

Marek Czupski

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Problemy stabilizacji węglowodorów podczas zabiegów kwasowania

Wstęp

Płyny robocze o niskim pH, stosowane w zabiegach kwasowania i szczelinowania kwasem lub też podczas innych prac prowadzonych w odwiertach ropy i gazu, mogą być przyczyną wytrącania się osadów asfaltowych [2]. Są one powodem m.in. [4]: anomalnie wysokich ciśnień podczas tłoczenia kwasu do formacji, niesatysfakcjonujących wyników zabiegów stymulacyjnych oraz tego, że kolejne – nawet wykonywane wielokrotnie – zabiegi kwasowania nie poprawiają wielkości produkcji. Ilość osadu wytrącającego się podczas kontaktu kwasu z ropą naftową jest zależna przede wszystkim od jej rodzaju i może być różna dla rop pochodzących z tego samego złoża, ale z różnych

odwiertów. Szybki rozwój prac nad dodatkami do kwasów, które zapobiegają powstawaniu tego typu osadów (tzw. „sludg'u”) zaczął się na początku lat 80. ubiegłego wieku. Obecnie firmy produkujące środki dla potrzeb serwisów stymulacyjnych posiadają w swej ofercie po kilka różnych dodatków stabilizujących, dotychczas w Polsce niestosowanych. Do tej pory nie prowadzono także badań nad wytrącaniem się osadów powstających w wyniku kontaktu cieczy kwasującej i ropy naftowej, dlatego też w niniejszym artykule przedstawiono dobór środków chemicznych, które zapobiegałyby temu zjawisku – bardzo niekorzystnemu z punktu widzenia efektywności zabiegów stymulacyjnych.

Zjawisko uszkodzenia strefy przyodwiertowej podczas zabiegów stymulacji płynami o niskim pH

Oddziaływanie roztworów kwasów ze składnikami niektórych rop naftowych prowadzi do wytrącania się nierozpuszczalnych ciał stałych, znanych jako „sludge” – co jest powodem znacznego ograniczenia efektywności zabiegów stymulacyjnych. Uważa się, że głównym źródłem tego typu osadów są asfalteny. Ich struktura chemiczna zmienia się w zależności od rodzaju ropy, jednak są one związkami o dużej masie cząsteczkowej (średnio 400÷1500), mającymi złożoną strukturę poliaromatyczną. Obok węgla i wodoru, zawierają także tlen, azot, siarkę oraz nawet do kilku procent metali takich jak żelazo, nikiel i wanad. Asfalteny są polarne, mają płytkową, sztywną strukturę, a każda ich cząsteczka ma średnicę rzędu 35÷45 Å [4]. W ropie naftowej występują w postaci koloidu, stabilizowanego przez otaczające je malteny, które są substancjami o mniejszej masie cząsteczkowej. Barwa i konsystencja maltenów jest zależna od proporcji składników, których główne grupy stanowią:

- bezbarwne lub białe, oleiste parafiny,
- brązowe, aromatyczno-nienasycone oleje,
- czarno-brunatne żywice;

w przeciwieństwie do asfaltenów rozpuszczalnych w toluenie, disiarczku oraz tetrachlorku węgla – są one rozpuszczalne w niskocząsteczkowych alkanach (np. heksanie), co wykorzystuje się do ich oddzielenia. Koloid ma ujemny ładunek powierzchniowy, zapewniający mu stabilność. Dlatego dodanie substancji o charakterze silnie kationowym, np. kwasu solnego (HCl), może w takim układzie drastycznie wpływać na równowagę, bowiem następuje wówczas neutralizacja ładunku, destabilizacja i aglomeracja cząstek, a następnie ich wytrącanie. Raz utworzony osad jest bardzo trudny do redyspergowania lub rozpuszczenia, gdyż przez warstewki wody adsorbuje się on na posiadającej ładunek powierzchniowy minerałów formacji. Utworzone wiązania pomiędzy minerałami a asfaltenami

są tak silne, że zastosowanie samego rozpuszczalnika aromatycznego nie powoduje ich rozerwania. Szczególnie wrażliwe na tego typu uszkodzenie przepuszczalności są złoża dolomitowe [2]. Asfalteny są więc odpowiedzialne za wiele zmian zwilżalności i przepuszczalności, które obserwowano w formacjach ropnych.

Podobny wpływ na stabilność ropy naftowej ma obecność innych kationów; takich jak jony żelaza, a w szczególności Fe^{3+} . Badania wykazały, że są one powodem wytrącania się „sludg'u” właściwie niezależnie od kwasów [5]. Dlatego, jeśli to możliwe, bardzo ważne jest wstępne oczyszczenie rur, przez które tłoczony będzie kwas, ze związków żelaza (rdza, zgorzelina walcownicza). Związki te bowiem – najpierw rozpuszczone i wtłoczone z kwasem do formacji – nie tylko znacznie wzmagają wytrącanie się

„sludg'u”, ale wraz z postępującym wyczerpywaniem się roztworu kwasu są również przyczyną wytrącania osadów nieorganicznych, typu wodorotlenku żelaza(III) ($Fe(OH)_3$).

W celu zapobiegania tym niekorzystnym zjawiskom stosuje się specjalne dodatki do cieczy kwasujących na bazie środków powierzchniowo-czynnych, powodujące stabilizację układów koloidalnych. Ale, jak wykazują badania laboratoryjne, tego typu środki – nawet w połączeniu z substancjami do kontroli żelaza – są efektywne jedynie do zawartości 40 000 ppm Fe w cieczy zabiegowej [3]. Stężenia żelaza tego rzędu nie są niczym niezwykłym podczas stymulacji głębokich odwiertów, a ich dokładna wartość zależy przede wszystkim od właściwości stali, z których wykonane są rury, a także od głębokości i temperatury.

Badania efektywności działania komercyjnych dodatków chemicznych zapobiegających wytrącaniu się ciężkich węglowodorów z ropy naftowej podczas zabiegów stymulacyjnych

Środki przeciwdziałające wytrącaniu się osadów organicznych podczas zabiegów kwasowania otrzymano od firm produkujących dodatki do płynów stymulacyjnych. Były to produkty na bazie anionowych i kationowych środków powierzchniowo-czynnych. Badania pozyskanych środków chemicznych przeprowadzono w oparciu o normę API RP42 (rozdział „Acid Sludge Test”) [1], według następującej procedury:

- w czystej butelce umieszczano 50 cm³ roztworu kwasu,
- dodawano taką samą objętość ropy naftowej – pozbawionej cząstek stałych i emulsji,
- zamykano butelkę, a jej zawartość energicznie mieszano,
- butelkę z mieszaniną umieszczano w piecu w temperaturze złożowej i pozostawiano w spoczynku na 6 godzin,
- po tym czasie mieszaninę ostrożnie przelewano przez (uprzednio zważoną) 100-meshową siatkę ze stali nierdzewnej o wymiarach 7,62 × 7,62 cm (3 × 3 inch),
- jeżeli na siatce pozostawały ciała stałe, wówczas przemywano je ciepłą wodą oraz ropą. Pozwoliło to na usunięcie emulsji i parafin, ale nie osadu („sludge”) – wytrąconego w wyniku działania kwasu,
- wyznaczano masę osadu; jego ilość określając także wizualnie, zgodnie z następującymi kryteriami:
 - „brak osadu” – brak cząsteczek ciał stałych na siatce,
 - „ślady” – niewielka ilość małych cząsteczek na siatce,
 - „umiarkowana” – cząsteczki obecne na siatce,
 - „duża” – wiele dużych cząsteczek na siatce.

Wykonywano również fotografię osadu. Następnie procedurę pomiarową powtarzano przy użyciu środka typu „anti-sludge”, dla jego stężenia zalecanego przez producenta.

Badania wytrącania się osadów organicznych pod wpływem 15-proc. roztworu HCl z dodatkiem 0,2% inhibitora korozji przeprowadzono dla dwóch rop naftowych, pobranych z głowic odwiertów B-9 i M-7. Pierwsza z tych rop pochodziła z północno-zachodniej części Polski, natomiast druga – z Polski południowo-wschodniej. Dla rop tych w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych wykonano analizy chemiczne, których wyniki zestawiono w tabelicy 1.

Na podstawie wyników analiz chemicznych stwierdzono, że ropa z odwiertu B-9 zawiera dziesięciokrotnie więcej asfaltenów niż ropa z odwiertu M-7, w związku z czym prawdopodobnie będzie ona bardziej wrażliwa na kontakt z roztworami kwasów.

Poszczególne środki dozowano do roztworu kwasu zgodnie z zaleceniami producentów, dla każdego ze środków stosując 3 stężenia: najmniejsze, średnie i największe zalecane. Efektywność poszczególnych środków wyznaczano w następujący sposób:

$$E = \frac{m_o - m_s}{m_o} \cdot 100\%$$

gdzie:

E – efektywność danego środka [%],

m_o – masa osadu wytrąconego z ropy pod wpływem roztworu kwasu bez dodatku typu „anti-sludge” [g],

Tablica 1. Skład rop naftowych pobranych z odwiertów M-7 i B-9

Oznaczenie	Jednostka	Wynik oznaczenia	
		M-7	B-9
Zawartość parafiny (temp. topnienia > 50°C)	[% wag.]	8,6	6,4
Zawartość asfaltenów		0,03	0,3
Zawartość węglowodorów nasyconych		67,0	64,9
Zawartość węglowodorów aromatycznych		10,2	7,2
Zawartość żywic		2,9	1,8
Straty*		4,6	3,3

* Straty – związki, które podczas wykonywania analizy uległy chemisorpcji na sztucznym złożu.

Uwaga: Suma wszystkich składników nie jest równa 100%, ponieważ lekkie frakcje benzynowe są odparowywane we wstępnej fazie przygotowywania próbki (frakcja o temp. wrzenia do 260°C), aby nie przeszkadzały podczas analizy m.in. asfaltenów.

m_s – masa osadu wytrąconego z ropy pod wpływem roztworu kwasu zawierającego dany dodatek typu „*anti-sludge*” [g].

Wyniki testów otrzymanych przy udziale ropy z odwiertu B-9 zestawiono w tablicy 2.

Na podstawie przedstawionych w tablicy 1 wyników testów stwierdzono, że ropa z odwiertu B-9 jest wrażliwa na

kontakt z roztworem kwasu solnego i wytrącają się z niej duże ilości osadów. Składniki ropy, które go tworzą są trudne do stabilizacji przez wszystkie kationowe dodatki typu „*anti-sludge*” (takie jak: W-2, C-1 i C-2) oraz anionowy C-3. Zadawalające wyniki osiągnięto jedynie dla środków o charakterze anionowym W-1 i C-4, które zmniejszyły ilość wydzielanego osadu w zakresie od 68,8 do 90,1% (był on również, co ważne, dużo drobniejszy niż w pozostałych przypadkach).

Drugą serię badań przeprowadzono przy użyciu tego samego roztworu kwasu (15% HCl + 0,2% inhibitora korozji) z odpowiednimi dodatkami oraz dla ropy z odwiertu M-7, a wyniki tych badań zestawiono w tablicy 3.

Ropa z odwiertu M-7 charakteryzuje się dużo mniejszą skłonnością do tworzenia osadów organicznych pod wpływem roztworów kwasu solnego, stąd też praktycznie wszystkie środki efektywnie zmniejszają jego ilość. Dużą

Tablica 2. Wyniki testów „*acid sludge*” dla ropy z odwiertu B-9 (ilość mieszanej ropy i kwasu wynosiła po 50 cm³)

Skład roztworu kwasu	Wizualny opis ilości osadu	Masa osadu [g]	Efektywność środka [%]
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji	Duża	0,6692	–
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,5% W-1	Ślady	0,1069	84,0
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 1,5% W-1	Ślady	0,1027	84,7
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 2,5% W-1	Ślady	0,1120	83,3
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,5% W-2	Umiarkowana/duża	0,4521	32,4
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 1,5% W-2	Duża	0,5004	25,2
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 2,5% W-2	Umiarkowana	0,3947	41,0
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,2% C-1	Duża	0,5777	13,7
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,6% C-1	Umiarkowana/duża	0,4310	35,6
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 1,0% C-1	Umiarkowana/duża	0,4331	35,3
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,1% C-2	Umiarkowana	0,3791	43,4
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,45% C-2	Umiarkowana	0,3516	47,5
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,8% C-2	Umiarkowana	0,3122	53,3
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,5% C-3	Umiarkowana	0,3989	40,4
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 1,25% C-3	Umiarkowana/duża	0,4153	37,9
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 2,0% C-3	Umiarkowana	0,3474	48,1
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,5% C-4	Ślady	0,1452	78,3
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 1,25% C-4	Ślady/umiarkowana	0,2087	68,8
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 2,0% C-4	Ślady	0,0661	90,1

Tablica 3. Wyniki testów „acid sludge” dla ropy z odwiertu M-7 (ilość mieszanej ropy i kwasu wynosiła po 50 cm³)

Skład roztworu kwasu	Wizualny opis ilości osadu	Masa osadu [g]	Efektywność środka [%]
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji	Umiarkowana/duża	0,4532	–
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,5% W-1	Ślady	0,0476	89,5
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 1,5% W-1	Ślady	0,0493	89,1
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 2,5% W-1	Ślady	0,0585	87,1
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,5% W-2	Ślady	0,0815	82,0
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 1,5% W-2	Ślady	0,1211	73,3
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 2,5% W-2	Ślady	0,1543	66,0
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,2% C-1	Ślady	0,1624	64,2
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,6% C-1	Ślady	0,1215	73,2
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 1,0% C-1	Ślady	0,0933	79,4
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,1% C-2	Ślady	0,1802	60,2
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,45% C-2	Ślady	0,0515	88,6
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,8% C-2	Ślady	0,0871	80,8
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,5% C-3	Ślady	0,1609	64,5
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 1,25% C-3	Ślady	0,0527	88,4
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 2,0% C-3	Ślady	0,0558	87,7
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 0,5% C-4	Ślady	0,0599	86,8
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 1,25% C-4	Ślady	0,0206	95,5
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 2,0% C-4	Ślady	0,0201	95,6

skutecznością wykazują się nie tylko dodatki anionowe (takie jak: W-1, C-3 i C-4), ale również środki kationowe – co jest bardzo korzystne i pozwala uniknąć ewentualnych problemów z kompatybilnością dodatków „anti-sludge” z inhibitorami korozji.

Dotychczasowe doświadczenia [2, 4, 5] wskazują jednak, że środki charakteryzujące się dużą efektywnością podczas testów z „czystym” roztworem kwasu są dużo

mniej efektywne w przypadku roztworów zawierających żelazo (szczególnie w postaci jonów Fe³⁺). Głównym źródłem żelaza są osady rdzy i zgorzeliny walcowniczej, pokrywające powierzchnie rur przez które przepływa ciecz kwasująca, a jego stężenie zależy od właściwości stali, z których wykonano rury, a także od głębokości i temperatury. Niektóre publikacje [3] wskazują, że podczas zabiegów w głębokich odwiertach często występują

Tablica 4. Wpływ żelaza zawartego w roztworze kwasu na ilość osadu wytrącającego się z ropy z odwiertów B-9 i M-7 (ilość mieszanej ropy i kwasu wynosiła po 50 cm³)

Skład mieszaniny	Wizualny opis ilości osadu	Masa osadu [g]	Wzrost masy osadu [%]
Ropa z odwiertu B-9 + 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji	Duża	0,6692	–
Ropa z odwiertu B-9 + 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 10 000 ppm Fe	Duża	0,9882	147,7
Ropa z odwiertu B-9 + 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe	Duża	1,4858	222,0
Ropa z odwiertu B-9 + 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 40 000 ppm Fe	Duża	2,1597	322,7
Ropa z odwiertu M-7 + 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji	Umiarkowana/duża	0,4532	–
Ropa z odwiertu M-7 + 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 10 000 ppm Fe	Duża	0,5612	123,8
Ropa z odwiertu M-7 + 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe	Duża	0,9634	212,6
Ropa z odwiertu M-7 + 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 40 000 ppm Fe	Duża	0,9859	217,5

stężenia do 40 000 ppm żelaza w odbieranej cieczy poreakcyjnej (w jednym przypadku zmierzono nawet powyżej 100 000 ppm). Dlatego też kolejnym etapem pracy było zbadanie, jak dodatek kationów żelaza(III) do roztworu kwasu wpływa na ilość tworzącego się osadu. W tym celu

do wyjściowej cieczy o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji dodano FeCl₃ – w takiej ilości, by stężenie żelaza w tym roztworze wynosiło: 10 000 ppm, 20 000 ppm i 40 000 ppm. Wyniki tych testów zestawiono w tablicy 4, a wytrącone osady zaprezentowano na rysunkach 1–8.



Rys. 1. Osad wytrącony w wyniku kontaktu ropy z odwiertu B-9 z cieczą o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji



Rys. 2. Osad wytrącony w wyniku kontaktu ropy z odwiertu B-9 z cieczą o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 10 000 ppm Fe



Rys. 3. Osad wytrącony w wyniku kontaktu ropy z odwiertu B-9 z cieczą o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe



Rys. 4. Osad wytrącony w wyniku kontaktu ropy z odwiertu B-9 z cieczą o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 40 000 ppm Fe



Rys. 5. Osad wytrącony w wyniku kontaktu ropy z odwiertu M-7 z cieczą o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji



Rys. 6. Osad wytrącony w wyniku kontaktu ropy z odwiertu M-7 z cieczą o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 10 000 ppm Fe



Rys. 7. Osad wytrącony w wyniku kontaktu ropy z odwiertu M-7 z cieczą o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe



Rys. 8. Osad wytrącony w wyniku kontaktu ropy z odwiertu M-7 z cieczą o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 40 000 ppm Fe

Na podstawie wyników testów stwierdzono, że dodatek jonów Fe^{3+} do roztworu kwasu powoduje bardzo duży wzrost ilości osadów wytrącających się z ropy z odwiertu B-9; dla analizowanych stężeń żelaza był on ponad dwukrotny dla 20 000 ppm i ponad trzykrotny dla 40 000 ppm. W przypadku ropy z odwiertu M-7 – o dużo mniejszych skłonnościach do tworzenia osadów wskutek kontaktu z roztworami kwasów – dodatek żelaza nie powoduje już tak znacznego wzrostu ilości wytrącającego się „sludg'u”; o ile dla 20 000 ppm Fe^{3+} osiągnięto ponad dwukrotny wzrost jego ilości, to już dla 40 000 ppm nie uzyskano znaczącej różnicy jego masy.

Dalsze badania zdecydowano się przeprowadzić dla stężenia Fe równego 20 000 ppm oraz dla czterech najbardziej efektywnych środków z poprzednich testów (anionowych i kationowych): W-1 i W-2 oraz C-2 i C-4. Najpierw testy wykonywano dla dwóch stężeń tych środków, dla których poprzednio osiągnięto najlepsze rezultaty, a następnie dla wybranego z nich przeprowadzono badanie z użyciem środka do kontroli żelaza, produkowanego przez daną firmę.

Do badań z udziałem środków kationowych włączono również mieszaniny rozpuszczalników, które według opisu producentów wzmacniają działanie dodatków typu „anti-sludge”. Wyniki tych testów dla ropy z odwiertu B-9 zestawiono w tabelicy 5. Przedstawione w tej tabelicy wyniki

wskazują, że efektywność środków typu „anti-sludge” znacznie maleje w przypadku, gdy roztwór kwasu zawiera duże ilości jonów Fe^{3+} (20 000 ppm) – w szczególności dla ropy bardzo wrażliwych na kontakt z HCl, do których należy zaliczyć ropę odwiertu B-9. Także zastosowanie środków do kontroli żelaza – w zalecanych dla nich najwyższych stężeniach – w niewielkim stopniu poprawia uzyskiwane rezultaty. W takich przypadkach, gdy zabiegi kwasowania będą wykonywane w odwiertach, w których ropa jest bardzo wrażliwa na kontakt z kwasami i gdy prawdopodobne będzie wystąpienie dużych stężeń żelaza, niezbędne wydaje się wykonanie zabiegu oczyszczania rur przed właściwym zabiegiem. Spowoduje to znaczne obniżenie stężenia Fe w roztworze cieczy zabiegowej oraz pozwoli na efektywne kontrolowanie jonów żelaza(III) i jonów żelaza(II) przez odpowiednie do tego środki, ograniczając tym samym ich negatywną rolę w procesach wytrącania osadów organicznych.

Dla ropy z odwiertu M-7 testy przeprowadzono dla dwóch stężeń wszystkich badanych produktów, a następnie dla najbardziej efektywnego z nich z dodatkiem środka stabilizującego żelazo. Wyniki tych badań zestawiono w tabelicy 6.

Przeprowadzone testy wskazują, że w przypadku ropy, z której na skutek kontaktu z roztworami kwasu wytrącają się raczej umiarkowane ilości osadu możliwe jest efektyw-

Tablica 5. Wyniki testów efektywności działania środków typu „anti-sludge” dla roztworu kwasu zawierającego 20 000 ppm żelaza i ropy z odwiertu B-9 (ilość mieszanej ropy i kwasu wynosiła po 50 cm³)

Skład roztworu kwasu	Wizualny opis ilości osadu	Masa osadu [g]	Efektywność środka [%]
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe	Duża	1,4858	–
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,5% W-1	Duża	1,0730	27,8
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 1,5% W-1	Duża	1,0685	28,1
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 1,5% W-1 + 0,12% środka do kontroli żelaza W-3	Duża	0,9887	33,5
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,5% C-4	Duża	1,1017	25,9
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 2,0% C-4	Duża	1,0382	30,1
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 2,0% C-4 + 2,0% środka do kontroli żelaza C-5	Duża	0,8695	41,5
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 2,5% W-2 + 1,0% mieszaniny rozpuszczalników W-4	Duża	1,4655	1,4
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 2,5% W-2 + 1,0% mieszaniny rozpuszczalników W-4 + 0,12% środka do kontroli żelaza W-3	Duża	1,3642	8,2
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,8% C-2 + 1,0% mieszaniny rozpuszczalników C-6	Duża	1,3685	7,9
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,8% C-2 + 1,0% mieszaniny rozpuszczalników C-6 + 2,0% środka do kontroli żelaza C-5	Duża	1,2453	16,2

ne kontrolowanie jej stabilności – nawet w przypadku, gdy w środowisku reakcji obecne są duże ilości jonów Fe^{3+} . Szczególną skutecznością wyróżniają się tutaj anionowe środki typu „*anti-sludge*”, a spośród nich – produkt C-4 w połączeniu z dodatkiem do kontroli związków żelaza

C-7. Środki te powodują stabilizację układu: roztwór kwasu-ropa, dzięki czemu następuje praktycznie całkowite zahamowanie wytrącania się osadu. Z kationowych dodatków typu „*anti-sludge*” dobrą skutecznością charakteryzują się środki: W-2, C-1 oraz C-2.

Tablica 6. Wyniki testów efektywności środków typu „*anti-sludge*” dla roztworu kwasu zawierającego 20 000 ppm żelaza i ropy z odwiertu M-7 (ilość mieszanej ropy i kwasu wynosiła po 50 cm³)

Skład roztworu kwasu	Wizualny opis ilości osadu	Masa osadu [g]	Efektywność środka [%]
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe	Duża	0,9634	–
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,5% W-1	Ślady	0,1238	87,1
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 1,5% W-1	Ślady	0,1105	88,5
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 1,5% W-1 + 0,12% środka do kontroli żelaza W-3	Ślady	0,1059	89,0
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,5% W-2	Umiarkowana/duża	0,4724	51,0
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 1,5% W-2	Umiarkowana/duża	0,4756	50,6
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,5% W-2 + 1,0% mieszaniny rozpuszczalników W-4 + 0,12% środka do kontroli żelaza W-3	Umiarkowana/duża	0,4240	56,0
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,6% C-1	Umiarkowana/duża	0,4876	49,4
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 1,0% C-1	Duża	0,5003	48,1
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,6% C-1 + 2,0% środka do kontroli żelaza C-7	Umiarkowana	0,3905	59,5
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,45% C-2	Umiarkowana/duża	0,4479	53,5
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,8% C-2	Duża	0,5129	46,8
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 0,45% C-2 + 1,0% mieszaniny rozpuszczalników C-6 + 2,0% środka do kontroli żelaza C-7	Umiarkowana/duża	0,3991	58,6
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 1,25% C-3	Ślady/umiarkowana	0,2585	73,2
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 2,0% C-3	Ślady	0,1423	85,2
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 2,0% C-3 + 2,0% środka do kontroli żelaza C-7	Ślady	0,1249	87,0
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 1,25% C-4	Ślady	0,0511	94,7
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 2,0% C-4	Ślady	0,0499	94,8
15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 20 000 ppm Fe + 2,0% C-4 + 2,0% środka do kontroli żelaza C-7	Ślady	0,0463	95,2

Badania typu „*core-flow*” na rdzeniach naturalnych pochodzących z odwiertu B-9

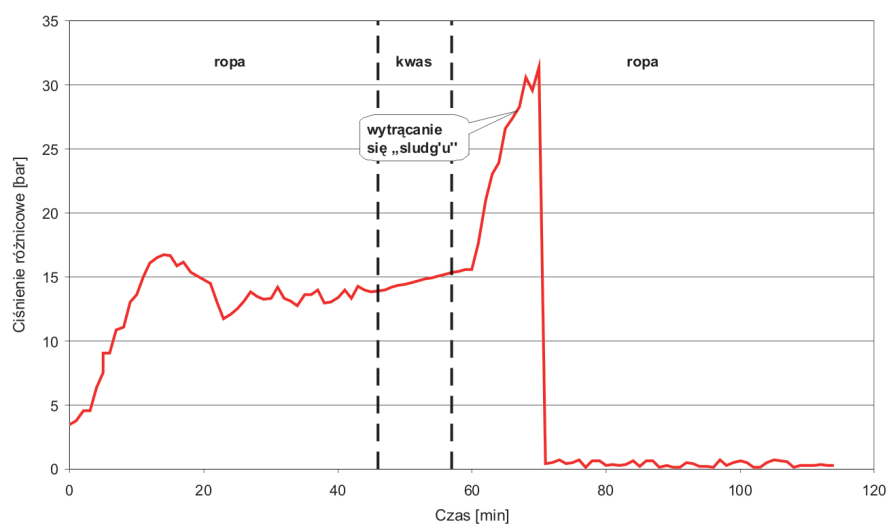
Dotychczas w zabiegach stymulacyjnych wykonywanych w odwiertach ropnych w Polsce nie stosowano dodatków zapobiegających wytrącaniu się osadów organicznych w wyniku kontaktu płynu złożowego z cieczą o niskim pH, dlatego aby zaobserwować skutek uszkodzenia wywołany przez tworzenie się „*sludg'u*” postanowiono wykonać

kilka symulacji kwasowania matrycowego na rdzeniach dolomitowych z odwiertu B-9. Warunki, w których wykonano testy oraz uzyskane z rejestracji ciśnienia różnicowe przedstawiono w tablicy 7.

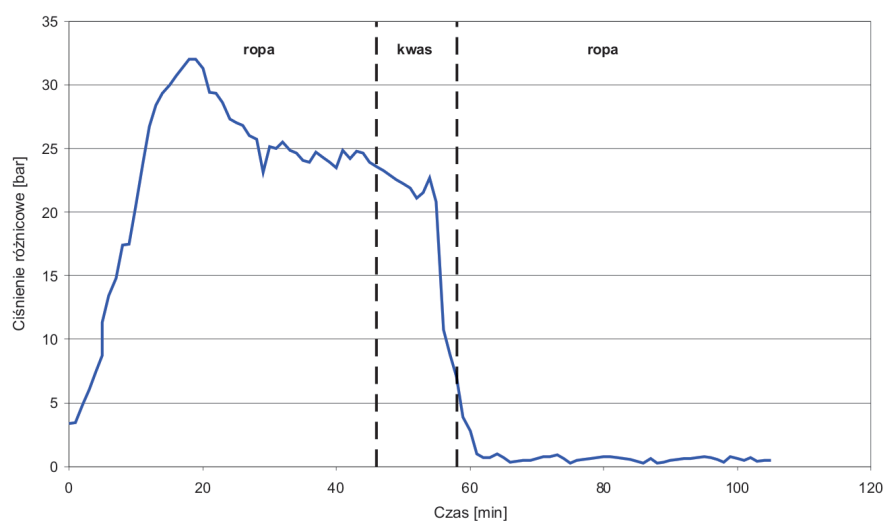
Pierwszy test przeprowadzono w warunkach, które sprzyjają powstawaniu uszkodzenia spowodowa-

Tablica 7. Warunki dla których wykonano testy typu „core-flow”

Test 1	Test 2
Ciecz kwasująca: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 10 000 ppm Fe	Ciecz kwasująca: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 10 000 ppm Fe + 2,0% C-4 + 2,0% środka do kontroli żelaza C-5
Objętość przetłoczonej przez rdzeń cieczy kwasującej była równa 3-krotnej objętości porowej rdzenia	Objętość przetłoczonej przez rdzeń cieczy kwasującej była równa 3-krotnej objętości porowej rdzenia
Ciecz wyprzedzająca i przybitkowa: ropa z odwiertu B-9	Ciecz wyprzedzająca i przybitkowa: ropa z odwiertu B-9
Rdzeń o średnicy 2,54 cm (1 cal) – przepuszczalność: $k = 1,26 [10^{-15} \text{ m}^2]$ (mD), porowatość: $p = 11,84\%$, zawartość dolomitu = 81%	Rdzeń o średnicy 2,54 cm (1 cal) – przepuszczalność: $k = 1,06 [10^{-15} \text{ m}^2]$ (mD), porowatość: $p = 11,61\%$, zawartość dolomitu = 67%
Przeciwnieciwienie: 10 bar	Przeciwnieciwienie: 10 bar
Temperatura: 115°C	Temperatura: 115°C



Rys. 9. Ciśnienie różnicowe zarejestrowane podczas kwasowania rdzenia z odwiertu B-9 cieczą o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 10 000 ppm Fe



Rys. 10. Ciśnienie różnicowe zarejestrowane podczas kwasowania rdzenia z odwiertu B-9 cieczą o składzie: 15% HCl + 0,2% inhibitora korozji + 10 000 ppm Fe + 2,0% C-4 + 2,0% środka do kontroli żelaza C-5

nego wytrącaniem się osadów organicznych, dlatego do 15-proc. roztworu kwasu dodano chlorek żelaza(III) – tak, aby stężenie jonów Fe^{3+} wynosiło 10 000 ppm. Zjawisko wytrącania się „sludg'u” jest w tym przypadku bardzo widoczne, gdyż następuje znaczny (ponad dwukrotny) wzrost ciśnienia różnicowego w stosunku do ciśnienia, przy którym nastąpił przepływ ropy przez rdzeń, a po zakończeniu testu powierzchnia rdzenia pokryta była czarnym, asfaltowym osadem. W drugim teście użyto dodatku typu „anti-sludge” wraz ze środkiem do kontroli jonów żelaza. Jest to także widoczne na przedstawionym wykresie, gdyż po rozpoczęciu tłoczenia roztworu kwasu nie następuje wzrost ciśnienia różnicowego. Przedstawione testy jednoznacznie wskazują na znaczenie zjawiska wytrącania się osadów organicznych w wyniku kontaktu ropy złożowej z płynami zabiegowymi. Może ono być przyczyną poważnego uszkodzenia strefy przyodwiertowej, a w niektórych przypadkach wręcz uniemożliwić wykonanie zabiegu, wskutek nadmiernego wzrostu ciśnienia tłoczenia – powyżej granicy bezpieczeństwa.

Podsumowanie i wnioski

1. Uszkodzenie formacji złożowej powstające podczas wytrącania się osadów organicznych w wyniku kontaktu ropy złożowej z płynami o niskim pH może znacznie ograniczyć efektywność lub też uniemożliwić wykonanie zabiegu intensyfikacyjnego. Na jego wielkość ma również wpływ zawartość jonów żelaza(III) i żelaza(II) w roztworze kwasu, których źródłem mogą być skorodowane zbiorniki, rury lub też rozpuszczone minerały formacji.
2. Na etapie prac projektowych należy sprawdzić podatność danej ropy na wytrącanie się niektórych jej składników podczas kontaktu z cieczami stymulacyjnymi o niskim pH.
3. W przypadku stwierdzenia wytrącania się osadów niezbędne jest dobranie odpowiednich środków typu „*anti-sludge*”. Badania nad ich doбором należy rozpocząć od kationowych dodatków, takich jak C-2 i W-2.
4. W sytuacji, gdy nadal występują trudności ze stabilizacją ropy złożowej można zastosować dodatki o charakterze anionowym: C-4 lub W-1, sprawdzając równocześnie ich kompatybilność ze środkami o charakterze kationowym (np. inhibitorami korozji). Środki te należy dozować na blenderze w sposób ciągły, w trakcie zatłaczania płynu.
5. Powyższe badania powinny standardowo poprzedzać każdy zabieg stymulacyjny wykonywany w odwiertach ropnych, gdyż podatność ropy na wytrącanie tego typu osadów może się zmieniać w zależności od odwiertu, nawet w obrębie jednego złoża.

Artykuł nadesłano do Redakcji 16.11.2010 r. Przyjęto do druku 1.02.2011 r.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] American Petroleum Institute: *Recommended practices for laboratory testing of surface active agents for well stimulation*. API RP 42, second edition, Dallas, Texas 1977.
- [2] Barker K.M., Newberry M.E.: *Inhibition and removal of low-pH fluid-induced asphaltic sludge fouling of formations in oil and gas wells*. SPE 102 738, 2007.
- [3] Curtis J., Kalfayan L.: *Improving wellbore and formation cleaning efficiencies with environmental solvents and pickling solutions*. SPE 81 138, 2003.
- [4] Suzuki F.: *Precipitation of asphaltic sludge during acid stimulation treatment: cause, effect and prevention*. SPE 26 036, 1993.
- [5] Vinson E.F.: *A novel reducing agent for combatting iron-induced crude oil sludging: development and case histories*. SPE 31 127, 1996.



Dr inż. Marek CZUPSKI – adiunkt w Zakładzie Stymulacji Wydobywania Węglowodorów Instytutu Nafty i Gazu, Oddział Krosno. Zajmuje się realizacją prac naukowo-badawczych z zakresu intensyfikacji wydobywania węglowodorów z odwiertów przy zastosowaniu kwasowania i hydraulicznego szczelinowania. Autor i współautor opracowań oraz publikacji z tego zakresu.