

Sławomir Błaż

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badania laboratoryjne nad opracowaniem składu płuczki inwersyjnej

Płuczki inwersyjne są jednym z rodzajów płuczek, które mogą być stosowane do wiercenia otworów w prawie każdych warunkach geologicznych. W szczególności są zalecane do przewiercania formacji skał ilasto-lupkowych i solnych. Doskonałe właściwości smarne płuczek inwersyjnych pozwalają na wiercenie otworów kierunkowych i horyzontalnych, umożliwiają zmniejszenie momentu obrotowego i oporów tarcia. Płuczki inwersyjne przyczyniają się do zwiększenia prędkości wiercenia, przedłużają czas pracy świdra oraz zmniejszają siłę adhezji (przyczepności) przewodu wiertniczego do osadu filtracyjnego na ścianie otworu wiertniczego. Płuczki inwersyjne są stabilne w bardzo wysokich temperaturach i zapewniają doskonałą ochronę przed korozją. W artykule przedstawione zostały wstępne wyniki badań laboratoryjnych nad możliwością opracowania składu płuczki inwersyjnej na bazie olejów o zmniejszonej toksyczności i o zwiększonej odporności na działanie związków zarówno o charakterze kwaśnym, jak i zasadowym.

Słowa kluczowe: płuczka wiertnicza, emulsja inwersyjna, emulgator, olej.

Laboratory studies on the development of invert emulsion drilling mud

Invert emulsion drilling mud is one of the types of fluids that may be used for drilling in almost any geological conditions. They are especially recommended for drilling through clay-shale rock formations and salt. Excellent lubricity allows for drilling directional and horizontal holes, they also allow to reduce friction and torque. Invert emulsion drilling muds help to increase the drilling speed, extend the life of the bit and reduce the adhesion strength between drill string and filter cake on the borehole wall. These muds are stable at very high temperatures and provide excellent protection against corrosion. This paper presents the initial results of laboratory tests on the development of invert emulsion drilling mud, based on oils with reduced toxicity and increased resistance to acidic and alkaline substances.

Key words: drilling mud, invert emulsion, emulsifier, oil.

Wprowadzenie

Płuczki inwersyjne są jednym z rodzajów płuczek, które mogą być wykorzystywane do wiercenia otworów w prawie każdych warunkach geologicznych. W szczególności są zalecane do przewiercania formacji skał ilasto-lupkowych i solnych. Inwersja płuczki emulsyjnej wpływa na poprawę jej właściwości inhibitoryjnych, smarnych, co przyczynia się do poprawy wskaźników wiercenia, zmniejszenia zużycia narzędzi wiertniczych oraz zapobiega korozji osprzętu wiertniczego. Doskonałe właściwości smarne płuczek inwersyjnych pozwalają na wiercenie otworów kierunkowych i horyzontalnych, umożliwiają zmniejszenie momentu obrotowego i oporów tarcia. Stwierdzono także, że płuczki inwersyjne przyczyniają się do zwiększenia prędkości wiercenia,

przedłużają czas pracy świdra oraz zmniejszają siłę adhezji (przyczepności) przewodu wiertniczego do osadu filtracyjnego na ścianie otworu wiertniczego.

Płuczki inwersyjne są stabilne w bardzo wysokich temperaturach i zapewniają doskonałą ochronę przed korozją. Polecane są szczególnie do wiercenia głębokich otworów, w których panują wysokie temperatury, uniemożliwiające zastosowanie płuczek wodnodispersyjnych (rozkład termiczny większości polimerów rozpuszczalnych w wodzie powyżej 120°C). Wady płuczek inwersyjnych to przede wszystkim znacznie wyższa cena niż płuczek wodnodispersyjnych, trudniejsze serwisowanie i wyższe ryzyko zanieczyszczenia środowiska. Istnieje także wiele niedogodności związanych

z konwencjonalnymi płuczkami inwersyjnymi, takich jak: oczyszczanie strefy produkcyjnej, cementowanie otworu, zanieczyszczenia środowiskowe wynikające z toksycznego wpływu na zdrowie ludzi i środowisko morskie oraz ze składowania urobku i zużytych płuczek wiertniczych [3, 6, 13].

Dotychczas stosowane płuczki inwersyjne zawierały w fazie rozproszonej wodorotlenek wapnia. Wodorotlenek wapnia lub inne środki alkaliczne są zazwyczaj dodawane do konwencjonalnych płuczek olejowych, aby utrzymać tzw. pewien zapas alkaliczności. Ogólnie przyjmuje się, że „rezerwa alkaliczności” jest potrzebna do zachowania lepkości i stabilności płuczki inwersyjnej. Jest to szczególnie ważne przy wierceniu otworów, w których mogą występować kwaśne gazy, takie jak CO_2 i H_2S . W przypadku braku rezerwy alka-

licznej gazy kwaśne osłabiają stabilność i obniżają parametry reologiczne płuczki inwersyjnej, co może spowodować jej rozpad, a w konsekwencji doprowadzić do awarii [14].

W artykule przedstawione zostały wstępne wyniki badań laboratoryjnych nad możliwością opracowania składu płuczki inwersyjnej na bazie olejów o zmniejszonej toksyczności i o zwiększonej odporności na działanie związków zarówno o charakterze kwaśnym, jak i zasadowym.

Opracowanie tego rodzaju płuczki wymagało zastosowania nowych rodzajów emulgatorów oraz środków regulujących parametry reologiczne i filtrację płuczki. Płuczki inwersyjne odporne na zmiany pH mogą znaleźć zastosowanie przy wierceniu otworów w trudnych warunkach geologicznych w rejonie występowania gazów kwaśnych.

Badania laboratoryjne nad opracowaniem składu płuczki inwersyjnej

Emulsja jest na ogół układem dwufazowym, w którym rozróżniamy fazę ciągłą i fazę rozproszoną. Fazę ciągłą emulsji nazywa się także ośrodkiem dyspersyjnym, w którym są zawieszone cząsteczki fazy rozproszonej w postaci drobnych kuleczek o wymiarach rzędu kilku mikronów. Można się również spotkać z określeniem faz emulsji jako fazy wewnętrznej i fazy zewnętrznej. Pojęcie fazy zewnętrznej jest w tym przypadku jednoznaczne z fazą ciągłą, natomiast fazy wewnętrznej – z fazą rozproszoną. Jeżeli za kryterium podziału emulsji przyjmujemy charakter chemiczny faz, to możemy rozróżnić dwa typy emulsji. W przypadku gdy woda stanowi fazę ciągłą, a ciecz organiczną fazę rozproszoną, mamy do czynienia z emulsją typu „olej w wodzie”, oznaczaną jako O/W. Typ odwrotny określa się jako emulsję „woda w oleju” (W/O) i nazywa emulsją inwersyjną [5, 7, 10].

Zatem płuczka inwersyjna składa się z dwóch faz: fazy olejowej i fazy wodnej. Fazą olejową są najczęściej oleje mineralne bądź syntetyczne z dodatkiem odpowiednio dobranych emulgatorów, środków zwiększających parametry reologiczne, regulujących filtrację oraz środków do stabilizacji całego systemu płuczki. Faza olejowa stanowi fazę ciągłą emulsji. Natomiast jako faza wodna najczęściej występuje roztwór solanki, która jest fazą wewnętrzną emulsji. Oprócz fazy olejowej i wodnej do płuczki dodawane są materiały obciążające regulujące jej gęstość.

Płuczka inwersyjna o zwiększonej alkaliczności do utrzymania stabilności emulsji wymaga dodawania do fazy wodnej związków wapnia, istnieją także płuczki inwersyjne, które uzyskują wysoką stabilność emulsji przy dodatku do fazy wodnej kwasów karboksylowych. Jednym z takich rodzajów płuczek jest płuczka inwersyjna z dodatkiem emulgatorów zawierających związki zasadowe amin o wyraźnym charakterze lipofilowym i ograniczonej rozpuszczalności w wodzie,

które są zdolne do tworzenia soli z kwasami karboksylowymi. Wykorzystywanie tego rodzaju związków jako emulgatorów nie wymaga stosowania alkalizacji płuczki wiertniczej do utworzenia odpowiedniej „rezerwy alkalicznej”, zabezpieczającej płuczkę przed działaniem gazów kwaśnych, takich jak CO_2 lub H_2S . Związki aminowe o charakterze lipofilowym tworzą w oleju naturalny bufor zasadowości, który może być traktowany jako zapas alkaliczny płuczki. Proces inwersji w tego rodzaju płuczkach zachodzi w wyniku reakcji zasadowych związków lipofilowych obecnych w fazie olejowej z kwasami karboksylowymi. Należy nadmienić, iż do powstania tego rodzaju płuczki konieczne jest wprowadzenie do fazy wodnej kwasów karboksylowych obniżających pH tej fazy. Jak podają autorzy [14], ten rodzaj płuczki jest odporny na działanie gazów kwaśnych, natomiast nie przedstawiono wyników badań, czy jest także odporny na działanie związków zasadowych o charakterze hydrofilowym.

W związku z powyższym podjęto się próby opracowania składu płuczki inwersyjnej odpornej na działanie związków zarówno o charakterze kwaśnym, jak i zasadowym. Skład takiej płuczki powinien zawierać olej, a także środki emulgujące zdolne do stabilizowania emulsji inwersyjnej w warunkach tzw. braku zapasu alkaliczności, tzn. nie powinien zawierać dodatku związków wapnia lub innych materiałów alkalicznych.

Badania nad doborem środków zwiększających parametry reologiczno-strukturalne fazy olejowej

Do zwiększania parametrów reologiczno-strukturalnych fazy olejowej płuczki inwersyjnej stosowane są głównie olejoofile bentonity, ewentualnie mogą być wykorzystywane inne środki, takie jak polimery rozpuszczalne w oleju, żywice poliamidowe, kwasy polikarboksylowe i mydła kwasów tłuszczowych [3, 14].

Tablica 1. Badania nad dobrorem środków zwiększających lepkość fazy olejowej

Nr emulsji	Skład emulsji		Odczyty z wiskozymetru Ofite 900 [lb/100 ft ²]* ±0,1						ES [V]
			600	300	200	100	6	3	
			[obr./min]						±0,1
1	Olej 11 + bentonit P74/14/BD/9	100 cm ³ 10 g	5,6	3,0	2,3	1,7	1,0	0,3	1000
2	Olej 11 + bentonit P74/14/BD/9	100 cm ³ 20 g	8,4	5,4	4,3	3,5	2,9	2,7	550
3	Olej 11 + bentonit P74/14/BD/15	100 cm ³ 10 g	4,7	2,5	2,1	1,5	0,9	0,5	1100
4	Olej 11 + bentonit P74/14/BD/15	100 cm ³ 20 g	5,6	3,0	2,2	1,7	0,8	0,5	630
5	Olej 11 + bentonit H	100 cm ³ 10 g	6,0	3,0	2,4	1,7	1,5	0,9	1800
6	Olej 11 + bentonit H	100 cm ³ 20 g	9,0	6,0	4,3	3,6	2,0	1,4	1500
7	Olej 11 + bentonit 1043	100 cm ³ 10 g	7,0	5,2	4,6	4,3	3,0	2,3	1700
8	Olej 11 + bentonit 1043	100 cm ³ 20 g	15,0	12,0	11,0	10,0	6,0	5,0	1400

* 1 lb/100 ft² – 0,4788 Pa

Olejoofilne bentonity otrzymywane są w wyniku modyfikacji naturalnie występujących iłów, które mają znaczący potencjał wymiany jonowej. Przykładem tego rodzaju iłów jest bentonit typu Wyoming, który może mieć około 50% zdolności jonowymiennej. Ponieważ jony sodowe w naturalnie występującym bentonicie zazwyczaj stanowią większą część jonów wymienialnych, do uzyskania tego rodzaju bentonitów najczęściej są wybierane bentonity sodowe. Oprócz wymienionych bentonitów mogą być wykorzystywane inne iły, takie jak np. attapulgit, nontronit, illit, saponit, zeolit i ziemia fulerska.

Do modyfikacji bentonitów sodowych stosowane są sole pierwszorzędowych, drugorzędowych i trzeciorzędowych amin. Najczęściej jednak do wytwarzania modyfikowanych kompleksów olejoofilnych bentonitów używa się czwartorzędowych soli amoniowych, które w wyniku reakcji z iłem powinny nadać bentonitom charakter hydrofobowy.

Po przeanalizowaniu danych literaturowych podjęto próbę modyfikacji bentonitu hydrofilowego Specjal z Zębca w warunkach laboratoryjnych za pomocą środków P74/14/BD/9 i P74/14/BD/15.

W wyniku obróbki uzyskano bentonit hydrofobowy P74/14/BD/9 i P74/14/BD/15 niepełniejący w wodzie. Otrzymane próbki bentonitów następnie sprawdzono pod względem ich właściwości hydrofobowych, dodając je do oleju w ilości 10% i 20%. Po zamieszaniu określono parametry reologiczne sporządzonych zawiesin i stopień obniżenia elek-

trycznej stabilności ES (tablica 1). Na podstawie uzyskanych wyników badań wybrano środek P74/14/BD/15, który może być stosowany do modyfikacji bentonitu. Dodatkowo zostały sprawdzone dwa rodzaje bentonitów: bentonit hydrofobowy H oraz bentonit 1043. Przeprowadzone badania pozwoliły na wybranie bentonitu H, który w największym stopniu wpływał na wzrost parametrów reologiczno-strukturalnych oleju przy jak najmniejszym obniżeniu jego wartości ES.

Dalsze badania laboratoryjne nad otrzymaniem emulsji inwersyjnej pozwoliły na wytypowanie środka powierzchniowo czynnego, który oprócz właściwości emulgacyjnych, w wyniku reakcji z bentonitem hydrofobowym H wpływał na zwiększenie parametrów reologicznych fazy olejowej. Wziąwszy pod uwagę otrzymane wyniki, do dalszych badań wytypowano bentonit hydrofobowy H z dodatkiem emulgatora E4.

Badania nad dobrorem emulgatorów do płuczek inwersyjnych

Emulgatory to związki chemiczne mające właściwości powierzchniowo czynne (SPCz), zdolne do zmniejszania napięcia na powierzchni kontaktu fazowego. Mają one charakterystyczną budowę amfifilową (biegunową), ponieważ zawierają w swojej cząsteczce asymetrycznie rozłożone zarówno polarne grupy hydrofilowe, jak i niepolarne – lipofilowe. Wskutek takiej budowy mają zdolność ustawiania się w sposób zorientowany na powierzchni kontaktu fazowego i zmniejszania napięcia powierzchniowego. Mechanizm ob-

niżania napięcia powierzchniowego polega na utworzeniu cienkiej, najczęściej monomolekularnej warstewki na granicy faz. Emulgatory, tworząc taką warstewkę, przyjmują na siebie „bycie granicą faz”, a ponieważ ich powinowactwo do obu faz jest podobne, powodują praktycznie zanik napięcia powierzchniowego (dobre emulgatory) lub przynajmniej jego poważne obniżenie (środki powierzchniowo czynne) i w ten sposób stabilizują emulsje [7, 9, 10]. W emulsjach powierzchnia styku dwóch faz (niemieszających się składników) jest bardzo duża – układ może być trwały tylko w przypadku, gdy siły napięcia powierzchniowego między fazami będą bliskie zeru. W przeciwnym przypadku cząstki fazy rozproszonej w bardzo krótkim czasie łączą się ze sobą w większe skupiska, doprowadzając w konsekwencji do rozdziału emulsji na dwie składowe: olej i wodę (zjawisko zwane *koalescencją*).

Przy opracowywaniu składu płuczki inwersyjnej szczególną uwagę zwracano na właściwy dobór emulgatorów. Odpowiedni ich dobór ułatwia rozproszenie i zemulgowanie

Bardzo pomocny w podjęciu decyzji o wyborze odpowiedniego emulgatora może być tzw. wskaźnik HLB (*hydrophilic-lipophilic balance*), czyli stała równowagi hydrofilowo-lipofilowej. HLB przedstawia stosunek równoczesnej rozpuszczalności substancji w fazie wodnej i olejowej. Wartość HLB zależna jest głównie od budowy cząsteczki, a dokładniej od stosunku części hydrofilowej do hydrofobowej, i określa, czy dany środek powierzchniowo czynny stabilizuje lepiej emulsje O/W czy W/O. Emulgatory o HLB poniżej 10 pozwalają wytwarzać emulsje typu W/O (są lepiej rozpuszczalne w fazie niepolarniej). HLB powyżej 10 predysponuje natomiast emulgator do użycia w emulsji typu O/W [9, 10, 12].

W tablicy 2 przedstawiono wyniki badań nad doбором emulgatorów w zależności od ich wartości HLB. Celem wykonanych testów było przeanalizowanie, jak wartość HLB emulgatorów wpływa na stabilność i rodzaj powstałej emulsji. Badania przeprowadzono przy udziale dwóch

Tablica 2. Badania laboratoryjne nad doбором emulgatorów w zależności od ich wartości HLB

B9080/B9020												
Stosunek objętościowy emulgatorów	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100	
Wartość HLB mieszaniny emulgatorów	4,3	5,6	6,8	8,1	9,4	10,6	11,9	13,2	14,5	15,7	17	
Skład emulsji [cm ³]												
Olej 11	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
B9080	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,5	0	
B9020	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	
25% CaCl ₂	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	
ES [V] ±1	100	90	79	72	67	56	1	1	1	1	1	

fazy wodnej w fazie olejowej – utworzenie emulsji i zabezpieczenie jej przed rozwarstwieniem w czasie. Trwałość układu emulsyjnego uzależniona jest od dwóch rodzajów sił: napięcia powierzchniowego, działającego w kierunku koalescencji kropelek fazy wodnej, oraz siły kohezji błonki powierzchniowej utworzonej przez emulgator, przeciwdziałającej koalescencji. Stabilność emulsji zależy w dużym stopniu od rodzaju zastosowanego emulgatora, który na powierzchni granicznej tworzy stan równowagi, tzw. film ochronny. Na ten stan równowagi układu emulsyjnego wpływa szereg czynników, takich jak: temperatura, ciśnienie, obecność elektrolitów, czas, ruchy Browna cząsteczek fazy rozproszonej, stosunek objętości faz i intensywność mieszania na etapie sporządzania emulsji [10, 11].

W celu stworzenia stabilnej emulsji stosuje się substancje o bardzo różnych właściwościach chemicznych. Często dobór odpowiedniego emulgatora (lub mieszaniny emulgatorów) jest niełatwy i wymaga wykonania wielu prób.

Tablica 3. Napięcie powierzchniowe i stabilność elektryczna ES wybranych środków chemicznych

Rodzaj środka chemicznego	Napięcie powierzchniowe [mN/m]	Stabilność elektryczna ES [V]
	±0,1	±1
Olej 11	27,0	>2000
E4	28,5	>2000
AI	21,0	22
AB	20,5	230
BG	30,3	320
R26	31,4	400
KAD	29,6	300
K3	34,6	550
K7	29,4	520
K30	34,3	1
G	29,6	550

emulgatorów o znanej wartości HLB: B9080 (HLB – 4,3) i B9020 (HLB – 17). Badania wykonano w następujący sposób: Do 70 cm³ oleju dodawano emulgatory w różnych proporcjach objętościowych, po wymieszaniu wprowadzano fazę wodną, którą stanowił 25-proc. CaCl₂. Następnie po zdyspergowaniu fazy wodnej sprawdzano rodzaj powstałych emulsji poprzez pomiar stabilności elektrycznej ES i określano ich trwałość w czasie (tablica 2). Zaproponowana metodyka badania umożliwia określenie wartości HLB emulgatora, przy której możliwe jest wytworzenie stabilnej emulsji. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że stabilne emulsje otrzymano przy dodatku mieszaniny emulgatorów o HLB od 12 do 17. Trwałość sporządzonych emulsji wynosiła około

24 godz., przy czym powstałe emulsje były typu O/W, tzn. fazę ciągłą stanowiła woda, a nie olej. Wyniki elektrycznej stabilności emulsji ES były równe 1 (tablica 2). Wyższe wartości ES uzyskano przy zastosowaniu mieszaniny emulgatorów o niższych wartościach HLB – od 4,3 do 9,4. Otrzymane emulsje charakteryzowały się wyższą wartością ES, ale nie tworzyły trwałych emulsji – trwałość oszacowano na od kilku do kilkunastu minut. Należy zaznaczyć, że w testach nie uzyskano emulsji inwersyjnych, których wartość ES powinna wynosić powyżej 300 V. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że przy sporządzaniu płuczek inwersyjnych należy wybierać emulgatory z grup charakteryzujących się niską wartością HLB. Stwierdzono także, że wartość HLB

Tablica 4. Badania nad opracowaniem składu emulsji inwersyjnej

Nr emulsji	Skład emulsji		ES [V]	Nr emulsji	Skład emulsji [cm ³ , g, %]		ES [V]
			±1				±1
1	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 R26	100 cm ³ 5 g 6 cm ³ 0,3 cm ³	150	6	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 G	100 cm ³ 5 g 6 cm ³ 0,4 cm ³	290
	+ Faza wodna 25% CaCl ₂	27 cm ³			+ Faza wodna 25% CaCl ₂	27 cm ³	
2	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 KAD R26	100 cm ³ 5 g 6 cm ³ 1,0 cm ³ 0,3 cm ³	120	7	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 BG	100 cm ³ 5 g 6 cm ³ 0,4 cm ³	270
	+ Faza wodna 25% CaCl ₂	27 cm ³			+ Faza wodna 25% CaCl ₂	27 cm ³	
3	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 R80	100 cm ³ 5 g 6 cm ³ 0,4 cm ³	250	8	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 K30	100 cm ³ 5 g 6 cm ³ 0,4 cm ³	260
	+ Faza wodna 25% CaCl ₂	27 cm ³			+ Faza wodna 25% CaCl ₂	27 cm ³	
4	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 R80	100 cm ³ 5 g 6 cm ³ 1,0 cm ³	100	9	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 Glic.	100 cm ³ 5 g 6 cm ³ 0,4 cm ³	250
	+ Faza wodna 25% CaCl ₂	27 cm ³			+ Faza wodna 25% CaCl ₂	27 cm ³	
5	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 K3	100 cm ³ 5 g 6 cm ³ 1,0 cm ³	250	10	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 E5	100 cm ³ 5 g 6 cm ³ 2 cm ³	350
	+ Faza wodna 25% CaCl ₂	27 cm ³			+ Faza wodna 25% CaCl ₂	27 cm ³	

emulgatora nie decyduje jednoznacznie o rodzaju powstałej emulsji. Dlatego też w dalszej części badań nie zawężano się do otrzymywania emulsji na zasadzie doboru emulgatorów na podstawie ich wartości HLB. Emulgatory do płuczek inwersyjnych próbowano również dobierać, kierując się wartością napięcia powierzchniowego. W tabelicy 3 zamieszczono dane dotyczące napięcia powierzchniowego oleju stanowiącego bazę płuczek inwersyjnych wybranych rodzajów środków oraz ich wartości ES.

Wartość napięcia powierzchniowego oleju bazowego, który został wybrany do sporządzania emulsji, wynosiła 27 mN/m. Na podstawie otrzymanych wyników wybrano środki, które charakteryzują się niskim napięciem powierzchniowym przy równoczesnej wysokiej wartości ES. Podstawowy emulgator do płuczek inwersyjnych powinien cechować się względnie wysoką wartością ES, być rozpuszczalny w oleju i nie powinien zbyt obniżyć ani podwyższyć jego napięcia powierzchniowego. Natomiast drugim rodzajem emulgatora umożliwiającym rozproszenie fazy wodnej w oleju powinien być emulgator, który jest rozpuszczalny zarówno w oleju, jak i w wodzie oraz którego cechują niskie wartości napięcia powierzchniowego. Na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego środków chemicznych wybrano kilka emulgatorów, a następnie z ich udziałem sporządzano emulsje. Badania doboru emulgatorów wykazały, że do przygotowania trwałej, jednorodnej emulsji inwersyjnej niewystarczające jest użycie pojedynczego lub nawet dwóch różnych środków o działaniu emulgującym.

W związku z powyższym emulgatory charakteryzujące się najsłabszym działaniem emulgującym wyeliminowano z dalszych badań, a pozostałe – w celu zwiększenia trwałości emulsji – łączono ze sobą w różnych konfiguracjach jakościowych i ilościowych. W toku prowadzonych badań spośród najefektywniejszych emulgatorów udało się stworzyć zestaw środków powierzchniowo czynnych, których użycie gwarantowało powstanie trwałej emulsji o elektrycznej stabilności powyżej 300 V (tablica 4, poz. 10). Wykonane testy wykazały, że najlepszym zestawem emulgatorów do sporządzenia płuczki inwersyjnej jest emulgator E4 dodawany w ilości około 6% oraz E5 w ilości 2% w stosunku do fazy olejowej. Przy takim zestawie emulgatorów możliwe było otrzymanie emulsji o stabilności elektrycznej wynoszącej 350 V (tablica 4, poz. 10).

Badania laboratoryjne nad opracowaniem środka zwilżającego do płuczki inwersyjnej

Podczas wiercenia otworu do płuczki trafiają zwierciny z przewiercanych warstw, z których większość ma charakter hydrofilowy. Płuczka inwersyjna powinna charakteryzować się stabilnością elektryczną ES powyżej 300 V. W przypadku gdy zwierciny i inne hydrofilowe cząstki stałe dostają się do

płuczki inwersyjnej, mają tendencję do łączenia się z cząsteczkami wody w większe skupiska, co wpływa na zwiększenie lepkości płuczki i obniżenie elektrycznej stabilności emulsji. To prowadzi do trudności w zakresie kontroli właściwości reologicznych płuczki wiertniczej i wzrostu jej filtracji. W celu uniknięcia powyższych problemów konieczne jest ciągle kontrolowanie elektrycznej stabilności płuczki i zapobieganie spadkowi trwałości emulsji poprzez dodatek środka zwilżającego, którego zadaniem jest pokrywanie powierzchni materiału hydrofilowego wprowadzanego do płuczki warstwą lipofilową. Szczególnie istotne jest to w przypadku płuczek o wyższej gęstości zawierających znaczne ilości materiału obciążającego oraz przy przewiercaniu warstw ilastych silnie pęczniejących pod wpływem wody.

Rolę środka zwilżającego mogą pełnić środki powierzchniowo czynne mające charakterystyczną budowę amfifilową (biegunową), ponieważ zawierają w swojej cząsteczce asymetrycznie rozłożone zarówno polarne grupy hydrofilowe, jak i niepolarne – lipofilowe. Zwilżenie materiałów stałych i nadanie im charakteru olejofilnego wpływa na zmniejszenie szybkości sedymentacji barytu i zwiercin, a zatem zapewnia lepsze zawieszenie substancji stałych w fazie olejowej. Środki emulgujące do pewnego stopnia mogą również powodować zwilżanie substancji stałych, ale z ograniczonym skutkiem.

Badania nad opracowaniem środka zwilżającego rozpoczęto od wyselekcjonowania poszczególnych komponentów, które następnie łączono ze sobą w odpowiednich proporcjach objętościowych, tworząc środki do zwilżania fazy stałej. Badania efektywności działania opracowanych środków prowadzono w porównaniu do płuczki niezawierającej środka zwilżającego (tablica 5). Płuczki inwersyjne po sporządzeniu charakteryzowały się stabilnością elektryczną na poziomie około 350 V. Proces skażania rozpoczęto od dodatku 5% łu mioceńskiego, następnie płuczkę poddano mieszaniu przez 30 minut i pozostawiono na 24 godziny. Po upływie założonego czasu sprawdzano stabilność elektryczną płuczki ES. Proces skażania płuczki łem mioceńskim prowadzono do 20% obj. Następnie na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że skażenie płuczki łem mioceńskim nie pogarsza stabilności opracowanej płuczki inwersyjnej. Płuczka jest w stanie przyjąć około 20% łu mioceńskiego bez znaczącego obniżenia jej elektrycznej stabilności (tablica 5). W celu wykazania różnic w działaniu zastosowanych środków zwilżających dalszy proces skażania kontynuowano za pomocą bentonitu Specjal z Zębca, który charakteryzuje się silnymi właściwościami pęczniejącymi w obecności wody i jest używany do sporządzania płuczek bentonitowych. Bentonit Specjal jako materiał bardziej hydrofilowy w płuczce bez dodatku środka zwilżającego spowodował obniżenie wartości ES z 380 V do 310 V, natomiast przy dodatku 20% – do 190 V (tablica 5).

Tablica 5. Badania nad doborem środka zwilżającego do płuczki inwersyjnej

Nr płuczki	Skład płuczki		ES [V]
			±1
1	Faza olejowa		350
	Olej 11	740 cm ³	
	Bentonit H	37 g	
	E4	45 cm ³	
	E5	15 cm ³	
	+ Faza wodna		
	25% CaCl ₂	200 cm ³	
2	Płuczka 1 + ił (miocen)	5%	360
3	Płuczka 2 + ił (miocen) Σ 10%	5%	360
4	Płuczka 3 + ił (miocen) Σ 15%	5%	380
5	Płuczka 4 + ił (miocen) Σ 20%	5%	380
6	Płuczka 5 + bentonit Specjal	5%	320
7	Płuczka 6 + bentonit Specjal Σ 10%	5%	260
8	Płuczka 7 + bentonit Specjal Σ 15%	5%	210
9	Płuczka 8 + bentonit Specjal Σ 20%	5%	190

Nr płuczki	Skład płuczki		ES [V]
			±1
10	Faza olejowa		350
	Olej 11	740 cm ³	
	Bentonit H	37 g	
	E4	45 cm ³	
	E5	15 cm ³	
	+ Faza wodna		
	25% CaCl ₂	200 cm ³	
11	Płuczka 10 + środek zwilżający nr 1	0,5 cm ³	390
12	Płuczka 11 + ił (miocen)	5%	420
13	Płuczka 12 + ił (miocen) Σ 10%	5%	440
14	Płuczka 13 + ił (miocen) Σ 15%	5%	460
15	Płuczka 14 + ił (miocen) Σ 20%	5%	480
16	Płuczka 15 + bentonit Specjal	5%	390
17	Płuczka 16 + bentonit Specjal Σ 10%	5%	340
18	Płuczka 17 + bentonit Specjal Σ 15%	5%	320
19	Płuczka 18 + bentonit Specjal Σ 20%	5%	300

W przypadku płuczki z dodatkiem środka zwilżającego nr 1 proces obniżania trwałości emulsji przebiegał znacznie wolniej, przy dodatku 10% bentonitu wartość ES obniżyła się do 340 V, a przy 20% bentonitu – do około 300 V (tablica 5). Analiza otrzymanych wyników badań potwierdziła, że opracowany środek zwilżający nr 1 powinien, przy odpowiednim dawkowaniu na etapie wzbogacania płuczki w zwierconą fazę stałą o charakterze hydrofilowym, zapewnić utrzymanie elektrycznej stabilności płuczki inwersyjnej powyżej 300 V.

Badania laboratoryjne nad wyborem optymalnego stosunku fazy olejowej do wodnej

W wyniku przeprowadzonych badań laboratoryjnych ustalono skład płuczki inwersyjnej i sposób jej sporządzania. Płuczki inwersyjne o różnym stosunku zawartości fazy olejowej do wodnej poddawano badaniom pod kątem odporności na elektrolity, fazę stałą i podwyższoną temperaturę (tablica 6).

Płuczka inwersyjna o stosunku fazy olejowej do wodnej 90:10 charakteryzowała się lepkością plastyczną 12 mPa·s, granicą płynięcia 3,3 Pa oraz stabilnością elektryczną wynoszącą 360 V. W wyniku dodatku barytu do gęstości 1200 kg/m³ następuje wzrost lepkości plastycznej płuczki do 19 mPa·s

i granicy płynięcia do 7,6 Pa, przy zachowaniu stabilności elektrycznej emulsji wynoszącej około 380 V (tablica 6). Płuczka inwersyjna o stosunku fazy olejowej do wodnej 80:20 charakteryzuje się nieznacznie wyższymi parametrami reologiczno-strukturalnymi, lepkością plastyczną 13 mPa·s, granicą płynięcia 5,4 Pa oraz mniejszą filtracją, wynoszącą około 2,8 cm³/30 min. Obciążenie płuczki barytem do 1200 kg/m³ powoduje zwiększenie elektrycznej stabilności płuczki z 340 V do 380 V oraz obniżenie filtracji do 2,4 cm³/30 min (tablica 6).

Analiza otrzymanych wyników badań wykazała, że optymalny stosunek fazy olejowej do wodnej to 80:20. Opracowana płuczka inwersyjna w całym cyklu skażania (tablica 6) utrzymywała wysoką stabilność elektryczną ES, powyżej 300 V, filtracja płuczki wynosiła 2,4–2,8 cm³/30 min. Wygrzanie płuczki w temperaturze 120°C nie spowodowało pogorszenia jej właściwości. Stabilność elektryczna płuczki obniżyła się z 380 V do 360 V, ale nie odnotowano większych zmian w wartościach filtracji. Można jedynie zauważyć, że po wygrzaniu płuczki w 120°C w warunkach statycznych nastąpił niewielki wzrost jej lepkości plastycznej, z 26 mPa·s do 29 mPa·s, i granicy płynięcia, z 6,2 Pa do 7,6 Pa (tablica 6).

Tablica 6. Badania laboratoryjne płuczki inwersyjnej o stosunku fazy olejowej do wodnej 90:10 i 80:20

Nr płuczki	Skład płuczki		Gęstość [kg/m ³]	Lepkość [mPa · s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	Filtracja [cm ³]	ES [V]
			ρ ±5	η_{pl} ±1	η_s ±0,25	τ_y ±0,75	I/II ±0,05	±0,2	±1
Stosunek fazy olejowej do wodnej 90:10									
1	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 E5	865 cm ³ 43,2 g 26 cm ³ 9 cm ³	870	12	15,5	3,3	1,4/1,9	3,2	360
	+ Faza wodna 25% CaCl ₂	100 cm ³							
2	Płuczka 1 + baryt		1200	19	27,0	7,6	2,4/2,9	3,2	390
3	Płuczka 2 + ił (miocen)	5%	1230	20	28,0	7,6	2,4/2,9	3,2	380
4	Płuczka 3 temp. 120°C		1230	21	30,0	8,6	2,4/3,3	2,8	360
Stosunek fazy olejowej do wodnej 80:20									
5	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 E5	740 cm ³ 37 g 45 cm ³ 15 cm ³	890	13	19	5,4	1,9/2,9	2,8	340
	+ Faza wodna 25% CaCl ₂	200 cm ³							
6	Płuczka 5 + baryt		1220	18	28	5,7	2,9/3,8	2,4	380
7	Płuczka 6 + ił (miocen)	5%	1250	26	31,5	6,2	3,3/4,3	2,4	380
8	Płuczka 7 temp. 120°C		1250	29	37	7,6	4,8/5,3	2,4	350

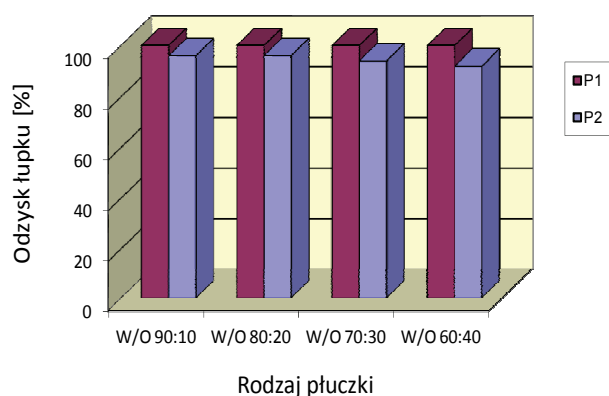
Płuczki o większej zawartości fazy wodnej charakteryzują się zwiększonymi parametrami reologiczno-strukturalnymi, wymagają stosowania zwiększonej ilości emulgatorów i wykazują znacznie mniejszą stabilność elektryczną ES.

Przeprowadzona analiza dyspersyjna opracowanych płuczek potwierdziła ich bardzo dobre właściwości inhibitacyjne w stosunku do łupku miocenińskiego. Łupek ten w płuczkach inwersyjnych nie dyspergował, a jego ilości odzyskane z płuczek wynosiły (P_1) około 100% (rysunek 1), natomiast wielkości odzysku łupku miocenińskiego po powtórny dyspergowaniu go w wodzie były niewiele mniejsze (P_2) – od 92% do 96% (w zależności od stosunku fazy olejowej do wodnej). Olej jako filtrat z płuczek inwersyjnych, wnikając w pory skały, powoduje hydrofobizację.

Ponieważ opracowana płuczka inwersyjna powinna charakteryzować się pewną odpornością w stosunku do związków o charakterze kwaśnym, jak i zasadowym, przeprowadzono

badania w celu określenia odporności opracowanej płuczki na zmiany wartości pH fazy wodnej. Płuczka inwersyjna o zwiększonej alkalicyzności do utrzymania stabilności emulsji wymaga dodawania związków wapnia do fazy wodnej. Istnieją także płuczki inwersyjne, które uzyskują wysoką stabilność emulsji przy dodatku do fazy wodnej kwasów karboksylowych. Opracowana płuczka inwersyjna do utrzymania stabilności nie wymaga dodawania ani związków wapnia, ani kwasów karboksylowych. W celu określenia odporności tej płuczki na zmiany pH sporządzono płuczki z udziałem fazy wodnej o niskim i wysokim pH. Wartość pH fazy wodnej podnoszono za pomocą Ca(OH)₂, a obniżano kwasem cytrynowym. Następnie po sporządzeniu płuczek określono ich stabilność elektryczną ES i właściwości reologiczno-strukturalne (tablica 7).

Badania te potwierdziły, że przy wykorzystaniu wybranych środków możliwe jest wytworzenie płuczki inwersyjnej z dodatkiem fazy wodnej o niskim pH, około 3, jak również



Rys. 1. Wartości odzysku łupku miocenińskiego dyspergowanego w płuczkiach inwersyjnych o różnym stosunku fazy olejowej do wodnej

płuczki z udziałem fazy wodnej o wysokim pH, około 11,5. Otrzymane płuczki charakteryzowały się podobnymi parametrami reologicznymi, filtracją wynoszącą 2–2,4 cm³/30 min oraz stabilnością elektryczną ES powyżej 300 V (tablica 7). Badania skażenia płuczki za pomocą Ca(OH)₂ i kwasu cytrynowego także potwierdziły odporność opracowanej płuczki. W całym cyklu skażenia, zarówno Ca(OH)₂, jak i kwasem cytrynowym, płuczka inwersyjna zachowała stabilność elektryczną ES powyżej 300 V.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że opracowana płuczka inwersyjna o stosunku fazy olejowej do wodnej 80:20 jest stabilna w szerokim zakresie pH fazy wodnej od 3 do 11,5 i wykazuje dużą odporność na skażenie związkami o charakterze kwaśnym, jak i zasadowym.

Tablica 7. Badania laboratoryjne nad określeniem odporności opracowanej płuczki inwersyjnej na zmiany wartości pH fazy wodnej

Nr płuczki	Skład płuczki		Gęstość [kg/m ³]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	Filtracja [cm ³]	ES [V]
			ρ ±5	η_{pl} ±1	η_s ±0,25	τ_y ±0,75	I/II ±0,05	±0,2	±1
1	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 E5 + Faza wodna 25% CaCl ₂ 10% kwas cytrynowy + baryt	740 cm ³ 37 g 45 cm ³ 15 cm ³ 184 cm ³ 16 cm ³	1210	26	31,5	5,3	3,3/3,8	2,0	320
2	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 E5 + Faza wodna 25% CaCl ₂ + Ca(OH) ₂ + baryt	740 cm ³ 37 g 45 cm ³ 15 cm ³ 200 cm ³ 8 g	1210	25	31,5	6,2	3,3/3,8	2,4	360
3	Faza olejowa Olej 11 Bentonit H E4 E5 + Faza wodna 25% CaCl ₂ + baryt	740 cm ³ 37 g 45 cm ³ 15 cm ³ 200 cm ³	1190	22	29	6,7	3,3/3,8	2,4	360

Wnioski

Przeprowadzone badania laboratoryjne nad opracowaniem płuczki inwersyjnej pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Do sporządzenia płuczki inwersyjnej należy zastosować emulgator E4 dodawany w ilości około 6% oraz emulgator E5 dodawany w ilości 2% w stosunku do fazy olejowej.

- Przy takim zestawie emulgatorów możliwe było otrzymanie emulsji o stabilności elektrycznej powyżej 350 V.
2. Badania nad doborem środków do zwiększania lepkości fazy olejowej pozwoliły na wytypowanie bentonitu hydrofobowego, który umożliwiał regulowanie parametrów reologiczno-strukturalnych płuczek inwersyjnych bez znacznego obniżenia ich elektrycznej stabilności.
 3. Na podstawie wykonanych badań opracowano środek do zwilżania fazy stałej, który przy odpowiednim dawkowaniu na etapie wzbogacania płuczki podczas wiercenia otworu w zwierconą fazę stałą o charakterze hydrofilowym powinien zapewnić utrzymanie elektrycznej stabilności płuczki inwersyjnej powyżej 300 V.
 4. Opierając się na przeprowadzonych badaniach dyspersji łupku mioceńskiego w środowisku płuczki, można stwierdzić, że opracowana płuczka charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami inhibitacyjnymi. Wielkość odzysku łupku mioceńskiego wynosi około 100% po dyspergowaniu go w płuczce i około 96% po dyspergowaniu go w wodzie.
 5. Wykonane badania pozwoliły na opracowanie składu płuczki inwersyjnej o stosunku fazy olejowej do wodnej 80 do 20. Opracowana płuczka inwersyjna jest stabilna w szerokim zakresie pH fazy wodnej od 3 do 11,5 i wykazuje dużą odporność na skażenie związkami o charakterze kwaśnym, jak i zasadowym.
 6. Uzyskane wyniki wskazują na celowość kontynuowania badań laboratoryjnych w zakresie: sprawdzenia właściwości opracowanej płuczki w warunkach otworopodobnych, określenia odporności płuczki inwersyjnej na działanie wysokiej temperatury i ciśnienia oraz oceny wpływu opracowanej płuczki na strefę przyodwiertową.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 3, s. 149–158

Artykuł nadesłano do Redakcji 20.11.2014 r. Zatwierdzono do druku 24.12.2014 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania laboratoryjne nad opracowaniem składu inwersyjnej płuczki wiertniczej odpornej na zmiany pH* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlec. 0029/KW/14, nr archiwalny: DK-4100-29/14.

Literatura

- [1] Alford P., Anderson D., Bishop M., Goldwood D., Stouffer C., Watson E., Karonka M., Moore R.: *Novel Oil Based Mud Additive Decreases HTHP Fluid Loss and Enhances Stability*. AADE-14-FTCE-18, 2014, pp. 1–5.
- [2] Blanchet D., Audibert A., Argillier J. F.: *Anaerobic Biodegradability of Oil Base Fluid for Invert Emulsion drilling fluids*. SPE-39386-MS, 1998, pp. 1–8.
- [3] Demirdal B., Cunha J. C.: *Olefin-Based Synthetic-Drilling-Fluids Volumetric Behavior Under Downhole Conditions*. SPE-108159-MS, 2007, pp. 1–8.
- [4] Deville J. P.: *Inhibition of Hydrolytic Degradation in Ester-Based Invert Emulsion Drilling Fluids*. AADE-10-DF-HO-47, 2010, pp. 1–7.
- [5] Fernandez J., Sharp K., Plummer D.: *Enhanced Fluid Viscosity Using Novel Surfactant Chemistry Purposely Designed for Low-Aromatic Mineral and Synthetic Base Fluids*. AADE-14-FTCE-15, 2014, pp. 1–11.
- [6] Friedheim J. E.: *Second-Generation Synthetic Drilling Fluids*. SPE-38251-JPT, July 1997, pp. 724–728.
- [7] Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B.: *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. New York: John Wiley, 2002, pp. 451–471.
- [8] *Hydrophilic-lipophilic balance*. Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrophilic-lipophilic_balance (dostęp: listopad 2014).
- [9] Jasinski B.: *Badania nad zastosowaniem emulsji olejowo-wodnych jako cieczy roboczych o obniżonej gestosci*. Nafta-Gaz 2012, nr 12, s. 1155–1164.
- [10] Ogonowski J., Tomaszewicz-Potepa A.: *Związki powierzchniowo czynne*. Kraków, Politechnika Krakowska, 1999, s. 25–105.
- [11] Shinoda K., Friberg S.: *Emulsions and Solubilization*. New York, John Wiley, 1986, s. 60–140.
- [12] Syrek H., Antosz A., Pirowski A.: *Badania laboratoryjne nad wytwarzaniem mikroemulsji woskowych metoda wysokociśnieniowej homogenizacji*. Nafta-Gaz 2010, nr 8, s. 724–732.
- [13] Uliasz M. i in.: *Dobór środków chemicznych do sporządzania płuczek na osnowie oleju*. Dokumentacja INiG, Kraków 2001, nr zlec. 24/KW/2001, s. 1–32.

Akty prawne i normatywne

- [14] Patel A. D., Friedheim F.: *Invert Emulsion Drilling Fluids and Muds Having Negative Alkalinity and Elastomer Compatibility*. Patent US 6,589,917 B2, 2003.



Mgr inż. Sławomir BŁAŻ
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie
Technologii Wiercenia.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: slawomir.blaz@inig.pl