7,2	1,0/-	15,8 ± 0,05	8,6

wartości parametrów reologicznych należało utrzymywać na jak najniższym poziomie filtracji. W celu wytworzenia osadu filtracyjnego dodawane były blokatory organiczne i nieorganiczne.

Jedną z najlepszych pod względem parametrów technologicznych, jak i trwałości była emulsja przedstawio-

na w tablicy 3. Jej fazę wodną stanowił 10-procentowy roztwór chlorku wapnia, w którym zdyspergowana była skrobia kleikowana w ilości 1%. Po rozpuszczeniu emulgatorów w RME faza olejowa i wodna zostały połączone. Następnie całość była mieszana za pomocą mieszadła mechanicznego przez 30 minut. Natychmiast po połączeniu

się obu faz do emulsji wprowadzono 0,05% wodorotlenku wapnia. Parametry reologiczne oraz filtracja otrzymanej

w ten sposób cieczy miały wartości niższe niż inne ciecze na osnowie RME.

### Badania nad opracowaniem emulsyjnej cieczy roboczej na osnowie LAO

W tabelicy 4 przedstawiono wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego, gęstości oraz pH emulsji otrzymanych przy różnych stosunkach fazy olejowej (LAO + emulgatory) do fazy wodnej. W przeprowadzonych badaniach najniższą gęstość uzyskano przy proporcji 90/10. Niemożliwe jednak byłoby zastosowanie takiej emulsji jako cieczy roboczej, ponieważ jej parametry reologiczne były niemierzalne. Płynną emulsję o najniższej gęstości udało się

sporządzić, stosując proporcję LAO i wody równą 80/20. Charakteryzowała się ona gęstością 0,812 g/cm<sup>3</sup> oraz napięciem powierzchniowym równym 34,42 mN/m.

Po sporządzeniu szeregu emulsji stwierdzono, że ich niewątpliwą zaletą w stosunku do tych sporządzonych na osnowie RME są o wiele niższe wartości parametrów reologicznych. Z kolei wielkość filtracji znacznie przewyższała emulsje na osnowie estrów metylowych.

Tabela 4. Napięcie powierzchniowe, gęstość i pH emulsji przy różnych proporcjach LAO do wody

Stosunek fazy olejowej do fazy wodnej	Napięcie powierzchniowe [mN/m]						pH	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
	I pomiar	II pomiar	III pomiar	IV pomiar	V pomiar	średnia		
100/0	27,4	27,4	27,3	27,4	27,3	27,36 ± 0,055	7,9	0,764
90/10	32,0	33,4	32,8	32,9	32,4	32,7 ± 0,529	9,7	0,795
80/20	34,3	34,6	34,4	34,5	34,3	34,42 ± 0,130	9,4	0,812
70/30	32,9	33,2	32,8	32,7	32,6	32,84 ± 0,230	9,2	0,821
60/40	29,5	28,4	28,1	28,4	28,2	28,52 ± 0,616	9,5	0,861
50/50	29,1	31,1	31,7	30,5	31,7	36,52 ± 1,083	9,3	0,877

Tabela 5. Parametry technologiczne cieczy nr 4

Nr płuczki	Skład cieczy roboczej 80:20 [ml/g/%]		Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPa · s]		Granica płynięcia [lbf/100ft <sup>2</sup> /Pa]	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	Filtracja API [cm <sup>3</sup> ]	pH
			$\rho$	$\eta_{pl}$	$\eta_s$	$\tau_y$	I/II	20°C	
1	Faza olejowa LAO R26 K7 KAD Faza wodna H <sub>2</sub> O CaCl <sub>2</sub> Skrobia kleikowana	560 ml 521,5 ml 3,5 ml 21 ml 14 ml 140 ml 140 ml 21 g 1,4 g	0,830	31	43	24/11,5	2,9/-	21,0 ± 0,05	8,1
2	Ciecz 1 + blokator węglanowy	1%	0,832	35	49	18/8,6	3,4/-	21,5 ± 0,05	7,7
3	Ciecz 2 + blokator węglanowy	1%	0,850	49	55	20/9,6	4,3/-	49,0 ± 0,05	7,4
4	Ciecz 3 + Ca(OH) <sub>2</sub>	0,01%	0,850	25	34	18/8,6	1,9/-	63,0 ± 0,05	10,6
5	Ciecz 4 + blokator organiczny	1%	0,855	27	37	20/9,6	2,4/-	55,0 ± 0,05	7,7
6	Ciecz 5 w temperaturze 45°C		0,855	14	16	4/1,9	0,5/-	40,5 ± 0,05	7,7

W tabelicy 5 przedstawiono właściwości cieczy charakteryzującej się najbardziej optymalnymi parametrami. Fazę wodną w tej cieczy stanowił 15-procentowy roztwór  $\text{CaCl}_2$ , w którym zdyspergowany był 1% skrobi kleikowanej. Po rozpuszczeniu emulgatorów w  $560 \text{ cm}^3$  LAO faza olejowa i faza wodna zostały połączone, a następnie były mieszane przez 30 minut za pomocą mieszadła

mechanicznego. Po zakończeniu mieszania prowadzono obserwacje emulsji pod kątem jej trwałości. W ciągu 24 godzin nie zauważono oznak rozwarstwiania się emulsji. Powstała ciecz charakteryzowała się lepkością plastyczną oraz granicą płynięcia o wartościach równych odpowiednio:  $31 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  oraz  $11,5 \text{ Pa}$ . Końcowa gęstość cieczy wynosiła  $0,855 \text{ g/cm}^3$ .

### Wpływ uzyskanych cieczy na przepuszczalność strefy przyodwiertowej

W celu określenia wpływu emulsyjnych cieczy roboczych na osnowie RME na przepuszczalność skał zbiornikowych przygotowano zostały trzy emulsje, których oddziaływanie na próbki skalne zostało później zbadane. Ciecze te różniły się od siebie zawartością chlorku wapnia w fazie wodnej. Ciecz A była całkowicie pozbawiona  $\text{CaCl}_2$ ,

w cieczy B faza wodna zawierała 5%  $\text{CaCl}_2$ , natomiast w fazie wodnej cieczy C stężenie tej soli wynosiło 10%.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że we wszystkich przypadkach nastąpiło duże pogorszenie przepuszczalności próbek skał po poddaniu ich oddziaływaniu sporządzonych cieczy roboczych na osnowie RME. Najmniejsza

Tabela 6. Parametry technologiczne cieczy A

Nr płuczki	Skład cieczy roboczej 80:20 [ml/g/%]		Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPa · s]		Granica płynięcia [lbf/100ft <sup>2</sup> /Pa]	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	Filtracja API [cm <sup>3</sup> ]	pH
			$\rho$	$\eta_{pl}$	$\eta_s$	$\tau_y$	I/II	20°C	
1	Faza olejowa RME R26 K7 KAD Faza wodna H <sub>2</sub> O Skrobia kleikowana +Ca(OH) <sub>2</sub>	800 ml 750 ml 30 ml 10 ml 10 ml 200 ml 200 ml 2 g 0,03%	0,898	niemierzalne			12,9/-	9,2 ± 0,05	9,4
2	Ciecz 1 + blokator węglanowy	1%	0,912	niemierzalne			15,8/-	11,2 ± 0,05	9,3

Tabela 7. Parametry technologiczne cieczy B

Nr płuczki	Skład cieczy roboczej 80:20 [ml/g/%]		Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPa · s]		Granica płynięcia [lbf/100ft <sup>2</sup> /Pa]	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	Filtracja API [cm <sup>3</sup> ]	pH
			$\rho$	$\eta_{pl}$	$\eta_s$	$\tau_y$	I/II	20°C	
1	Faza olejowa RME R26 K7 KAD Faza wodna H <sub>2</sub> O Skrobia kleikowana CaCl <sub>2</sub> +Ca(OH) <sub>2</sub>	800 ml 750 ml 30 ml 10 ml 10 ml 200 ml 200 ml 2 g 10 g 0,02%	0,916	79	115	72/34,5	6,7/-	9,6 ± 0,05	9,6
2	Ciecz 1 + blokator węglanowy	1%	0,918	75	108	66/31,6	6,7/-	9,5 ± 0,05	9,5

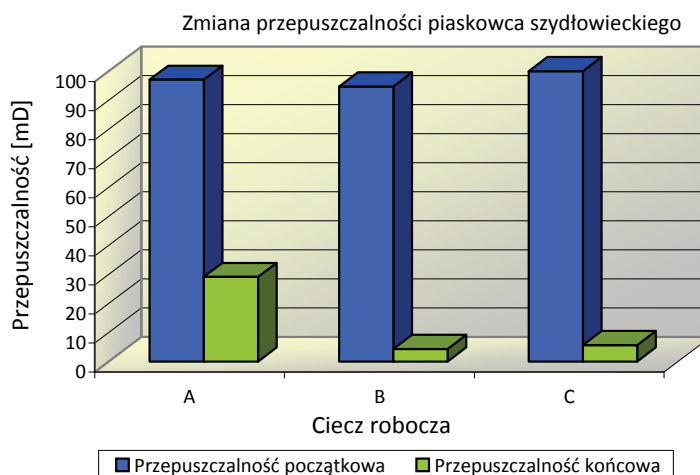
Tablica 8. Parametry technologiczne cieczy C

Nr płuczki	Skład cieczy roboczej 80:20 [ml/g/%]		Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [lbf/100ft <sup>2</sup> /Pa]	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	Filtracja API [cm <sup>3</sup> ]	pH
			$\rho$	$\eta_{pl}$	$\eta_s$	$\tau_y$	I/II	20°C	
1	Faza olejowa RME R26 K7 KAD Faza wodna H <sub>2</sub> O Skrobia kleikowana CaCl <sub>2</sub> +Ca(OH) <sub>2</sub>	800 ml 750 ml 30 ml 10 ml 10 ml 200 ml 200 ml 2 g 20 g 0,02%	0,918	76	106	60/28,7	5,3/-	7,6 ± 0,05	9,7
2	Ciecz 1 + blokator węglanowy	1%	0,924	79	106	54/25,9	5,3/-	13,4 ± 0,05	9,4

utrata przepuszczalności odnotowano po oddziaływaniu na próbkę cieczą A, wskaźnik utraty przepuszczalności miał w tej sytuacji wartość 70%. Ciecze B i C doprowadziły do niemal całkowitego zablokowania porów, gdyż współczynnik utraty przepuszczalności miał wartość odpowiednio: 95,5% i 94,4%.

Tablica 9. Zmiana przepuszczalności skały zbiornikowej wskutek oddziaływania cieczy na osnowie RME

Badana ciecz	Przepuszczalność początkowa $k_p$	Przepuszczalność końcowa $k_k$	Współczynnik utraty przepuszczalności
	[mD]	[mD]	[%]
A	97,06	29,16	70,0
B	94,70	4,30	95,5
C	99,96	5,64	94,4



Rys. 2. Wykres przedstawiający zmianę przepuszczalności skały zbiornikowej na skutek oddziaływania cieczy roboczych na osnowie RME

### Zmywanie osadów pozostałych po emulsijskich cieczach roboczych

Ostatnim etapem pracy było przeprowadzenie próby zmywania osadów powstałych na skutek oddziaływania emulsijskich cieczy roboczych. Jako ciecze do wytwarzania osadów wybrane zostały dwie emulsje na osnowie

RME oraz dwie emulsje na osnowie LAO. Badanie polegało na wytworzeniu osadów z wytypowanych cieczy na ceramicznych kostkach o wymiarach 60 × 65 × 20 mm. Zastosowanie kostek ceramicznych zamiast piaskowca



szydlowieckiego wynikało z faktu, iż były to badania wstępne. Osad wytwarzany był metodą ssania kapilarnego przez okres 72 godzin. Następnie kostka z osadem była mocowana w uchwycie i wraz z nim zanurzana w cieczy przemywającej. Nad cegielką ustawiono pióro mieszadła mechanicznego (odległość od cegielki do pióra wynosiła około 10 mm). Po włączeniu mieszadła, którego prędkość obrotowa była ustawiona na 500 obr/min, co minutę kontrolowano stan osadu na cegielce.

Jako ciecze przemywające zastosowano:

- 0,5-procentowy roztwór podchlorynu wapnia,

- 1-procentowy roztwór amylazy.

Osady wytworzone przez ciecze sporządzone na osnowie RME i LAO dawały się szybko zmywać z powierzchni cegiełek, zarówno przy pomocy 0,5-procentowego roztworu podchlorynu wapnia, jak i 1-procentowego roztworu amylazy. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że osady wytworzone przez emulsje na osnowie RME są szybciej zmywane przez roztwór podchlorynu wapnia, natomiast osady wytworzone przez emulsje na osnowie LAO szybciej wymywane są przez roztwór amylazy.

Tablica 10. Czas potrzebny na usunięcie osadu

Ciecz przemywająca	Ciecz robocza		Ciecz na osnowie LAO	
	Nr 1	Nr 2	Nr 3	Nr 4
0,5-procentowy roztwór podchlorynu wapnia	3 min	10 min	10 min	20 min
1-procentowy roztwór amylazy	5 min	10 min	5 min	5 min



Fot. 5. Kostka z osadem wytworzonym przez ciecz nr 1 (przed zmywaniem)



Fot. 6. Kostka po 3 minutach zmywania roztworem podchlorynu wapnia osadu wytworzonego przez ciecz nr 1



Fot. 7. Kostka z osadem wytworzonym przez ciecz nr 1 (przed zmywaniem)



Fot. 8. Kostka po 5 minutach zmywania roztworem amylazy osadu wytworzonego przez ciecz nr 1

## Podsumowanie

Intensywna eksploatacja złóż gazu jest przyczyną tego, że mamy do czynienia z coraz większą liczbą horyzontów gazonośnych szcerpanych lub częściowo szcerpanych. Charakteryzują się one obniżonym gradientem ciśnienia złożowego, co w razie konieczności prowadzenia prac rekonstrukcyjnych wymusza stosowanie cieczy roboczych o niskiej gęstości. Praca ta miała na celu opracowanie składu cieczy roboczych spełniających wyżej wymieniony warunek.

Na podstawie wyników uzyskanych w trakcie prowadzenia badań można wysunąć następujące wnioski:

1. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano ciecze o obniżonej gęstości (od  $0,830 \text{ g/cm}^3$ ). Często jednak ciecze te charakteryzowały się bardzo wysokimi wartościami parametrów reologicznych (szczególnie granicą płynięcia) oraz filtracji. Oznacza to niemożność zastosowania ich jako cieczy roboczych w tej postaci. Aby mogły znaleźć zastosowanie w przemyśle, konieczne jest prowadzenie dalszych badań nad poprawą ich właściwości reologicznych oraz filtracji.
2. Ciecze emulsyjne na osnowie liniowych alfa-olefin charakteryzują się lepszymi parametrami reologicznymi niż ciecze emulsyjne na osnowie estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego, wykazują natomiast dużo wyższe wartości filtracji. W toku przeprowadzonych badań nie udało się opracować

skutecznego sposobu na obniżenie filtracji cieczy na osnowie LAO.

3. Ciecze emulsyjne na osnowie LAO mogą osiągać niższą gęstość (od  $0,830 \text{ g/cm}^3$ ) niż ciecze emulsyjne na osnowie RME.
4. Ciecze emulsyjne na osnowie RME wykazują znaczne (w niektórych przypadkach niemal całkowite) uszkodzenie przepuszczalności skał zbiornikowych. Jednak przeprowadzony test zmywalności osadów wytworzonych przez te ciecze wykazał, że są one łatwo usuwalne za pomocą roztworu podchlorynu wapnia i roztworu amylazy. Zasadne jest przeprowadzenie badań przepuszczalności po zmyciu osadu z próbki skalnej.
5. O wiele łatwiej tworzą się stabilne emulsje na osnowie LAO niż te na osnowie RME. Bardzo często uzyskanie trwałej emulsji na osnowie RME wymagało kilkakrotnego mieszania.

Zasadne jest prowadzenie kolejnych badań w kwestii dalszego obniżenia gęstości cieczy roboczych na osnowie estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego oraz liniowych alfa-olefin. Osiągnięcie niższej gęstości możliwe byłoby poprzez zaimplementowanie afroń (mikrosfer powietrza) bądź szklanych mikrosfer. Przeprowadzenia dalszych badań wymaga również opracowanie metody obniżenia filtracji cieczy emulsyjnych na osnowie liniowych alfa-olefin.

## Literatura

- [1] Chudoba J. i in.: *Dobór cieczy roboczych do opróbowania złóż wielohoryzontowych miocenu*. Dokumentacja INiG. Kraków 2002.
- [2] Demirdal B. i in.: *Olefin Based Synthetic Drilling Fluids Volumetric Behavior Under Downhole Conditions*. SPE 108159, 2007.
- [3] Herman Z., Pudło J.: *Wymagania stawiane cieczom roboczym, zabiegowym i specjalnym do rekonstrukcji, zbrojenia głębokiego oraz intensyfikacji odwiertów ropnych i gazowych*. Międzynarodowa Konferencja „Ciecze robocze i zabiegowe do prac serwisowych w odwiertach naftowych”. Bóbrka, 27–28.04.2006.
- [4] Malinka W.: *Zarys chemii kosmetycznej*. Volumed. Wrocław 1999.
- [5] Marzec A.: *Chemia kosmetyków*. Dom Organizatora. Toruń 2005.
- [6] Reid P. i in.: *Novel Drilling, Completion and Workover Fluids for Depleted Zones: Avoiding Losses, Formation Damage and Stuck Pipe*. SPE/IADC 85326, 2003.
- [7] Uliasz M. i in.: *Opracowanie cieczy specjalnych do udostępniania i rekonstrukcji odwiertów eksploatacyjnych na Przedgórzu i w Karpatach wraz z technologią ich stosowania*. Dokumentacja INiG. Kraków 2010.
- [8] Uliasz M., Herman Z.: *Wpływ solanek złożowych i cieczy roboczych na przepuszczalność skał zbiornikowych w złożach gazowych miocenu*. Międzynarodowa Konferencja „Ciecze robocze i zabiegowe do prac serwisowych w odwiertach naftowych”. Bóbrka, 27–28.04.2006.



Mgr inż. Bartłomiej JASIŃSKI – absolwent Wydziału Mechanicznego Politechniki Krakowskiej oraz Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie. Od 2011 r. pracownik Zakładu Technologii Wiercenia Instytutu Nafty i Gazu Oddział Krosno. Zajmuje się tematyką związaną z technologią płuczek wiertniczych.