

**Sławomir Wysocki\*, Danuta Bielewicz\*, Marta Wysocka\***

## **BADANIA LABORATORYJNE NOWO OPRACOWANYCH BEZIŁOWYCH PŁUCZEK KATIONOWO-SKROBIOWYCH PRZEZNACZONYCH DO PRZEWIERCANIA SKAŁ ILASTYCH\*\***

### **1. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA USZKODZENIE ŚCIANY OTWORU PRZEZ PŁUCZKĘ NA OSNOWIE WODNEJ**

Przewiercanie dużych interwałów skał ilasto-lupkowych stwarza duże trudności, których przyczyną jest hydratacja, pęcznienie i dyspersja skał ilastych. Zjawiska te mogą prowadzić do wystąpienia komplikacji i awarii wiertniczych spowodowanych utratą stateczności ściany otworu na skutek osypywania się skał do otworu, kawernowania, a także zmniejszenia się średnicy otworu. Badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy doprowadziły do opracowania receptur płuczek inhibitowanych zarówno ilowych jak i beziłowych, powodujących zmniejszenie hydratacji skał ilastych.

### **2. PRZEPIY W CIECZY W PRZESTRZENI PIERŚCIENIOWEJ**

W niektórych warunkach geologicznych przepływ płuczki w przestrzeni pierścieniowej powinien mieć charakter laminarny. Przepływ turbulentny może bowiem powodować erozję ściany otworu – kawernowanie, osypywanie skały do otworu. W celu zapewnienia laminarnego typu przepływu płuczki w przestrzeni pierścieniowej stosuje się odpowiednie ciśnienie na pompach płuczkowych oraz płuczkę o odpowiedniej lepkości [4].

### **3. NIEZRÓWNOWAŻONE CIŚNIENIE W OTWORZE**

Skały ilaste pod wpływem ciśnienia nadkładu mogą „płynąć” w kierunku otworu wiertniczego, powodując destabilizację ściany otworu i związane z tym komplikacje wiertnicze. Zbyt niskie ciśnienie hydrostatyczne płuczki może również prowadzić do erupcji płynów

---

\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

\*\* Praca wykonana w ramach badań statutowych na WWiG AGH w Krakowie, jest częścią pracy doktorskiej mgr. S. Wysockiego.

łożowych z przewierczanych warstw. W takim przypadku ważne jest zapewnienie odpowiednio wysokiego ciśnienia hydrostatycznego, wywieranego przez słup płuczki wiertniczej na ścianę otworu, które będzie równoważyć ciśnienie skał i płynów złożowych. W przypadku, gdy przy przewiercaniu skał ilastych stosowane jest zbyt wysokie ciśnienie płuczki w przestrzeni pierścieniowej, znacznie wzrasta filtracja, co prowadzi do nadmiernego pęcznienia i w konsekwencji do uszkodzenia skały ilastej. Zazwyczaj rozpoznanie występowania nie zrównoważonego ciśnienia jest trudne i ujawnia się dopiero w postaci erupcji płynów złożowych lub utraty cyrkulacji płuczki. Równoważenie ciśnienia odbywa się poprzez dobór płuczki wiertniczej o odpowiedniej gęstości [2].

#### **4. NATURALNE KRUSZENIE SIĘ SKAŁ ILASTYCH**

Duże problemy z utrzymaniem stabilności ściany otworu wiertniczego występują podczas przewiercania skał ilastych na obszarach, na których trwają procesy wypiętrzania górotworu. Skały takie wykazują naturalną tendencję do kruszenia się i osypywania na dno otworu. Spowodowane to jest niedostatecznym „związaniem” iłków ze sobą. Jedyną drogą zapobiegania komplikacjom podczas przewiercania takich skał jest zapewnienie laminarnego przepływu płuczki w przestrzeni pierścieniowej, stosowanie zrównoważonego ciśnienia hydrostatycznego płuczki oraz minimalizacja hydratacji skały ilastej poprzez stosowanie płuczek inhibitowanych [3].

#### **5. HYDRATAcja MINERAŁÓW ILASTYCH – POWIERZCHNIOWA I OSMOTYCZNA**

Adsorpcję wody na minerałach ilastych można podzielić na dwa etapy: hydratację powierzchniową i hydratację osmotyczną.

Hydratacja powierzchniowa polega na adsorpcji wody przez kationy międzypakietowe oraz pakiety krzemionkowe. Ilość zaadsorbowanej wody zależy od budowy chemicznej iłków. Minerale zawierające kationy sodowe charakteryzują się znacznie wyższą adsorpcją wody niż ily potasowe, wapniowe lub magnezowe. Hydratacja powierzchniowa hamowana jest w wyniku wymiany jonowej. Rolę inhibitora hydratacji spełniają jony potasowe  $K^+$ , wapniowe  $Ca^{2+}$  oraz amonowe  $NH_4^+$ .

Hydratacja osmotyczna jest wynikiem braku równowagi pomiędzy aktywnością jonów w przestrzeniach międzypakietowych iłków, a ich aktywnością w płuczce i polega na przepływie cząstek rozpuszczalnika od niższego do wyższego stężenia elektrolitów, w celu zrównoważenia ciśnienia osmotycznego. Ograniczenie hydratacji osmotycznej osiąga się najczęściej poprzez stosowanie płuczek o wysokiej koncentracji elektrolitów [1].

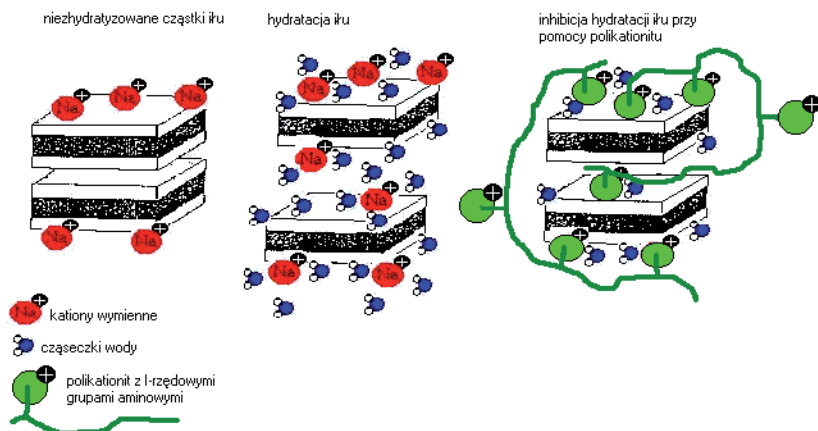
Najlepsze właściwości inhibitujące wykazują płuczki olejowo-dyspersyjne, jednak są one bardzo drogie i szkodliwe dla środowiska. Dlatego w praktyce często stosowane są płuczki o podwójnym systemie inhibicji np. płuczki polimerowo-potasowe.

W płuczках o podwójnym systemie inhibicji ograniczenie hydratacji skał ilastych osiąga się dzięki zastosowaniu inhibitorów jonowych (przeważnie sole potasu) w połączeniu

z inhibitorami polimerowymi tzw. polimerami kapsułującymi, które adsorbują się na ścianie otworu i wytwarzają trudno przepuszczalną dla cząsteczek wody, adsorpcyjną warstwę polimerową. Stosowanie takich polimerów zapobiega również dyspersji zwiercin w płuczce podczas ich wynoszenia na powierzchnię [1].

Obecnie jako polimery kapsułujące powszechnie stosowane są głównie polimery anionowe (np. PHPA). Ponieważ jednak ponad 90% powierzchni iłów zawiera ładunki ujemne, logiczne wydaje się zastosowanie polimerów kationowych, zawierających w łańcuchu ładunki dodatnie, które efektywnie adsorbują się na ujemnie naładowanych iłach, wytwarzając barierę nieprzepuszczalną dla wody [5].

Badania przeprowadzone do tej pory w Zakładzie Wiertnictwa i Geoinżynierii WWNiG AGH pokazały, że polimery kationowe wykazują bardzo dobre właściwości flokulacyjne w stosunku do bentonitów używanych do sporządzania płuczek wiertniczych, w związku z czym nie można ich stosować w płuczkach iłowych. Jednocześnie stwierdzono, że polimery kationowe o krótkich łańcuchach bardzo dobrze chronią skały ilaste przed hydratacją i pęcznieniem, a zwierciny przed dezintegracją i dyspersją [6]. W przypadku polikationitów o krótkich łańcuchach głównych, mechanizm działania zbliżony jest do inhibicji jonowej. Dodatnie grupy funkcyjne polimeru zastępują kationy wymienne w przestrzeniach międzypakietowych iłów (podobnie jak ma to miejsce w przypadku jonów  $K^+$ , czy  $Ca^{2+}$ ). Ponieważ jednak grupy kationowe połączone są za pomocą łańcucha głównego polimeru, otrzymuje się dodatkowe wzmocnienie struktury ładu, poprzez uniemożliwienie oddalania się pakietów od siebie (rys. 1). Skutecznie zapobiega to dyspersji cząstek ilastych, w tym również zwiercin.



Rys. 1. Mechanizm działania inhibitora polikationowego o krótkim łańcuchu głównym

Jak stwierdzono na podstawie przeprowadzonych badań, zastosowanie polikationitów w płuczkach iłowych jest bardzo utrudnione, czy wręcz niemożliwe. Rozwiązanie tego problemu stanowią płuczki beziłowe. Do niedawna płuczki takie, ze względu na wysoką cenę,

stosowane były głównie w celach specjalnych, np. płuczki do dowiercania złóż węglowodorów. Obecnie rozwój badań i wzrost produkcji polimerów przyczyniają się do systematycznego obniżania cen, zarówno polimerów syntetycznych jak i biopolimerów. Skutkuje to tym, że coraz częściej rezygnuje się z wierceń płuczkami iłowymi zastępując je płuczkami beziłowymi, w których za wytworzenie struktury odpowiadają wyselekcjonowane polimery. Dodatkową zaletą płuczek beziłowych jest fakt, że ze względu na brak cząstek stałych (bentonit), charakteryzują się one dużo lepszymi właściwościami smarnymi oraz ściernymi w porównaniu z płuczkami iłowymi [6].

Do badań wytypowano dwa polimery kationowe: PAll oraz PNVAm\*HCl. Oba polikationity zawierają w łańcuchach bocznych pierwszorzędowe grupy aminowe o stosunkowo niewielkiej zawadzie sterycznej. Początkowo rozważano również płuczki z dodatkiem polikationitów: PAPTAC, PAETAC. Są to polimery zawierające w łańcuchach bocznych IV-rzędowe grupy aminowe o stosunkowo dużej zawadzie sterycznej. Jednak przeprowadzone badania wstępne nie potwierdziły przydatności tych polimerów do płuczek wiertniczych [6].

## 6. SKŁAD I PARAMETRY TECHNOLOGICZNE

Pierwszym etapem badań było opracowanie składów płuczek polikationowo-skrobiowych z użyciem polimerów: PAll oraz PNVAm\*HCl, tak aby przy użyciu minimalnej ilości składników, ich parametry mieściły się w założonych granicach. Przeprowadzone badania wstępne doprowadziły do ustalenia składów płuczek przedstawionych w tabeli 1.

**Tabela 1**

Skład i parametry technologiczne opracowanych płuczek polikationowo-skrobiowych

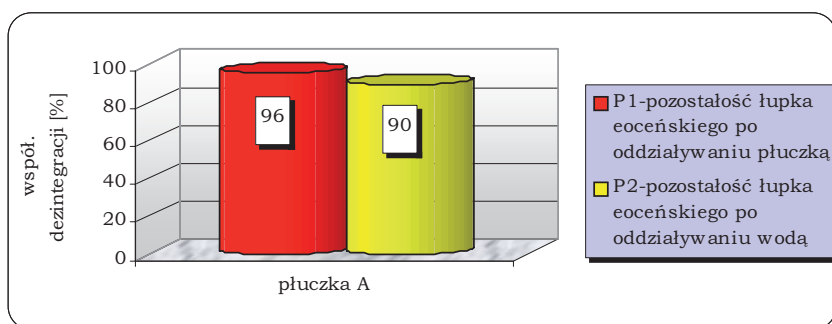
Skład płuczki A		Parametry technologiczne	
CMS	2%	Gęstość	1,03 [g/cm <sup>3</sup> ]
Tylose EHH	0,2%	Lepkość plastyczna	14 [mPas]
XC-Polymer	0,03%	Lepkość pozorna	21 [mPas]
PAll	0,5%	Granica płynięcia	6,7 [Pa]
KHCO <sub>3</sub>	1%	Wytrzymałość strukturalna	4/5 [Pa]
		Filtracja	3,2 [ml]
		pH	9 [-]
Skład płuczki B		Parametry technologiczne	
CMS	2%	Gęstość	1,04 [g/cm <sup>3</sup> ]
Tylose EHH	0,2%	Lepkość plastyczna	15,5 [mPas]
XC-Polymer	0,03%	Lepkość pozorna	23 [mPas]
PNVAm*HCl	0,4%	Granica płynięcia	7,2 [Pa]
KHCO <sub>3</sub>	1%	Wytrzymałość strukturalna	4/6 [Pa]
		Filtracja	2,8 [ml]
		pH	9,1 [-]

W płuczce zastosowano karboksymetyloskrobię CMS, która zapewnia wytworzenie wymaganej struktury płuczki. Założone parametry technologiczne uzyskano przy pomocy Tylose EHH (regulator lepkości, dodatkowo wpływa na poprawę odporności temperaturowej badanych płuczek) oraz biopolimeru XC-Polymer (regulator granicy płynięcia). Rolę inhibitorów hydratacji skał ilastych spełniały polikationity: PAll oraz PNVAm\*HCl oraz kwaśny węglan sodowy.

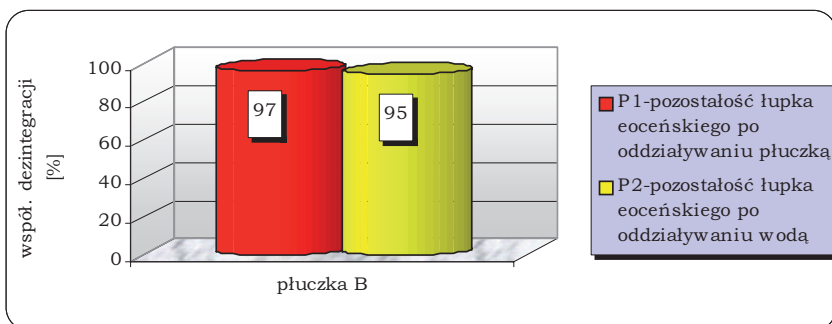
## 7. TESTY DEZINTEGRACJI SKAŁ ILASTYCH

W celu sprawdzenia przydatności badanych płuczek polikationowo-skrobiowych do przewiercania skał ilastych przeprowadzono testy dezintegracji łupka eoceńskiego. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 2 i 3.

Wyniki testu dezintegracji wykazują ponad 95% skuteczność inhibicji iłów przez badane płuczki polikationowo-skrobiowe oraz trwałą adsorpcję polimerów na powierzchni łupka, na co wskazuje wynik pomiaru po przemyciu próbek wodą destylowaną.

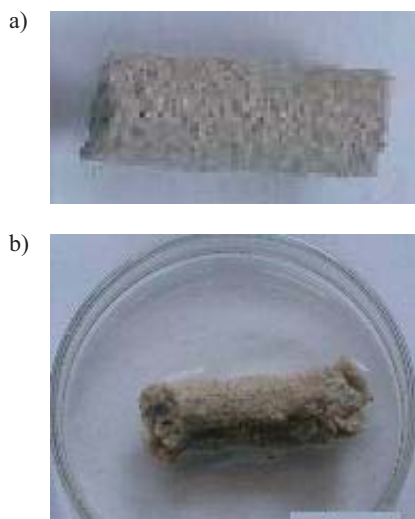


Rys. 2. Test dezintegracji łupka eoceńskiego w płuczce polikationowo-skrobiowej z polimerem PAll



Rys. 3. Test dezintegracji łupka eoceńskiego w płuczce polikationowo-skrobiowej z polimerem PNVAm\*HCl

W celu potwierdzenia właściwości inhibitujących hydratację ilów przez badane płuczki przeprowadzono test pęcznienia beleczek QSE Pellets. Test polega na zanurzeniu belecзки w filtracie uzyskanym z badanej płuczki na okres 24 godzin. Następnie porównuje się rozmiary belecзки przed i po teście. Wyniki badań płuczki polikationowo-skrobiowej z polimerem PNVAm\*HCl przedstawiono na rysunku 4.



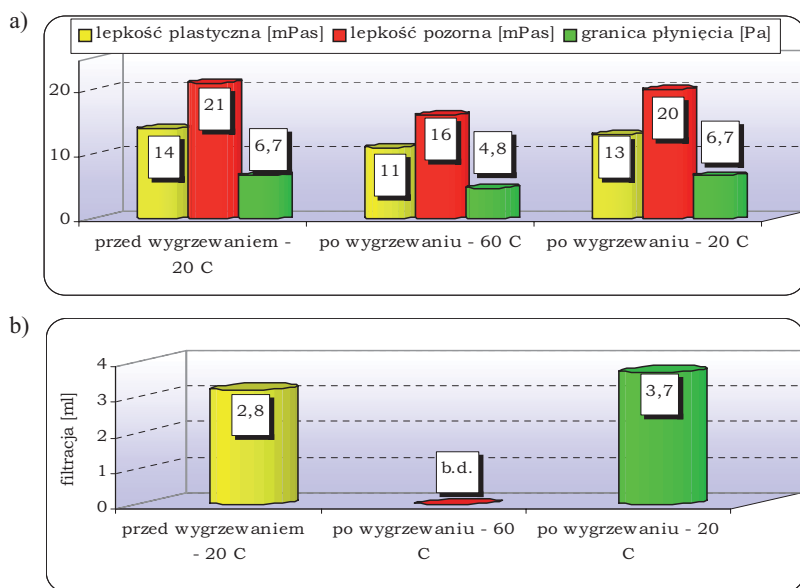
**Rys. 4.** Test pęcznienia beleczek QSE Pellets w filtracie uzyskanym z płuczki polikationowo-skrobiowej z polimerem PNVAm\*HCl: a) beleczka przed testem; b) płuczka polikationowo-skrobiowa z PNVAm\*HCl

Wyniki testów wykazują na skuteczne inhibitujące działanie badanej płuczki. Beleczka QSE Pellets spęczniała w niewielkim stopniu i wykazuje stosunkowo dużą wytrzymałość mechaniczną.

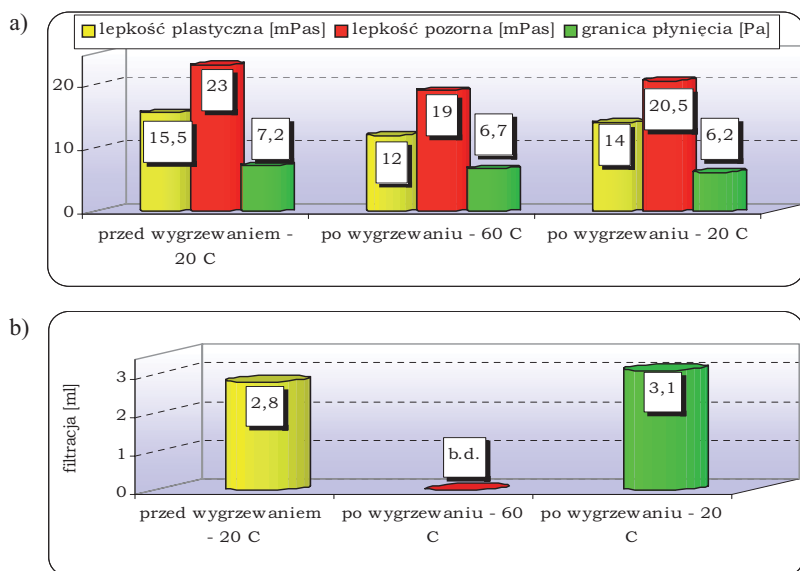
## 8. BADANIA ODPORNOŚCI TEMPERATUROWEJ

W celu sprawdzenia odporności temperaturowej płuczek polikationowo-skrobiowych przeprowadzono badanie polegające na wygrzewaniu płuczki w piecu typu Rollen-Oven w temperaturze 60°C przez 16 godzin. Następnie przeprowadzono pomiary parametrów reologicznych płuczki w temperaturze 60°C oraz po ochłodzeniu do temperatury 20°C i porównano je z wynikami pomiarów parametrów płuczki przed wygrzewaniem. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 5 i 6.

Zmiana parametrów reologicznych badanych płuczek polikationowo-skrobiowych z polimerami PAlI i PNVAm\*HCl pod wpływem wygrzewania są stosunkowo niewielkie co wskazuje na dobrą odporność temperaturową obu płuczek.



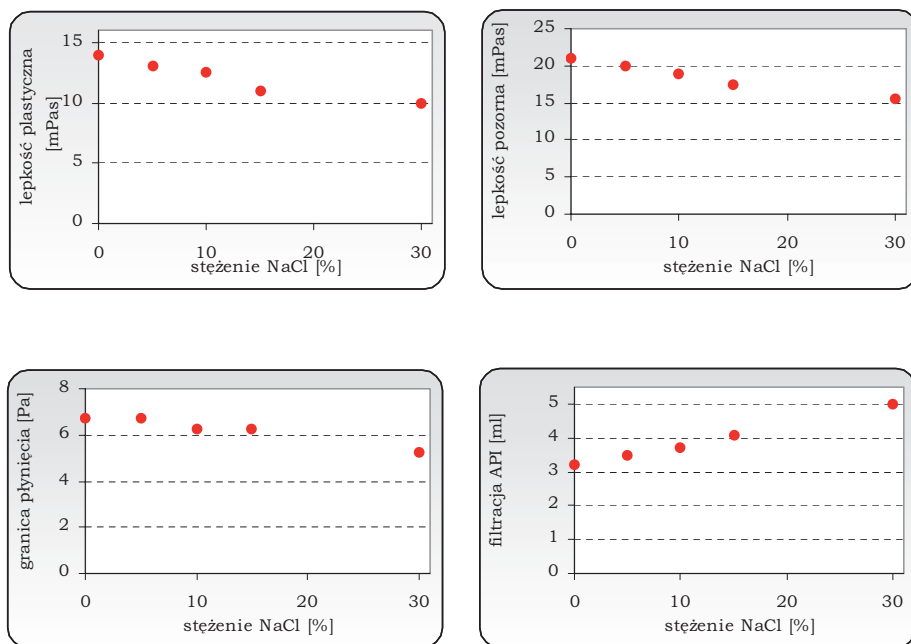
**Rys. 5.** Parametry reologiczne (a); filtracja (b) płuczki polikationowo-skrobiowej z polimerem PAll przed i po wygrzewaniu w piecu obrotowym Rollen-Oven. Na rysunku podano temperatury płuczek podczas wykonywania pomiaru



**Rys. 6.** Parametry reologiczne (a); filtracja (b) płuczki polikationowo-skrobiowej z polimerem PNVAm\*HCl przed i po wygrzewaniu w piecu obrotowym Rollen-Oven. Na rysunku podano temperatury płuczek podczas wykonywania pomiaru

## 9. BADANIA ODPORNOŚCI PŁUCZEK POLIKATIONOWO-SKROBIOWYCH NA SKAŻENIE CHEMICZNE

W celu sprawdzenia odporności badanych płuczek na skażenie jonami jedno- i dwuwartościowymi przeprowadzono badania wpływu NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> na ich parametry technologiczne. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 7–10.



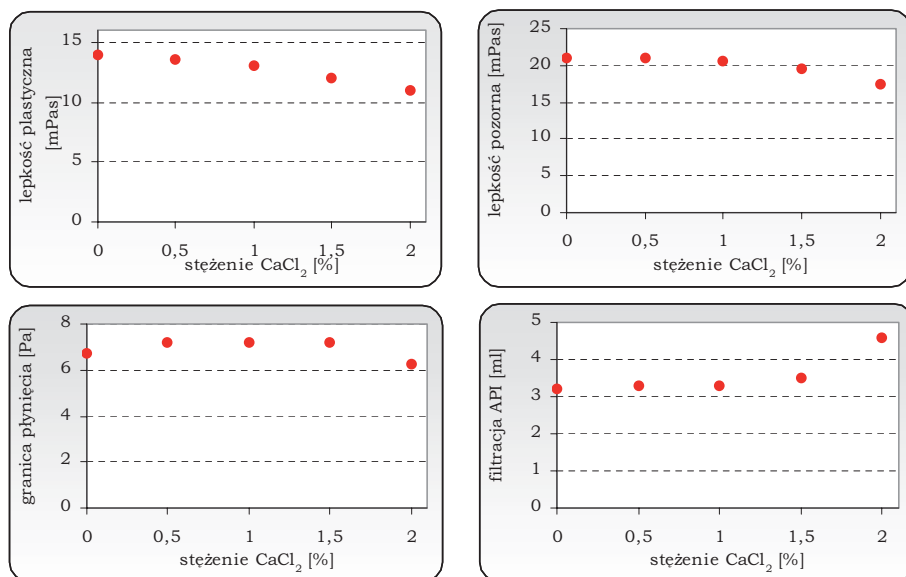
**Rys. 7.** Zmiana parametrów reologicznych i filtracji płuczki polikationowo-skrobiowej z polimerem PALL pod wpływem NaCl

Stosunkowo niewielkie obniżenie parametrów reologicznych i nieznaczny wzrost filtracji świadczą, że płuczka polikationowo-skrobiowa z polimerem PALL wykazuje bardzo dobrą odporność na zasolenie chlorkiem sodu.

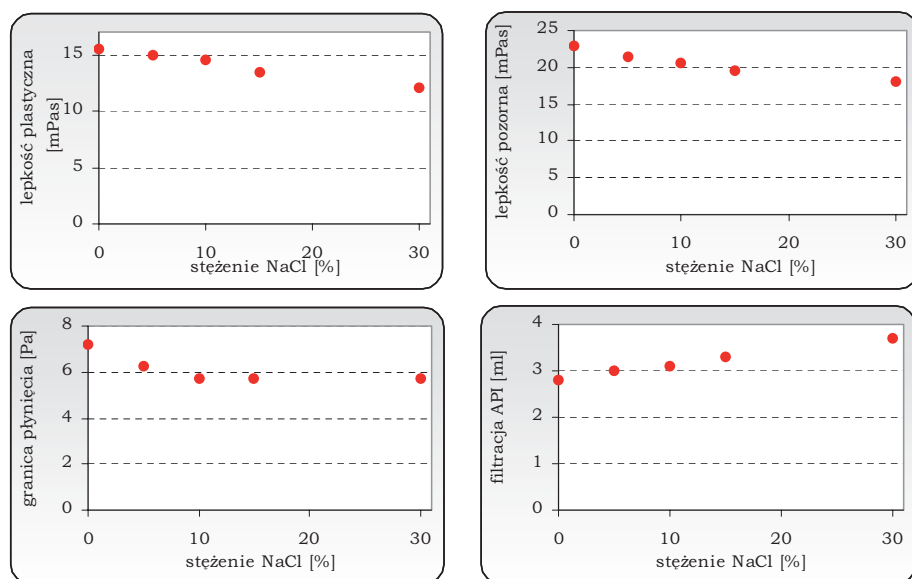
Badania wykazały również, że płuczka polikationowo-skrobiowa z polimerem PALL charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością na skażenie solami dwuwartościowymi. Parametry reologiczne i filtracja pozostają stabilne pomimo stosunkowo dużego dodatku soli.

Przeprowadzone badania wykazały, że płuczka polikationowo-skrobiowa z polimerem PNVAm\*HCl charakteryzuje się bardzo dobrą odpornością na zasolenie chlorkiem sodu. Parametry reologiczne oraz filtracja opracowanej płuczki pozostają stabilne w całym zakresie stężeń NaCl.

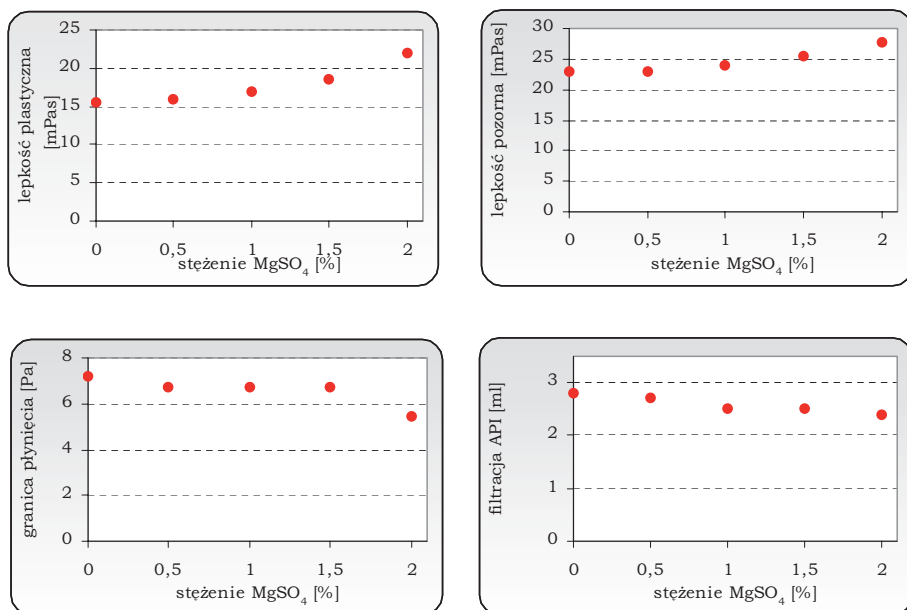




Rys. 8. Zmiana parametrów reologicznych i filtracji płuczki polikationowo-skrobiowej z polimerem PAll pod wpływem  $\text{MgSO}_4$



Rys. 9. Zmiana parametrów reologicznych i filtracji płuczki polikationowo-skrobiowej z polimerem PNVAm\*HCl pod wpływem NaCl



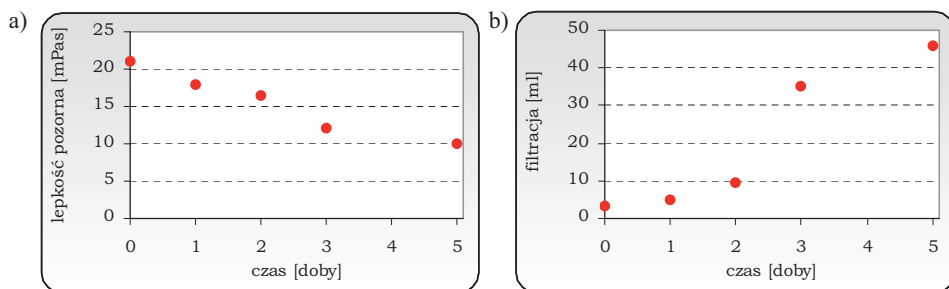
**Rys. 10.** Zmiana parametrów reologicznych i filtracji płuczki polikationowo-skrobiowej z polimerem PNVAm\*HCl pod wpływem  $MgSO_4$

Płuczka polikationowo-skrobiowa z polimerem PNVAm\*HCl charakteryzuje się również bardzo dobrą odpornością na skażenie solami magnezu. Parametry reologiczne płuczki tylko nieznacznie wzrastają wraz ze wzrostem zawartości jonów magnezu, pomimo stosunkowo dużego dodatku soli. Ze wzrostem stężenia soli obserwuje się również obniżenie wartości filtracji.

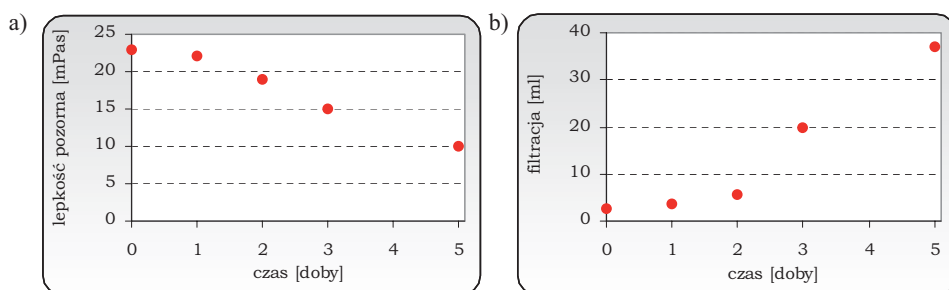
## 10. BADANIA BIODEGRADACJI PŁUCZEK POLIKATIONOWO-SKROBIOWYCH

Oba polikationity wykorzystane do sporządzenia płuczek zawierają w swoich cząsteczkach atomy azotu. Dzięki temu, pomimo tego, że są polimerami syntetycznymi, powinny stosunkowo łatwo ulegać biodegradacji (podobnie jak i pozostałe składniki badanych płuczek). W celu potwierdzenia tych przypuszczeń przeprowadzono badania zmian parametrów reologicznych płuczek w czasie. Podczas badań biodegradacji płuczki były kondycjonowane w cieplarni w temperaturze  $35^{\circ}C$ . Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 11 i 12.

Wyniki badań pokazują, że płuczki polikationowo-skrobiowe ulegają biodegradacji wraz z upływem czasu. Jest to zjawisko korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska. Jednak wymusza stosowanie dodatkowych środków zapobiegających zbyt szybkiemu rozkładowi płuczki w trakcie prowadzenia prac wiertniczych.



**Rys. 11.** Biodegradacja – zmiana lepkości pozornej (a) oraz filtracji (b) płuczki polikationowo-skrobiowej z polimerem PALL w czasie



**Rys. 12.** Biodegradacja – zmiana lepkości pozornej (a) oraz filtracji (b) płuczki polikationowo-skrobiowej z polimerem PNVAm\*HCl w czasie

## 11. WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że płuczki z polikationowo-skrobiowe charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami inhibicji hydratacji skał ilastych. Świadczą o tym zmierzone wartości współczynnika dezintegracji łupka eocenińskiego, które wynoszą ok. 96÷97%. Dobre są również wyniki pomiarów parametrów reologicznych oraz odporności temperaturowej i odporności na skażenie solami jedno- i dwuwartościowymi.

Ze względu na niewielką ilość składników użytych do sporządzenia płuczki charakteryzują się możliwością łatwej regulacji parametrów technologicznych i stosunkowo niską ceną. Zastosowanie polimerów biodegradowalnych spowodowało, że są to również płuczki „przyjazne” dla środowiska.

## LITERATURA

- [1] Bielewicz D., Wysocka M., Wysocki S.: *Poliamfolit poli(KAMPS-co-VAm\*HCl) – skuteczny inhibitor hydratacji łupków*. Wiertnictwo Nafta Gaz, 20/1, 2003

- [2] Carminati S., Del Gaudio L., Brignoli M.: *Shale stabilisation by pressure propagation prevention*. SPE 63053
- [3] Herman Z.: *Ocena oddziaływania płuczek wiertniczych na skały ilaste i zbiornikowe w świetle badań laboratoryjnych*. Wiertnictwo Nafta Gaz, 17, 2000
- [4] Luo Pinya i in.: *Improved inhibition and rheological properties are observed in amphoteric polymer mud system*. SPE 29943
- [5] Welch O., Lee L.J.: *Cationic polymer mud solves gumbo problems in North Sea*. Oil & Gas Journal, July 13, 1992
- [6] Wysocki S.: *Nowe płuczki wiertnicze z użyciem polimerów amfolitycznych i kationowych do wiercenia w trudnych warunkach geologicznych oraz do dowiercania złóż węglowodorów*. Kraków, AGH, 2007, praca doktorska