

Renata Cicha-Szot, Maja Mroczkowska-Szerszeń, Marcin Majkrzak, Sławomir Falkowicz

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Laboratoryjna ocena modyfikacji przepuszczalności skały zbiornikowej za pomocą cieczy na bazie krzemianu sodu

Jednym z problemów podczas eksploatacji złóż węglowodorów jest wysoka produkcja wody złożowej z odwiertów ropnych lub gazowych. Ma to wpływ na ekonomikę procesu ich wydobycia, a tym samym na czas funkcjonowania odwiertów produkcyjnych o dużym zawodnieniu. By ograniczyć produkcję wody z tych odwiertów, stosuje się zabiegi mające na celu ograniczenie przepuszczalności za pomocą zatłaczanych środków chemicznych lub izolację w sposób mechaniczny ścieżek dopływu wody. Żele krzemianowe stanowią przyjazny dla środowiska zamiennik powszechnie stosowanych żeli polimerowych. W artykule przedstawiono laboratoryjną ocenę modyfikacji przepuszczalności skał zbiornikowych. W celu zrozumienia mechanizmu utraty przepuszczalności zostały wykonane badania interakcji cieczy zabiegowej z minerałami zawartymi w skale. Zmiany w strukturze zarówno żelu, jak i skały były analizowane z pomocą spektroskopii w podczerwieni FTIR.

Słowa kluczowe: krzemiany, modyfikacja przepuszczalności, FTIR.

Experimental evaluation of permeability reduction through external catalysis of sodium silicate solutions

Water is commonly co-produced with the hydrocarbons saturating reservoir rock. Excessive water production is prevalent in mature fields and can have an impact on the profitability of oil and gas assets. Therefore, in order to mitigate water related issues, there is a need to use mechanical or chemical conformance technologies. One of the environmentally friendly alternatives for commonly used polymers are silicate systems. This paper presents evaluation of silicate gels as a water shut-off agent. In order to understand the permeability reduction phenomenon, interactions between treatment fluid and minerals were determined. The changes in gel structure were analyzed using FTIR technique.

Key words: silicates, permeability modification, FTIR.

Wstęp

W przemyśle wydobywczym węglowodorów w celu zwiększenia stopnia szcerpania złoża, jak również dla modyfikacji przepuszczalności skały zbiornikowej stosowane są zabiegi nawadniania złoża cieczami o wysokim pH. Ciecze alkaliczne w znaczącym stopniu obniżają napięcie międzyfazowe, a także wpływają na zmianę gęstości ładunku ujemnego na powierzchni skał, powodując zmianę ich zwilżalności, przez co ułatwione zostaje wyparcie ropy z porów. W ostatnim czasie coraz częściej stosowane są alkaliczne roztwory

krzemianu sodu w celu minimalizacji skutku nawadniania złóż, jakim jest wysoka produkcja wody złożowej z odwiertów ropnych lub gazowych.

Produkcja wody złożowej w znaczący sposób wpływa na ekonomikę procesu eksploatacji złóż węglowodorów, a tym samym na czas funkcjonowania odwiertów produkcyjnych o dużym zawodnieniu. Tam, gdzie to możliwe, wydobytą wodę złożową zatłacza się ponownie do złoża, co związane jest ze znacznymi kosztami technologii procesu [7].

Zatłaczając do porowatej skały zbiornikowej alkaliczny roztwór krzemianu sodu, a następnie obniżając jego wyjściowe pH, można w znaczącym stopniu, w dużej objętości, zmniejszyć przepuszczalność początkową tej skały. Obniżenie pH tego roztworu powoduje przejście zol-żel, a tym

samym drastyczne zmniejszenie przepuszczalności skały, do której został zatłoczony. W rezultacie obszary o zwiększonej przepuszczalności, tzw. ścieżki preferencyjne, którymi zgodnie z prawem Darcy'ego płynie woda do odwiertów produkcyjnych, zostają odcięte.

Interakcja cieczy alkalicznej ze skałą złożową

Jednym z głównych problemów podczas zatłaczania do złoża silnie alkalicznych roztworów są reakcje skały z zatłaczaną cieczą. Na skutek wymiany jonowej, rozpuszczania jak również strącania minerałów wtórnych następuje spadek alkaliczności zatłaczanej cieczy, który może prowadzić do destabilizacji roztworu lub ograniczenia efektywności tego typu zabiegu. Ponadto, możliwa jest migracja oraz pęcznienie minerałów ilastych, które mogą uszkadzać strefę przyodwiertową, a przez to uniemożliwić zatłoczenie cieczy do założonej strefy złoża [8]. Dlatego też, skład mineralny skały zbiornikowej, w tym różnych typów minerałów ilastych, powinien być szczegółowo analizowany podczas projektowania tego typu zabiegów.

Jony krzemu i glinu odgrywają zasadniczą rolę w reakcjach z silnie zasadowymi cieczami. Z danych literaturowych wynika, iż minerały, w których składnikami głównymi są SiO₂ oraz Al₂O₃, w obecności roztworów silnie alkalicznych ulegają rozpuszczeniu i w pH z zakresu 9÷13 występują głównie w postaci jonów H₃SiO₄⁻ oraz Al(OH)₄⁻ [1, 15, 22]. Podczas kontaktu minerału z cieczą alkaliczną wzrasta stężenie jonów krzemu i glinu w roztworze, aż do momentu osiągnięcia równowagi z minerałem. W przypadku gdy skała składa się z kilku różnych minerałów krzemianowych występujących w bliskim sąsiedztwie, niemożliwe jest osiągnięcie równowagi z wszystkimi jednocześnie. W takim przypadku minerały o najwyższym stopniu rozpuszczalności ulegają rozpuszczeniu, a te o najniższym stopniu rozpuszczalności – wytrąceniu. Rodzaj strącanego minerału zależy od dostępności w roztworze kationów Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, będących składnikami minerałów.

Carroll [3] określiła reaktywność minerałów ilastych z cieczami o pH z zakresu 2÷12. W montmorylonicie i illicie – minerałach o trójwarstwowej strukturze krystalograficznej typu 2:1 zawierającej jedną warstwę oktaedryczną zamkniętą między dwiema warstwami tetraedrycznymi – warstwa krzemowa jest bardziej narażona na działanie zatłaczanej cieczy. Jak wynika z powyższej pracy, cieczy alkaliczne najsilniej usuwają krzemionkę z warstwy tetraedrycznej oraz glin z warstwy oktaedrycznej. Z kolei stabilność struktury kaolinitu zaburzana jest przede wszystkim poprzez usuwanie kationów Al³⁺ z warstwy oktaedrycznej oraz wymianę kationów (K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) z przestrzeni międzypakietowych.

Mungan [16] zauważył, że zwiększając pH oraz obniżając zasolenie zatłaczanej cieczy, możemy w znacznym stopniu zmniejszyć przepuszczalność piaskowca Berea. Obserwacja ta jest szczególnie istotna z uwagi na fakt, iż piaskowiec Berea zawiera znikome ilości minerałów ilastych o wysokiej zdolności wymiany jonowej (CEC). Oznacza to, że utrata przepuszczalności jest skutkiem rozpuszczenia przez silnie alkaliczną ciecz spoiwa krzemianowego powodującego migrację iłw. Ponadto zaobserwowano, że zatłoczenie wody słodkiej po cieczy alkalicznej powoduje dalszą redukcję własności filtracyjnych ośrodka porowatego. Mungan przypisał to zjawisko dyspersji minerałów ilastych nasyconych jonami Na⁺ w zatłaczanej wodzie.

Zgodnie z danymi literaturowymi [21], w celu stworzenia modelu reakcji chemicznych bierze się pod uwagę reakcje najbardziej reaktywnych oraz najczęściej występujących minerałów – w przypadku piaskowca są nimi kwarc, kaolinit (tablica 1), jak również phillipsyt i gibbsyt, będące najczęstszymi produktami reakcji piaskowca z cieczą alkaliczną.

Tablica 1. Wzory chemiczne najczęściej występujących minerałów krzemianowych [22]

Minerał	Wzór chemiczny
Kwarc	(SiO ₂)
Muskowit	(K ₂ O) ₁ (Al ₂ O ₃) ₂ (SiO ₂) ₃ (H ₂ O)
Chloryt	(MgO) ₅ (Al ₂ O ₂)(SiO ₂) ₂ (H ₂ O) ₄
Montmorylonit	(Al ₂ O ₂)(SiO ₂) ₄ (H ₂ O)
Kaolinit	(Al ₂ O ₂)(SiO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂
Phillipsyt	(Na ₂ O) ₂ (Al ₂ O ₃) ₂ (SiO ₂) ₅ (H ₂ O) ₆

Natura powstałych minerałów w znacznym stopniu zależy od zawartości kationów w roztworze, pH, temperatury oraz czasu reakcji [4]. Kontakt silnie alkalicznej cieczy z kaolinitem skutkuje powstaniem nowych minerałów (np. zeolitów) zawierających sód, glin oraz krzem. Reakcje te zachodzą dwuetapowo. Najpierw następuje rozpuszczanie jonów glinu i krzemu z kaolinitu, po którym ma miejsce reakcja strącania, prowadząca do całkowitego wytrącenia wyżej wymienionych jonów w ciągu około 24 h. Czas potrzebny na utworzenie nowego minerału zależy w dużym stopniu od stężenia jonów

oraz od temperatury. Jak dowiodły badania, szybkość reakcji omawianych minerałów z mocną zasadą może być od 10 do 100 razy większa w podwyższonej temperaturze (70°C) niż w temperaturze otoczenia (24°C) [22].

Ocena interakcji cieczy zabiegowej ze skałą ma znaczenie kluczowe podczas projektowania zabiegu oraz komponowania samej cieczy. Brak danych dotyczących rozpuszczalności mi-

nerałów podczas kontaktu z cieczą alkaliczną może prowadzić do zwiększenia przepuszczalności na skutek rozpuszczenia minerałów lub do znacznego uszkodzenia strefy przyodwrotowej w związku z pęcznieniem minerałów ilastych i/lub wytrącaniem minerałów wtórnych. Niniejsza praca przedstawia wyniki badań wpływu katalizowanego ditlenkiem węgla alkalicznego żelu krzemianowego na skałę zbiornikową.

Procedura przygotowania próbek do badań

Sporządzenie stabilnego wyjściowego roztworu krzemianu sodu jest kluczowym etapem przygotowywania zabiegu, gdyż warunkuje on czas żelowania, a tym samym głębokość zatłoczenia cieczy zabiegowej w strefę produkującą wodę. Zbyt krótki czas żelowania może skutkować niską skutecznością zabiegu – woda stosunkowo szybko opłynie zablokowaną strefę. Z kolei zbyt długi czas żelowania może powodować mniejszą wytrzymałość żelu, a tym samym mniejszą efektywność blokowania porów. Mając na uwadze wszystkie czynniki powodujące destabilizację wodnego roztworu krzemianu, takie jak m.in. temperatura, pH, zawartość jonów dwuwartościowych, stężenie krzemianu, stężenie soli oraz wcześniejsze badania [5, 6], w celu określenia wpływu struktury chemicznej na skuteczność modyfikacji przepuszczalności przygotowano cztery cieczy zabiegowe na bazie szkła wodnego z Zakładów Chemicznych „Rudniki” S.A. o module

badania, które miały na celu wyznaczenie kinetyki procesu przejścia zol–żel przy zastosowaniu katalizy heterogenicznej. Po około 60 godzinach następowała stabilizacja struktury żelu, po której analizowane próbki nie ulegały dalszym przemianom. Z uwagi na fakt, iż badania te były przeprowadzone jedynie dla czystego roztworu krzemianu sodu (D3.3), analizowane próbki przebywały w atmosferze CO₂ dłużej o 12 godzin od wyznaczonego minimalnego czasu przejścia zol–żel.

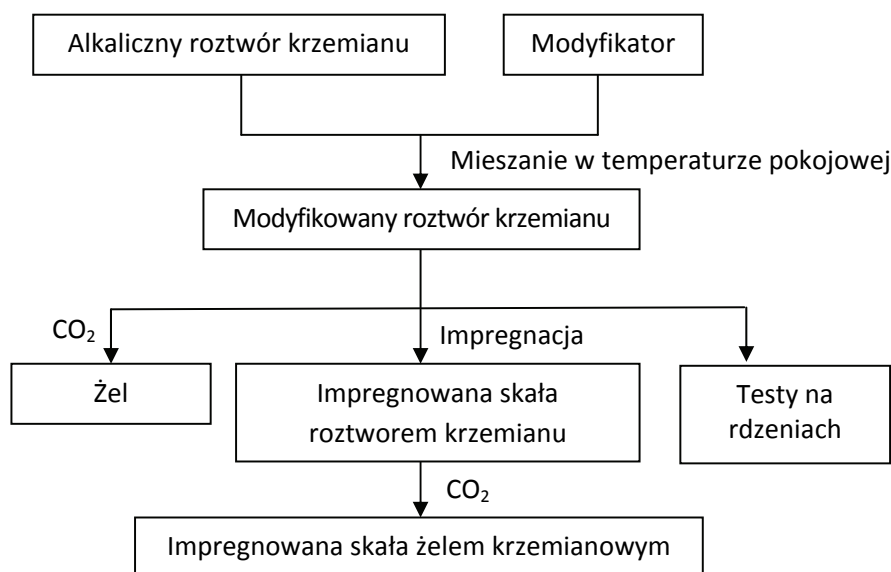
W celu oceny wpływu cieczy alkalicznej na skałę zbiornikową przygotowano piaskowiec szydlowiecki, którego spoiwo stanowią głównie związki żelaza oraz minerały ilaste – kaolinit, minerał mieszanopakietowy illit-smektyt oraz sporadycznie cement kwarcowy. Przygotowana skała została zaimpregnowana roztworami krzemianu sodu oraz tak jak w przypadku próbek żeli poddana kondycjonowaniu w atmosferze CO₂ (rysunek 1).



Rys. 1. Zaimpregnowane próbki piaskowca

krzemianowym $M_k = 3,2$ i $\text{pH} = 12$. Roztwory te różniły się dodatkiem, którego celem było zwiększenie wytrzymałości żelu. Z wcześniejszych badań [5] wynikało, iż najmniejszą kurczliwość i największą elastyczność żelu katalizowanego wewnątrznie uzyskano poprzez dodanie niewielkiej ilości biopolimeru (β -glukan) lub jonów glinu. Ponadto, bazując na ostatnich doniesieniach literaturowych [11], przeprowadzono próbę z dodatkiem nanokrzemionki DP9711 (Nyacol Nano Technologies Inc.).

Jako czynnik inicjujący przejście zol–żel zastosowano ditlenek węgla, w którego atmosferze próbki przebywały 72 godziny. Czas ten wynikał z wstępnych



Rys. 2. Procedura przygotowania próbek do badań

Badania FTIR

Serię pomiarów roztworów krzemianu, żeli krzemianowych oraz próbek skał impregnowanych roztworem krzemianu sodu kondycjonowanych w atmosferze CO_2 wykonano na spektrometrze FTIR (ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*) Thermo Nicolet 6700. Do pomiarów użyto przystawki ATR (ang. *attenuated total reflectance*) firmy Specac model Golden Gate, wyposażonej w diamentowy kryształ pomiarowy z okienkami ZnSe. Badanie FTIR ATR wykonano w zakresie spektralnym $680\div 4000\text{ cm}^{-1}$ przy 128 powtórzeniach na pomiar. Technika pomiarowa ATR, gdy stosuje się diamentowy kryształ pomiarowy, pozwala na

badanie bezpośrednie, niewymagające specjalnego przygotowania analizowanych substancji, umożliwiając wykonanie pomiarów próbek w postaci ciekłej, żelowej oraz proszków czy wilgotnych zawiesin. Bardzo istotna dla prowadzonych badań jest możliwość pomiaru praktycznie w pełnym zakresie pH. Ponadto metoda ta znajduje zastosowanie w analizie składu mineralnego skał [15].

Technikę FTIR zastosowano w celu śledzenia przemian strukturalnych zachodzących w żelu oraz w skale na skutek działania roztworu krzemianu sodu, a także dla identyfikacji produktów reakcji ciecz zabiegowa–skała.

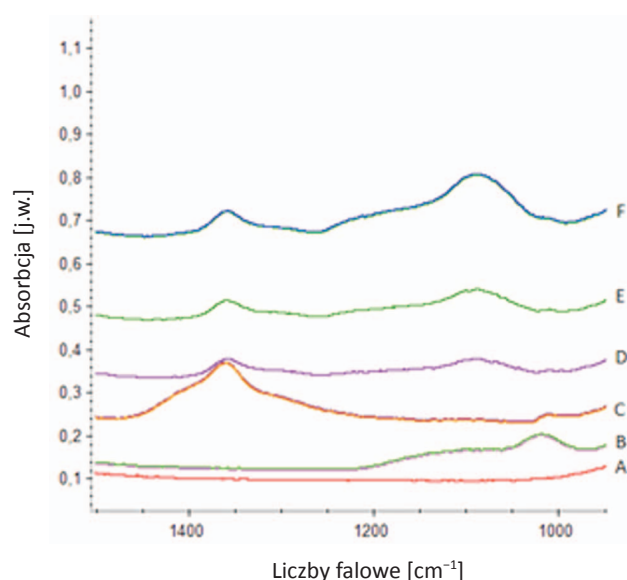
Charakterystyka spektroskopowa żelu krzemianowego

Zestaw widm FTIR wyjściowego roztworu krzemianu sodu oraz jego ewolucji do struktury żelu w wyniku kontaktu z CO_2 został przedstawiony na rysunku 3. W celu lepszego uwidocznienia interesujących pasm prezentowany jest zawężony zakres spektralny $950\div 1500\text{ cm}^{-1}$. Pozostała część widm zawiera jedynie pasma pochodzące od drgań grup hydroksylowych cząsteczek H_2O roztworu, a następnie żelu, nieistotne dla przeprowadzanych rozważań.

Ogólnie przyjmuje się, że pasma z zakresu $1005\div 1250\text{ cm}^{-1}$, widoczne także w prezentowanych widmach, mogą być przypisane do asymetrycznych drgań Si–O–Si w krzemianowych strukturach pierścieniowych, klatkowych, łańcuchowych, jak również małych cząsteczkach krzemionki [18, 23].

Wyjściowy roztwór krzemianu sodu, którego widmo przedstawiono na rysunku 3, charakteryzuje się stosunkowo prostym układem pasm, z głównym maksimum przy częstotliwości 1119 cm^{-1} . Zgodnie z pracą Kouassiego et al. [10], pasmo to może być przypisane asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązania Si–O–Si w strukturze Q^2 . Przez strukturę tę rozumie się środkowe ugrupowanie występujące typowo w trójkrzemianach cyklicznych, wysokocyklicznych polimerach krzemianowych czy łańcuchach krzemianowych. Jest to przypadek, gdy tetraedr SiO_4 posiada dwa tleny wiążące, gdzie wykładnik współczynnika Q oznacza liczbę tlenów wiążących tetraedru. Tego typu przypisanie współczynnika Q potwierdzają badania $\text{Si}^{29}\text{ NMR}$ dla uwodnionego krzemianu sodu [9].

Podczas przejścia zol–żel maksimum pasma 1014 cm^{-1} zostaje przesunięte w kierunku zakresu niskoczęstotliwościowego. Ponadto w trakcie tego przejścia (rysunek 4 D–F) rośnie intensywność względna pasm 1089 cm^{-1} oraz 1360 cm^{-1} , natomiast intensywność pasma 1014 cm^{-1} maleje. Może to świadczyć o zagęszczaniu struktury i powstawaniu ugrupowań Q^3 oraz Q^4 . Taki kierunek przemian oznacza, iż finalnie

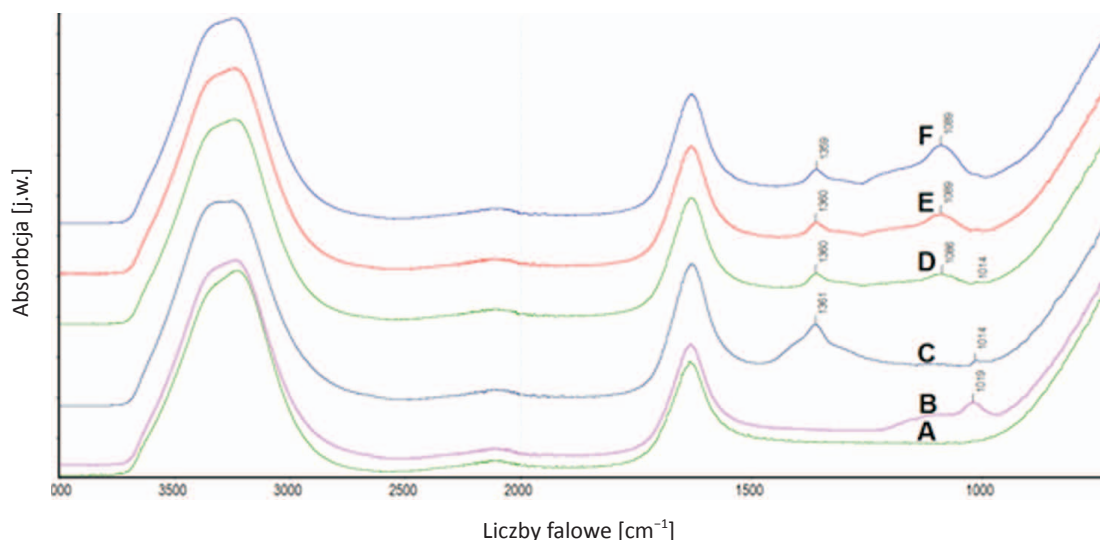


Rys. 3. Widmo FTIR dla roztworu D3.3 w zakresie liczb falowych $1500\div 900\text{ cm}^{-1}$: A – H_2O destylowana, B – D3.3 czysty roztwór, C – roztwór krzemianu po kontakcie z CO_2 , D–F – ewolucja struktury żelu krzemianowego w czasie

w układzie znaczna część tetraedrów SiO_4 zaangażowana jest w strukturę trójwymiarową, gdzie wszystkie tleny tetraedrów są tlenami wiążącymi.

W przypadku szkieł wodnych sodowych w procesie żelowania, w trakcie przejścia zol–żel, zaobserwowano także przesunięcie pasma 1019 cm^{-1} w kierunku niskoczęstotliwościowym. Maksimum przemieszcza się stopniowo. Po 20 minutach obserwujemy je przy liczbie falowej 1014 cm^{-1} , następnie przy czasie żelowania $t_g = 40\text{ min}$ przy 1009 cm^{-1} , z kolei na koniec procesu maksimum położone jest przy 1007 cm^{-1} . Powyższe obserwacje są zgodne z wynikami otrzymanymi przez Tognonvi et al. [10, 23].

Obecność pasma z maksimum przy liczbie falowej w zakresie $1361\div 1359\text{ cm}^{-1}$ zależy od sposobu żelowania próbek.



Rys. 4. Widmo FTIR roztworu D3.3: A – woda destylowana; B – D3.3 roztwór wyjściowy; C – początkowa faza przejścia zol–żel, D – żelowanie roztworu D3.3, E – żelowanie roztworu D3.3; F – żel D3.3

Tablica 2. Przyporządkowania pasm na podstawie [2, 13, 23] dla roztworu i żelu krzemianowego

Położenie maksimum pasma lub zakres występowania maksimum pasma [cm ⁻¹]		Przyporządkowania pasm
roztwór	żel	
885	943	$\nu_{\text{Si-O-M}}$
1014	1009÷1030	$\nu_{\text{asSi-O-Si Q}^2}$
1099	1103	$\nu_{\text{asSi-O-Si Q}^3}$
1154	1187	$\nu_{\text{asSi-O-Si Q}^4}$
1640	1640	$\delta\text{H}_2\text{O}$
3220÷3360	3220÷3360	$\nu\text{OH z H}_2\text{O}$
3800	3800	$\nu\text{OH z Si-OH}$
1361	1359	$\nu_{\text{sO-C-O}}$

Pojawia się ono jedynie w przypadku karbokatalizy krzemianu sodu i jak wynika z wcześniejszych badań, nie występuje, gdy czynnikiem żelującym jest HCl. Jednoznaczne przypisanie tego pasma jest jednak trudne i wymaga dalszych badań – w literaturze można znaleźć jego przypisanie do symetrycznych drgań rozciągających wiązania grup karbonylowych O–C–O [2].

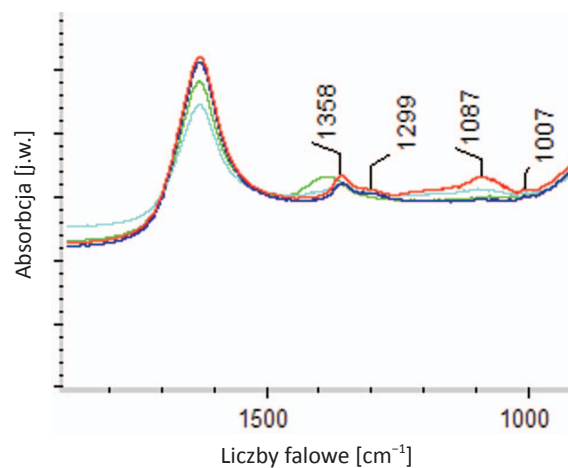
Roztwory żelujące domieszkowano także glinem, β -glukanem oraz nanokrzemionką. Obecność tych domieszek wpływa na strukturę żelu. Obserwujemy zmianę intensywności pasma 1089 cm⁻¹ przypisywanego drganiom wiązania Si–O w strukturze Q³ (rysunki 5, 6). Ponadto w przypadku β -glukanu następuje przesunięcie maksimum pasma 1361 cm⁻¹ do 1387 cm⁻¹. W pracy Songa i współpracowników [20] sugeruje się, iż pasmo to odpowiada drganiom jonów karbonylowych COO⁻, co mogłoby świadczyć o wbudowaniu biopolimeru w strukturę krzemianu.

Dla modyfikowanych żeli krzemianowych obserwujemy

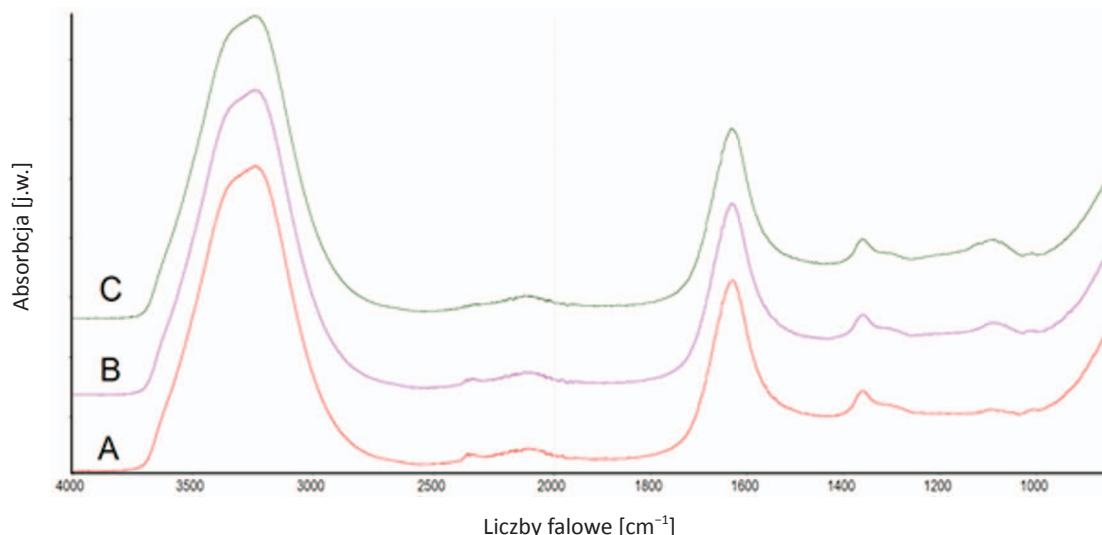
również zmianę położenia pasm w zależności od pH żelu (tablica 3). Pasma z maksimum w zakresie 1001÷1018 cm⁻¹, przypisywane drganiom rozciągającym Si–O, wraz ze spadkiem pH przesuwają się w kierunku wyższych częstotliwości, jednocześnie rośnie intensywność pasm z zakresu 1200÷1400 cm⁻¹. Obserwacje te są zbliżone z wynikami prezentowanymi przez inne zespoły badawcze [16, 17].

Tablica 3. Zmiany położenia pasm Si–O–Si Q² w zależności od pH żelu

Oznaczenie	Ciecz	pH żelu	Położenie maksimum pasma [cm ⁻¹]
A	D3.3	8	1007
B	D3.3 + Al	7	1018
C	D3.3 + β -glukan	10	1001
D	D3.3 + NanoSil	9	1004



Rys. 5. Widmo FTIR modyfikowanych żeli krzemianowych o pH w zakresie 7÷10: A – czerwony, B – niebieski, C – zielony, D – różowy



Rys. 6. Widmo FTIR przygotowanych czystych roztworów z dodatkami: A – D3.3 + Al; B – D3.3 + β-glukan; C – D3.3 + NanoSil

Interakcja żelu ze skałą

W celu poznania interakcji żelu krzemianowego ze skałą w pierwszej kolejności określono skład mineralny wytypowanych piaskowców, stwierdzając, iż głównymi komponentami są kwarc i kaolinit – o czym świadczy obecność pasm: 1163, 796, 777, 693 cm^{-1} dla kwarcu oraz 3704, 3654, 3621, 1035, 1003 oraz 914 cm^{-1} dla kaolinitu. Szczegółowe przypisania pasm przedstawiono w tablicy 4.

Widma skał wyjściowych przedstawia rysunek 7.

Znajomość etapów ewolucji żelu krzemianowego oraz widm wyjściowych wytypowanych piaskowców pozwoliła na ocenę skutków wzajemnego oddziaływania żel krzemianowy – skała.

Przedstawione na rysunku 7 widma piaskowca impregnowanego modyfikowanymi roztworami krzemianu sodu pozwalają na zaobserwowanie przemian w strukturze układu skała–żel krzemianowy po kontakcie z cieczą zabiegową.

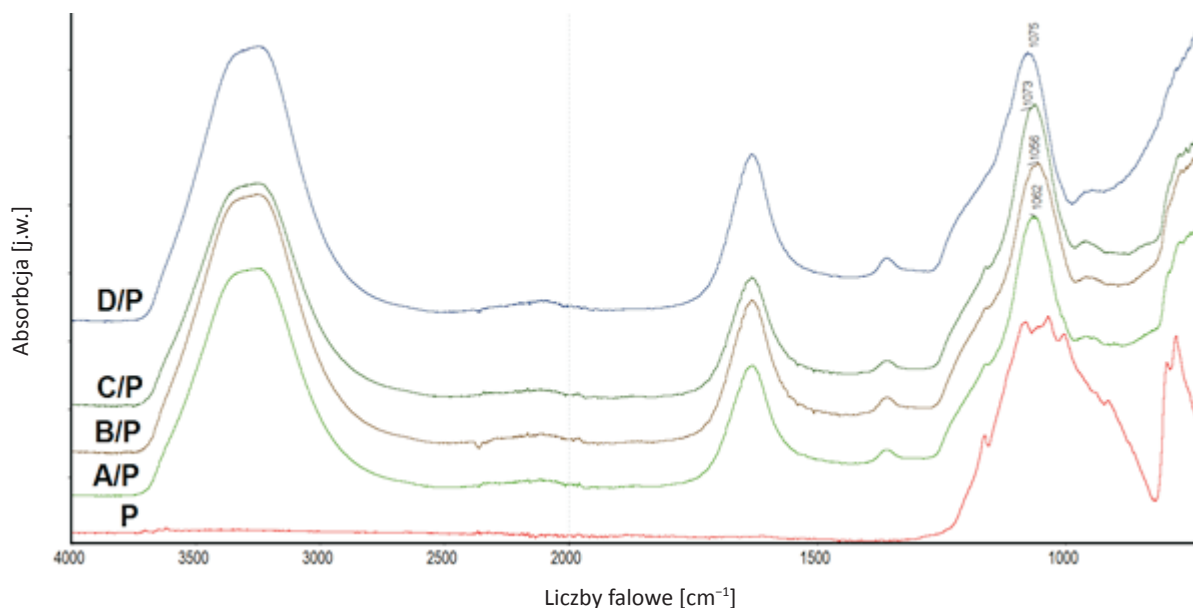
Impregnacja skały cieczą modyfikowaną nanokrzemionką (D) powoduje zanik pasma 1161 cm^{-1} , typowego dla kwarcu. Jednym z możliwych wyjaśnień tego zjawiska może być efekt obtaczania ziaren kwarcu przez cząsteczki nanokrzemionki. Analizując widma dla układu ciecz z nanokrzemionką–piaskowiec (rysunek 7), można zauważyć również przesuwanie maksimum pasma drgań asymetrycznych rozciągających wiązania Si–O do coraz wyższych częstotliwości.

Dla próbek piaskowca impregnowanego roztworami: szkła wodnego; szkła wodnego modyfikowanego glinem, biopolimerem oraz nanokrzemionką (odpowiednio widma: A/P, B/P, C/P oraz D/P na rysunku 7) maksimum wynosi odpowiednio 1062, 1056, 1073 oraz 1075 cm^{-1} . Efekt ten może być związany z oddziaływaniem z ilastym (kaolinitowym) spoiwem piaskowca uwalniającego do roztworu dodatkowe jony glinu.

Przy liczbie falowej około 950 cm^{-1} widoczne

Tablica 4. Przyporządkowania pasm na podstawie [12]

Położenie maksimum pasma lub zakres występowania maksimum pasma [cm^{-1}]	Przyporządkowania pasm	Minerał
1220÷820	Drganie wiązań Si–O ν_{as} Si–O	kwarc
796	Drganie wiązań Si–O charakterystyczne dla kwarcu	kwarc
777	Drganie wiązań Si–O charakterystyczne dla kwarcu	kwarc
693	Drganie wiązań Si–O	kwarc
3621	ν OH Drganie wiązania O–H zginającego w minerałach ilastych 2:1 najczęściej z Al w otoczeniu oktaedrycznym	kaolinit
3654	Drganie rozciągające wiązania O–H w Al_2OH	kaolinit
3704	Drganie wiązania O–H zginającego w minerałach ilastych 2:1	kaolinit
1035	Drganie wiązania Si–O rozciągające w tetraedrach SiO_4	kaolinit
914	Drganie zginające O–H wewnętrznych grup hydroksylowych	kaolinit
754	Drgania prostopadłe wiązania Si–O	kaolinit
789	Drgania prostopadłe wiązania Si–O	kaolinit



Rys. 7. Widmo FTIR piaskowca impregnowanego modyfikowanym krzemianem: P – piaskowiec, A/P – piaskowiec impregnowany D3.3, B/P – piaskowiec impregnowany D3.3 + Al, C/P – piaskowiec impregnowany D3.3 + β -glukan, D/P – piaskowiec impregnowany D3.3 + NanoSil

jest pasmo o dużej szerokości połówkowej, z którego możemy wyodrębnić dwa maksima: przy liczbach falowych 964 cm^{-1} oraz 941 cm^{-1} , zwykle przypisywane symetrycznym drganiom rozciągającym wiązania Si–OH oraz wiązania Si–O–Na

w żelach [23]. Zgodnie z pracą Oliveiry [19], pasmo z maksimum w 964 cm^{-1} może być również przypisane drganiom wiązania Si–OH w obecności jonów Ca^{2+} , co świadczyłoby o interakcji żelu krzemianowego ze skałą.

Laboratoryjna weryfikacja modyfikacji skały zbiornikowej za pomocą cieczy alkalicznych

Podstawowym zadaniem badanej cieczy na bazie krzemianu sodu jest modyfikacja (obniżenie) przepuszczalności wodonośnych skał zbiornikowych, np. w czasie eksploatacji złoża ropy naftowej. Aby taki roztwór był przydatny technologicznie, musi być łatwo zatłaczany w złożo i dopiero tam powinien żelować, czyli zwiększyć swą lepkość na tyle, aby złożo stało się praktycznie nieprzepuszczalne w warunkach istniejących gradientów ciśnień. W warunkach laboratoryjnych, w sposób możliwie zbliżony do rzeczywistego, symulowano procesy, jakie zachodzą będą w trakcie zatłaczania i następnie żelowania zatłoczonej cieczy zabiegowej w złożo. Zmiana pierwotnej przepuszczalności testowanych próbek skał w wyniku zatłoczenia do nich cieczy roboczej jest ilościowym wskaźnikiem technologicznej skuteczności zastosowanych roztworów.

Badania na rdzeniach składały się z 7 etapów: przygotowania próbek, pomiaru przepuszczalności początkowej dla solanki, zatłoczenia dwóch objętości porowych cieczy buforującej, zatłoczenia jednej objętości porowej roztworu krzemianu sodu, zatłoczenia CO_2 , inkubacji w atmosferze CO_2 oraz pomiaru przepuszczalności końcowej dla solanki.

Do badań przygotowano 17 próbek, z czego dziewięć zostało wykorzystanych jako próbki kontrolne, mające na

celu optymalizację zabiegu, jak również określenie wpływu poszczególnych czynników na proces przejścia żo–żel. Wytypowano również cztery próbki o przepuszczalności dla solanki poniżej 100 mD oraz cztery próbki o przepuszczalności dla solanki większej niż 150 mD. Wybór ten był celowy i miał przynieść odpowiedź na pytanie, czy skuteczność zabiegu zależy od przepuszczalności początkowej skały. Wyniki z przeprowadzonych badań zostały przedstawione w tabeli 5.

Niepewność wyników laboratoryjnych dla badań przepuszczalności oszacowano na podstawie klasy dokładności aparatury pomiarowej, która wynosi 3,8%.

Analiza wyników uszkodzenia przepuszczalności w przypadku próbek kontrolnych potwierdziła konieczność stosowania cieczy buforującej w celu skutecznego i efektywnego przeprowadzenia zabiegu. Zadaniem tej cieczy jest przygotowanie skały przed iniekcją cieczy zabiegowej, a więc zwiększenie pH, jak również wymiany jonów pomiędzy cieczą a skałą. Brak cieczy buforującej powoduje szybką destabilizację roztworów krzemianu sodu, doprowadzając do uszkodzenia przepuszczalności rzędu 93÷99%.

Stabilność cieczy na bazie krzemianu sodu modyfikowanej glinem i β -glukanem jest ograniczona (poniżej 12 godzin).

Tablica 5. Zestawienie wyników modyfikacji przepuszczalności za pomocą cieczy na bazie krzemianu sodu

Próbka	Ciecz	K_{s1} [mD]	Bufor [cm ³]	CO ₂ [cm ³]	K_{s2} [mD]	UP [%]
K1	D3.3	21,5	–	2,0	1,4	93,4
K2	D3.3	24,8	8	–	46,0	–85,5
K3	D3.3	179,2	–	–	56,9	68,2
R1	D3.3	41,7	8	1,2	1,4	96,8
R2	D3.3	183,7	8	1,0	19,1	89,6
K1	D3.3 + Al	113,9	–	0,5	0,5	99,56
K2	D3.3 + Al	113,7	8	–	0,4	99,64
R1	D3.3 + Al	300,1	8	0,6	48,6	83,79
R2	D3.3 + Al	61,39	8	0,5	2,1	96,58
K1	D3.3 + β-glukan	120,4	–	1,2	15,2	87,3
K2	D3.3 + β-glukan	116,5	8	–	38,7	66,8
R1	D3.3 + β-glukan	54,3	8	1,4	0,5	99,1
R2	D3.3 + β-glukan	261,8	8	1,3	90,0	65,6
K1	D3.3 + NanoSil	37,9	–	1,0	0,2	99,4
K2	D3.3 + NanoSil	39,3	8	–	61,1	–55,5
R1	D3.3 + NanoSil	85,6	8	1,3	9,9	88,5
R2	D3.3 + NanoSil	306,9	8	1,5	117,0	61,9

Roztwory te ulegają przejściu żoń–żel bez dodatkowego zewnętrznego czynnika inicjującego żelowanie. Dlatego też po 72 godzinach w analizowanych próbkach kontrolnych bez iniekcji CO₂ zaobserwowana została utrata przepuszczalności skały rzędu 60% (ciecz modyfikowana biopolimerem) oraz 90% (ciecz modyfikowana glinem).

Próbki, do których zostały zatłoczone silnie alkaliczne roztwory krzemianu D3.3 oraz D3.3 + NanoSil, wykazały znaczny wzrost przepuszczalności, co świadczy o rozpuszczeniu kwarcu i kaolinitu w środowisku silnie alkalicznym.

Metoda modyfikacji przepuszczalności skał za pomocą roztworów krzemianu sodu jest skuteczniejsza dla piaskowców

o przepuszczalności poniżej 100 mD – następuje uszkodzenie przepuszczalności rzędu 99%. Najniższe uszkodzenie zaobserwowano w przypadku cieczy modyfikowanej nanokrzemionką, której dodatek może powodować zwiększenie pojemności buforowej roztworu, a tym samym wydłużenie czasu jego kontaktu ze skałą, co może prowadzić do zwiększenia przepuszczalności na skutek rozpuszczenia minerałów. W przypadku próbek o wyższej przepuszczalności znacznie spada skuteczność zabiegu (do około 60%) dla próbek modyfikowanych roztworem zawierającym nanokrzemionkę i biopolimer. Zastosowanie cieczy D3.3 oraz D3.3 + Al daje skuteczność zabiegu wynoszącą odpowiednio 89% i 84%.

Podsumowanie

Ciecze na bazie krzemianu sodu są bardzo skutecznymi modyfikatorami własności filtracyjnych skał zbiornikowych. Ze względu na wrażliwość tych roztworów na szereg czynników, takich jak zasolenie, pH, jony Ca²⁺, Mg²⁺, konieczny jest odpowiedni ich dobór do warunków złożowych, tak aby przygotowana ciecz była w wystarczającym stopniu stabilna. Przedstawione wyniki świadczą o tym, że metoda modyfikacji przepuszczalności skał za pomocą roztworów krzemianu sodu może być rozpatrywana jako alternatywna do zabiegów odcinania dopływu wody złożowej za pomocą sieciowanych polimerów w złożach o przepuszczalności poniżej 100 mD.

Badania spektroskopowe pozwoliły na uchwycenie różnic w strukturze wyjściowych roztworów krzemianu sodu.

Niewielkie różnice w ich budowie chemicznej są niezwykle istotne w przypadku interakcji cieczy ze skałą złożową, gdyż warunkują one mechanizm wymiany masy w układzie skała–krzemian sodu.

Rozpuszczalność minerałów lub/i wymiana jonowa ze skałą wpływa w znaczącym stopniu na strukturę żelu krzemianowego, w którym widoczne są dodatkowe wiązania O–Si–M (gdzie M = Mg, Ca, Na). Jednakże wiązania te mogą być również przypisane powstawaniu minerałów wtórnych, takich jak np.: gibbsyt, gyrolit, seladonit, saponit, leucyt. Jednoznaczne przypisanie pasm wiązania Si–O–M wymaga potwierdzenia postawionych hipotez innymi technikami analizy instrumentalnej.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 9, s. 599–607

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt. *Technologia likwidacji wodoprzepuszczalności słabo przepuszczalnych warstw wodonośnych z wykorzystaniem procesu karbokatalizy krzemianu sodu* – nr umowy PBS/1/A2/1/2012 oraz pracy statutowej pt. *Określenie wpływu budowy chemicznej żelu krzemianowego na skuteczność ograniczenia przepuszczalności skały zbiornikowej* – praca INiG na zlecenie MNiSW, nr archiwalny DK-4100-21/13.

Literatura

- [1] Busey R. H., Mesmer R. E.: *Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C*. Inorg. Chem. 1977, vol. 16, no. 10, pp. 2444–2450.
- [2] Cai P., Zheng H., Wang C., Ma H., Hu J., Pu Y., Liang P.: *Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides*. J. Hazard. Mater. 2012, vol. 213–214, pp. 100–108.
- [3] Carroll D., Starkey H. C.: *Reactivity of Clay Minerals with Acids and Alkalies*. Clays Clay Miner. 1971, vol. 19, pp. 321–333.
- [4] Chermak J. A.: *Low Temperature Experimental Investigation of the Effect of High pH KOH Solutions on the Opalinus Shale, Switzerland*. Clays Clay Miner. 1993, vol. 41, no. 3, pp. 365–372.
- [5] Cicha-Szot R., Falkowicz S.: *Wpływ modyfikatora na właściwości wiskoelastyczne zeli krzemianowych*. Nafta-Gaz 2010, nr 12, s. 1102–1108.
- [6] Cicha-Szot R., Falkowicz S.: *Wpływ pH na właściwości wiskoelastyczne oraz kurczliwość zeli krzemianowych*. Przemysł Chemiczny 2012, t. 91, nr 1, s. 95–99.
- [7] Curtice R., Dalrymple E.: *Just the cost of doing business?* World Oil Mag. 2004, vol. 225, no. 10, pp. 77–78.
- [8] Kazempour M., Manrique E. J., Alvarado V., Zhang J., Lantz M.: *Role of active clays on alkaline-surfactant-polymer formulation performance in sandstone formations*. Fuel 2013, vol. 104, pp. 593–606.
- [9] Korzeniowska M.: *Wpływ struktury uwodnionego krzemianu sodu jako spoiwa mas formierskich na własności zelu krzemionkowego w wysokich temperaturach*. Akademia Górniczo-Hutnicza, 2008.
- [10] Kouassi S. S., Tognonvi M. T., Soro J., Rossignol S.: *Consolidation mechanism of materials obtained from sodium silicate solution and silica-based aggregates*. J. Non. Cryst. Solids 2011, vol. 357, no. 15, pp. 3013–3021.
- [11] Lakatos I., Szentes G., Vago A.: *Improvement of Silicate Well Treatment Method by Nanoparticle Fillers*. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference 2012, pp. 1–19.
- [12] Madejova J., Komadel P.: *Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods*. Clays Clay Miner. 2001, vol. 49, no. 19, pp. 410–432.
- [13] Marwood M., Doepper R., Renken A.: *In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂*. Appl. Catal. A Gen. 1997, vol. 151, no. 1, pp. 223–246.
- [14] Moolenaar R. J., Evans J. C., McKeever L. D.: *The structure of the aluminate ion in solutions at high pH*. J. Phys. Chem. 1970, vol. 74, no. 20, pp. 3629–3636.
- [15] Mroczkowska-Szerszeń M., Kowalska S., Przelaskowska A.: *Zastosowanie analizy spektroskopowej w podcierwieni w badaniach skal z pogranicza diagenety i anchimetamorfizmu*. Nafta-Gaz 2012, nr 12, s. 949–958.
- [16] Mungan N.: *Permeability reduction through changes in pH and salinity*. J. Pet. Technol. 1965, vol. 17, no. 12, pp. 1449–1453.
- [17] Nordström J., Nilsson E., Jarvöl P., Nayeri M., Palmqvist A., Bergenholtz J., Matic A.: *Concentration- and pH-dependence of highly alkaline sodium silicate solutions*. J. Colloid Interface Sci. 2011, vol. 356, no. 1, pp. 37–45.
- [18] Nordström J., Sundblom A., Jensen G. V., Pedersen J. S., Palmqvist A., Matic A.: *Silica/alkali ratio dependence of the microscopic structure of sodium silicate solutions*. J. Colloid Interface Sci. 2013, vol. 397, pp. 9–17.
- [19] Oliveira A. A. R. de, Gomide V. S., Fatima Leite M. de: *Effect of Polyvinyl Alcohol Content and After Synthesis Neutralization on Structure, Mechanical Properties and Cytotoxicity of Sol-Gel Derived Hybrid Foams*. Mater. Res. 2009, vol. 12, no. 2, pp. 239–244.
- [20] Song Y.-C., Eom H.-J., Jung H.-J., Malek M. A., Kim H. K., Geng H., Ro C.-U.: *Investigation of aged Asian dust particles by the combined use of quantitative ED-EPMA and ATR-FTIR imaging*. Atmos. Chem. Phys. 2013, vol. 13, no. 6, pp. 3463–3480.
- [21] Sydansk R. D.: *Elevated-Temperature Caustic/Sandstone Interaction: Implications for Improving Oil Recovery*. SPE J. 1982, August, pp. 453–462.
- [22] Thornton S. D.: *Role of Silicate and Aluminate Ions in the Reaction of Sodium Hydroxide With Reservoir Minerals*. SPE Reserv. Eng., 1988, November, pp. 1153–1160.
- [23] Tognonvi M. T., Rossignol S., Bonnet J.-P.: *Effect of alkali cation on irreversible gel formation in basic medium*. J. Non. Cryst. Solids 2011, vol. 357, issue 1, pp. 43–49.



Mgr inż. Renata CICHA-SZOT
Asystent w Zakładzie Inżynierii Naftowej.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: cicha@inig.pl



Dr inż. Maja MROCZKOWSKA-SZERSZEŃ
Adiunkt w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: mroczkowska@inig.pl



Mgr inż. Marcin MAJKRZAK
Specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie
Inżynierii Naftowej.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: majkrzak@inig.pl

Dr inż. Sławomir FALKOWICZ
Adiunkt w Zakładzie Inżynierii Naftowej.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: falkowicz@inig.pl