

Małgorzata Uliasz

Instytut Nafty i Gazu, Krosno

Wpływ polimerów z I-rzędowymi grupami aminowymi na właściwości inhibitoryjne płuczki wiertniczej

Wprowadzenie

Warunki geologiczno-złożowe w rejonach prowadzonych wierceń oraz dążenie do podwyższania standardów jakości wykonywanych prac wiertniczych wyznaczają kierunki doskonalenia i rozwoju technologii płuczki, które realizowane są poprzez opracowywanie oraz wdrażanie nowych rodzajów płuczek wiertniczych i środków chemicznych. W składach dotychczas opracowanych i stosowanych w warunkach otworowych płuczek wiertniczych najliczniejszą grupę spośród polimerów syntetycznych stanowią zhydrolizowane polimery anionowe, takie jak: poliakrylany, poliakryloamidy, kopolimery kwasu akrylowego i akryloamidu (akrylanowo-akryloamidowe), a także polimery sulfonowane. W ostatnich latach opracowano natomiast nowy rodzaj polimerów, który z powodzeniem zastosowano w technologii płuczki – są to polielektrolity hydrofilowe z I-rzędowymi grupami aminowymi ($-NH_2$). Grupy te są bardziej reaktywne niż grupy amidowe ($CONH_2$) i łatwiej ulegają modyfikacji w kontrolowanych reakcjach chemicznych, w wyniku których można otrzymywać polielektrolity o różnych masach cząsteczkowych, gęstości ładunku i ich rozkładzie wzdłuż łańcucha.

Polimerem nadającym się do modyfikacji chemicznych, zawierającym wysoko reaktywne pierwszorzędowe grupy aminowe bezpośrednio związane z atomami węgla w łańcuchu głównym, jest poliwiniloamina (PVAm). Ponieważ nie istnieje wyjściowy monomer odpowiadający bezpośrednio budowie PVAm, jej synteza stwarzała duże problemy – ze względu na warunki prowadzenia reakcji i otrzymywanie związku zanieczyszczonego trudnymi do usunięcia produktami ubocznymi [5].

Monomerem, dzięki któremu obecnie drogą reakcji chemicznych (przebiegających bez powstawania trudno

usuwalnych produktów) możliwe jest otrzymywanie poliwiniloaminy jest N-winyloformamid (NVF), charakteryzujący się dużą reaktywnością. Wynika ona z bezpośredniego przyłączenia jednego z dwóch aktywnych protonów, występujących w cząsteczce NVF, do węgla grupy karbonylowej. W związku z tym NVF łatwo polimeryzuje i kopolimeryzuje, a w przypadku utworzonych polimerów możliwe jest zhydrolizowanie merów N-winyloformamidowych do aminowych w łagodnych warunkach. Reakcja polimeryzacji NVF przebiega (w obecności wybranego inicjatora i odpowiedniej temperatury w roztworze wodnym) według mechanizmu rodnikowego do poli(N-winyloformamidu), (PNVF), który następnie – zarówno w środowisku kwasowym jak i zasadowym – łatwo ulega hydrolizie do poliwiniloaminy (PVAm) [4, 5].

Hydroliza w środowisku kwaśnym prowadzi do otrzymania poliwiniloaminy w postaci chlorowodoru, a jako produkt uboczny powstaje kwas mrówkowy, którego nadmiar można zobojętnić KOH. Rezultatem hydrolizy zasadowej jest natomiast polimer z wolnymi I-rzędowymi grupami aminowymi oraz mrówezan sodu. Przeprowadzone badania nad mechanizmem hydrolizy kwasowej i zasadowej PNVF techniką NMR [7, 12, 16, 17] wykazały, że hydroliza kwasowa prowadzi do otrzymania produktu zawierającego więcej I-rzędowych grup aminowych przyłączonych bezpośrednio do łańcucha polimerowego niż w produkcie hydrolizy alkalicznej. W wyniku hydrolizy kwasowej otrzymywany jest polielektrolit kationowy o dużej gęstości ładunku, gdyż w 80-procentach jest on zbudowany z merów winiloaminowych, gdzie grupy jonogenne podstawione są przy co drugim atomie węgla w łańcuchu głównym. Natomiast produktem hydrolizy

zasadowej jest słaba polizasada, zawierająca maksymalnie 48% merów winyloaminowych.

Obecnie w technologii płuczkowej PVAm i jej modyfikacje chemiczne uznawane są za najbardziej skuteczny, nowy rodzaj inhibitora hydratacji skał ilasto-łupkowych, stanowiący podstawowy składnik płuczek inhibitowanych (tzw. HPWBM – *high performance water based mud*). Kontynuacja rozpoczętych w Instytucie Nafty i Gazu badań laboratoryjnych nad opracowaniem tego rodzaju płuczek, w składzie których zastosowano zsyntezowane

w warunkach laboratoryjnych (na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego) różne modyfikacje chemiczne PVAm, wykazała, że polimery oparte na poliwiniloaminie w określonym środowisku płuczki mogą spełniać rolę inhibitorów hydratacji minerałów ilastych. Wyniki badań przedstawionych w niniejszym artykule dowodzą, że na zdolności płuczki wiertniczej do zapobiegania dyspersji skał ilasto-łupkowych może mieć wpływ przede wszystkim dobór jakościowo-ilościowy tych polimerów, w połączeniu ze składnikami płuczki.

PVAm i jej modyfikacje chemiczne zastosowane do badań laboratoryjnych

Syntezę rozpuszczalnych w wodzie polimerów z I-rzędowymi grupami aminowymi, które zastosowano do badań dotyczących określenia efektywności ich działania jako środków stabilizujących łupki czułe na wodę oraz regulowania właściwości płuczki wiertniczej, przeprowadzono przy użyciu N-winyloformamidu (NVF), którego produktem polimeryzacji jest poliwiniloamina (PVAm), I-rzędowa amina. Hydrolizę poli(N-winyloformamidu), (PNVF), do poliwiniloaminy (PVAm) przeprowadzono w środowisku kwasowym za pomocą roztworu kwasu solnego, otrzymując roztwór poliwiniloaminy (w postaci chlorowodoru – PVAm·HCl) i kwas mrówkowy. Po hydrolizie, zarówno nadmiar kwasu solnego jak i kwas mrówkowy zobojętniano KOH, w wyniku czego dodatkowo powstawała sól potasowa. Otrzymany roztwór PVAm·HCl, o stężeniu $c_p = 31,92\%$ wag., posiadał gęstość $\rho = 1161 \text{ kg/m}^3$ i pH 4,5.

Kolejne środki stanowiły polimery usieciowane, czyli hydrożele otrzymywane z PVAm·HCl sieciowanego aldehydem glutarowym (GA) oraz z NVF sieciowanego NMBA do kopolimeru NVF/NMBA, który poddawano hydrolizie, celem otrzymania merów aminowych.

W wyniku sieciowania PVAm·HCl 50-procentowym roztworem aldehydu glutarowego otrzymano roztwór polimeru PVAm·HCl/GA/50 o stężeniu $c_p = 16,24\%$ wag., gęstości $\rho = 1098 \text{ kg/m}^3$ i pH 2,7; natomiast przy sieciowaniu 5-procentowym roztworem aldehydu glutarowego otrzymano

roztwór polimeru PVAm·HCl/GA/5 o stężeniu $c_p = 14,47\%$ wag., gęstości $\rho = 1083 \text{ kg/m}^3$ i pH 9,2. W reakcji hydrolizy kopolimeru NVF/NMBA otrzymano roztwór polimeru, hydrożel PVAm·HCl/NMBA o stężeniu $c_p = 21,7\%$ wag., posiadający gęstość $\rho = 1126 \text{ kg/m}^3$ i pH 4,8.

Badania laboratoryjne przeprowadzono z zastosowaniem dwóch rodzajów cieczy badawczych, zawierających jednakową, określoną ilość czystego polimeru PVAm·HCl oraz PVAm·HCl/GA/50, PVAm·HCl/GA/5 i PVAm·HCl/NMBA – tj. roztworów, które sporządzono na wodzie słodkiej, 7-proc. roztworze KCl i 7-proc. roztworze KCl z dodatkiem poliglikolu oraz płuczek wiertniczych: potasowo-chlorkowej (K-Cl) i potasowo-chlorkowej z dodatkiem poliglikolu (K-Cl + PG).

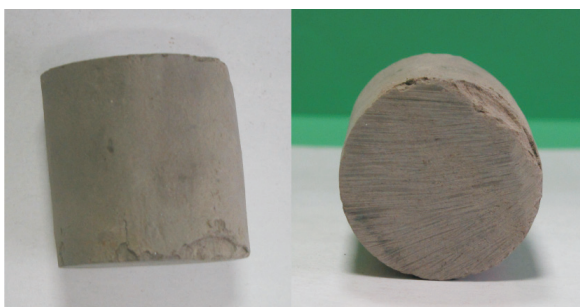
Właściwości inhibitacyjne tych polimerów określono na podstawie badań, które polegały na: wizualizacji zachowania się próbek skały ilasto-łupkowej (reprezentowanej przez łupkę miocenijską) w ww. roztworach wodnych polimerów aminowych, określeniu zmian wartości parametrów reologicznych (głównie granicy płynięcia) tych roztworów – każdorazowo po wprowadzeniu do nich 10-gramowych dawek bentonitu pęczniejącego i wygrzaniu w temperaturze 70°C – oraz na określeniu wpływu ilości danego polimeru na właściwości inhibitacyjne sporządzonych płuczek. Bentonit dodawano aż do uzyskania braku możliwości pomiaru parametrów na wiskozymetrze.

Ocena stopnia inhibitowania hydratacji skał ilasto-łupkowych przez polimery zawierające I-rzędowe grupy aminowe

Wyniki badań laboratoryjnych z udziałem wodnych roztworów zsyntezowanych polimerów (tj.: PVAm·HCl, PVAm·HCl/GA/50, PVAm·HCl/GA/5 i PVAm·HCl/NMBA) oraz płuczek wiertniczych zamieszczone zostały w tablicy 1, oraz na fotografiach 1–11 i rysunkach 1–11. Celem wstępnego rozpoznania efektywności działania

polimerów zawierających I-rzędowe grupy aminowe, jako środków stabilizujących łupki czułe na wodę, przeprowadzone zostały badania umożliwiające obserwację zachowania się w czasie próbek łupki miocenijskiej (fotografia 1) w roztworach polimerów aminowych: zawierających jednakową ilość czystego polimeru oraz w roztworach

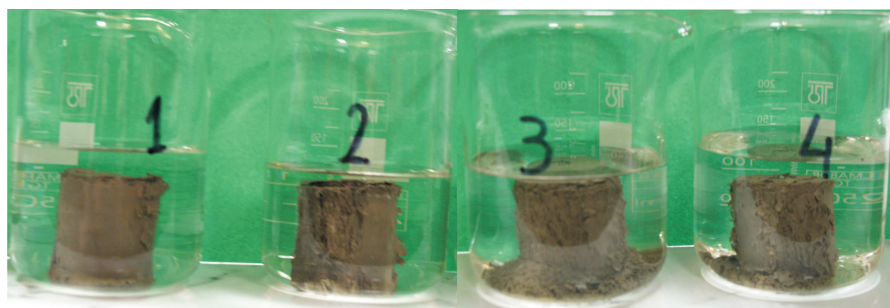
porównawczych, do sporządzenia których wykorzystano wodę słodką, 7-proc. roztwór KCl oraz 7-proc. roztwór KCl z dodatkiem 0,8% poliglikolu.



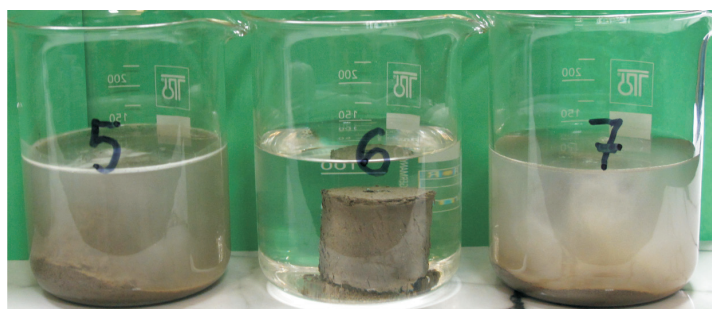
Fot. 1. Próbkę rdzenia – łupku miocenińskiego

Przeprowadzona wizualizacja oddziaływania roztworów badawczych na łupkę mioceniśki wykazała, że:

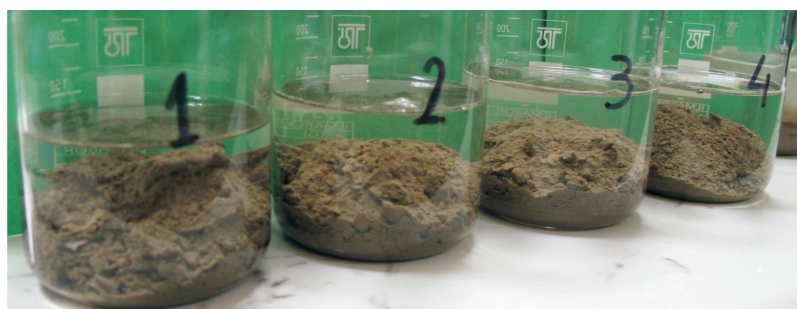
- W prawie wszystkich roztworach polimerów sporządzonych na wodzie słodkiej (fotografie 2–5), już po kilku minutach, przy ich silnej adsorpcji przez łupkę, następował jego rozpad, który nasilał się w czasie, przy czym najdłużej kształt rdzenia zachowała próbka skały w roztworze PVAm·HCl. Prawie natychmiastowy proces rozpadu łupki stwierdzono w roztworze poliglikolu i wodzie. Spośród zastosowanych w tej grupie roztworów badawczych inhibitorów hydratacji skał ilastych dużą skutecznością odznaczał się inhibitor jonowy – KCl. W środowisku roztworu tego inhibitora



Fot. 2. Próbkę łupki mioceniśkiego po ok. 15 min w roztworach na wodzie słodkiej, zawierających 2,09 g: PVAm·HCl (1), PVAm·HCl/GA/50 (2), PVAm·HCl/GA/5 (3) i PVAm·HCl/NMBA (4)



Fot. 3. Próbkę łupki mioceniśkiego po ok. 15 min w 0,8-proc. roztworze poliglikolu (5), 7-proc. roztworze KCl (6) oraz wodzie słodkiej (7)



Fot. 4. Próbkę łupki mioceniśkiego po ok. 1 godz. w roztworach na wodzie słodkiej, zawierających 2,09 g: PVAm·HCl (1), PVAm·HCl/GA/50 (2), PVAm·HCl/GA/5 (3) i PVAm·HCl/NMBA (4)

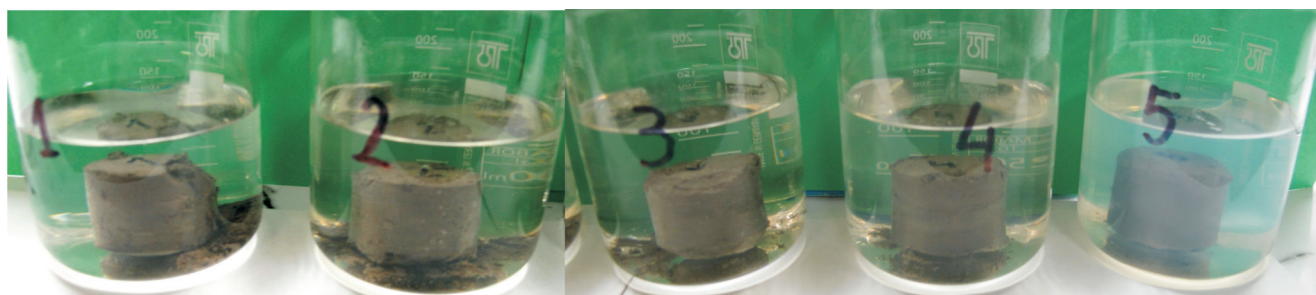


Fot. 5. Próbkę łupki mioceniśkiego po ok. 1 godz. w 0,8-proc. roztworze poliglikolu (5), 7-proc. roztworze KCl (6) oraz wodzie słodkiej (7)

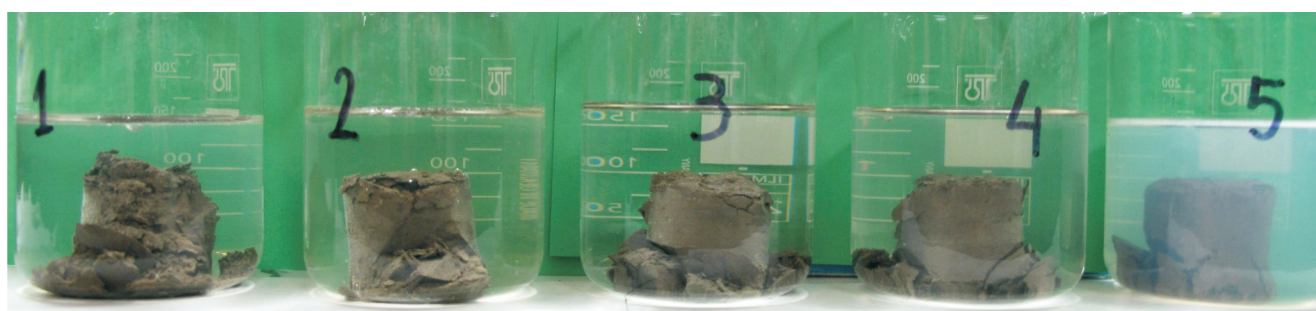
obserwowano powolną destabilizację struktury rdzenia, który w czasie 2 godzin ulegał całkowitemu rozpadowi. Po 24-godzinnym oddziaływaniu roztworu KCl i PVAm·HCl stwierdzono blaszkowate kształty cząstek łupku, natomiast pozostałe próbki łupku tworzyły postać spulchnionej masy iłu lub wysedymetowanej na dno naczynia fazy stałej.

- Adsorpcja przez próbki rdzeni 7-proc. roztworów KCl (fotografie 6–8) zawierających polimery aminowe była znacznie mniejsza niż roztworów sporządzonych na wodzie słodkiej. Pomimo tego, zaadsorbowane przez rdzenie roztwory po kilku minutach spowodowały odrywanie cząstek łupku z ich zewnętrznych powierzchni i „osiadanie” rdzenia w niektórych roztworach. Najmniej niekorzystnym oddziaływaniem na próbkę łupku charakteryzował się roztwór zawierający poliglikol.

Destabilizacja struktury i kształtu rdzenia – zarówno w roztworach polimerów aminowych, jak i poliglikolu – nasiliła się dopiero po jednej godzinie ich oddziaływania, a po trzech godzinach nastąpił całkowity ich rozpad. W największym stopniu zniszczeniu uległy próbki łupku po oddziaływaniu roztworu PVAm·HCl/NMBA oraz PVAm·HCl, a w zniszczonej strukturze rdzenia dominowały cząstki silnie zdyspergowane. Interesująca okazała się próbka po oddziaływaniu roztworu PVAm·HCl/GA/50, której zniszczona struktura przedstawiała duże, blaszkowate formy, poukładane jedna na drugiej. Po 24 godzinach blaszkowate kształty łupku najlepiej zachowały się w roztworze PVAm·HCl/GA/50 oraz poliglikolu. Wygląd oraz kształty cząstek łupku po oddziaływaniu tej grupy roztworów badawczych wskazywały na znacznie mniejszy stopień ich



Fot. 6. Próbkę łupku miocenijskiego po ok. 15 min w 7-proc. roztworach KCl, zawierających 2,09 g: PVAm·HCl (1) PVAm·HCl/GA/50 (2), PVAm·HCl/GA/5 (3) i PVAm·HCl/NMBA (4) oraz w 0,8-proc. roztworze poliglikolu (5)



Fot. 7. Próbkę łupku miocenijskiego po ok. 1 godz. w 7-proc. roztworach KCl, zawierających 2,09 g: PVAm·HCl (1) PVAm·HCl/GA/50 (2), PVAm·HCl/GA/5 (3) i PVAm·HCl/NMBA (4) oraz w 0,8-proc. roztworze poliglikolu (5)



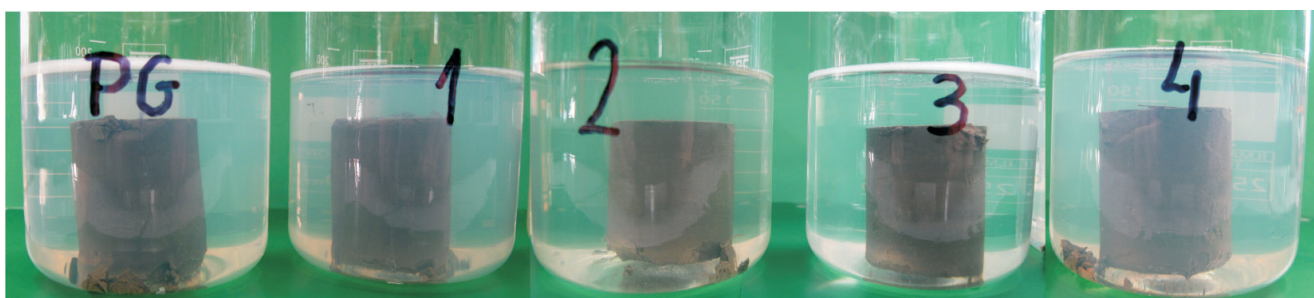
Fot. 8. Próbkę łupku miocenijskiego po ok. 3 godz. w 7-proc. roztworach KCl, zawierających 2,09 g: PVAm·HCl (1) PVAm·HCl/GA/50 (2), PVAm·HCl/GA/5 (3) i PVAm·HCl/NMBA (4) oraz w 0,8-proc. roztworze poliglikolu (5)

zhydratyzowania w porównaniu do oddziaływania roztworów sporządzonych na wodzie słodkiej.

- Dodatek poliglikolu do 7-proc. roztworów KCl (fotografie 9–11) zawierających polimery aminowe skuteczniej ograniczał rozpad rdzeni – szczególnie w pierwszych minutach ich oddziaływania. Intensywniejszy proces rozpadu rdzeni stwierdzono po ok. 1 godzinie głównie w roztworach polimerów aminowych, wśród których dominował roztwór PVAm·HCl/NMBA. Potwierdziło się natomiast korzystne oddziaływanie 7-proc. roztworu z dodatkiem poliglikolu, pod wpływem którego jeszcze po 2 godzinach próbka zachowała kształt rdzenia. Natomiast po tym samym czasie w środowisku roztworów z polimerami aminowymi próbka łupku o wyglądzie i kształcie rdzenia pozostawała tylko w roztworze PVAm·HCl/GA/5 i częściowo PVAm·HCl/GA/50.

- Po 3 godzinach stwierdzono rozpad rdzeni we wszystkich badanych roztworach, a w rozsypanych rdzeniach zaobserwowano blaszkowate kształty cząstek. Po 24 godzinach wygląd i kształty cząstek łupku, luźno poukładanych jedna na drugiej, świadczyły, że dodatek poliglikolu podwyższył zdolność badanych roztworów do ograniczania dyspersji skał ilasto-łupkowych.

Kolejne badania z zakresu oceny efektywności działania polimerów aminowych jako inhibitorów hydratacji skał ilasto-łupkowych dotyczyły określenia wielkości zmian parametrów reologicznych (głównie granicy płynięcia) roztworów tych polimerów (sporządzonych na wodzie słodkiej i 7-proc. roztworze KCl, zawierających jednakową, określoną ilość czystego polimeru PVAm·HCl, PVAm·HCl/GA/50, PVAm·HCl/GA/5 i PVAm·HCl/NMBA) w symulowanych warunkach otworowych, uwzględniających



Fot. 9. Próbki łupku mioceńskiego po ok. 15 min. w 7-proc. roztworach KCl z dodatkiem 0,8% poliglikolu (PG) oraz w roztworach zawierających 2,09 g: PVAm·HCl (1) PVAm·HCl/GA/50 (2), PVAm·HCl/GA/5 (3) i PVAm·HCl/NMBA (4)

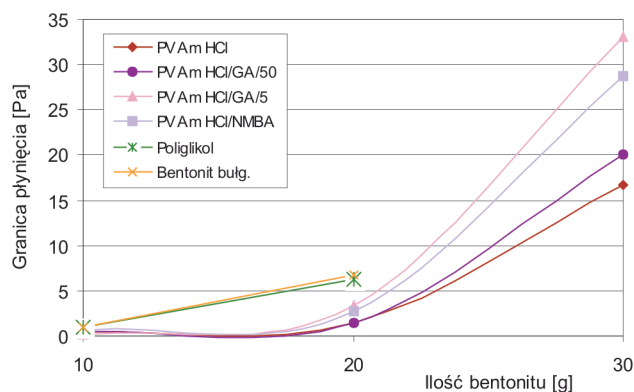


Fot. 10. Próbki łupku mioceńskiego po ok. 1 godzinie w 7-proc. roztworach KCl z dodatkiem 0,8% poliglikolu (PG) oraz w roztworach zawierających 2,09 g: PVAm·HCl (1) PVAm·HCl/GA/50 (2), PVAm·HCl/GA/5 (3) i PVAm·HCl/NMBA (4)

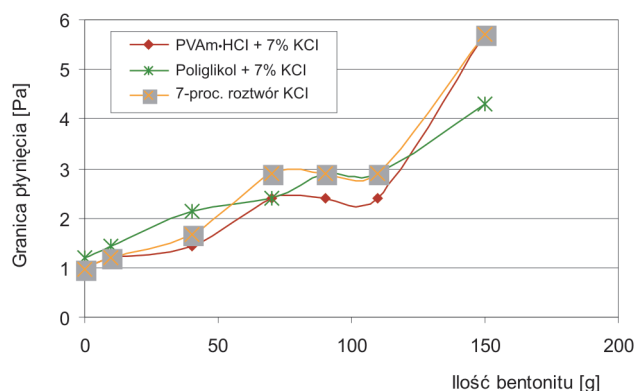


Fot. 11. Próbki łupku mioceńskiego po ok. 3 godzinach w 7-proc. roztworach KCl z dodatkiem 0,8% poliglikolu (PG) oraz w roztworach zawierających 2,09 g: PVAm·HCl (1) PVAm·HCl/GA/50 (2), PVAm·HCl/GA/5 (3) i PVAm·HCl/NMBA (4)

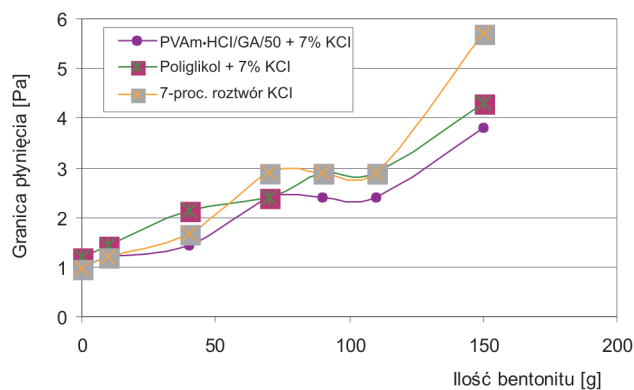
wzrost ilości fazy stałej ulegającej hydratacji oraz temperaturę pomiaru (70°C). Wyniki badań przedstawiono na rysunkach 1–5.



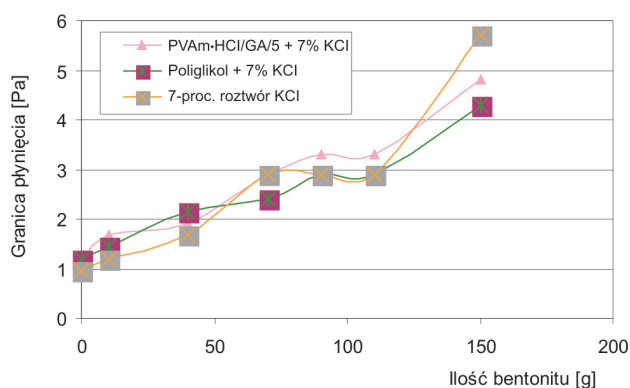
Rys. 1. Wpływ ilości bentonitu na zmiany granicy płynięcia zawiesiny bentonitu na wodzie słodkiej oraz roztworów na wodzie słodkiej zawierających 0,8% poliglikolu oraz 2,09 g: PVAm·HCl, PVAm·HCl/GA/50, PVAm·HCl/GA/5 i PVAm·HCl/NMBA



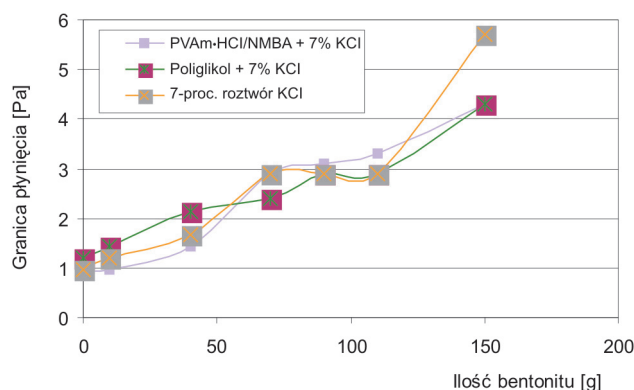
Rys. 2. Wpływ ilości bentonitu na zmiany granicy płynięcia 7-proc. roztworu KCl oraz 7-proc. roztworu KCl zawierającego 2,09 g PVAm·HCl i 0,8% poliglikolu



Rys. 3. Wpływ ilości bentonitu na zmiany granicy płynięcia 7-proc. roztworu KCl i 7-proc. roztworu KCl zawierającego 2,09 g PVAm·HCl/GA/50 oraz 0,8% poliglikolu



Rys. 4. Wpływ ilości bentonitu na zmiany granicy płynięcia 7-proc. roztworu KCl i 7-proc. roztworu KCl zawierającego 2,09 g PVAm·HCl/GA/5 oraz 0,8% poliglikolu



Rys. 5. Wpływ ilości bentonitu na zmiany granicy płynięcia 7-proc. roztworu KCl i 7-proc. roztworu KCl zawierającego 2,09 g PVAm·HCl/NMBA oraz 0,8% poliglikolu

Przedstawione na rysunku 1 krzywe zmian granicy płynięcia roztworów badawczych w funkcji stężenia bentonitu wskazują, że roztwory polimerów aminowych sporządzone na wodzie słodkiej posiadały lepsze właściwości inhibitowania hydratacji bentonitu niż 0,8-proc. wodny roztwór poliglikolu, którego wartość granicy płynięcia przy zawartości 20 g bentonitu była porównywalna do wartości zawiesiny bentonitu. Kolejna dawka bentonitu w ilości 10 g spowodowała, że parametry tych roztworów były już niemierzalne. Natomiast, pomimo zróżnicowanego stopnia zapobiegania hydratacji bentonitu przez roztwory polimerów aminowych, ich wartości granicy płynięcia były znacznie niższe niż roztworów porównawczych. Po wprowadzeniu kolejnej 10-gramowej porcji bentonitu oznaczono już prawie 10-krotnie wyższe wartości granicy płynięcia, a ich wielkość zależała od właściwości inhibitacyjnych danego roztworu polimeru. Silne zgęstnienie roztworów polimerów aminowych wystąpiło przy zawartości 40 g bentonitu i uniemożliwiło oznaczenie ich granicy płynięcia.

W oparciu o uzyskane wyniki badań można stwierdzić, że spośród zastosowanych polimerów najlepsze zdolności do zapobiegania hydratacji bentonitu w wodzie słodkiej posiadały roztwory PVAm·HCl i PVAm·HCl/GA/50. Potwierdziły to również przeprowadzone obserwacje zachowania się w czasie łupku mioceńskiego przetrzymywanego w roztworach tych polimerów.

Wyniki badań efektywności zapobiegania hydratacji skał ilasto-lupkowych przez 7-proc. roztwory KCl z dodatkiem PVAm·HCl, PVAm·HCl/GA/50, PVAm·HCl/GA/5 i PVAm·HCl/NMBA, określone za pomocą zmian granicy płynięcia tych roztworów, przedstawione zostały na rysunkach 2–5.

Przeprowadzone badania wykazały, że roztwory zawierające jonowy i polimerowy inhibitor hydratacji w znacznym stopniu zmniejszyły podatność bentonitu na hydratację, co może dowodzić ich tolerancji na skażenia drobnodispersyjną i pęczniącą fazą stałą – w wyniku ograniczania jej dyspersji. Na takie działanie tych roztworów wskazywały wartości ich granicy płynięcia, które przy maksymalnej zawartości bentonitu (150 g) były znacząco niższe niż wartości granicy płynięcia roztworów sporządzonych na wodzie słodkiej zawierających 30 g tego samego bentonitu. Spośród zastosowanych polimerów aminowych najlepszymi właściwościami inhibitacyjnymi charakteryzowały się roztwory PVAm·HCl/GA/50 oraz PVAm·HCl, przy zawartości bentonitu maksymalnie do 120 g – zwiększenie jego ilości do 150 g spowodowało gęstnienie otrzymywanej zawiesiny (prowadząc do uzyskania wartości granicy płynięcia zawiesiny bentonitu jak w 7-proc. roztworze KCl). Natomiast roztwór PVAm·HCl/GA/50, jako jedyny ze wszystkich zastosowanych do badań roztworów inhibitorów, w całym cyklu badań charakteryzował się najniższymi wartościami granicy płynięcia – co może świadczyć o jego wysokiej efektywności zapobiegania hydratacji. Wartości granicy płynięcia pozostałych roztworów polimerów, tj. PVAm·HCl/GA/5 i PVAm·HCl/NMBA, przy zwiększaniu ilości bentonitu były zmienne, lecz przy maksymalnej ilości bentonitu w tych roztworach oznaczono niższe wartości granicy płynięcia niż w 7-proc. roztworze KCl.

Analizując wyniki badań zwrócono także uwagę na trend przebiegu krzywych granicy płynięcia 7-proc. roztworu KCl oraz tego roztworu z dodatkiem polimerów aminowych, które mogą sugerować zbliżony mechanizm ich oddziaływania na skały ilasto-lupkowe do 7-proc. roztworu KCl z dodatkiem 0,8% poliglikolu (szczególnie w początkowym okresie ich oddziaływania). Jak wskazywał przebieg tych krzywych, w początkowym okresie

kontaktu bentonitu z 7-proc. roztworem KCl zawierającym poliglikol może zachodzić intensywniejszy proces jego hydratacji, który w czasie będzie ulegać stabilizacji – w przeciwieństwie do oddziaływania roztworów polimerów aminowych na osnowie KCl i 7-proc. roztworu KCl. Roztwory te w początkowym okresie oddziaływania na bentonit także posiadały niskie wartości granicy płynięcia, co mogłoby świadczyć o ich większej zdolności do zapobiegania hydratacji, która w czasie – w miarę zwiększania ilości bentonitu – ulegała obniżeniu. Jednak w końcowym cyklu badań, efektywność inhibitowania hydratacji bentonitu przez większość roztworów polimerów aminowych była większa niż 7-proc. roztworu KCl.

Mechanizm inhibitującego działania polimerów zawierających I-rzędowe grupy aminowe, jako inhibitorów hydratacji skał ilasto-lupkowych, stanowił przedmiot badań prowadzonych przez zagraniczne laboratoria płuczkowe, które oparto m.in. o metody modelowania cząsteczek tych polimerów i rentgenografię dyfrakcyjną [6, 8, 10, 11]. Na podstawie tych badań wykazano, że mechanizm inhibitowania hydratacji skał ilasto-lupkowych przez aminy I-rzędowe różni się od mechanizmu działania poliglikolu. Dowiedzione to zostało na podstawie badań przeprowadzonych z wykorzystaniem zawiesiny modelowej, sporządzonej z montmorylonitu i roztworu aminy I-rzędowej.

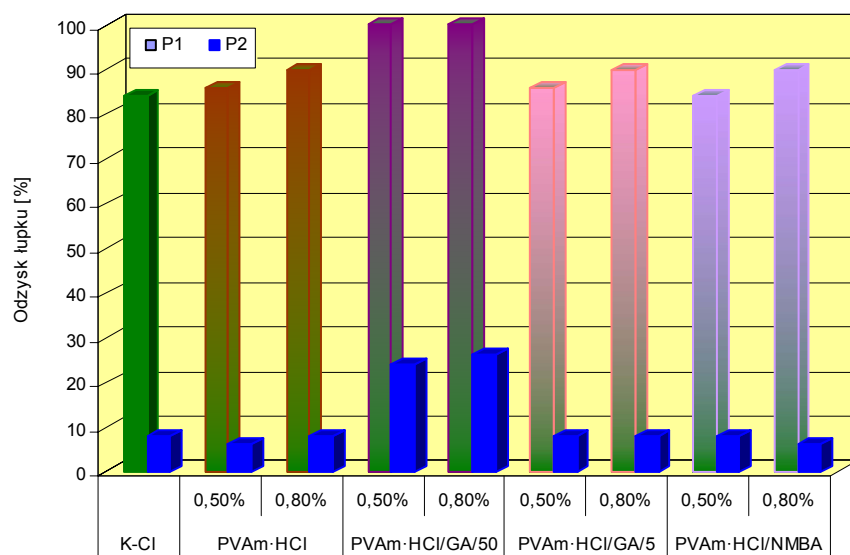
Unikatowa struktura cząsteczkowa nowego rodzaju inhibitora teoretycznie przystosowana jest do wypełnienia przestrzeni międzypakietowej minerałów ilastych i wiązania się z wewnętrznymi powierzchniami pakietu, nie dopuszczając do adsorbowania cząsteczek wody. Natomiast poliglikol, penetrując do przestrzeni międzypakietowej iltu wypiera z niej wodę (ze względu na silniejsze powinowactwo iltu do glikolu), oddziałując na jej powierzchnię za pomocą zewnętrznych grup hydroksylowych.

Mechanizm zapobiegania pęcznieniu minerałów ilastych przez aminy I-rzędowe może polegać na wiązaniu cząsteczek neutralnej aminy ($:NH_2-$) z minerałami ilastymi poprzez kationy wymienne lub być wynikiem wiązania cząsteczki aminy, w postaci aminy protonowanej (NH_3^+-), w miejsce kationów wymiennych – jako proces wymiany jonowej. W wyniku tych mechanizmów (których efektywność zależy od stężenia związku aminowego) zmniejszeniu ulega odległość między pakietami; ograniczając dostęp wody do przestrzeni międzypakietowej, a tym samym – pęcznienie skały ilastej. Przeprowadzone pomiary rentgenograficzne wskazywały, że na efektywność zapobiegania pęcznieniu skały ilastej ma wpływ stopień protonowania aminy oraz obecność cząsteczki aminy w przestrzeni międzypakietowej. Natomiast badania modelowania cząsteczki

neutralnej aminy o różnej masie cząsteczkowej dowiodły, że dla niektórych z tych mas w przestrzeni międzypakietowej powstają poprzeczne wiązania amin, w postaci mostków – co pozwala na dobór odpowiedniej jakościowo aminy I-rzędowej, o strukturze i masie cząsteczkowej zapewniającej efektywne zapobieganie pęcznieniu skały ilasto-łupkowej.

Wstępne rozpoznanie efektywności działania tych związków jako inhibitorów hydratacji skał ilasto-łupkowych wpłynęło na dalszy kierunek badań, które przeprowadzono pod kątem: oceny wpływu ilości zsyntezowanych polimerów aminowych – różniących się właściwościami chemicznymi – na stopień dyspersji łupku miocieńskiego w środowisku płuczek wiertniczych oraz odporności płuczek wiertniczych sporządzonych z udziałem tych polimerów na skażenia chemiczne i temperaturę.

W pierwszej kolejności efektywność inhibitującego działania polimerów PVAm·HCl, PVAm·HCl/GA/50, PVAm·HCl/GA/5 i PVAm·HCl/NMBA określona została dla beziłowej płuczki potasowo-chlorkowej zawierającej 7% KCl, obciążonej blokatorem węglanowym, wraz ze wzrostem ilości danego polielektrolitu. Wyniki badań laboratoryjnych przedstawione zostały na rysunku 6.



Rys. 6. Ilości łupku odzyskanego po dyspersji w płuczce potasowo-chlorkowej (K-Cl) oraz w płuczce zawierającej polimery aminowe

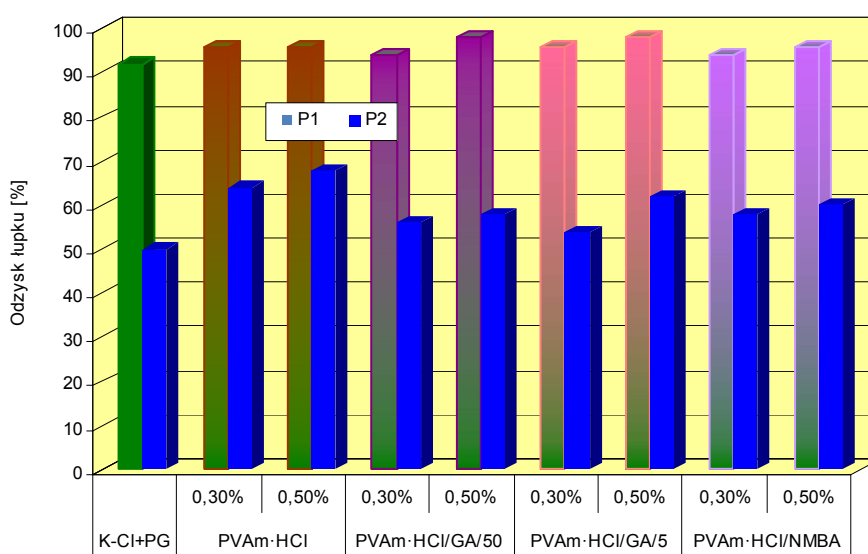
Uzyskane wyniki badań wykazały, że ilość polimeru aminowego w płuczce będzie miała wpływ na jej właściwości inhibitacyjne, jednak zależą one głównie od właściwości chemicznych polimeru. Zarówno w płuczce (P₁), jak i w wodzie (P₂), największe ilości łupku miocieńskiego odzyskiwano po dyspersji z dodatkiem PVAm·HCl/GA/50. Pozostałe polimery, tj.: PVAm·HCl, PVAm·HCl/

GA/5 i PVAm·HCl/NMBA – pomimo wspomagającego działania inhibitora jonowego (KCl) – tylko w niewielkim stopniu powodowały poprawę właściwości inhibitacyjnych płuczki (nawet po zwiększeniu ich ilości). Małe ilości łupku odzyskiwanego po dyspersji w wodzie (P₂) mogą świadczyć o tym, że stopień zabezpieczenia skały ilastej przed hydratacją przez PVAm·HCl, PVAm·HCl/GA/5 i PVAm·HCl/NMBA jest zbliżony do efektywności działania kationów K⁺, uczestniczących w procesie wymianie jonowej. Natomiast ilości łupku odzyskiwanego po dyspersji w płuczce zawierającej PVAm·HCl/GA/50, a następnie w wodzie, wskazywały, że ograniczanie hydratacji łupku miocieńskiego mogło być również wynikiem częściowego kapsułowania zwiercin, przez utworzenie charakterystycznej warstwy ochronnej – co korzystnie wpłynęło na ilość odzyskiwanego łupku miocieńskiego po dyspersji w wodzie.

W oparciu o przeprowadzoną analizę dotychczas otrzymanych wyników badań – w zakresie oceny przydatności zsyntezowanych polimerów zawierających I-rzędowe grupy aminowe, jako inhibitorów hydratacji skał ilasto-łupkowych – stwierdzono, że spośród zastosowanych do badań związków rolę optymalnego stabilizatora łupków reaktywnych może spełniać głównie roztwór PVAm·HCl/GA/50, który w warunkach otworowych powinien zapobiegać pęcznieniu skał ilasto-łupkowych. W ograniczonym stopniu rolę tę może spełniać również roztwór PVAm·HCl, przy czym płuczka zawierająca ten polimer wymagać będzie większej kontroli fazy stałej. Dla poprawy właściwości inhibitacyjnych płuczki oraz kompatybilnego ich działania z pozostałymi jej składnikami, wytypowane związki aminowe powinny być stosowane w kombinacji z inhibitorem jonowym (KCl).

Jednak te dwa inhibitory, tj. KCl i amina I-rzędowa – różniące się właściwościami chemicznymi, które w wyniku oddziaływania na przestrzenie wewnętrzne pakietów minerałów ilastych i uczestniczące w procesie wymiany jonowej ograniczają głównie dostęp wody do przestrzeni międzypakietowej, zapobiegając tym samym ich pęcznieniu – nie będą brały udziału w utworzeniu na zewnętrznych powierzchniach pakietów warstwy hydrofobowej, jako dodatkowego czynnika ograniczającego dyspersję skał ilasto-łupkowych (co wykazały

badania dyspersji). Pomimo dużego odzysku łupku po dyspersji w płuczce wiertniczej ($P_1 = 84 \div 100\%$), jego ilości otrzymywane po dyspersji w cieczy nie posiadającej właściwości inhibitacyjnych świadczyły o słabym zabezpieczeniu łupku przed hydratacją ($P_2 = 6 \div 26\%$). W związku z tym do kolejnych badań zastosowano płuczkę potasowo-chlorkową z dodatkiem niejonowego inhibitora polimerowego, tj. poliglikolu – w ilości 0,8%, który spełniał również rolę środka ułatwiającego otrzymywanie jednorodnej zawiesiny koloidalnej płuczki, zawierającej środki o różnych ładunkach elektrycznych. Wyniki tego etapu badań przedstawione zostały na rysunku 7.



Rys. 7. Ilości łupku odzyskanego po dyspersji w płuczce potasowo-chlorkowej z dodatkiem poliglikolu (K-Cl + PG) oraz w płuczce zawierającej polimery aminowe

Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały, że polimery aminowe we współdziałaniu z poliglikolem i KCl znacząco wpływały na poprawę właściwości inhibitacyjnych płuczki wiertniczej, efektem czego były duże ilości odzyskiwanego łupku miocześnego po dyspersji w płuczce, a szczególnie w wodzie ($P_2 = 48 \div 64$). W porównaniu do ilości łupku odzyskiwanego w wodzie, po uprzednim oddziaływaniu płuczki potasowo-chlorkowej z dodatkiem amin I-rzędowych, jego odzysk (w zależności od właściwości amin) był wyższy o ok. 30÷60%. Uzyskane wyniki badań dowodzą, że do sporządzania płuczki inhibitowanej na podstawie amin I-rzędowych mogą być również stosowane odpowiednie inhibitory polimerowe, których fizykochemiczne oddziaływanie na zewnętrzne powierzchnie pakietów minerałów ilastych powinno ograniczyć hydratację czułych na wodę skał ilastych. Dobór inhibitora polime-

rowego powinien jednak być uzależniony od właściwości chemicznych aminy I-rzędowej, celem uzyskania synergicznego działania w układzie płuczki – dla zapewnienia odpowiednich jej parametrów reologicznych, a przede wszystkim właściwości inhibitacyjnych.

Istnieje również możliwość łączenia polimerów aminowych o różnych właściwościach, od których zależy mechanizm ich oddziaływania na skalę ilasto-łupkową. Dowodem tego było zastosowanie w składzie płuczki potasowo-chlorkowej jednakowej ilości PVAm·HCl/GA/50 (tj. 0,93%) i różnej ilości PVAm·HCl (tj.: 1, 2 i 3%), celem określenia ich wpływu na zwiększenie ilości odzyskiwanego łupku

po dyspersji w płuczce, a szczególnie w wodzie (P_2). Otrzymane wartości P_2 wskazywały, że odpowiedni dobór ilości polimerów aminowych wpłynie na poprawę właściwości inhibitacyjnych płuczki wiertniczej, a jej oddziaływanie na skały ilasto-łupkowe powinno być korzystniejsze niż łączne działanie polimeru aminowego i niejonowego. Wyniki badań dyspersji przedstawiono w tabelicy 1.

Biorąc pod uwagę jednorodność i stabilność suspensji płuczki potasowo-chlorkowej zawierającej trzy rodzaje inhibitorów (KCl, określony rodzaj aminy I-rzędowej oraz poliglikol – K-Cl + PG), posiadającej optymalne parametry technologiczne oraz stopień

Tabela 1. Wyniki analizy dyspersji łupku miocześnego

K-Cl*				K-Cl + PG**	
PVAm·HCl/GA/50 – 0,93%				PG*** – 0,8%	
PVAm·HCl				PVAm·HCl	PVAm·HCl/GA/50
0%	1%	2%	3%	0,5%	0,93%
Ilości odzyskanego łupku miocześnego P_1/P_2					
100/24	96/38	90/70	90/60	96/68	98/58

* płuczka potasowo-chlorkowa

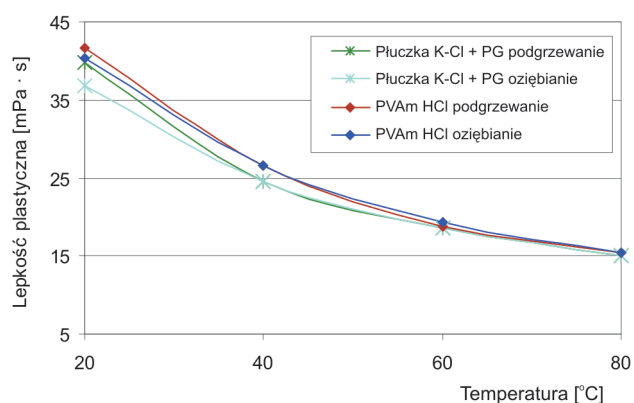
** płuczka potasowo-chlorkowa z dodatkiem poliglikolu

*** poliglikol

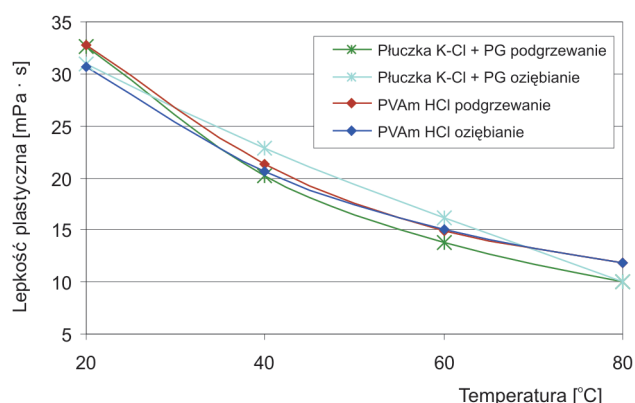
inhibitowania hydratacji; płuczki z dodatkiem PVAm·HCl i PVAm·HCl/GA/50 poddane zostały również badaniom pod kątem określenia zmian ich parametrów reologiczno-strukturalnych w symulowanych warunkach otworowych, celem określenia wpływu: zasolenia, skażenia zwiercinami i jonami dwuwartościowymi oraz temperatury.

Analizując symulowany proces krążenia płuczki w otworze, uwzględniający wpływ temperatury (20÷80°C) oraz skażeń chemicznych (zwierciny, NaCl, CaCl₂, MgCl₂) na zmiany lepkości badanych płuczek, stwierdzono systematyczne i regularne obniżanie ich lepkości w procesie podgrzewania do 80°C oraz wysoką zdolność odbudowy ich struktury w procesie oziębiania do 20°C – bez względu

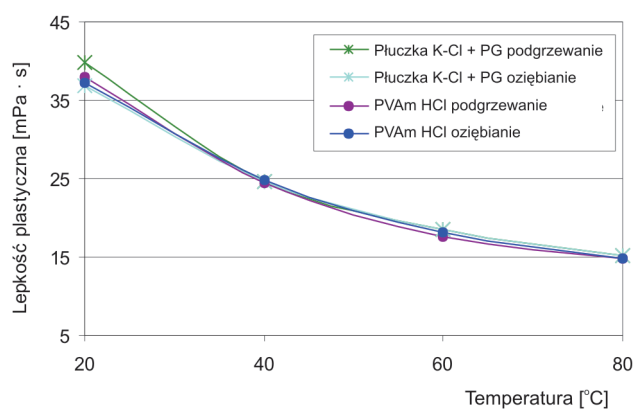
na rodzaj skażenia (rysunki 8–11). Z przebiegu krzywych zmian lepkości płuczek skażonych związkami chemicznymi w czasie cyklicznych zmian temperatury wynika, że płuczki zawierające aminy I-rzędowe charakteryzują się zdecydowanie wyższą odpornością na temperaturę w obecności skażeń chemicznych – szczególnie mieszaniny NaCl, CaCl₂ i MgCl₂ – niż płuczka wyjściowa.



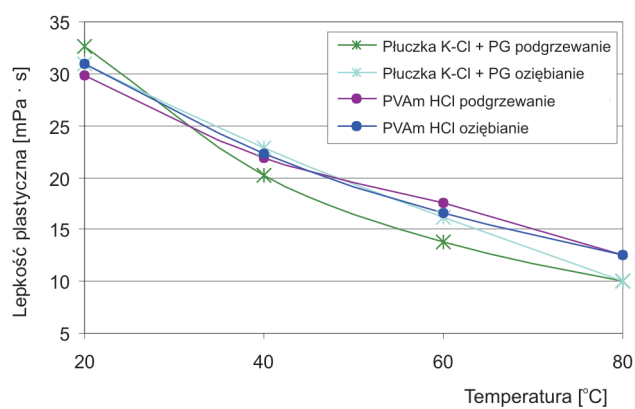
Rys. 8. Zmiany lepkości plastycznej w funkcji temperatury płuczek skażonych zwiercinami oraz 25% NaCl, tj. K-Cl + PG z dodatkiem PVAm·HCl, w porównaniu do K-Cl + PG



Rys. 9. Zmiany lepkości plastycznej w funkcji temperatury płuczek skażonych zwiercinami, 10% NaCl, 4% CaCl₂ i 1% MgCl₂, tj. K-Cl + PG z dodatkiem PVAm·HCl, w porównaniu do K-Cl + PG



Rys. 10. Zmiany lepkości plastycznej w funkcji temperatury płuczek skażonych zwiercinami oraz 25% NaCl, tj. K-Cl + PG z dodatkiem PVAm·HCl/GA/50, w porównaniu do K-Cl + PG



Rys. 11. Zmiany lepkości plastycznej w funkcji temperatury płuczek skażonych zwiercinami, 10% NaCl, 4% CaCl₂ i 1% MgCl₂, tj. K-Cl + PG z dodatkiem PVAm·HCl/GA/50, w porównaniu do K-Cl + PG

Podsumowanie

Przeprowadzona analiza wyników badań pod kątem oceny efektywności działania polimerów z I-rzędowymi grupami aminowymi, w zakresie zapobiegania hydratacji skał ilasto-lupkowych, wykazała, że:

1. Spośród sporządzonych cieczy badawczych, najniższe parametry reologiczne przy zadawanych, określonych ilościach bentonitu pęczniejącego posiadały 7-proc. roztwory KCl z dodatkiem wybranego polimeru ami-

nowego, które w znacznym stopniu zmniejszyły podatność bentonitu na hydratację. Na działanie inhibujące hydratację bentonitu wskazywały wartości ich granicy płynięcia, które przy maksymalnej zawartości bentonitu równej 150 g były znacznie niższe niż wartości granicy płynięcia roztworów sporządzonych na wodzie słodkiej zawierających maksymalnie 30 g tego samego bentonitu.

2. Najwyższą efektywnością zapobiegania hydratacji bentonitu charakteryzował się roztwór PVAm·HCl/GA/50, który jako jedyny ze wszystkich zastosowanych do badań roztworów inhibitorów – w całym cyklu badań – posiadał najniższe wartości granicy płynięcia.
3. Dla roztworów polimerów PVAm·HCl/GA/5 i PVAm·HCl/NMBA oznaczano zmienne wartości granicy płynięcia przy wzrastającej ilości bentonitu, lecz przy maksymalnej ilości bentonitu w tych roztworach wartości tego parametru były niższe niż 7-proc. roztworu KCl.
4. Na właściwości inhibitoryjne płuczki wiertniczej miała wpływ ilość polimeru aminowego, a przede wszystkim jego właściwości chemiczne – co wykazały badania dyspersji łupku miocenińskiego w środowisku badanych płuczek wiertniczych.
5. Zarówno ilości łupku miocenińskiego odzyskiwanego po dyspersji w płuczce potasowo-chlorkowej (P_1) jak i w wodzie (P_2) wskazywały, że spośród zastosowanych do badań polimerów aminowych rolę optymalnego stabilizatora łupków reaktywnych może spełniać PVAm·HCl/GA/50 oraz – w ograniczonym stopniu – PVAm·HCl.
6. Polimery PVAm·HCl, PVAm·HCl/GA/5 i PVAm·HCl/NMBA – pomimo wspomagającego działania inhibitora jonowego (KCl) – tylko w niewielkim stopniu powodowały poprawę właściwości inhibitoryjnych płuczki potasowo-chlorkowej (nawet po zwiększeniu ich ilości).
7. Znaczący wpływ na poprawę właściwości inhibitoryjnych płuczki wiertniczej zawierającej polimery aminowe miało zastosowanie dodatkowo innego rodzaju inhibitora polimerowego, np. niejonowego – jak poliglikol, którego fizykochemiczne oddziaływanie na zewnętrzne powierzchnie pakietów minerałów ilastych zdecydowanie wpłynęło na ograniczanie i zapobieganie hydratacji czułych na wodę skał ilastych. Ilość łupku odzyskiwanego po dyspersji w płuczce zawierającej dodatek poliglikolu i w wodzie, w zależności od właściwości amin, była wyższa o ok. 30÷60% w porównaniu do ilości łupku odzyskiwanego po wodzie, po uprzednim oddziaływaniu płuczki potasowo-chlorkowej z dodatkiem amin I-rzędowych.

Artykuł nadesłano do Redakcji 4.11.2010 r. Przyjęto do druku 13.01.2011 r.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] Bielewicz D., Bortel E., Witek E.: *Polimery amfoteryczne w zastosowaniu do płuczek wiertniczych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2003.
- [2] Bielewicz D., Bortel E.: *Polimery w technologii płuczek wiertniczych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2000.
- [3] Bortel E., Witek E., Kochanowski A., Pazdro M.: *Poliwinyloamina źródłem nowych możliwości rozwoju polimerów hydrofilowych*. *Polimery*, 50, nr 7–8, 2005.
- [4] Bortel E., Witek E., Kochanowski A.: *Polielektrolity z merami winyloaminowymi i produkty ich modyfikacji*. *Przemysł Chemiczny*, 82, 8–9, 2003.
- [5] Bortel E., Witek E., Pazdro M., Kochanowski A.: *N-winyloformamid – nowy ekologiczny monomer wodorozpuszczalny*. *Polimery*, 52, nr 7–8, 2007.
- [6] Dye W., Daugereau K., Hansen N., Otto M., Shoultz L., Leaper R., Clapper D., Xiang T.: *New Water-Based Mud Balances High-Performance Drilling and Environmental Compliance*. SPE/IADC 92367, 2005.
- [7] Gu L., Zhu S., Hrymak A.N.: *Acidic and basic hydrolysis of poly(N-vinylformamide)*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 3412–3419, 2002.
- [8] Jarrett M., Dye B.: *Organo-amine Surfactant Salts as Hydration Suppressants for Reactive Clay*. AADE-05-NTCE-02, 2005.
- [9] Krupiszewski G.: *Wstęp do chemii organicznej*. PWN, Warszawa 1979.
- [10] 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, 2001.
- [11] 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, 2002.
- [12] Pazdro M.: *Osobliwości strukturalne NVF, otrzymanych z niego polimerów i kopolimerów oraz produktów ich hydrolizy*. Praca doktorska, Wydział Chemii UJ, Kraków 2006.
- [13] Raczkowski J., Pólchłopek T.: *Materiały i środki chemiczne do sporządzania płuczek wiertniczych*. Prace IGNiG nr 95, Kraków 1998.
- [14] Schlemmer R., Patel A., Friedheim J., Young S., Bloys B.: *Progression of Water-Based Fluids Based on Amine Chemistry – Can the Road Lead to True Oil Mud Replacements?* AADE-03-NTCE-36, 2003.
- [15] Uliasz M.: *Wpływ polimerów kationowych na inhibitoryjne właściwości płuczek wiertniczych*. Prace IGNiG nr 107, Kraków 2000.
- [16] Witek E., Pazdro M., Bortel E.: *Mechanism for base hydrolysis of poly(N-vinylformamide)*. *J. Macromol. Sci. A* 44, 503–507, 2007.
- [17] Yamamoto K., Imamura Y., Nagatomo E., Serizawa T., Muraoka Y., Akashi M.: *Synthesis and functionalities of poly(N-vinylalkylamide). XIV. Polyvinylamine produced by hydrolysis of poly(N-vinylformamide) and its functionalization*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 1277, 2003.
- [18] Young S., Stamatakis E.: *Novel Inhibitor Chemistry Stabilizes Shales*. AADE-06-DF-HO-39, 2006.



Dr inż. Małgorzata ULIASZ – absolwentka AGH. Kierownik Zakładu Technologii Wiercenia INiG, Oddział Krosno. Specjalizuje się w tematyce dotyczącej technologii płuczek wiertniczych stosowanych do wiercenia otworów w różnych warunkach geologiczno-złożowych oraz cieczy roboczych do prac związanych z opróbowaniem i rekonstrukcją odwiertów.