

Klaudia Wilk, Piotr Kasza, Marek Czupski  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

## Dobór dodatków do energetyzowanych płynów szczelinujących

Szczelinowanie hydrauliczne jest obecnie najpopularniejszą metodą stymulacji złóż gazu i ropy w formacjach niekonwencjonalnych. Jest ono niezbędne do umożliwienia eksploatacji złóż węglowodorów z formacji o bardzo małej przepuszczalności, tj. *tight gas*. Pokłady węgla oraz łupki gazonośne nie mogą być eksploatowane bez wykonania tego typu zabiegów [10]. W przypadku, gdy użyte cieczy szczelinujące wykonane są na bazie wody, może wystąpić tzw. uszkodzenie przepuszczalności, spowodowane m.in. pęcznieniem minerałów ilastych lub działaniem innych mechanizmów fizycznych i chemicznych zachodzących w szczelinowanej formacji [5]. Rolą cieczy szczelinującej jest wygenerowanie i propagacja szczelin. Zastosowana ciecz powinna również posiadać odpowiednie właściwości, które pozwolą na utrzymanie wtłaczanych materiałów podsadzkowych w formie zawiesiny, a następnie umożliwią cieczy pozostawienie podsadzki w szczelinie wytworzonej w złożu. W poszukiwaniu innych metod szczelinowania zwrócono uwagę na zastosowanie cieczy energetyzowanych jako mniej inwazyjnej metody szczelinowania formacji wrażliwych na obecność wody. W artykule zaprezentowano badania laboratoryjne, które miały na celu dobór odpowiednich środków do energetyzowanych płynów szczelinujących, w tym: biocydów, środków powierzchniowo czynnych, polimerów i środków spieniających oraz ich stężeń. Głównym celem było opracowanie skutecznej metody oceny zależnych od czasu właściwości płynów szczelinujących w warunkach złożowych.

Słowa kluczowe: płyny energetyzowane, płyny szczelinujące, dodatki do płynów spienionych.

### Selection of additives for energized fracturing fluids

Hydraulic fracturing is now the most popular method of stimulating gas and oil reservoirs in non-conventional formations. Fracturing is necessary to enable the production of hydrocarbon from formations of very low permeability, i.e. tight gas, coal and gas-bearing shales deposits, that cannot be exploited without fracking [10]. When fracking fluids used are based on water, so-called permeability damage caused by, among others, swelling of clay minerals, or by other physical and chemical mechanisms taking place in a formation being fractured [5] is likely to occur. The role of fracking fluid is to generate and propagate fractures. Any applied fracking fluid, should also have appropriate properties to make forced proppant materials keep the form of a suspension, and then to make fluid leave proppant in a fracture generated in a reservoir. In the search for alternative methods of fracturing, we drew our attention to, the use of energized fluids as a promising method of fracturing water sensitive formations. The article presents laboratory tests that focused on the selection of appropriate fracturing fluids additives; including biocides, surfactants, polymers and foaming agents and their concentrations. The main aim was to develop effective methods for evaluation of time-dependent properties of the fracturing fluids, at reservoir conditions.

Key words: energized fluids, fracturing fluids, additives for foamed fracturing fluids.

### Wstęp

Zabieg szczelinowania hydraulicznego jest aktualnie jedyną skuteczną metodą uzyskania komercyjnego przyływu gazu z formacji niekonwencjonalnych i ma kluczowe znaczenie zwłaszcza do stymulacji złóż o małej przepuszczalności. To dzięki zastosowaniu tej techniki stało się możliwe wydo-

bycie węglowodorów ze złóż niekonwencjonalnych. Szczelinowanie hydrauliczne polega na kontrolowanym wytwarzaniu szczelin w skałach zbiornikowych macierzystych węglowodorów, za pomocą wtłaczania przez odwierty do formacji znacznych ilości odpowiedniej cieczy, pod wysokim ciśnie-

niem. Powstałe szczeliny pozostają otwarte dzięki wprowadzeniu do nich materiału podsadzkowego, np. piasku, umożliwiając powrót zatłoczonej cieczy oraz wzmożony dopływ gazu lub ropy do odwiertu. Jednak płyny szczelinujące na bazie wody mogą powodować pęcznienie minerałów ilastych, prowadząc do uszkodzenia przepuszczalności formacji złożowej.

W celu minimalizacji tego uszkodzenia fazę wodną w płynie zastępuje się częściowo lub całkowicie gazami [6]. Zastosowanie azotu spowoduje, że płyny szczelinujące będą miały postać piany. Najczęściej stosowaną techniką jest użycie tzw. płynów szczelinujących energetyzowanych (*energized fluids*), na bazie wody z dodatkiem dwutlenku węgla lub azotu. W zależności od stężenia gazu mówimy o pianach, gdy płyn zawiera powyżej 65% gazu (wtedy jakość piany to 65% i więcej), lub cieczy energetyzowanej, gdy dodatek gazu jest mniejszy (do 52% gazu) [1, 7].

Piany są stabilną mieszaniną cieczy i gazu. W celu stabilizacji mieszaniny używane są polimery oraz środki powierzchniowo czynne, które koncentrują się na powierzchni międzyfazowej gaz/ciecz i obniżają napięcie powierzchniowe na granicy faz. Środek powierzchniowo czynny stabilizuje cienki film cieczy i zapobiega łączeniu się pęcherzyków gazu. Płyny energetyzowane znalazły zastosowanie w wielu obszarach przemysłu naftowego, np.: szczelinowanie hydrauliczne, EOR itp. Piany z dodatkiem polimerów wykazują właściwości stabilizacji skał złożowych zwłaszcza w kontakcie ze skałą łupkową, która ulega destabilizacji w obecności wody. Technologia szczelinowania z użyciem cieczy energetyzowanych ma następujące zalety:

- może być stosowana w formacjach zawierających minerały ilaste,
- pozwala na oszczędność wody,
- zwiększa wydajność odwiertów po zabiegu,
- zwiększa gęstość oraz zasięg szczelin,
- zmniejsza uszkodzenie formacji,
- pozwala na szybsze oczyszczanie odwiertu po wykonaniu szczelinowania,
- daje możliwość równoczesnego podziemnego składowania – w przypadku CO<sub>2</sub>.

Eksploatacja niekonwencjonalnych złóż gazu i ropy naftowej przyczyniła się do opracowania i wdrażania innowacyjnych rozwiązań w zakresie szczelinowania. Szczelinowanie płynami energetyzowanymi jest obiecującą technologią, która może być skuteczną alternatywą dla głównego nurtu szczelinowania z wykorzystaniem płynu *slickwater* lub szczelinowania hybrydowego. Płyny energetyzowane były stosowane w kilku procentach zabiegów szczelinowania w USA w latach 2011–2012. Znacznie wyższy ich udział, bo 42÷46%, odnotowano w Kanadzie [2]. W latach 2011–2012 wykonano 609 zabiegów z użyciem płynów energetyzowanych [12].

Decydując się na zastosowanie płynów energetyzowanych mamy do wyboru wiele różnych konfiguracji. Płyny szczelinujące na bazie pian to emulsja zdyspergowanej fazy gazowej, zwykle azotu lub CO<sub>2</sub>, w zewnętrznej fazie ciekłej, którą jest płyn na bazie wody (może również być płyn na bazie ropy, wiskoelastycznych środków powierzchniowo czynnych lub dowolny inny rodzaj płynu). Płyny na bazie wody używane do pian obejmują liniowe i sieciowane żełe polimerowe lub tzw. *slickwater* [2].

Piany mogą być generowane w oparciu o kwas, wodę, wodę/metanol lub płyn na bazie węglowodorów. Stężenie środka powierzchniowo czynnego to przeważnie 1% fazy wodnej lub też mniej [9].

Ze względu na naturalną energię gazowego komponentu płynu następuje zwiększenie odzysku ciekłego składnika płynu szczelinującego [8]. Ponieważ gaz rozszerza się podczas zmniejszania ciśnienia i odbioru płynu po zabiegu, rozpuszczony gaz pomaga w odzyskaniu zatłoczonych płynów i ułatwia oczyszczanie odwiertu. Gdy stosuje się cieczy energetyzowane, czas zamknięcia otworu po szczelinowaniu powinien być zminimalizowany, aby uniknąć rozproszenia i straty energii gazu. Ponadto wysoka lepkość piany, jak wspomniano wcześniej, pozwala na lepszy transport proppantu i skuteczniejsze pozostawienie go w szczelinie bez nadmiernego osiadania podsadzki. Zapewnia ona także dobrą kontrolę filtracji płynu do matrycy skalnej i naturalnych szczelin podczas szczelinowania.

W literaturze [4, 6, 8, 13, 15, 16] opisano parametry określające spienione płyny do szczelinowania, tj.: jakość płynów energetyzowanych, czas połowicznego zaniku piany, wielkość pęcherzyków, strukturę piany. Przedstawiono również badania charakterystycznych parametrów określających właściwości piany w symulowanych warunkach złożowych przy użyciu generatora pian oraz reometru rurowego. Oprócz określenia czasu połowicznego zaniku piany oraz pomiaru wielkości jej pęcherzyków, kluczowym dla scharakteryzowania stabilności płynu energetyzowanego jest dobór odpowiednich dodatków oraz ich stężenia. Na wybór dodatków do płynów szczelinujących wpływają:

- wydajność i ciśnienie podczas tłoczenia płynu,
- zawartość procentowa ilów w skale złożowej,
- potencjalna możliwość tworzenia się cząstek zarówno krzemianowych, jak i organicznych,
- rozpuszczalność skały w kwasie,
- aktywność mikrobiologiczna,
- potencjalna możliwość tworzenia się osadów nieorganicznych,
- problemy z odbiorem zatłoczonego płynu,
- współczynnik przepuszczalności i porowatości skały złożowej,
- właściwości mechaniczne skał złożowych.

## Skład cieczy technologicznych

Wybór odpowiednich dodatków do płynu szczelinującego w przypadku użycia płynów energetyzowanych jest równie istotny jak podczas wyboru składowych płynu do konwencjonalnego szczelinowania hydraulicznego. W pracy tej skupiono się na dobraniu takich dodatków, które oprócz kompatybilności z pozostałymi składnikami płynu nie powodowałyby destabilizacji płynu energetyzowanego. W tym celu przebadano szereg dodatków chemicznych, dobierając takie składniki płynu jak:

- środek bakteriobójczy,
- polimer,
- mikroemulsja,

- środek spieniający.

Skład cieczy technologicznej zaprojektowano w oparciu o zdobytą wiedzę na temat jej właściwości fizykochemicznych w trakcie następujących badań:

- badania kompatybilności i stabilności płynu,
- badania skuteczności i wpływu na pianę środka bakteriobójczego,
- badania napięcia powierzchniowego.

Płyn szczelinujący wytworzono na bazie polimeru naturalnego lub syntetycznego, stosując jako bazę wodę miejską z dodatkiem biocydu, środka pianotwórczego oraz inhibitorów: minerałów ilastych i osadów nieorganicznych.

## Rozpuszczalność i kompatybilność środków

W celu przygotowania cieczy technologicznej wykonano szereg badań, w tym testy kompatybilności płynu niespionego. Obserwacje kompatybilności były prowadzone przez cały czas badań laboratoryjnych i sporządzania roztworów testowych.

Ustalono kolejność i sposób dozowania poszczególnych komponentów cieczy. Dodawanie składników cieczy następowało przy nieprzerwanym mieszaniu, w następującej kolejności:

- woda,
- środek bakteriobójczy,
- polimer – mieszanie około 10 min przed dodaniem następnego składnika,
- inhibitor osadów nieorganicznych,
- inhibitor minerałów ilastych,
- mikroemulsja,
- środek pianotwórczy – powolne dodawanie, bez wywołania spienienia.

Bardzo ważnym badaniem wstępnym jest określenie rozpuszczalności i kompatybilności różnych dodatków chemicznych w roztworze wodnym. Przed typowaniem do zabiegu odpowiednich cieczy technologicznych konieczna jest znajomość rozpuszczalności stosowanych dodatków w danym środowisku.

Badanie polega na obserwacji roztworu po dodaniu kolejnych składników. Zwraca się uwagę na zmianę barwy roztworu, trudności w rozpuszczaniu danego składnika czy wytrącanie się osadu.

Szczelinowanie jest skomplikowanym procesem zachodzącym w warunkach wysokiego ciśnienia i często wysokiej temperatury. Dlatego niezwykle ważne jest w tym procesie zachowanie równowagi chemicznej. Jakikolwiek jej zaburzenie może doprowadzić do nieodwracalnych zjawisk. W skrajnych przypadkach może spowodować wytrącanie się z roztworu nierozpuszczalnych związków chemicznych,

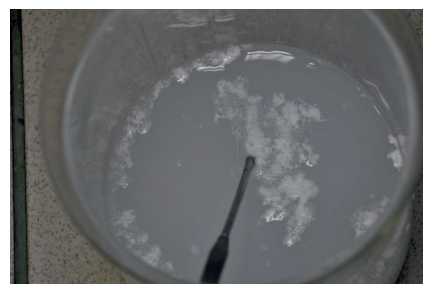
a w rezultacie kolmatację części złoza i utratę zdolności wydobywczych odwiertu. Dlatego tak ważna jest kompatybilność cieczy już w fazie sporządzania mieszaniny płynu do szczelinowania. Obserwacje kompatybilności były prowadzone przez cały czas trwania badań laboratoryjnych i sporządzania roztworów testowych.

Do badań rozpuszczalności dodatków użyto wodę miejską. Analizę rozpuszczalności wykonano w temperaturze 23°C. Przeprowadzone próby wykazały, że nie wszystkie dodatki do płynu szczelinującego posiadają dobrą rozpuszczalność w wodzie.

W trakcie badań stwierdzono kilka przypadków niekompatybilności stosowanych materiałów chemicznych w postaci wytrącania się osadów (przykład pokazano na fotografii 1). Dodatek, który powodował wytrącanie się osadu, wykluczano z dalszych badań. W tym przypadku był to inhibitor minerałów ilastych o symbolu I.

Inny typ niekompatybilności związany jest z wysokim stężeniem

soli. Ponieważ w pracy planowano zastosować nie tylko polimery naturalne, ale też syntetyczne, wykonano obserwacje dodatków w środowisku wysokiego zasolenia. Ma to szczególne znaczenie w przypadku używania polimerów A oraz F, w których składzie znajduje się akryloamid. Polimery takie jak hydrolizowany poliakrylan sodowy, hydrolizowany poliakrylonitryl, a także hydrolizowany poliakryloamid nie są odporne na wysokie stężenia jonów wapnia i magnezu.

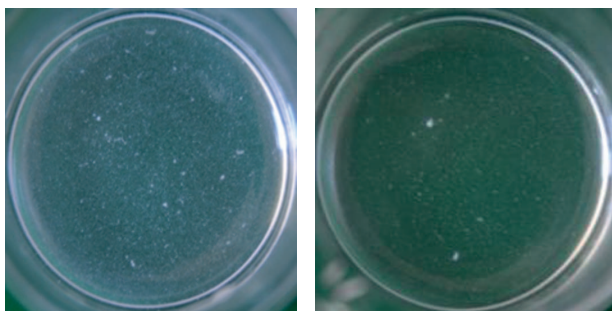


Fot. 1. Osad wytrącony w płynie szczelinującym po dodaniu inhibitora minerałów ilastych

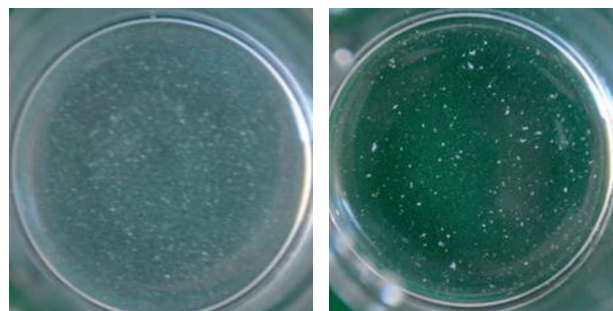


Z tego względu zbadano wpływ zasolenia na polimer w cieczy szczelinującej. Analizy przeprowadzono dla następujących roztworów soli: 4% NaCl, 7% CaCl<sub>2</sub>, 7% KCl. Testy wykonano dla polimerów syntetycznych A oraz F, obydwa w stężeniu 1 ml/l. Do wody przed dodaniem polimeru wprowadzano biocyd A lub B w ilości 500 µl/l. Po rozpuszczeniu polimeru roztwór pozostawiano w temperaturze otoczenia na dwie godziny. Dokonywano obserwacji cieczy zaraz po zmieszaniu składników i po 2 godzinach.

Na podstawie wykonanych badań wpływu solanek na po-



Fot. 2. Osad wytrącony w płynie szczelinującym na bazie 7% CaCl<sub>2</sub>, po dodaniu biocydu B oraz kolejno polimerów A i F



Fot. 3. Osad wytrącony w płynie szczelinującym na bazie 7% CaCl<sub>2</sub>, po dodaniu biocydu A oraz kolejno polimerów A i F

### Badania nad doбором biocydu

Wśród problemów związanych z degradacją cieczy szczelinującej na szczególną uwagę zasługują procesy biogenne, ponieważ ich wpływ na przebieg i efektywność szczelinowania jest bardzo istotny. Procesy o charakterze biogennym, które generują określone reakcje chemiczne w środowisku cieczy na bazie polimeru, uniemożliwiają utrzymanie właściwych parametrów płynu. W konsekwencji może to prowadzić do konieczności wymiany zdegradowanej cieczy szczelinującej, której właściwości reologiczne nie pozwalają na prawidłowy przebieg zabiegu szczelinowania.

Z doniesień literaturowych znane są zjawiska biologicznego rozkładu polimerów naturalnych, półsyntetycznych i syntetycznych, pomimo ich wysokiej odporności uwarunkowanej budową chemiczną. Enzymy bakteryjne mogą atakować wiązania w cząsteczkach polimerów i uwalniać poszczególne monomery, wykorzystując je jako źródło węgla, azotu i fosforu. Ponadto przy planowaniu i realizacji wszelkich prac związanych z poszukiwaniem i wydobywaniem węglowodorów coraz częściej brana jest pod uwagę kwestia ochrony środowiska i równoważony rozwój przemysłu bez szkody dla ekosystemu [11].

Najbardziej podatne na działanie drobnoustrojów są polimery naturalne (np. guar). Większą odporność na procesy degradacji biologicznej wykazują polimery półsyntetyczne. Najwyższą odpornością odznaczają się polimery wytworzone na drodze syntezy chemicznej, które charakteryzują się obecnością trwałych wiązań C-C pomiędzy poszczególnymi monomerami.

limery syntetyczne i naturalne stwierdzono, że w przypadku polimerów syntetycznych używanych do ograniczenia oporów przepływu one niekompatybilne z 7-procentową solanką CaCl<sub>2</sub> dla dwóch produktów komercyjnych, tj. A i F. Jednak brak kompatybilności nie wyklucza tych polimerów z dalszych badań, ponieważ mogą one znaleźć zastosowanie podczas stymulacji wybranych odwiertów o mniejszym zasoleniu. W przypadku pozostałych polimerów syntetycznych i naturalnych nie stwierdzono niekompatybilności z testowanymi wodnymi roztworami soli.

Kontrola wzrostu bakterii w płynach do szczelinowania ma podstawowe znaczenie, nie tylko ze względu na zagrożenie destrukcją wiązań polimeru stosowanego do żelowania płynu i redukcji lepkości cieczy szczelinującej, ale także z uwagi na fakt, że nadmierny wzrost mikroorganizmów prowadzić może również do korozji żelaza lub stali. Wzmoczona aktywność drobnoustrojów jest szczególnie groźna, gdy w zdegradowanej cieczy szczelinującej występują bakterie produkujące siarkowodor. W odróżnieniu od drobnoustrojów rodzimych szczególnie szkodliwe dla złoża są bakterie wprowadzane z zewnątrz. Powodują one zaburzenie równowagi mikrobiologicznej i chemicznej środowiska złożowego. Prowadzi to między innymi do zakłóceń przepływu węglowodorów i wzrostu zawartości H<sub>2</sub>S w mediach złożowych.

Najczęściej stosowanymi bakteriobójczymi środkami chemicznymi są czwartorzędowe aminy, amidy, aldehydy i dwutlenek chloru [3]. Ze względu na próby ograniczenia ilości zużycia środków chemicznych takich jak biocydy, zaczęto prowadzić badania nad zastosowaniem promieniowania ultrafioletowego w procesie kontroli bakterii w płynie szczelinującym.

W celu określenia wpływu dodatku biocydu na lepkość piany przeprowadzono testy preparatów antibakteryjnych przy użyciu reometru rurowego [17]. W badaniach zostały uwzględnione zmiany lepkości oraz wytrzymałość strukturalna piany w określonej temperaturze. W tym przypadku zastosowano następujące preparaty w stężeniu 250 µl/l:

- biocyd B,
- biocyd A.

Do badań cieczy technologicznych energetyzowanych gazem wykorzystano reometr rurowy z generatorem pian – Foam Loop Rheometer.

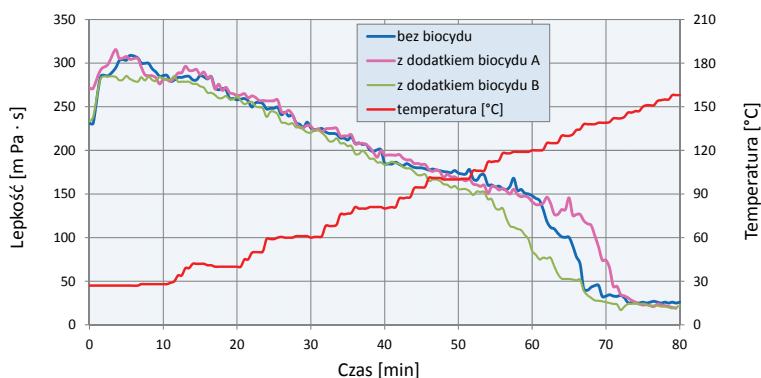
Testy prowadzono w temperaturze otoczenia oraz w 90°C i przy ciśnieniu 17,2 MPa. Piany używane do badań zawierały (oprócz odpowiedniego gazu) polimer, środek spieniający – testowany w dwóch koncentracjach, mikroemulsję, inhibitor osadów nieorganicznych, inhibitor minerałów ilastych oraz środek bakteriobójczy. Jakość płynu energetyzowanego wynosiła 50% (jako stosunek ilości gazu do cieczy).

Przygotowywano ciecz technologiczną w ilości 500 ml. Początkowo w wodzie rozpuszczano środek bakteriobójczy, po jego całkowitym rozpuszczeniu do miksera dodawano odpowiednią ilość polimeru. Całość mieszano około 10 min. Następnie dokładano kolejne dodatki w odpowiednich stężeniach – w zależności od płynu, jaki planowano testować. Tak przygotowaną ciecz umieszczano w zasobniku urządzenia i szczelnie zamykano. Po zakończeniu etapu wprowadzania cieczy do układu rurek – w taki sposób, aby nie było w nich pęcherzyków powietrza, oraz po upewnieniu się, że cały system rurek jest wypełniony cieczą, dodawano do układu gaz pod odpowiednim ciśnieniem. W tym samym czasie ustawiano właściwą szybkość pracy silnika w generatorze pian. Początkowo zadano mieszanie przy szybkości ścinania równej  $100\text{ s}^{-1}$ , a następnie podnoszono stopniowo szybkość ścinania do wartości  $200\text{ s}^{-1}$  i  $300\text{ s}^{-1}$ . Jeśli zaplanowano testy w temperaturze wyższej niż otoczenia, ustawiano odpowiednią temperaturę w komorze pomiarowej, zasobniku i rurkach reometru. Jakość piany określano na podstawie jej gęstości dzięki wskazaniom miernika Coriolisa. Po otrzymaniu pożądanej jakości cieczy energetyzowanej dokonywano wyboru odpowiedniej sekwencji pomiarów (czyli zmian szybkości cyrkulacji w danym przedziale czasu) i przeprowadzono badania właściwości reologicznych. Następnie robiono zdjęcia otrzymanej piany przy użyciu kamery i mierzono czas jej połowicznego zaniku. Niepewność uzyskanych wyników oszacowano na podstawie klasy dokładności użytej aparatury pomiarowej. Błąd względny dla parametru lepkość nie przekracza 1%.

Płyn przygotowywano na bazie polimeru naturalnego w ilości 4,8 g/l. W skład płynu wchodził również środek spie-

niający nr 3 w ilości 3 ml/l oraz odpowiedni środek biobójczy. Tak przygotowany płyn spieniano azotem do uzyskania 70-procentowej jakości piany.

W tym przypadku również porównano wyniki z wartościami parametrów fizykochemicznych próby kontrolnej – bez biocydu. Wyniki testów efektywności działania biocydów, jak również wpływu tych składników chemicznych na stabilność piany przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wpływ biobójczych dodatków chemicznych na stabilność piany

Jak wykazała seria badań na reometrze, najbardziej efektywnym okazał się preparat A. Piana z dodatkiem tego biocydu pozostawała najdłużej stabilna, nawet w wysokich temperaturach dochodzących do 140°C. Piana bez biocydu, jak również z dodatkiem preparatu B, uległa destabilizacji w niższej temperaturze, już przy około 100°C. Można więc wnioskować, że biocyd A będzie najmniej uszkadzał strukturę piany i wpływał na jej lepkość podczas dodawania go do energetyzowanych płynów szczelinujących.

Przetestowane preparaty okazały się skuteczne w zakresie likwidacji lub ograniczenia niekorzystnych procesów biogennych, uwarunkowanych obecnością kultur mikroorganizmów w potencjalnych płynach szczelinujących. Tym samym oddziaływanie biocydów spowodowało przedłużenie trwałości badanych płynów i ich składników. Było to widoczne w postaci zmian parametrów fizykochemicznych płynów szczelinujących, które nie miały w składzie chemicznym preparatu antybakteryjnego, w porównaniu z płynami zawierającymi poszczególne biocydy. Porównanie danych miało na celu wytypowanie preparatu o najwyższej efektywności w likwidacji skażenia mikrobiologicznego z uwzględnieniem minimalnego wpływu danego składnika na strukturę piany.

### Dobór mikroemulsji

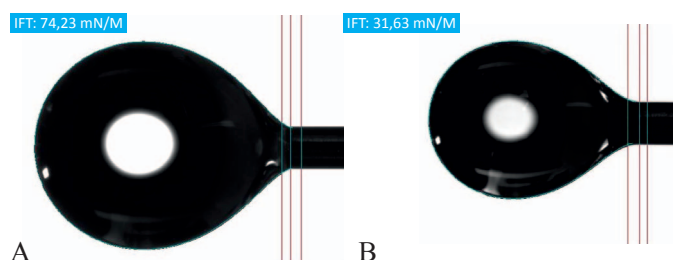
Jednym z czynników, które decydują o zasięgu działania cieczy zabiegowej, jest napięcie powierzchniowe. Obniżenie napięcia powierzchniowego zwiększa zasięg penetracji

w matrycę skały. Środki obniżające napięcie powierzchniowe dodawane do cieczy zabiegowych ulegają adsorpcji w skale złożowej. Mikroemulsja jest niejonową mieszaniną środka

powierzchniowo czynnego, alkoholu oraz rozpuszczalnika. Powoduje zmniejszenie oporów przepływu, poprawia penetrację cieczy zabiegowej w skale złożowej, usprawnia proces usuwania cieczy pozabiegowej i oczyszczanie odwiertu. Skuteczne i efektywne środki sprawiają, że mimo zachodzącej adsorpcji ciecz wykazuje obniżone wartości napięcia powierzchniowego. Substancje powierzchniowo czynne spełniają ważną rolę w tworzeniu i utrwalaniu pian (zawiesiny gazów w cieczach) przez adsorpcję w sposób zorientowany na powierzchni pęcherzyków gazowych. Grupy hydrofilowe na powierzchni fazy ciekłej zapobiegają koalescencji, czyli łączeniu się pęcherzyków.

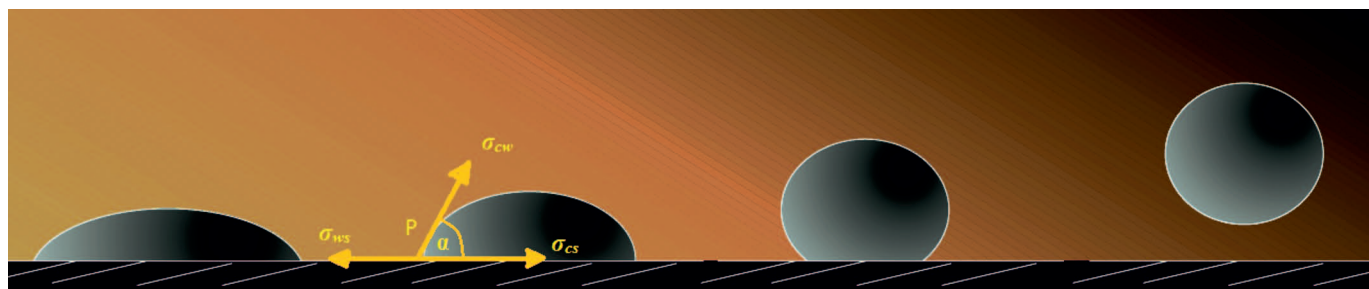
Dlatego przed wyborem odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego do badanej cieczy technologicznej wykonano pomiary napięcia powierzchniowego, wykorzystując goniometr.

Uniwersalną metodą pomiaru napięcia powierzchniowego jest technika wiszącej kropli (ang. *pendant drop*), w której informacje o napięciu powierzchniowym uzyskiwane są na podstawie komputerowej analizy zarejestrowanego fotograficznie obrazu kropli zwisającej z zakończenia kapilary (lub odpowiednio zakończonej igły) – rysunek 2.



Rys. 2. Pomiar napięcia powierzchniowego metodą wiszącej kropli – *pendant drop*; A – woda destylowana, B – woda z dodatkiem 0,2% środka C

Jeżeli do wody zostanie dodany środek powierzchniowo czynny, obniży ona wartość współczynnika napięcia powierzchniowego  $\sigma_{ws}$  oraz  $\sigma_{cw}$  tak, że dominować będzie naprężenie  $\sigma_{cs}$ . Upředni stan równowagi sił zostanie zaburzony – woda ciągnięta w punkcie P siłą  $\sigma_{cs}$  zacznie podmywać krople ropy (cieczy), doprowadzając do jej oderwania się od powierzchni ciała stałego (rysunek 3).



Rys. 3. Kolejne fazy odrywania się kropli ropy od podłoża

W celu wykonania pomiarów napięcia powierzchniowego sporządzono roztwory trzech testowanych środków (A, B i C) o różnych stężeniach zalecanych do stosowania przez ich producentów. Sugerowano się również danymi literaturowymi dotyczącymi stosowania środków powierzchniowo czynnych i mikroemulsji.

Krople cieczy testowej (ropy, wody destylowanej lub wody destylowanej z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych) formowano w dolnej części igły dozującej z szybkością 0,1  $\mu\text{l/s}$ . Medium otaczającym było powietrze. Kształt uzyskanej kropli to skutek superpozycji dwóch sił. Siła ciężkości wydłuża kroplę, a napięcie powierzchniowe stara się ją utrzymać w kształcie kulistym, aby zminimalizować powierzchnię. Charakterystycznym parametrem dla stanu zrównoważonego jest kulistość kształtu kropli. Równowaga sił została precyzyjnie określona matematycznie za pomocą równania Younga-Laplace'a.

Rejestracja kształtu kropli za pomocą oprogramowania goniometru jest lepsza, gdy obraz kropli jest większy dlatego kamerę obrócono o  $90^\circ$  w taki sposób, aby obraz kropli na ekranie był ułożony od strony prawej do lewej (rysunek 2).

Pomiar napięcia powierzchniowego wykonano dla badanych cieczy technologicznych. Wyniki pomiarów zestawiono w tabelcy 1 i na rysunku 4. Niepewność związana z wyznaczeniem wartości z tabelcy 1 została oszacowana na po-

Tablica 1. Wyniki pomiaru napięcia powierzchniowego w porównaniu z wartościami określonymi dla wody destylowanej

Skład cieczy	Napięcie powierzchniowe [mN/m]
Ropa	29,22
Woda destylowana	72,69
Woda destylowana + 0,1% A	48,94
Woda destylowana + 0,2% A	48,70
Woda destylowana + 0,1% B	34,13
Woda destylowana + 0,2% B	33,20
Woda destylowana + 0,1% C	34,13
Woda destylowana + 0,2% C	31,63

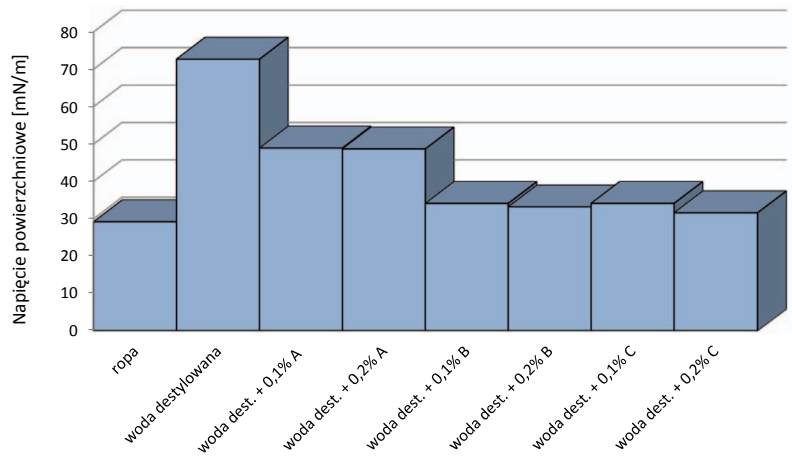


ziomie odchylenia standardowego dla obliczonych średnich z serii pomiarów.

Wszystkie testowane środki powodowały obniżenie napięcia w stosunku do wody destylowanej, badanej jako płyn referencyjny. Najniższe wartości napięcia otrzymano dla roztworu środka C 0,2% (tablica 1), dlatego też właśnie ten środek wybrano jako jeden ze składników płynu szczelinującego.

Tendencja pokazuje, że zwiększając koncentrację środków, obniża się napięcie powierzchniowe. Dlatego zdecydowano się zastosować środek C w koncentracji 2 ml/l.

Wielkości kątów zwilżania po dodaniu środków powierzchniowo czynnych oscylują pomiędzy 25 a 47°. Cieczą najbardziej zwilżającą powierzchnie płytki wyciętej ze skały łupkowej okazał się roztwór z 0,2% środka C. W przypadku skały dolomitowej była to ciecz z dodatkiem zarówno B (0,2%), jak i C (0,2%).



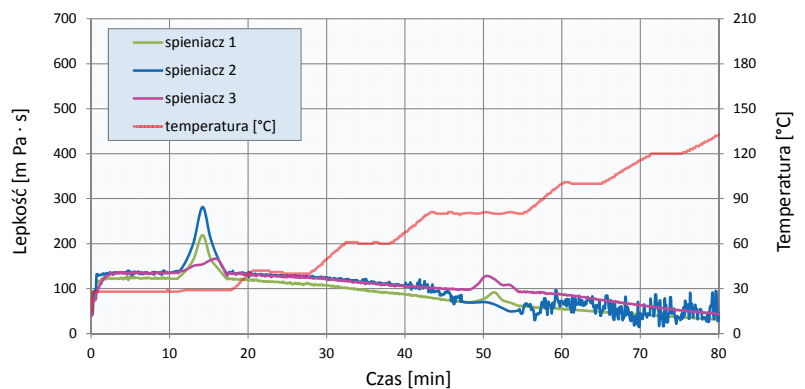
Rys. 4. Pomiar napięcia powierzchniowego na granicy ciecz/powietrze, w temperaturze 22°C

Otrzymano dla nich najniższe wielkości średnich kątów zwilżania, choć w tej sytuacji obniżenie napięcia było znacznie mniejsze niż w przypadku skały łupkowej.

### Dobór środka spieniającego

Skuteczność szczelinowania pianą zależy od właściwego doboru środka pianotwórczego. Testy środka spieniającego wykonane zostały przy pomocy reometru rurowego.

W tym przypadku szybkość ścinania utrzymywano na poziomie 100 s<sup>-1</sup>, przy generowaniu piany do jakości równej 50%. Temperatura była podnoszona w sposób ciągły do 160°C. Test ten miał zbadać lepkości płynu względem temperatury badania, w celu określenia maksymalnej temperatury, przy której piana będzie zachowywać stabilność oraz lepkość, a tym samym – wybrania najlepszego środka pianotwórczego.



Rys. 5. Zmiana lepkości środków spieniających wraz ze wzrostem temperatury

Tablica 2. Właściwości reologiczne cieczy energetyzowanych N<sub>2</sub> z dodatkiem środków spieniających

Rodzaj spieniacza	Temperatura [°C]	Ciśnienie [psi]	Jakość [%]	Czas [min]	n'	K'	Lepkość przy danej szybkości ścinania [mPa · s]			
							40 s <sup>-1</sup>	100 s <sup>-1</sup>	170 s <sup>-1</sup>	511 s <sup>-1</sup>
Spieniacz 1	29	1000	50	17	0,5746	0,018388	183,3	124,1	99,1	62,0
	80	1000	50	55	0,7411	0,004499	82,9	65,4	57,0	42,9
	160	1000	50	102	0,6700	0,000966	13,7	10,1	8,5	5,9
Spieniacz 2	29	1000	50	17	0,4267	0,039735	229,6	135,8	100,1	53,3
	80	1000	50	55	0,6116	0,012088	138,1	96,8	78,8	51,4
	160	1000	50	102	0,1926	0,010189	24,8	11,8	7,7	3,2
Spieniacz 3	29	1000	50	17	0,4840	0,031073	221,7	138,2	105,1	59,6
	80	1000	50	55	0,6592	0,008383	114,2	83,6	69,7	47,9
	160	1000	50	102	0,3726	0,007907	37,4	21,1	15,1	7,6

Skład cieczy: woda, biocyd, polimer naturalny, środek spieniający.

Przygotowanie cieczy: do 500 ml wody dodano 100 µl biocydu A (mieszano około 1 minutę) oraz 2,4 g polimeru naturalnego i mieszano w blenderze przez 10 minut. Po hydratacji polimeru dodawano odpowiedni speniacz w ilości 3 ml/l.

Na rysunku 5 przedstawiono zależność lepkości od zmian temperatury z zastosowaniem trzech środków spieniających.

Test pozwala określić stabilność temperaturową spienionego płynu, jak również limity temperaturowe różnych środ-

ków pianotwórczych. Temperaturę podnoszono w sposób ciągły aż do momentu utraty lepkości płynu. Test dostarcza informacji o limicie temperaturowym danego składu piany. Jest również przydatny do porównania różnych speniaczy i określenia ich optymalnej koncentracji. Z powyższego wykresu wynika, że najbardziej stabilny okazał się płyn z dodatkiem speniacza 3. Piana była stabilna praktycznie w całym zakresie temperatur, w przeciwieństwie do środków 1 i 2, z udziałem których piana destabilizowała się kolejno w temperaturach: 70 i 140°C.

### Podsumowanie i wnioski końcowe

Coraz większe zapotrzebowanie na ropę naftową i gaz ziemny powoduje zainteresowanie zagadnieniami jak najlepszego wykorzystania ich zasobów, także tych nie dających się wydobyć tradycyjnymi metodami. W związku z tym ciągle rozwijanie i doskonalenie metod szczelinowania formacji złożowych jest dziś jednym z najważniejszych zadań w zakresie eksploatacji.

Zabiegi hydraulicznego szczelinowania złóż niekonwencjonalnych na świecie, szczególnie tych charakteryzujących się niskimi ciśnieniami złożowymi oraz wrażliwych na kontakt z wodą, bardzo często wykonuje się z zastosowaniem pian lub cieczy energetyzowanych. Sprężony gaz (azot lub dwutlenek węgla) w pianie rozpręża się podczas odbioru płynu zabiegowego, ułatwiając usunięcie cieczy ze szczeliny. Piany przyspieszają odbiór cieczy z podsadzonej szczeliny i dlatego są one doskonałymi płynami do użycia w złożach o niskich ciśnieniach. Również ilość fazy ciekłej jest minimalna, ponieważ taki płyn zawiera do 95% objętościowych gazów. W przypadku płynów na bazie wody, spienienie powoduje znaczące zmniejszenie ilości cieczy, która ma kontakt z formacją złożową.

Piany polecane są także w przypadku złóż szczególnie wrażliwych na kontakt z wodą. Ich zastosowanie pozwala znacznie zredukować ilość wody niezbędnej do zabiegów. Dzięki temu w dużym stopniu zmniejsza się koszty jej zakupu, transportu i odpowiedniego przygotowania, obejmującego oczyszczanie czy filtrację oraz koszty dodatków chemicznych, a także składowania i późniejszego oczyszczania cieczy pozabiegowej.

Badania laboratoryjne przeprowadzone w ramach niniejszej pracy miały na celu dobranie dodatków chemicznych do płynów spienionych między innymi przy użyciu generatora pian oraz reometru rurowego. W tym celu przeprowadzono wiele testów i pomiarów z zastosowaniem płynów o różnym składzie. Na ich podstawie wyselekcjonowano odpowiednie środki, np.: biocydy, środki powierzchniowo czynne, polimery i środki spieniające. Dobrano ich właściwe stężenia, biorąc pod uwagę kluczowe parametry określające przydatność płynu energetyzowanego do szczelinowania, tj. np. stabilność piany.

Przeprowadzone badania laboratoryjne pozwoliły na zdefiniowanie poniższych wniosków.

1. W celu przygotowania cieczy technologicznej wykonano szereg badań, w tym testy kompatybilności i rozpuszczalności stosowanych środków. Obserwacje kompatybilności były prowadzone przez cały czas trwania badań laboratoryjnych i sporządzania roztworów testowych, jak również przed przystąpieniem do komponowania składu płynu. Badania polegały na obserwacji roztworu po dodaniu kolejnych składników. W ich trakcie stwierdzono niekompatybilności podczas stosowania jednego z inhibitorów minerałów ilastych. Inne materiały chemiczne powodujące niekompatybilność w postaci wytrącania się osadów to polimery syntetyczne w kontakcie z 7% CaCl<sub>2</sub>. Dzieje się tak, gdy dwuwartościowe kationy (np. wapń lub magnez) reagują z fragmentem hydroksylowym (OH<sup>-</sup>) w grupach karboksylowych dwóch różnych łańcuchów polimerowych, wiążąc je ze sobą. Jeżeli połączenia te wytworzą się w większej ilości łańcuchów polimerowych, wówczas następuje wytrącenie się polimeru z roztworu. Opisane efekty pojawiają się przy przekroczeniu stężenia jonów wapnia powyżej 200 mg Ca<sup>2+</sup>/l dla poliakrylanu sodowego, a dla poliakryloamidu hydrolizowanego powyżej 400 mg Ca<sup>2+</sup>/l [14].
2. Dobór odpowiedniego biocydu miał na celu ochronę cieczy technologicznych przed degradacją, a także samego złoża przed wtłoczeniem do niego mikroorganizmów. W sprzyjających warunkach mogą one rozwinąć się w złożu, powodując szereg komplikacji, jak np. produkcję siarkowodoru lub kwasu (bakterie SRB i APB). Jak wykazały serie badań, przetestowane preparaty okazały się skuteczne w zakresie likwidacji lub ograniczenia niekorzystnych procesów biogenych, uwarunkowanych obecnością kultur mikroorganizmów w potencjalnych płynach szczelinujących. Tym samym oddziaływanie biocydów spowodowało przedłużenie trwałości badanych płynów i ich składników. Było to widoczne w postaci zmian parametrów fizykochemicznych płynów szczelinujących, które nie miały w swoim składzie prepa-



ratu antybakteryjnego, w porównaniu z płynami zawierającymi poszczególne biocydy. Spośród zbadanych środków najbardziej skuteczny okazał się biocyd A. Piana z jego dodatkiem pozostawała najdłużej stabilna, nawet w wysokich temperaturach (do 140°C). Piana bez dodatku biocydu, jak również z dodatkiem preparatu B, uległa destabilizacji w niższej temperaturze, już przy około 100°C. Można więc wywnioskować, że środek A będzie najmniej uszkadzał strukturę piany i wpływał na jej lepkość podczas dodawania go do energetyzowanych płynów szczelinujących.

3. Podczas badania napięcia powierzchniowego stwierdzono, że wszystkie testowane środki powodowały obniżenie napięcia w stosunku do wody destylowanej, badanej jako płyn referencyjny. Najniższe wartości napięcia otrzymano dla roztworu środka C w koncentracji 2 ml/l.

4. Stężenie środka pianotwórczego oraz dodatek polimeru istotnie wpłynęły na parametry reologiczne otrzymanych pian. Najbardziej stabilny okazał się płyn z dodatkiem spieniacza 3. Piana była stabilna praktycznie w całym zakresie temperatur, aż do 160°C.

Realizacja prac wyprzedzających, koniecznych do zdobycia większego doświadczenia w projektowaniu ulepszonych metod udostępniania złóż, jest jak najbardziej zasadna. Podjęte badania powinny przyczynić się do poszerzenia wiedzy na temat możliwości szczelinowania cieczami energetyzowanymi przy pomocy gazów, redukując tym samym zawartość wody w cieczy szczelinującej. Może się okazać, że stosowanie tego typu płynów szczelinujących będzie dobrym rozwiązaniem również w krajowej praktyce przemysłowej, pomocnym podczas szczelinowania formacji łupkowych oraz *tight*.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz nr 12, s. 1092–1100, DOI: 10.18668/NG.2016.12.12

Artykuł nadesłano do Redakcji 18.10.2016 r. Zatwierdzono do druku 18.11.2016 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Analiza właściwości fizycznych i reologicznych pian jako płynów szczelinujących* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0032/KS, nr archiwalny: DK-4100-32/15.

### Literatura

- [1] Air Products and Chemicals: *Enhanced Unconventional Oil and Gas Production with Nitrogen Fracturing*. 2013.
- [2] Al Tammam, Murtadha Jawa.: *Production performance evaluation of energized fracturing fluids in unconventional formations*. Thesis 2014, University of Texas.
- [3] Aqualon Technical Brochure; [http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/AAFI/PRO\\_250-61\\_Guar.pdf](http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/AAFI/PRO_250-61_Guar.pdf) (dostęp: styczeń 2016).
- [4] Chen Z., Ahmed R.M., Miska S.Z., Takach N.E., Yu M., Pickell M.B., Saasen A.: *Rheology Characterization of Polymer Drilling Foams using a Novel Apparatus*. Annual Transactions of the Nordic Rheology Society 2005, vol. 13, s. 111–120.
- [5] Czupski M., Kasza P., Wilk K.: *Płyny do szczelinowania złóż niekonwencjonalnych*. Nafta-Gaz 2013, nr 1, s. 42–50.
- [6] Economides M.J., Nolte K.G. (eds.): *Reservoir Stimulation*. Third edition. Houston, TX 2000, chapter 7.
- [7] Gandossi L.: *An overview of hydraulic fracturing and other formation stimulation technologies for shale gas production*. IPC Technical Reports 2013, s. 7–30.
- [8] Gidley J.L., Holditch S.A., Nierode D.E., Veatch Jr.R.W.: *Recent Advances in Hydraulic Fracturing*. Monograph, Society of Petroleum Engineers 1989, vol. 12.
- [9] Grundmann S.R., Lord D.L.: *Foam stimulation*. Journal of Petroleum Technology. SPE 9754-PA, 1983, s. 597–602.
- [10] Kasza P.: *Zabiegi stymulacji wydobycia w niekonwencjonalnych złożach węglowodorów*. Nafta-Gaz 2011, nr 10, s. 697–701.
- [11] Retz R.H., Friedheim J., Lee L.J., Welch O.O.: *An environmentally acceptable and field practical cationic polymer mud system*. SPE 23064, 1991, s. 1–12.
- [12] Ribeiro L.H.: *Development of a three-dimensional compositional hydraulic fracturing simulator for energized fluids*. PhD Dissertation. The University of Texas at Austin, 2013.
- [13] Torabzadeh J., Langnes G.L., Robertson Jr.J.O., Yen T.F., Donaldson E.C., Chilingarian G.V.: Chapter 4. *Gas Injection*, [w:] Donaldson E.C., Chilingarian G.V., Yen T. F.: *Enhanced Oil Recovery, II: Processes and Operations*. Elsevier 1989, s. 91–106.
- [14] Turkiewicz A.: *Niektóre problemy degradacji wodno-dyspersyjnych polimerowych płuczek wiertniczych*. Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2015, s. 1–229.
- [15] Watkins E.K., Wendorff C.L., Ainley B.R.: *A New Crosslinked Foamed Fracturing Fluid*. SPE 12027, 1983, s. 1–9.
- [16] Wilk K., Kasza P., Czupski M.: *Analiza właściwości fizycznych i reologicznych pian jako płynów szczelinujących*. Nafta-Gaz 2015, nr 3, s. 139–148.
- [17] Wilk K., Kasza P., Labus K.: *Analysis of the applicability of foamed fracturing fluids*. Nafta-Gaz 2015, nr 6, s. 425–433.



Dr inż. Piotr KASZA  
Adiunkt; kierownik Zakładu Stymulacji Wydobycia Węglowodorów.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [piotr.kasza@inig.pl](mailto:piotr.kasza@inig.pl)



Mgr inż. Klaudia WILK  
Asystent w Zakładzie Stymulacji Wydobycia Węglowodorów  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [wilkk@inig.pl](mailto:wilkk@inig.pl)



Dr inż. Marek CZUPSKI  
Adiunkt w Zakładzie Stymulacji Wydobycia Węglowodorów.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [marek.czupski@inig.pl](mailto:marek.czupski@inig.pl)