

Małgorzata Uliasz, Grzegorz Zima, Bartłomiej Jasiński, Anna Szajna

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Ewa Witek

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii

Ocena wpływu poliwinylaminy na inhibitujące właściwości płuczki wiertniczej

Podczas przewiercania skał ilasto-lupkowych bardzo ważną kwestią jest zapobieganie ich hydratacji przy użyciu płuczek wiertniczych o działaniu inhibitującym. Podstawowym składnikiem takich płuczek są środki chemiczne pełniące funkcję inhibitorów hydratacji skał ilasto-lupkowych, jak KCl, PHPA, poliglikole oraz krzemiany: sodowy lub potasowy. Jak wykazały przeprowadzone w INiG – PIB badania laboratoryjne, rolę inhibitorów mogą pełnić również polimery zawierające pierwszorzędowe grupy aminowe ($-NH_2$) bezpośrednio związane z atomami węgla w łańcuchu głównym. Przedstawicielem tych polimerów jest poliwinylamina (PVAm), której syntezę przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych przy użyciu N-winyloformamidu (NVF). Otrzymana PVAm o niskiej i wysokiej średniej masie molowej wykorzystana została do opracowania nowej odmiany płuczki inhibitowanej aminowo-glikolowej. Właściwości inhibitujące uzyskanej płuczki określono na podstawie badań dyspersji oraz pęcznienia wybranych skał ilasto-lupkowych. Otrzymane wyniki badań dowodziły wyższej efektywności jej inhibitującego oddziaływania na skały ilasto-lupkowe w porównaniu z płuczką stosowaną w warunkach otworowych zawierającą w składzie jonowo-polimerowy zestaw inhibitorów, tj. KCl-PHPA-PEG.

Słowa kluczowe: inhibitowana płuczka wiertnicza, warstwy ilasto-lupkowe, polimerowy inhibitor hydratacji, poliwinylamina.

Impact assessment of polyvinylamine on the inhibition properties of drilling mud

During drilling through shale rocks, it is very important to prevent their hydration by using drilling fluids with an inhibitory effect. The basic components of such drilling muds are chemical agents that act as hydration inhibitors of shale rocks such as KCl, PHPA, polyglycols and silicates: sodium or potassium. As shown by laboratory tests carried out at INiG – PIB, also polymers containing primary amine groups ($-NH_2$) directly linked to carbon atoms in the backbone chain can also act as inhibitors. The representative of these polymers is polyvinylamine (PVAm), the synthesis of which has been carried out in laboratory conditions using N-vinylformamide (NVF). Low and high average molecular weight PVAm was obtained and used to develop a new type of inhibited drilling fluid – the amino-glycol drilling mud. The inhibition properties of the developed mud were determined on the basis of dispersion and swelling tests on selected shale rocks. Obtained results proved a higher efficiency of its inhibition effect on shale rocks in comparison to muds used in borehole conditions containing an ionic-polymer set of inhibitors, i.e. KCl-PHPA-PEG.

Key words: drilling fluid inhibited, shale – clay formations, hydration polymeric inhibitor, polyvinylamine.

Polimerowe inhibitory hydratacji skał ilasto-lupkowych

W większości rejonów kraju, w których prowadzone są prace poszukiwawcze, przekrój jednostek geologicznych odznacza się przewagą skał ilasto-lupkowych. Skały te łatwo ulegają zjawiskom dyspersji lub pęcznienia, a także wykazują uszkodzenie struktury w postaci szczelin i mikroszczelin.

W tego typu skałach niekontrolowana hydratacja wywołana fizykochemicznym oddziaływaniem filtratu z nieodpo-

wiednio zastosowanej płuczki wiertniczej powoduje naruszenie stateczności ściany otworu. Prowadzi to do zmniejszenia wytrzymałości skały ilastej, zwiększenia jej objętości, dyspersji, a także do powstania naprężeń hydratacyjnych w skale, skutkiem czego może nastąpić zmniejszenie średnicy otworu, przyspieszenie erozji ściany otworu lub tworzenie kawern.

Częściowo problemy te rozwiązywane są przez stosowane w niewielkim zakresie płuczki inwersyjne, a przede wszystkim wodnodispersyjne płuczki wiertnicze o podwójnym lub potrójnym inhibitowaniu jonowo-polimerowym. Występująca w składzie tych płuczek sól potasowa – KCl, HCOOK stanowi źródło jonów K^+ , pełniących rolę inhibitora jonowego. Jony K^+ , oddziałując na przestrzenie międzypakietowe minerałów ilastych w wyniku reakcji wymiany jonowej, wpływają na ograniczenie zdolności skały do adsorbowania wody, zapobiegając tym samym jej pęcznieniu. Efektywność mechanizmu wymiany jonowej zależy m.in. od wielkości ładunku pakietów, rodzaju i stężenia kationów oraz pH roztworu. Odpowiednio dobrana ilość KCl zapewnia także równowagę aktywności chemicznej wód złożowych i płuczki wiertniczej, przeciwdziałając powstawaniu ciśnienia osmotycznego.

Inhibitowanie jonowe należy wspomagać dodatkami do płuczki wiertniczej polimerów organicznych – PHPA, poliglikolu (PG) i nieorganicznych – krzemianu sodowego lub potasowego. Środki te pełnią rolę inhibitorów polimerowych, które różnią się skutecznością i mechanizmem oddziaływania na skały ilasto-łupkowe.

PHPA, w wyniku oddziaływania elektrostatycznego i wiązania wodorowego występującego pomiędzy ujemnie naładowanymi grupami karboksylowymi polimeru i dodatnio naładowanymi krawędziami cząstek ilastych, wytwarza na skale ilastej powłokę polimerową (film), która stanowi przeszkodę w migracji filtratu z płuczki do skały. Wysoki stopień hydrofobowości skałom ilasto-łupkowym zapewnia inny rodzaj inhibitora polimerowego – poliglikol. Mechanizm oddziaływania poliglikolu na skałę ilasto-łupkową jest wynikiem różnych, jednocześnie zachodzących procesów. Polegają one m.in. na: wypieraniu wody z przestrzeni porowej skał przez glikol i odkładaniu się go w postaci warstwy adsorpcyjnej, tworzeniu na powierzchni skały powłoki hydrofobowej w wyniku łączenia się glikolu z krzemianami i glinianami za pomocą wiązań wodorowych, wytrącaniu się, w wyższych temperaturach pod wpływem różnicy ciśnień i procesów dyfuzyjnych, glikolu z filtratu w postaci emulsji in situ, z wypełnieniem porów w skale, odizolowaniem ciśnienia w otworze od ciśnienia porowego w wyniku zmiany zwilżalności skały i blokowaniu dostępu filtratu z płuczki do skały. W przypadku sto-

sowania kolejnego inhibitora polimerowego – szkła wodnego, krzemianu sodowego lub potasowego, jego inhibitujące działanie na skały ilasto-łupkowe polega na reakcji anionowych oligomerów krzemianowych z wodami złożowymi posiadającymi wartość $pH < 7$, której wynikiem jest utworzenie w porach skał i na ścianie otworu przestrzennej struktury żelowej, oraz reakcji krzemianów z wielowartościowymi jonami występującymi w wodach złożowych i przewiercanych warstwach skał z utworzeniem nierozpuszczalnych osadów powstałych związków. W warunkach złożowych produktem tych jednocześnie przebiegających reakcji jest powstanie na ścianie otworu „membrany” ograniczającej migrację filtratu płuczkowego do skały, blokowanie kanałów porowych przez osady powstałe w wyniku rozpuszczania i powtórnego osadzenia się minerałów krzemianów i glinokrzemianów [12, 16].

Właściwości fizykochemiczne tych środków, a przede wszystkim PHPA i glikolu, powszechnie wykorzystywane są w systemach płuczek wiertniczych o podwójnym lub potrójnym inhibitowaniu (KCl-PHPA, KCl-PEG, KCl-PHPA-PEG) stosowanych w warunkach otworowych do przewiercania skał ilasto-łupkowych. Praktyka przemysłowa wskazuje jednak, że efektywność działania tych płuczek w różnym stopniu wpływa na ograniczenie trudności wiertniczych wynikających z dużej podatności skał ilastych na hydratację. W związku z tym ciągle poszukiwane są nowe technologie wysoko inhibitowanych płuczek wiertniczych, których skuteczność mogłaby być w dużym stopniu zbliżona do efektywności działania płuczki inwersyjnej. Badania w kierunku opracowania wysoko inhibitowanej płuczki wiertniczej, cytowanej w literaturze jako *high performance water based mud* (HPWBM), podjęte zostały również w INiG – PIB [3, 11, 13]. Wynikiem tych badań było opracowanie inhibitowanej płuczki wiertniczej aminowo-glikolowej, w której składzie zastosowano nowy rodzaj hydrofilowego kationowego inhibitora polimerowego – poliwiniloaminę (PVAm), zawierającą wysoko reaktywne pierwszorzędowe grupy aminowe ($-NH_2$) [19]. Grupy te, bezpośrednio związane z atomami węgla w łańcuchu głównym, stanowią silnie reaktywne centra, które można modyfikować w kontrolowanych reakcjach chemicznych, otrzymując związki o różnych masach cząsteczkowych.

Właściwości poliwiniloaminy w zapobieganiu hydratacji skał ilasto-łupkowych

Poliwiniloamina (PVAm) jest polimerowym odpowiednikiem etyloaminy, małowczątkowej pierwszorzędowej aminy alifatycznej. Jako że PVAm nie ma swojego monomeru, otrzymywana jest przez hydrolizę poli(N-winyloformamidu). Podstawową metodą syntezy poliwiniloaminy jest polimerizacja N-winyloformamidu do poli(N-winyloformamidu),

który poddawany jest hydrolizie kwasowej lub zasadowej do PVAm [4, 5, 14, 15].

Zastosowanie PVAm jako polimerowego inhibitora hydratacji skał ilasto-łupkowych, zwanego również środkiem tłumiącym hydratację łu – *clay hydration suppressant* (CHS), wynika z jej unikatowych właściwości fizykochemicznych [6].

W roztworach o $\text{pH} < 7$ poliwinylamina jest polikationem, gdyż aminy przyłączają proton do wolnej pary elektronowej na azocie i powstaje kation, tzw. amina protonowana (NH_3^+), który z anionem reszty kwasowej tworzy sól rozpuszczalną w wodzie. Proces ten jest odwracalny i po zalkalizowaniu roztworu soli poliwinylaminy otrzymuje się ponownie wolną poliwinylaminę [4, 15].

Mechanizm oddziaływania na skały ilasto-łupkowe kationowych inhibitorów polimerowych zależy od struktury łańcucha polimeru. Z przeprowadzonej w publikacjach [6–8, 18] dyskusji nad mechanizmem zapobiegania hydratacji skał ilasto-łupkowych przez małowcząsteczkowe polimery zawierające pierwszorzędowe grupy aminowe wynika, że ich cząsteczki przystosowane są do wypełniania przestrzeni międzypakietowej minerałów ilastych i wiązania się z wewnętrznymi powierzchniami pakietów. Takie oddziaływanie inhibitora polimerowego obniża podatność skał ilasto-łupkowych na adsorpcję wody, ograniczając tym samym ich pęcznienie. Przeprowadzone badania modelowania molekularnego i dyfrakcji rentgenowskiej modelowej zawiesziny sporządzonej z udziałem iltu montmorylonitowego i roztworu aminy pierwszorzędowej wskazywały na wiązanie neutralnych cząsteczek aminy z minerałami ilastymi poprzez kationy metali lub cząsteczek aminy protonowanej w miejsce kationów wymiennych, w procesie wymiany jonowej. Na podstawie tych badań stwierdzono, że zwiększanie stężenia inhibitora aminowego w roztworze oddziałującym na ilt montmorylonitowy wpływało na zmniejszenie odległości między pakietami, zapobiegając jego pęcznieniu. Mechanizm wymiany jonowej z udziałem aminy protonowanej jest nieodwracalny, w przeciwieństwie do wymiany kationu K^+ , który ma największy wpływ na ograniczanie pęcznienia montmorylonitu oraz znacznie mniejszy illitu i kaolinitu [6].

Przedstawione w publikacji [17] badania dowodziły, że efektywność zapobiegania hydratacji skał ilasto-łupkowych przez polimery aminowe zależy będzie również od ilości

w ich łańcuchu pierwszorzędowych grup aminowych. Sporządzone roztwory o różnym stężeniu polimerów zawierających dwie, trzy i cztery pierwszorzędowe grupy aminowe poddawano oddziaływaniu na suspensję bentonitu sodowego. Jak wykazały przeprowadzone badania, ze wzrostem w roztworze ilości pierwszorzędowych grup aminowych obniżeniu uległo stężenie polimeru, zwiększyła się szybkość adsorpcji oraz siła oddziaływania elektrostatycznego i wiązania wodorowego między tymi grupami a warstwami tetraedrycznymi pakietów. Liczba pierwszorzędowych grup aminowych miała także wpływ na powstawanie w przestrzeni międzypakietowej uporządkowanych struktur warstwowych, co ułatwiało kontrolę właściwości reologicznych i filtrację sporządzanych zawiesin. Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej wykazały, że rozmieszczenie polimeru w przestrzeni międzypakietowej minerałów ilastych zależy od gęstości kationów wymiennych i długości łańcucha alkilowego. Polimery zawierające do 10 atomów węgla w łańcuchu alkilowym tworzyły monowarstwę, natomiast o liczbie atomów węgla powyżej 10 w rozgałęzionym łańcuchu alkilowym tworzyły poliwarstwy nachylone pod kątem względem płaszczyzny pakietów, powodując ich rozsuwanie. Orientacja polimeru względem płaszczyzny zależy od rodzaju kationów wymiennych. Kationy jednowartościowe mogą utrudniać przyjmowanie cząsteczek polimerów w przestrzeni międzypakietowej, natomiast ułatwiają ich wiązanie z powierzchnią minerałów ilastych [9].

Polimery o strukturze długołańcuchowej nie są zdolne do penetracji przestrzeni międzypakietowych minerałów ilastych, w związku z czym mogą adsorbować się w wyniku oddziaływania elektrostatycznego tylko na zewnętrznych powierzchniach cząstek ilastych. Oddziaływanie pomiędzy dodatnio naładowanymi grupami funkcyjnymi polimeru a ujemnie naładowaną powierzchnią cząstek iltu powoduje ich neutralizację i utworzenie na ścianie otworu wiertniczego i zwiercinach polimerowej warstwy ochronnej (filmu), nie dopuszczając do migracji wody lub filtratu z płuczki wiertniczej do skały [2, 9, 10].

Badania laboratoryjne wpływu poliwinylaminy na inhibitujące właściwości płuczki wiertniczej

Do badań nad opracowaniem płuczki aminowo-glikolowej zastosowano polimery kationowe zawierające pierwszorzędowe grupy aminowe, tj. PVAm-W (poliwinylamina wielkocząsteczkowa) i PVAm-M (poliwinylamina małowcząsteczkowa), różniące się średnią masą molową. Poliwinylamina o masach molowych ok. 12 000 g/mol i 90 000 g/mol została opracowana i zsyntezowana w warunkach laboratoryjnych, w postaci 5,6–7-proc. roztworów wodnych.

Ze względu na właściwości fizykochemiczne zsyntezowanych polimerów, które mogą również pełnić rolę flokulantów, płuczka wiertnicza zawierająca kationowe polimery z I-rzędowymi gru-

pami aminowymi wymaga specjalnej technologii sporządzania dla uzyskania stabilnej zawiesziny koloidalnej. Kryterium warunkującym stabilność suspensji płuczki wiertniczej jest odpowiednie zasolenie fazy dyspersyjnej, na poziomie powyżej 30 g/dm³ jonów chlorkowych, w celu utworzenia osłony jonowej dla interakcji kation–anion. W wyniku ekranowania polionów przez małe jony dodanej soli – zastosowane w składzie płuczki polimery anionowe wykazują wzajemne współdziałanie w stabilizowaniu jej parametrów reologicznych i filtracji.

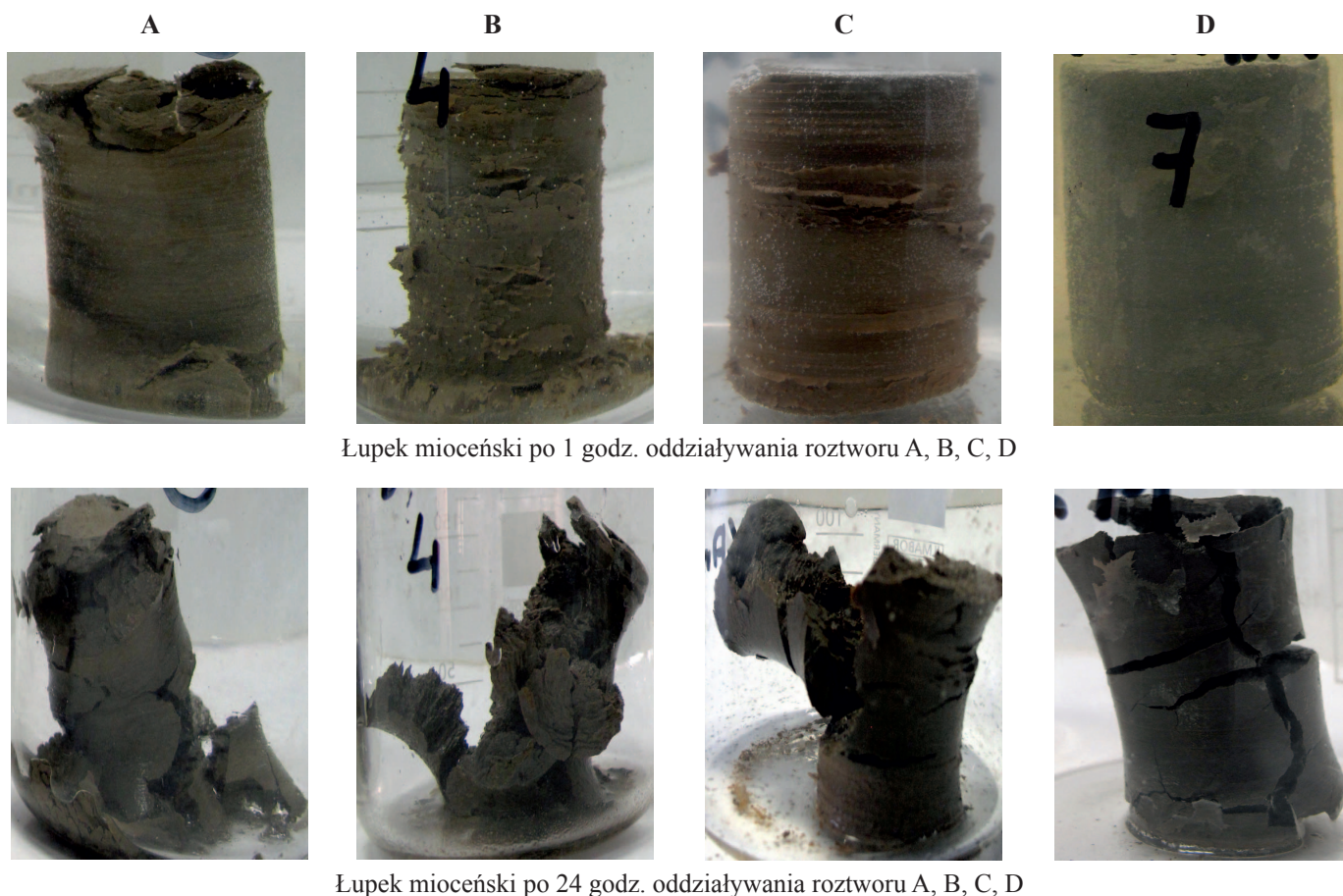
Kolejne kryterium stanowi zapobieganie tworzenia flokuł z koloidalnych cząstek iltu, stanowiących beżużyteczną fazę stałą,

poprzez obróbkę płuczki polimerem niejonowym, np. polialkoholem winylowym (PVA), poliglikolem (PG). Alkohol tworzy otoczkę hydrofobową wokół zdyspergowanych cząstek łu i w znacznym stopniu zapobiega procesowi ich łączenia. Ponadto zastosowanie tego rodzaju polimeru niejonowego korzystnie wpływa na właściwości reologiczne płuczki, jak również wspomaga inhibujące działanie polimerów kationowych.

Otrzymanie stabilnej zawiesiny koloidalnej płuczki wiertniczej wymaga również doboru odpowiedniej ilości PVAm-W i PVAm-M. Jak wykazały badania, podwyższenie stężenia któregośkolwiek z tych polimerów, pomimo zapewnienia odpowiedniego chemizmu ośrodka dyspersyjnego, powodowało oblepianie dyspergowanych w płuczce zwiercin kłaczkowatą zawiesiną strąconych polimerów.

W składzie opracowanej nowej generacji inhibitowanej płuczki wiertniczej ilości polimerów kationowych z pierwszorzędowymi grupami aminowymi ustalone zostały doświadczalnie, z uwzględnieniem chemizmu fazy wodnej płuczki poprzez dodatek odpowiedniej ilości KCl. W związku z tym zastosowane polimery kationowe charakteryzowały się kompatybilnością z pozostałymi składnikami płuczki wiertniczej (materiały obciążające, polimery anionowe). Dla otrzymania jednorodnej zawiesiny koloidalnej płuczki wykorzystano również elektrochemicz-

nie obojętny środek chemiczny – glikol polietylenowy (PEG), zapobiegający tworzeniu się flokuł z koloidalnych cząstek bezużytecznej fazy stałej. Dodatki KCl i poliglikolu pełniły także rolę inhibitorów jonowych i polimerowych. Środki te w dużym stopniu wspomagały działanie PVAm-M oraz PVAm-W, co potwierdziły badania oddziaływania tych inhibitorów na wzorcową skałę ilasto-łupkową reprezentowaną przez łupkę mioceński. Przeprowadzone badania polegały na obserwacji próbek łupki mioceńskiego przetrzymywanych w roztworach wodnych o różnej koncentracji tych inhibitorów oraz na badaniu jego dyspersji w środowisku płuczki wiertniczej. Wizualizacja łupki mioceńskiego podczas oddziaływania przez 24 godz. roztworów badawczych wykazała, że rdzeń moczony w roztworze wodnym zawierającym ustalone ilości KCl, poliglikolu oraz PVAm-W i PVAm-M w największym stopniu pozostawał nienaruszony (fotografia 1, poz. D). Również badania dyspersji łupki mioceńskiego w środowisku płuczki i wody dowodziły, że odzyskiwana jego ilość zależała od stężenia PVAm-M oraz dodatku poliglikolu. Bez względu na ilość i rodzaj zastosowanych inhibitorów opracowana płuczka aminowo-glikolowa charakteryzowała się wyższą skutecznością zapobiegania hydratacji łupki mioceńskiego niż płuczki otworowe o podwójnym i potrójnym inhibitowaniu, tj. PEG-KCl oraz KCl-PHPA-PEG (rysunek 1).



Łupka mioceński po 1 godz. oddziaływania roztworu A, B, C, D

Łupka mioceński po 24 godz. oddziaływania roztworu A, B, C, D

Fot. 1. Wpływ oddziaływania na łupkę mioceński 7-proc. roztworów KCl zawierających: **A** – 0,15% PVAm-W; **B** – 0,7% PVAm-M; **C** – 0,15% PVAm-W + 0,7% PVAm-M; **D** – 2% PEG + 0,15% PVAm-W + 0,7% PVAm-M

Jak wykazały badania, połączone mechanizmy oddziaływania tych środków na skały ilasto-łupkowe, tj. wymiany jonowej, oddziaływania elektrostatycznego i wiązania wodorowego w przestrzeniach międzypakietowych i na zewnętrznych powierzchniach minerałów ilastych, przyczyniły się do zabezpieczenia łupku przed dezintegracją. Dowodem była jakość łupku (fotografia 2) i niewielki ubytek jego masy po oddziaływaniu zarówno płuczki (max. ok. 5%), jak i wody (do ok. 10%). Użyte inhibitory, tj. KCl, PEG, PVAm-M i PVAm-W, o różnych właściwościach fizykochemicznych stanowiły podstawowy zestaw środków odpowiedzialnych za inhibitujące właściwości opracowanej płuczki aminowo-glikolowej.

O efektywności działania poliwinylaminy jako nowego rodzaju inhibitora polimerowego, który powinien przeciwdziałać problemom występującym podczas przewiercania skał wrażliwych na wodę, świadczyły również wyniki badań pęcznienia łupku mioceńskiego i eoceńskiego. Użyte do badań próbki skał ilasto-łupkowych różniły się zdolnością adsorpcji wody, co miało wpływ na wielkość przyrostu ich objętości w wodzie słodkiej i roztworach KCl. Przeprowadzone badania wykazały, że pęcznienie łupku eoceńskiego w wodzie słodkiej wynosiło ok. 20%, natomiast łupku mioceńskiego, który w większym stopniu ulegał dyspersji, ok. 17%. Różnice w wielkości przyrostu objętości tych wzorcowych

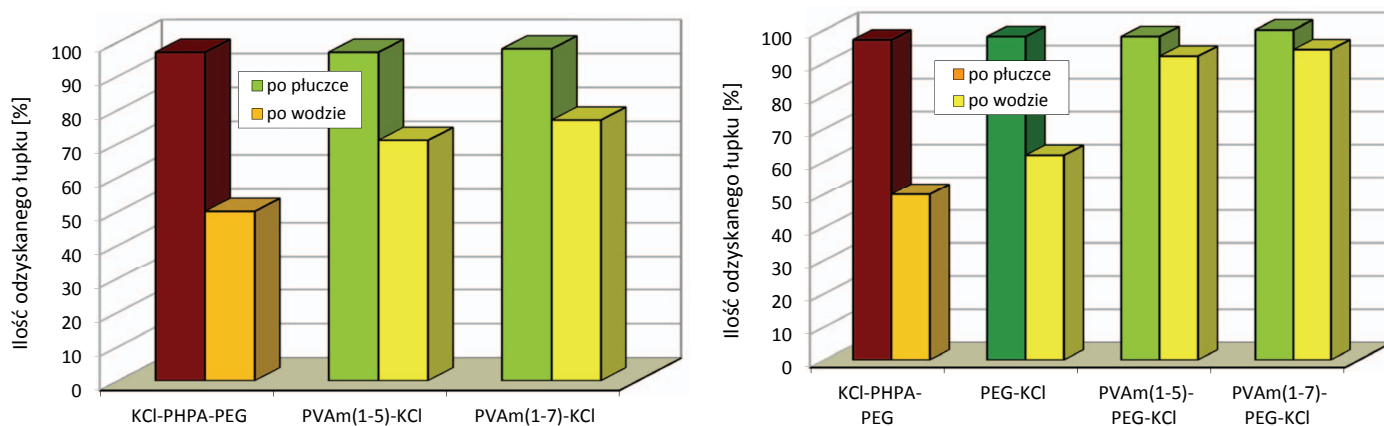
łupków stwierdzono także w 5–10-proc. roztworach KCl, a przede wszystkim w środowisku płuczek użytych do badań laboratoryjnych, tj. zawierających PHPA i poliglikol oraz poliwinylaminy z dodatkiem lub bez dodatku poliglikolu.

Jak wykazały badania (rysunki 2–5), największy przyrost objętości zarówno łupku mioceńskiego, jak i eoceńskiego wystąpił w płuczce zawierającej 0,5% PVAm-M (PVAm 1-5), w wielkości porównywalnej do pęcznienia ich w wodzie. Zwiększenie ilości PVAm-M do 0,7% (PVAm 1-7) spowodowało obniżenie pęcznienia głównie łupku mioceńskiego do wartości uzyskanej w 5-proc. roztworze KCl. Obróbka płuczki PVAm 1-5 i PVAm 1-7 poliglikolem zdecydowanie przyczyniła się do obniżenia pęcznienia łupków, a w szczególności łupku eoceńskiego. Najmniejsze zmiany przyrostu ich objętości spowodowała płuczka zawierająca 0,7% PVAm-M w połączeniu z glikolem (PVAm 1-7+PEG).

Przeprowadzone badania wykazały, że płuczka opracowana na podstawie poliwinylaminy zawierającej I-rzędowe grupy aminowe z dodatkiem poliglikolu w wysokim stopniu ograniczała przyrost objętości skał ilasto-łupkowych charakteryzujących się różnym pęcznieniem. Znacznie przewyższała efektywnością działania płuczkę bez dodatku poliglikolu, jak również płuczkę stosowaną w warunkach otworowych, tj. KCl-PHPA-PEG. Efektywność jej działania



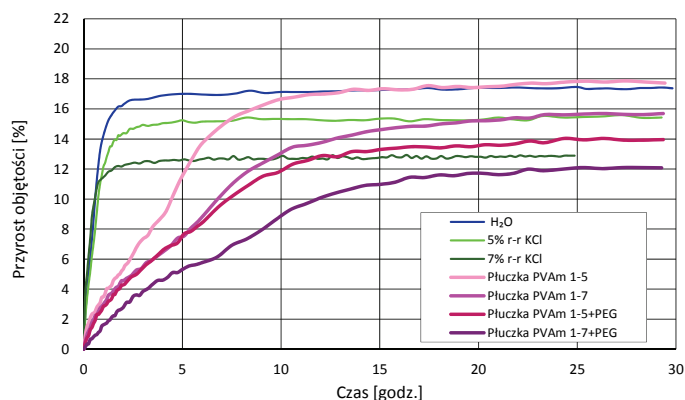
Fot. 2. Wygląd i kształty łupku mioceńskiego przed oddziaływaniem i po oddziaływaniu płuczki zawierającej: PVAm-M, PVAm-W, KCl i glikol oraz wody



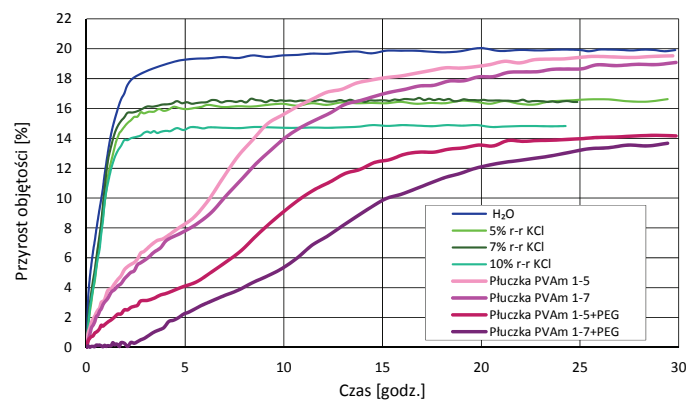
Rys. 1. Właściwości inhibitujące płuczek zawierających różne ilości inhibitora aminowego oraz płuczek stosowanych w warunkach otworowych na podstawie ilości odzyskiwanych próbek łupku mioceńskiego

zależała od ilości poliwinylaminy małowcząsteczkowej i właściwości hydrofilowych zastosowanych do badań próbek skał ilasto-łupkowych. Spośród użytych do badań płuczek oraz skał o różnym stopniu pęcznienia najwyższą skutecznością zapobiegania przyrostowi ich objętości charakteryzowała się płuczka zawierająca 0,7% PVAm-M z dodatkiem poliglikolu. Również w środowisku płuczki zawierającej 0,5% PVAm-M w połączeniu z poliglikolem (PVAm 1-5+PEG) przyrost

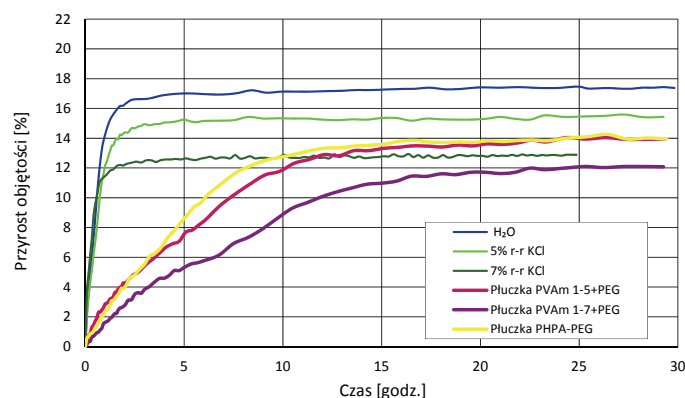
objętości łupku eoceńskiego był znacznie mniejszy niż w płuczce z KCl-PHPA-PEG. Przeprowadzone badania dowiodły, że do przewiercania skał ulegających pęcznieniu, czyli rozprężaniu ze względu na adsorpcję wody, w składzie płuczki można zastosować od 0,5% do 0,7% PVAm-M. Natomiast w warstwach skał ulegających dyspersji, czyli dezintegracji po uwodnieniu, do których można zaliczyć łupek mioceński, w składzie płuczki należy stosować 0,7% PVAm-M.



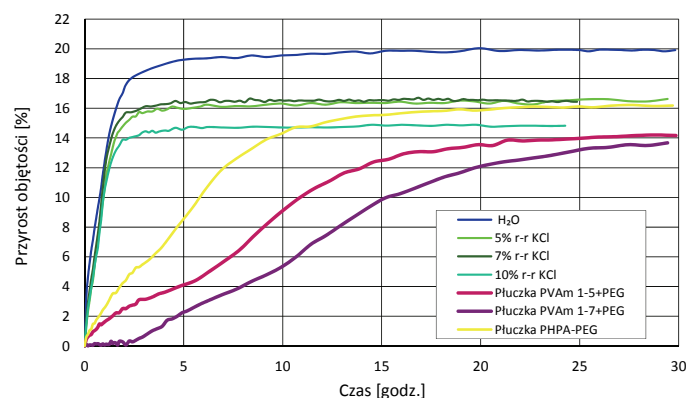
Rys. 2. Pęcznienie łupku mioceńskiego w wodzie, roztworach KCl i płuczках z PVAm oraz PVAm + PEG



Rys. 3. Pęcznienie łupku eoceńskiego w wodzie, roztworach KCl i płuczках z PVAm oraz PVAm + PEG



Rys. 4. Pęcznienie łupku mioceńskiego w wodzie, roztworach KCl i płuczках z PVAm + PEG oraz PHPA-PEG



Rys. 5. Pęcznienie łupku eoceńskiego w wodzie, roztworach KCl i płuczках z PVAm + PEG oraz PHPA-PEG

Podsumowanie

Przeprowadzone badania laboratoryjne nad opracowaniem nowej generacji inhibitowanej płuczki wiertniczej wykazały, co następuje:

- Opracowane w warunkach laboratoryjnych syntetyczne polimery kationowe z pierwszorzędowymi grupami aminowymi o różnej masie molowej, tj. poliwinylamina – PVAm-M oraz PVAm-W, mogą być stosowane w składach płuczek wiertniczych jako nowy rodzaj inhibitora polimerowego.
- Płuczka wiertnicza zawierająca kationowe polimery z I-rzędowymi grupami aminowymi wymaga specjalnej technologii sporządzania dla uzyskania stabilnej zawiesiny koloidalnej.
- Podstawowy zestaw środków o różnych właściwościach

fizykochemicznych, odpowiedzialnych za inhibitujące właściwości opracowanej płuczki aminowo-glikolowej to: KCl, poliglikol, PVAm-M i PVAm-W.

- Połączone mechanizmy oddziaływania tych środków na skały ilasto-łupkowe, tj. wymiany jonowej, oddziaływania elektrostatycznego i wiązania wodorowego w przestrzeniach międzypakietowych i na zewnętrznych powierzchniach minerałów ilastych, powinny skutecznie zabezpieczać je przed dezintegracją i ograniczać pęcznienie.
- Opracowana płuczka aminowo-glikolowa wykazuje wyższą skuteczność zapobiegania hydratacji łupku mioceńskiego i eoceńskiego niż płuczka o potrójnym inhibitowaniu stosowana w warunkach otworowych, tj. KCl-PHPA-PEG.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2018, nr 9, s. 669–675, DOI: 10.18668/NG.2018.09.05

Artykuł nadesłano do Redakcji 3.2018 r. Zatwierdzono do druku 12.09.2018 r.

Artykuł został opracowany na podstawie referatu wygłoszonego na Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej GEO-PETROL 2018 pt.: Rozwój technik poszukiwania i eksploatacji złóż węglowodorów. Zakopane-Kościelisko, 17–20.09.2018 r.

Literatura

- [1] Bielewicz D., Bortel E.: *Polimery w technologii płuczek wiertniczych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2000.
- [2] Binqiang X., Chen L., Lihui Z.: *A Novel Strong Inhibition Water-Based Drilling Fluid Technology*. EJGE 2014, vol. 19, Bund. Z3, s. 10499–10510.
- [3] Błaż S.: *Nowa generacja płuczek do przewiercania reaktywnych skał ilastych*. Nafta-Gaz 2010, nr 5, s. 390–398.
- [4] Bortel E., Witek E., Kochanowski A., Pazdro M.: *Poliwinyloamina źródłem nowych możliwości rozwoju polimerów hydrofilowych*. Polimery 2005, t. 50, nr 7–8, s. 491–500.
- [5] Bortel E., Witek E., Pazdro M., Kochanowski A.: *N-winyloformamid – nowy ekologiczny monomer wodorozpuszczalny*. Polimery 2007, t. 52, nr 7–8, s. 503–510.
- [6] Jarrett M., Dye B.: *Organo-amine Surfactant Salts as Hydration Suppressants for Reactive Clay*. AADE-05-NTCE-02, AADE 2005 National Technical Conference and Exhibition, held at the Wyndam Greenspoint in Houston, Texas, April 5–7, 2005.
- [7] 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, AADE 2001 National Drilling Conference, „Drilling Technology – The Next 100 years”, held at the Omni Houston Westside in Houston, Texas, March 27–29, 2001.
- [8] Patel A., Stamatakis E., Young S., Cliffe S.: *Designing for the Future – A Review of the Design, Development and Testing of a Novel, Inhibitive Water-Based Drilling Fluid*. AADE-02-DFWM-HO-33, AADE 2002 Technical Conference, „Drilling & Completion Fluids and Waste Management”, held at the Radisson Astrodome, April 2–3, Houston, Texas, 2002.
- [9] Stoch L.: *Minerały ilaste*. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1974.
- [10] Uliasz M.: *Wpływ polimerów kationowych na inhibujące właściwości płuczek wiertniczych*. Prace IGNiG nr 107, Kraków 2000.
- [11] Uliasz M.: *Wpływ polimerów z I-rzędowymi grupami aminowymi na właściwości inhibitoryjne płuczki wiertniczej*. Nafta-Gaz 2011, nr 1, s. 19–29.
- [12] Uliasz M., Chudoba J., Herman Z.: *Płuczki wiertnicze z inhibitorami polimerowymi i ich oddziaływanie na przewiercane skały*. Prace INiG nr 139, Kraków 2006.
- [13] Uliasz M., Zima G., Błaż S., Jasiński B., Wiśniowski R., Wysocki S.: *An analysis of the possibilities of using new types of polymeric inhibitors in the technology of drilling fluids in shale formations*. Nafta-Gaz 2015, nr 11, s. 884–892, DOI: 10.18668/NG2015.11.11.
- [14] Witek E., Bortel E., Gawełek K.: *On some aspects concerning solution-suspension polymerization of N-vinylformamide*. Polimery 2013, t. 58, nr 1, s. 14–17.
- [15] Witek E., Pazdro M., Bortel E.: *Mechanism for Base Hydrolysis of Poly(N-vinylformamide)*. J. Macromol. Sci., Part A, 2007, vol. 44, s. 503–507.
- [16] Wysocki S., Wiśniowski R., Uliasz M., Zima G., Gaczoł M.: *Nowe wodnodispersyjne płuczki wiertnicze do przewiercania skał ilastych*. Monografia, Wydawnictwa AGH, 2017.
- [17] Xie G., Luo P., Deng M., Su J., Wang Z., Gong R., Xie J., Deng S., Duan Q.: *Investigation of the inhibition mechanism of the number of primary amine groups of alkylamines on the swelling of bentonite*. Applied Clay Science 2017, vol. 136, s. 43–50.
- [18] Zhang M., Li T., Li D., Yi D.: *Study and application of amine based anti-collapse drilling fluid in sulige gas field*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research 2014, vol. 6, no. 7, s. 2584–2588.
- [19] Zgłoszenie patentowe nr 420015, 2016 – Płuczka wiertnicza aminowo-glikolowa.



Dr inż. Małgorzata ULIASZ
Kierownik Zakładu Technologii Wiercenia.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: malgorzata.uliasz@inig.pl



Dr inż. Grzegorz ZIMA
Adiunkt w Zakładzie Technologii Wiercenia.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: grzegorz.zima@inig.pl



Mgr inż. Bartłomiej JASIŃSKI
Asystent w Zakładzie Technologii Wiercenia.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: bartlomiej.jasinski@inig.pl



Inż. Anna SZAJNA
Specjalista inżynierjno-techniczny w Zakładzie Technologii Wiercenia.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: anna.szajna@inig.pl

Dr hab. Ewa WITEK
Kierownik Zespołu Chemii Polimerów
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej
E-mail: witek@chemia.uj.edu.pl