

O.O. Ivankiv*, V.M. Ahmetova, Ju.I. Dyvoniak****

**NOWA GENERACJA REAGENTÓW
PRZYWRACAJĄCYCH WŁAŚCIWOŚCI
POJEMNOŚCIOWO-FILTRACYJNE WARSTW WYDOBYWCZYCH
W WARUNKACH POWTÓRNEGO UDOSTĘPNIENIA
I REKONSTRUKCJI ODWIERTU**

W warunkach zakończenia produkcji i rekonstrukcji odwierstu w głęboko zalegających złożach węglowodorów, zazwyczaj pojawia się problem utrzymania właściwości kolektorskich pokładu produkcyjnego. Kolektory takie są głównie niskoprzepuszczalne, a głównymi kanałami przepływu często są szczeliny.

Podczas pierwotnego udostępnienia kolektorów zachodzi zjawisko pogorszenia się właściwości filtracyjnych, na skutek negatywnego wpływu filtratu płynów wiertniczych i fazy stałej.

Zwykle, po uruchomieniu odwierstu następuje stabilizacja przepływu od wartości maksymalnej do wielkości stałej. Jest to możliwe przy zachowaniu naturalnych parametrów filtracji pokładu w strefie przyodwiertowej. W innym przypadku zaobserwowano pogorszenie parametrów filtracji horyzontu w wyniku niedoskonałego technicznie lub długotrwałego udostępnienia.

Ustalono, że wraz z wydłużeniem czasu wpływu płynów wiertniczych na horyzont, ilość tzw. „suchych” warstw wzrasta, ze względu na pogorszenie właściwości kolektorskich. Na przykład, badania odwiertów na Ukrainie wykazały, iż pod wpływem działania płynów wiertniczych przez okres krótszy niż 3 doby, uzyskano przypływ z 50% obiektów, przy działaniu płynów wiertniczych od 4 do 10 dni uzyskano przypływ z 29% obiektów, a przy działaniu dłuższym niż 10 dni otrzymano przypływ tylko z 17% obiektów [1].

Zabieg perforacji, w takich warunkach, nie powoduje istotnego zintegrowania horyzontu z odwiertem systemem drenażowym.

* PW UPIG

** PW UPIG

*** Poltawski Uniwersytet Kooperacji Konsumentów Ukrainy

Niezależnie od właściwości przebiecia strumienia kumulacyjnego, głębokość jego penetracji w skali będzie znacznie mniejsza niż głębokość wnikania płynu wiertniczego w pokład.

W związku z tym, otwarcie horyzontu znymi metodami kumulacyjnej perforacji nie zawsze zapewnia przywrócenie naturalnej wydajności odwiertów.

Opisane powyżej przykłady w praktyce wymagają szerokiego jednocięsnego zastosowania metod oddziaływanego na strefę przyodwierową specjalnymi płynami, z uwzględnieniem typu kolektora i zastosowanego polimeru [1], zarówno przy udostępnieniu jak i zagospodarowaniu odwiertów.

Najczęściej, w warunkach pierwotnego udostępnienia warstw wydobywczych, stosowane są następujące polimery i stabilizatory:

- biopolimery: Barazan, Flo-vis, Biolam, Duo-vis i ich kompleksy: Flopro, Superflo;
- poliakryloamidy: Praestol-2530, Siypan, Solidril, A-1020, A- 227, A-1050, A-1510, A-1515;
- polimery o małej lepkości niskociąglwe mało elastyczne/polimery słabo plastyczne: Lampac CHC, Polypac ELV, Celpol SLX, Polypac UL, KMC LV;
- polimery o dużej lepkości wysokociągłe wysokoelastyczne/polimery bardzo plastyczne: Lampac R, Polipac R, Celpol R, Finfix HC, Polofix HV, Kamcel-1000.

Laboratoryjne i analityczne badania ujawniły mechanizm blokowania przestrzeni porowej przez polimerowy składnik płynów wiertniczych.

Odbywa się to w następujący sposób: hydrofobia molekuła polimeru w roztworze wodnym przez wzajemnie odpychanie zwiększa swoją płaską powierzchnię, jednocześnie zwiększa się siła elektrostatycznego przyciągania, stabilizując dużą strukturę molekularną i zapewniając jej „długowieczność”.

Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki, przy spadku entropii w układzie powstaje siła powodująca jej wzrost, co w efekcie prowadzi do znacznej strukturyzacji i do tworzenia się kompleksów hydrofobowych molekuły. Dzięki wysokiej lepkości, kompleksy te są w stanie gromadzić się na granicy rozdziału faz i tworzyć warstwę o wysokiej koncentracji – warstwę adsorpcyjną.

Wielkość kompleksów (asocjatów) wzrasta ze wzrostem wielkości molekuł polimeru, stosowanego w płynach wiertniczych, a to z kolei zmniejsza entropię rozpadu kompleksów polimerowych w roztworach wodnych i zwiększa hydrofobowe oddziaływanie dopóty, dopóki nie wpływają na wartość elektrostatycznego oddziaływania molekuł. Tak więc, hydrofobowe interakcje mają istotny wpływ na oba składniki systemu (przestrzeń porową kolektora i płyn), co wyjaśnia ich rolę w tym systemie. [2]

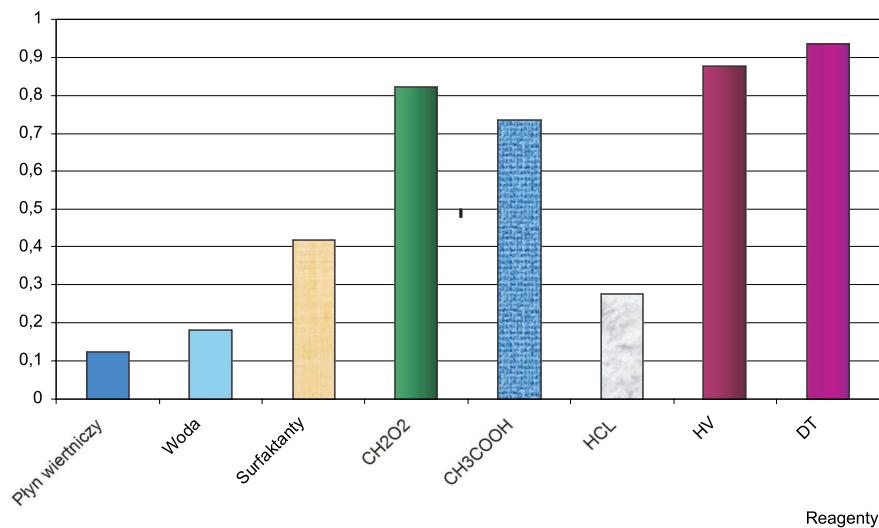
Usuwanie polimerowych składników z przestrzeni porowej jest ważnym zadaniem w odzyskaniu właściwości filtracyjnych kolektora zarówno w końcowym etapie wiercenia, jak i po rekonstrukcji.

W laboratorium PW UPIG, uwzględniając stosowane polimerowe składniki płynu wiertniczego, zaprojektowano i zbadano 2 zestawy chemicznych środków utleniających HV i DT, stosowanych do oczyszczania przestrzeni porowej przy wtórnym otwarciu horyzontu wydobywczego, powodujące zniszczenie polimerowych struktur w płynach wiertniczych (tab. 1).

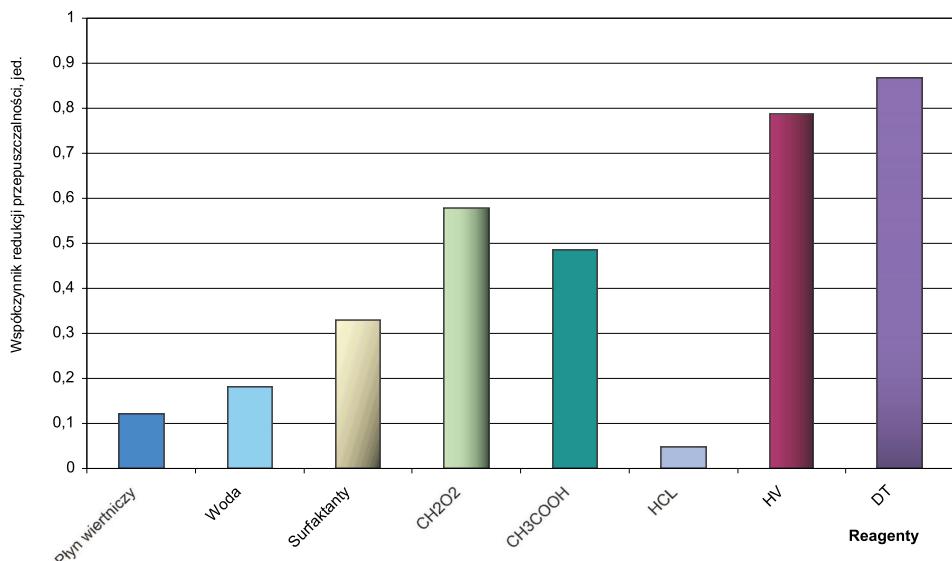
Tabela 1
Fizykochemiczne właściwości reagentów DT i HV

	Dla HV	Dla DT
Aktywne składniki	Chlor, tlen	Amino
Wygląd	Sucha masa – biały, płyn – przejrzyste	Sucha masa – krystaliczny, kolor biały
Gęstość, kg/m ³ : koncentratu 1% roztworu	1980 – 1990 1005	1001
pH 1 % roztworu wodnego	10–11	4,2–4,6
Stężenie substancji czynnej, %: Płynu Suchej masy	5 95	99
Rozpuszczalność: Woda Alkohole Estry Węglowodory	całkowicie częściowo częściowo nierozpuszczalny	całkowicie całkowicie częściowo nierozpuszczalny
Niezbędna koncentracja robocza, %	1–2	1–2

W celu określenia efektywności opracowanych związków, zostały zbadane zmiany przepuszczalności rdzeni ze złożem DDV po zanieczyszczeniu ich przez PAA i czyszczeniu ogólnie przyjętymi reagentami – kwasy (mrówkowy, octowy, solny w tam samym stężeniu – 5%), substancjami powierzchniowo-czynnymi i proponowanymi HV i DT (rys. 1 i 2).



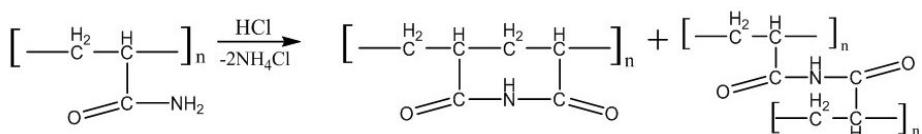
Rys. 1. Badania porównawcze oczyszczania przestrzeni porowej skały węglanowej złożą Zagoryanskogo UMK



Rys. 2. Porównawcze badanie oczyszczania przestrzeni porowej skał terygenicznych złoża Łannowskiego ΓKM

Badania przeprowadzono na sztucznych modelach rdzeni wykorzystując następujące rodzaje skał: terygeniczne – ze złoża Łannowskiego ΓKP i węglanowe – ze złoża Zagoryanskogo ΓKP, na UIPK-1M. Przez rdzeń przetaczano kolejno azot, wodę (ze złóż Ukrainy), kondensat gazu ziemnego, a następnie płyn wiertniczy, kwas i ciecz na bazie reagentów HV i DT. Kolejnym krokiem było przetłoczenie przez rdzeń kondensatu gazowego. Współczynnik odzyskanej przepuszczalności określano poprzez porównanie dwóch wartości przepuszczalności fazowych dla kondensatu gazu [4].

Wyniki badań zostały przedstawione na rysunkach 1 i 2. Pokazują one, że stosowanie kwasu solnego do oczyszczania skał terygenicznych, które poddano wpływowi PAA, jest niekorzystne. Przy ich wzajemnym oddziaływaniu jest możliwa polimeryzacja ostatniego z jednoczesnym powstawaniem nierozpuszczalnych produktów o wysokiej lepkości w reakcji powstawania imidów według schematu [5]:



Oznacza to, że odbywa się sieciowanie polimerów poprzez tworzenie makromolekuł po połączeniu mostków imidowych ($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$).

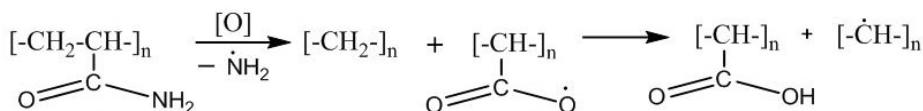
Potwierdzeniem tego faktu jest gwałtowny spadek przepuszczalności rdzeni ze skał węglanowych wskutek wpływu kwasu solnego po zastosowaniu PAA. Nawet rozpuszczenie matrycy skał kwasem HCl nie przywróci pierwotnej przepuszczalności (rys. 1).

Kwas octowy i kwas mrówkowy zwiększą współczynnik odzyskania przepuszczalności (Kpr.) skał węglanowych, głównie z powodu rozpuszczenia CaCO_3 i MgSO_3 w badanych rdzeniach. Stwierdzono, że tym przypadku praktycznie nie zachodzi rozerwanie łączeń polimerowych.

Ustalono, że proponowane w celu wtórnego udostępnienia reagenty HV i DT skutecznie zmniejszą lepkość polimeru przez zerwanie połączeń między molekułami i przez utworzenie mikromolekułu.

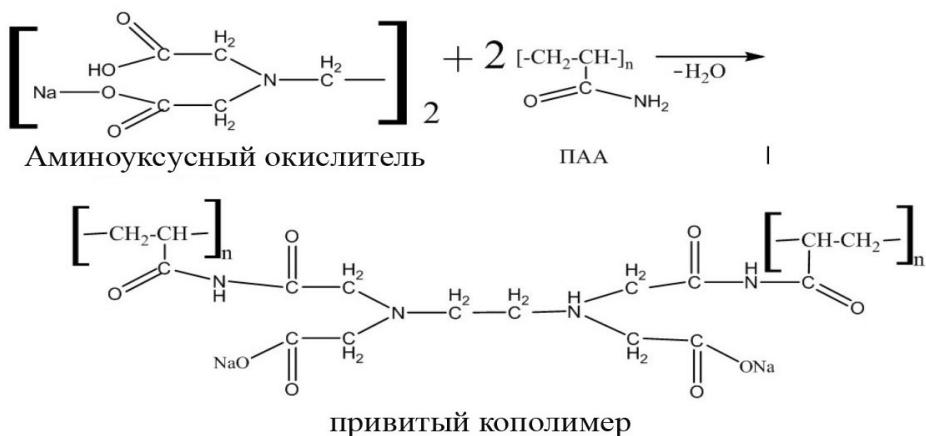
Schematy mechanicznej destrukcji są podane poniżej.

Najbardziej prawdopodobne jest, że reakcja poliakrylamidu z reagentem HV odbywa się następująco:



PAA pod wpływem HV (utleniacz chloru) redukuje się do kwasu polikarboksylowego, skutkiem czego jest zmniejszenie stopnia polimeryzacji, powodując tym samym zmniejszenie się lepkości PAA.

Oddziaływanie PAA z reagentem DT odbywa się w następujący sposób:



W rezultacie reakcji działania aminooctowego utleniacza (DT), poliakrylamid (PAA) przekształca się w połączony kopolimer, w rezultacie czego bezpowrotnie obniża się lepkość roztworu.

Prócz tego, prowadzono badania zmiany lepkości innych polimerów pod wpływem reagentów HV i DT przy różnych wysokościach temperatury (20, 40, 60, 80, 100 °C).

Przy badaniach wykorzystywano poliakryloamidy (marka A-1020 i A-227), polianionową celulozę (ПАЦ – Celpol R), oksyetylocelulozę (OEC), karboksymetylocelulozę (Fin-Fix-HL), biopolimery (Duo-vis, Flo-vis i Xanthan gum IV), – (rys. 3a–h). Dla porównania podane są pomiary lepkości polimerów podczas dodawania wody technicznej (1:1).

Badania prowadzono w sposób następujący: jednorazowo przygotowywano potrzebną ilość wodnych roztworów polimerów o koncentracji 0,5%. Następnie w stosunku 1:1 polimery mieszano z wodą techniczną, z HV i z DT. Wyznaczano warunkową początkową lepkość wyjściowego roztworu polimeru oraz każdej kolejnej mieszaniny. Próbki nagrzewano do wymaganej temperatury i określano lepkość nagrzanego oraz ochłodzonego do 20 °C roztworu.

Rysunek 3 odzwierciedla rezultaty badań.

Badania pokazały, że związki PAA pod działaniem HV ulegają degradacji przy $t = 20$ °C, a maksymalnie rozcieńczenie przy 40 °C (rys. 3a, b).

Dla polianionowej celulozy (PAC) efektywnym czynnikiem degradacji związku polimeru jest HV już przy $t = 20$ °C, a minimalną wartość lepkości możemy obserwować przy $t = 80\text{--}100$ °C; z DT maksymalna destrukcja zachodzi przy $t = 80$ °C (rys. 3c).

Dla OEC zastosowanie DT nie jest efektywne, o ile zmiana lepkości jest analogiczna do wpływu wody; dla danego polimeru efektywnym destruktorem jest HV już przy $t = 20$ °C, proces rozcieńczenia polimeru osiąga maksimum przy $t = 100$ °C (rys. 3c).

Dla KMC przy niskiej temperaturze destruktorem jest DT, a przy $t = 80\text{--}100$ °C – bardziej efektywnym jest HV (rys. 3d).

Dla ksantanowych biopolimerów (rys. 3f–h) efektywnym jest tylko HV, zastosowanie zaś DT nie działa przy niskiej temperaturze. Mechanizm destrukcji następuje tylko przy $t = 100$ °C. Reagent DT w temperaturze 40–80 °C zwiększa lepkość biopolimeru Flo-vis.. Jednak przy 100 °C możliwe jest oczyszczenie porowej przestrzeni reagentami.

W ten sposób, dla każdego z badanych polimerów dopasowano kryteria ich destrukcji w warunkach złożowych.

Dalej badano wpływ HV i DT na zmianę przepuszczalności fazowej węglanowych oraz piaskowcowych kolektorów węglowodorów poddanych wcześniej działaniu rzeczywistych filtratów cieczy przemywających.

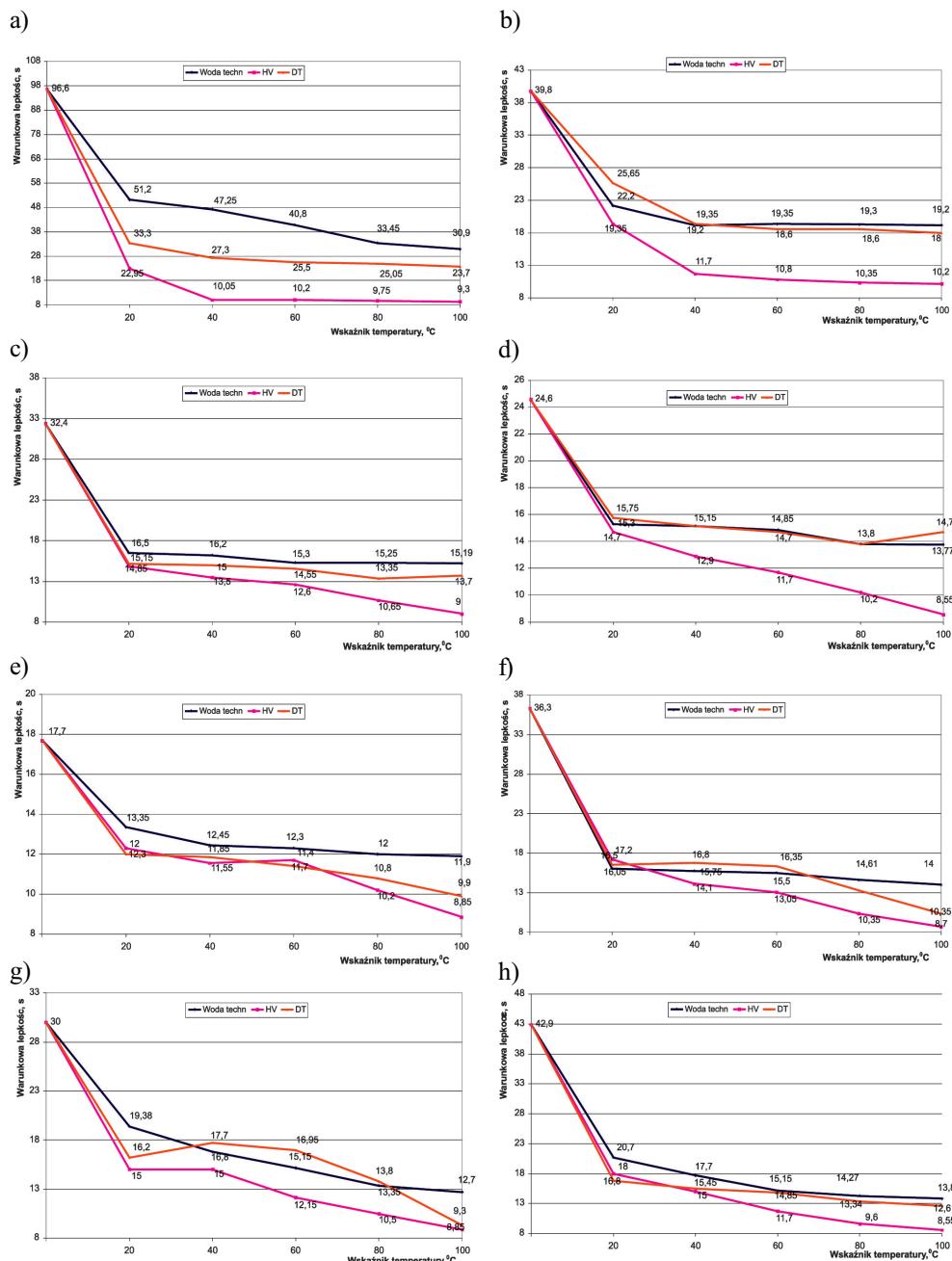
Jako polimerowe substancje uszkadzające wykorzystywano polimer-gumowy, polimer-akrylowy, biopolimer (Xanthan gum IV) oraz mieszane płyny przemywające.

Badania przeprowadzane były na УИПК-1М standardową metodą, a wyniki przedstawione są w tabeli 2.

Rezultaty świadczą o wysokich właściwościach oczyszczających opracowanych chemicznych reagentów oraz potwierdzają ich wpływ na lepkość struktur polimerowych.

Tak więc, w rezultacie przeprowadzonych badań:

- Zaproponowano mechanizm destrukcji związków polimerowych PAA pod wpływem opracowanych reagentów chemicznych HV i DT;
- Pokazano wpływ HV i DT na lepkość różnych polimerów w zależności od temperatury, co pozwala dopasować warunki destrukcji dla dowolnego polimeru;
- Wykazano pozytywny wpływ HV i DT na filtracyjno-pojemnościowe właściwości piaskowcowych i węglanowych kolektorów po ich wcześniejszym uszkodzeniu przez płyny wiertnicze.



Rys. 3. Badania zmian lepkości polimerów pod działaniem reagentów HV i DT dla różnych wartości temperatury: PAA: a) A-1020; b) A-227; c) PAC – Celpol R; d) ОЭЦ; e) Fin-Fix HL; biopolimerów; f) Duo-vis; g) Flo-vis; h) Xanthan Gum IV

Tabela 2

Rezultaty badań zmian przepuszczalności rdzeni pochodzących ze złoża ДДВ pod wpływem reagentów HV i DT (przy $t = 80^{\circ}\text{C}$)

No	Płyn przemy-wający	Typ materiału rdzenio-wego	Reagent oczyszczający	Przepuszczalność rdzenia dla kondensatu мД			Współczynnik odzyskania przepuszczalność ($\kappa_3/\kappa_1 \times 100\%$), %
				Przed uszko-dzeniem, κ_1	W rezulta-cie uszko-dzenia, κ_2	Po oczysz-czeniu, κ_3	
1	Polimer-gymatowy	piaskowiec	HV	7,8	5,14	7,01	89,87
			DT	6,94	5,08	6,25	90,06
		wapienie	HV	4,13	3,93	4,01	97,09
			DT	3,96	3,22	3,32	83,84
2	Polimer-akrylowy	piaskowiec	HV	8,2	5,87	7,34	89,51
			DT	7,62	5,41	6,42	84,25
		wapienie	HV	4,25	3,87	3,92	92,24
			DT	4,13	3,16	3,35	81,11
3	Biopolimer	piaskowiec	HV	7,95	5,63	6,69	84,15
			DT	7,05	5,13	6,35	60,07
		wapienie	HV	4,24	3,86	3,94	92,92
			DT	3,99	3,31	3,36	64,21
4	Mieszana (KMC +PAC)	piaskowiec	HV	8,05	6,1	7,18	89,19
			DT	7,78	5,79	6,34	81,49
		wapienie	HV	4,15	3,11	3,44	82,89
			DT	4,02	2,96	3,26	81,09

Opracowane reagenty HV i DT można rekomendować do wykorzystania na naftowych oraz gazowo-kondensatowych złożach w celu oczyszczania złoża z zanieczyszczeń polimerywych po pracach wiertniczych i rekonstrukcyjnych, stosując je podczas zabiegów perforacji i zagospodarowania odwiertów.

LITERATURA

- [1] Опробование коллекторов нефти и газа трещинного типа (Материалы семинара, проведенного в г.Мозыре в мае 1970 г.). – Москва: ВНИГНИ, 1971. – 121 с.
- [2] Редакторы Н.Исэ та И.Табуси (перевод с японского языка А.В. Хачояна под редакцией Б.А.Розенберга). Полимеры специального назначения. – М.: Мир, 1983. – 75 с.

- [3] А.П.Крешков, А.А.Ярославцев. Курс аналитической химии (издание третье, стереотипное, книга вторая. Количественный анализ под обще редакцией А.П.Крешкова). – М.: Химия, 1968. – 384 с.
- [4] Подгорнов В.М., Ведищев И.А. Практикум по заканчиванию скважин (Учебное пособие для вузов). – М.: Недра, 1985. – 256 с.
- [5] Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида. Соросовский образовательный журнал. – Казань: Казанский государственный технический университет, 1997. – № 5. – с. 48–53.