

Badania nad podwyższeniem odporności płuczek wiertniczych z uwagi na niekorzystne warunki złożowe podczas wierceń geotermalnych

Research on increasing the resistance of drilling muds to negative deposit conditions during geothermal drilling

Bartłomiej Jasiński, Małgorzata Uliasz, Grzegorz Zima, Sławomir Błaż

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Udostępnianie złóż geotermalnych wiąże się z wysokimi wymogami stawianymi stosowanym płuczkom wiertniczym. Trudności podczas wiercenia wynikają głównie z podwyższonej temperatury i ciśnienia oraz czynników związanych ze składem mineralogicznym przewiercanych warstw oraz dopływających wód. W warunkach podwyższonej temperatury dochodzi do obniżenia wartości parametrów reologicznych i do wzrostu filtracji płuczki wiertniczej. Dzieje się tak na skutek zmian fizycznych zachodzących w płuczce pod wpływem temperatury lub pod wpływem degradacji polimerów odpowiedzialnych za nadawanie płuczce odpowiednich parametrów reologicznych i za ograniczanie filtracji. W pierwszym przypadku jest to proces odwracalny, natomiast w przypadku degradacji polimeru konieczna jest ciągła obróbka płuczki przez dodanie kolejnych porcji polimeru. Z degradacją polimeru mamy do czynienia szczególnie w przypadku równoczesnego występowania podwyższonej temperatury i skażeń jonami dwuwartościowymi (Ca^{2+} i Mg^{2+}). Dobra stabilność termiczna płuczki zależy głównie od rodzaju i stężenia stosowanych do jej sporządzenia środków chemicznych charakteryzujących się zwiększoną odpornością termiczną. Artykuł przedstawia wyniki badań przeprowadzonych z wykorzystaniem środków takich jak: poli(kwas 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowy) (AMPS), sole mrówczanowe oraz nanocząsteczki węgla (nanorurki i tlenek grafenu). Przeprowadzono badania wpływu tych środków na podstawowe parametry płuczek wiertniczych, czyli na: parametry reologiczno-strukturalne, filtrację, pH. Następnie próbki płuczek zmodyfikowanych poprzez zastosowanie dodatku wyselekcjonowanych środków były poddawane oddziaływaniu temperatury 130°C przez 24 godziny w obecności jonów Ca^{2+} oraz Mg^{2+} . Na podstawie uzyskanych wyników dokonano oceny skuteczności działania poszczególnych środków oraz wytypowano skład płuczki najlepiej spełniający wymogi zastosowania do wierceń geotermalnych.

Słowa kluczowe: płuczka wiertnicza, odporność termiczna, skażenia, wiercenia geotermalne.

ABSTRACT: Drilling in geothermal reservoirs is associated with high requirements for the used drilling muds. Difficulties during drilling are mainly caused by the increased temperature and pressure as well as factors related to the mineralogical composition of the drilled layers and inflowing waters. In conditions of higher temperature there is a reduction in value of rheological parameters and increase in filtration of drilling muds. It happens as a result of physical changes taking place in the drilling mud due to temperature or the degradation of polymers responsible for giving the drilling mud appropriate rheological parameters and limiting filtration. In the first case, it is a reversible process, while in the case of polymer degradation, it is necessary to continuously treat the drilling mud by adding successive portions of polymer. Polymer degradation takes place especially in the case of simultaneous occurrence of increased temperature and contamination with divalent ions (Ca^{2+} and Mg^{2+}). Good thermal stability of the drilling mud depends mainly on the type and concentration of chemicals used for its preparation, characterized by increased thermal resistance. The article presents the results of research based on the basis of measures such as: poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) (AMPS), formate salts and carbon nanoparticles (nanotubes and graphene oxide). Examinations included the influence of these agents on the parameters of drilling fluids, such as: rheological and structural parameters, filtration, and pH. Then, samples of drilling mud modified by the addition of selected agents were heated to the temperature of 130°C for 24 hours in the presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions. On the basis of obtained results, the effectiveness of individual agents was assessed and the drilling mud composition best suited to the requirements of geothermal drilling was selected.

Key words: drilling mud, thermal stability, contamination, geothermal drilling.

Wstęp

Zmniejszające się zasoby złóż paliw kopalnych oraz potrzeba ograniczenia emisji niekorzystnych dla klimatu gazów cieplarnianych powodują wzrost zainteresowania pozyskiwaniem energii ze źródeł odnawialnych (OZE). Według obowiązujących obecnie założeń Polska do 2050 roku ma osiągnąć neutralność klimatyczną, a już do końca obecnej dekady udział energii odnawialnej w miksie energetycznym ma wzrosnąć z obecnych 18% do przynajmniej 23%. Oznacza to konieczność zintensyfikowania wykorzystania źródeł takich jak: energia geotermalna, energia wiatrowa, energia słoneczna, energia wodna, biomasa (Kruszewski i Wittig, 2017; Ignarska, 2021; Energetyka24).

Powszechnie uważa się, że wody geotermalne są jednym z najczystszych źródeł energii i ich wykorzystanie wykazuje szereg zalet w porównaniu z innymi źródłami. Są to między innymi:

- niska szkodliwość dla środowiska, nie powodują żadnych zanieczyszczeń przy poprawnym wykorzystaniu;
- zasoby energii geotermalnej są zasobami lokalnymi, mogą być pozyskiwane w pobliżu miejsca użytkowania;
- elektrownie geotermalne, a także ciepłownie, w odróżnieniu od zapór wodnych czy wiatraków, nie mają niekorzystnego wpływu na krajobraz;
- elektrownie i ciepłownie geotermalne nie stanowią żadnego zagrożenia dla ptaków i owadów, nie emitują szkodliwego hałasu – jak wiatraki;
- zasoby energii geotermalnej są, w przeciwieństwie do energii wiatru czy energii solarnej, dostępne zawsze, niezależnie od warunków pogodowych, pory doby, roku, czy też innych zmian;
- instalacje służące wykorzystaniu energii geotermalnej mają stosunkowo niskie koszty eksploatacyjne (Sala, 2018).

Polska ma warunki sprzyjające bezpośredniemu wykorzystaniu energii geotermalnej. Zasoby tej energii związane są z wodami podziemnymi w zbiornikach różnego wieku na Niżu Polskim i w Karpatach wewnętrznych (na Podhalu), a także w niektórych lokalizacjach w Karpatach zewnętrznych, zapadlisku przedkarpackim i w Sudetach. Wody dostępne obecnie do eksploatacji występują na głębokościach do około 4 km i mają zróżnicowane temperatury – od około 20°C do 80–95°C. Lokalnie głębiej stwierdzono wody o wyższych temperaturach (do stu kilkudziesięciu stopni Celsjusza).

Jednak jak do tej pory użycie energii geotermalnej jest ograniczone. Istnieje kilka zakładów wykorzystujących energię geotermalną do celów ciepłowniczych, ponadto wody geotermalne znajdują zastosowanie do celów związanych z rekreacją oraz zdrowiem, nie ma jednak komercyjnych instalacji geotermalnych produkujących energię elektryczną (Górecki, 2006; Polak et al., 2014; Jarczewski et al., 2015; Kępińska,

2016; Sowizdział, 2016; Kruszewski i Wittig, 2017; Hajto, 2018; Sala, 2018).

Wiercenie otworów geotermalnych wiąże się z koniecznością spełnienia pewnych wymogów dotyczących stosowanej płuczki wiertniczej z uwagi na specyficzne warunki geologiczno-złożowe. Związane jest to głównie z anomalnym stopniem geotermicznym oraz ze skażeniami chemicznymi powodowanymi przez zmineralizowane wody złożowe. Z tego względu płuczki stosowane podczas tego rodzaju wierceń muszą charakteryzować się wysoką odpornością termiczną oraz tolerancją na skażenia chemiczne (głównie na dwuwartościowe jony wapnia Ca^{2+} oraz magnezu Mg^{2+} (Wardzała i Kilar, 2009)).

Celem podwyższenia stabilności termicznej oraz odporności na skażenia prowadzi się badania nad zastosowaniem środków zabezpieczających polimery strukturotwórcze zawarte w płuczkach przed niekorzystnym wpływem wysokiej temperatury. Do środków takich należą polimery sulfonowane, które wykazują odporność na skażenie elektrolitami, jak również pozytywnie wpływają na stabilność płuczek w warunkach zasolenia i wysokiej temperatury (Uliasz, 1999; Schlumberger Oilfield Glossary). Przykładem takiego polimeru jest poli(kwas 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowy) – organiczny polimer, dobrze rozpuszczalny w wodzie, powstały wskutek polimeryzacji monomeru AMPS. Badania wykazują, że polimery zawierające w składzie monomer AMPS wykazują wysoką odporność na jony wapnia i magnezu (nawet do 75 000 ppm). Polimery te najczęściej charakteryzują się dużą masą cząsteczkową, w związku z czym mogą wywoływać zwiększenie lepkości płuczek (Uliasz, 1999).

Kolejną grupą środków, których właściwości wpływają pozytywnie na parametry płuczek wiertniczych, są nanocząsteczki węgla: nanorurki oraz grafen. Literatura podaje (Abdo i Haneef, 2012, 2013; Zima, 2017; Rafati et al., 2018), że głównymi zaletami płuczek zawierających nanomateriały są: zmniejszenie uszkodzenia złoża, korzystny wpływ na zapewnienie płynnej pracy w czasie wiercenia, skuteczność w obniżaniu filtracji płuczek wiertniczych, stabilność w warunkach podwyższonej temperatury czy skuteczność przy likwidowaniu zaników płuczki. Nanorurki węglowe stanowią jedną z alotropowych odmian węgla, budową przypominając walec. Odznaczają się bardzo dobrymi parametrami mechanicznymi, między innymi dużą wartością modułu Younga, wysoką sprężystością i wytrzymałością na rozciąganie oraz zginanie. Ponadto charakteryzują się bardzo dobrą odpornością na działanie podwyższonej temperatury, sięgającej nawet 2800°C, oraz są bardzo dobrymi przewodnikami ciepła (Iijima, 2002; Szadkowski i Pingot, 2016; Sahu et al., 2017). Kolejnym środkiem na bazie węgla jest tlenek grafenu. Powstaje on w procesie oksydacji kryształów grafitu z mieszkanką kwasu siarkowego, azotanu sodu i nadmanganianu potasu (metodą

Hummersa). Pod względem budowy molekularnej tlenek grafenu przypomina plaster miodu z dodatkowymi grupami zawierającymi tlen (Nebol'sin et al., 2020; Megantech).

Grupą środków, które znalazły zastosowanie w przemyśle wiertniczym, są mrówczany metali alkalicznych: mrówczan sodu, mrówczan potasu oraz mrówczan cezu. Charakteryzują się one unikatową zdolnością stabilizowania polimerów w wysokiej temperaturze. Z uwagi na dużą gęstość osiąganą przez solanki sporządzone na bazie mrówczanów oraz niską korozyjność znalazły one również zastosowanie jako płyny nadpakerowe i ciecze robocze w procesie zbrojenia czy rekonstrukcji odwiertów. Najmniejszą rozpuszczalnością charakteryzuje się mrówczan sodu, zaś najwyższą – mrówczan cezu, który po rozpuszczeniu tworzy solankę o największej gęstości. Pomimo wysokiej gęstości roztworów tych soli mają one niskie wartości lepkości, w temperaturze otoczenia wynoszące od około 3 mPa·s do 14 mPa·s (Downs, 2011; Stec et al., 2011; Uliasz et al., 2016; Davarpanah i Mirshekari, 2019; Jasiński, 2021).

Materiały użyte do badań

- Poli(kwas 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowy) – AMPS – zastosowano roztwór o stężeniu 15%.
- Nanorurki węglowe – wykorzystano wielocienne rurki węglowe o następujących właściwościach:
 - czystość: >95%;
 - średnica zewnętrzna nanorurek: 10–20 nm;
 - średnica wewnętrzna nanorurek: 5–10 nm;
 - długość nanorurek: 10–30 μm;
 - gęstość: 2,1 g/cm³.
- Tlenek grafenu – zastosowano ultrawysoko stężony roztwór płatków tlenku grafenu o następujących właściwościach:
 - stężenie: 6,2 g/l;
 - ilość płatków jednowarstwowych: >80%;
 - kolor: brązowy.

- Mrówczan potasu – sól w postaci stałej, z której następnie przygotowano solankę nasyconą o gęstości 1,56 g/cm³.

Plan badań

W pierwszym etapie realizacji badań wytypowano środki poprawiające odporność termiczną płuczek wiertniczych. Były to:

- poli(kwas 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowy) – AMPS;
- mrówczan potasu;
- nanorurki węglowe;
- tlenek grafenu.

Kolejnym krokiem był dobór płuczki wiertniczej, stosowanej obecnie w przemyśle do wierceń w warunkach wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia (HTHP), która miała być modyfikowana przez dodatek środków poprawiających odporność termiczną.

Wybrano płuczkę polimerowo-potasową o podwójnym inhibowaniu polimerowo-jonowym. Skład płuczki opierał się na następującym zestawie polimerów strukturotwórczych: XCD, Polofix LV, PAC R oraz Rotomag. Rolę jonowego inhibitora hydratacji łupków pełnił chlorek potasu, natomiast funkcję inhibitora polimerowego spełniał częściowo hydrolizowany poliakrylamid (PHPA).

Płuczka bazowa musiała charakteryzować się odpowiednio niską filtracją oraz optymalnymi wartościami parametrów reologicznych. Po serii badań różnych stężeń polimerów strukturotwórczych wybrano płuczkę o składzie i parametrach przedstawionych w tabeli 1.

Następnie próbki płuczek zmodyfikowanych poprzez dodatek wyselekcjonowanych środków były poddawane oddziaływaniu temperatury wynoszącej 130°C przez okres 24 godzin. Po tym czasie próbki chłodzono do temperatury 20°C, później mierzono ich parametry technologiczne i porównywano

Tabela 1. Skład i parametry bazowej płuczki polimerowo-potasowej

Table 1. Composition and parameters of a base polymer-potassium mud

Skład płuczki	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna I / II [Pa]	Filtracja API [cm ³]	pH
		η_{pl}	η_s				
Biostat 0,1%	1,06	38,0	59,5	20,6	2,7/3,4	9,8	9,6
XCD 0,15%							
Polofix LV 0,75%							
PAC R 0,15%							
Rotomag 3,0%							
Stabpol S 0,3%							
KCl 5,0%							
Blokator M25 5,0%							

η_{pl} – lepkość plastyczna; η_s – lepkość pozorna

z wynikami uzyskanymi przed postarzeniem w wysokiej temperaturze, a na podstawie uzyskanych wyników dokonywano oceny skuteczności działania poszczególnych środków.

Wybrane składy, charakteryzujące się najwyższą stabilnością termiczną, poddawano badaniu odporności na niekorzystne oddziaływanie jonów Ca^{2+} oraz Mg^{2+} . Płuczki te skażano poprzez dodatek:

- 5,0% CaCl_2 ;
- 5,0% MgCl_2 ;
- 5,0% CaCl_2 i 5,0% MgCl_2 .

W kolejnym kroku płuczki te poddano badaniu reometrem Anton Paar MCR 301, polegającemu na zmierzeniu parametrów reologicznych płuczek w zakresie temperatur $20^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$.

Badania zostały przeprowadzone zgodnie z Polskimi Normami PN-EN ISO 10414-1 i PN-EN ISO 10416. Badania, których nie obejmują wyżej wymienione normy, wykonano zgodnie z opracowaną i przyjętą przez pracowników INiG – PIB metodyką badawczą uwzględniającą instrukcje obsługi aparatów oraz specyfikę badań dostosowaną do warunków semiotropopodobnych panujących podczas wiercenia otworów.

Omówienie wyników badań

Odporność płuczki na wysoką temperaturę

Pierwszym ze środków badanych w kontekście poprawy odporności płuczek wiertniczych na wysoką temperaturę był 15-proc. roztwór poli(kwasu 2-akryloamido-2-metylopropanosulfonowego), nazywany dalej AMPS. Do płuczki bazowej dodawano kolejno 0,5%, 1,0% oraz 2,0% roztworu AMPS, a następnie badano parametry tak otrzymanych płuczek przed

i po starzeniu w temperaturze 130°C . Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2 (pozycje 2–4). Spośród płuczek, w których obecny był badany środek, wartości parametrów reologicznych uległy największemu obniżeniu przy stężeniu 0,5% – lepkość plastyczna o 24,4%, a granica płynięcia o 41,7%. Z kolei najbardziej korzystne działanie AMPS uzyskano przy koncentracji w płuczce wynoszącej 2,0%.

W pozycjach 5–7 w tabeli 2 zamieszczono wyniki badań otrzymane po zmodyfikowaniu składu płuczki bazowej za pomocą nanorurek węglowych w stężeniu 0,25%, 0,5% oraz 1,0%. Po 24-godzinnym wygrzewaniu w temperaturze 130°C najwyższe wartości parametrów reologicznych cechowały płuczki z dodatkiem 1,0% nanorurek. Lepkość plastyczna miała wartość $33 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, a granica płynięcia 12,9 Pa. Filtracja przy koncentracji środka wynoszącej 0,25% wyniosła $11,4 \text{ cm}^3$, natomiast w płuczce z 1,0-proc. dodatkiem nanorurek było to $10,6 \text{ cm}^3$.

Celem analizy możliwości dalszego zwiększenia odporności termicznej płuczek przeprowadzono badania składów zawierających zarówno węglowe nanorurki, jak i AMPS. Stężenia nanorurek w płuczkiach wynosiły 0,5% oraz 1,0%, a do każdej z tak przygotowanych płuczek dodawano AMPS również w ilości 0,5% oraz 1,0%. Wyniki pomiarów parametrów sporządzonych w ten sposób składów zestawiono w tabeli 2 w pozycjach 8–11. Można zauważyć, że wspólne oddziaływanie tych dwóch środków skutkowało podwyższeniem parametrów reologicznych płuczek w stosunku do płuczek, w których składzie był tylko jeden z nich. Najlepsze rezultaty po starzeniu płuczek w temperaturze 130°C uzyskano przy koncentracji każdego ze środków wynoszącej 1,0%. Wartość lepkości płynięcia obniżyła się z $47 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ do $39 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (zmiana o 17%), a granicy płynięcia – z 23 Pa do 14,4 Pa (zmiana o 37,4%).

Tabela 2. Parametry płuczki zmodyfikowanej przez dodatek środków podwyższających stabilność termiczną – przed i po starzeniu

Table 2. Parameters of drilling mud modified by the addition of thermal stability agents, before and after aging

Lp.	Skład płuczki	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna I/II [Pa]	Filtracja API [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s				
1	Płuczka bazowa	1,06	38	59,5	20,6	2,7/3,4	9,8	9,6
		1,06	27	38,5	11,0	1,2/1,8	12,2	8,9
2	Płuczka bazowa + AMPS 0,5%	1,06	41	62,5	20,6	2,7/3,5	9,4	9,7
		1,06	31	43,5	12,0	1,6/2,7	11,6	9,0
3	Płuczka bazowa + AMPS 1,0%	1,06	42	64,0	21,1	2,9/4,0	9,0	9,9
		1,06	33	46,0	12,4	1,7/2,9	11,4	9,1
4	Płuczka bazowa + AMPS 2,0%	1,06	45	67,5	21,5	3,2/4,2	8,6	10,2
		1,06	36	50,5	13,9	1,8/3,0	10,6	9,2
5	Płuczka bazowa + nanorurki 0,25%	1,06	39	60,0	20,1	2,6/3,1	9,4	9,4
		1,06	30	42,0	11,5	1,6/2,0	11,4	9,0
6	Płuczka bazowa + nanorurki 0,5%	1,06	43	65,5	21,5	2,8/3,4	9,0	9,4
		1,06	32	45,0	12,4	1,5/2,1	11,0	8,9
7	Płuczka bazowa + nanorurki 1,0%	1,06	44	67,0	22,0	2,8/3,5	8,0	9,3
		1,06	33	46,5	12,9	1,8/2,4	10,6	8,9

cd. Tabela 2/cont. Table 2

Lp.	Skład płuczki	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna I/II [Pa]	Filtracja API [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s	τ_y			
8	Płuczka bazowa	1,06	43	65,5	21,5	2,9/3,5	8,0	9,5
	+ nanorurki 0,5% + AMPS 0,5%	1,06	34	47,0	12,4	1,7/2,3	7,8	9,0
9	Płuczka bazowa	1,06	46	69,0	22,0	3,2/3,6	7,2	9,6
	+ nanorurki 0,5% + AMPS 1,0%	1,06	36	50,0	13,4	1,7/2,4	6,8	9,0
10	Płuczka bazowa	1,06	44	67,5	22,5	3,0/3,7	7,6	9,5
	+ nanorurki 1,0% + AMPS 0,5%	1,06	36	50,0	13,4	2,1/2,7	6,5	8,9
11	Płuczka bazowa	1,06	47	71,0	23,0	3,3/3,8	5,8	9,6
	+ nanorurki 1,0% + AMPS 1,0%	1,06	39	54,0	14,4	1,9/2,8	6,0	9,0
13	Płuczka bazowa	1,06	40	61,5	20,6	2,9/3,6	10,8	9,2
	+ tlenek grafenu 0,1%	1,06	29	41,5	12,0	1,5/2,1	14,6	8,6
14	Płuczka bazowa	1,06	46	68,0	21,1	3,3/3,8	9,6	9,2
	+ tlenek grafenu 0,2%	1,06	34	46,5	12,0	1,9/2,9	11,2	8,6
15	Płuczka bazowa	1,06	46	69,5	22,5	3,4/4,1	6,8	9,1
	+ tlenek grafenu 0,5%	1,06	35	48,5	12,9	2,0/3,0	10,8	8,5
16	Płuczka bazowa	1,06	45	68,0	22,0	3,3/3,8	7,0	9,3
	+ tlenek grafenu 0,2% + AMPS 0,5%	1,06	35	48,5	12,9	2,0/2,9	11,2	8,8
17	Płuczka bazowa	1,06	46	69,5	22,5	3,4/4,1	6,6	9,4
	+ tlenek grafenu 0,2% + AMPS 1,0%	1,06	36	50,5	13,9	2,2/3,1	10,2	8,9
18	Płuczka bazowa	1,06	46	70,5	23,5	3,5/4,0	6,8	9,3
	+ tlenek grafenu 0,5% + AMPS 0,5%	1,06	36	50,5	13,9	2,1/3,0	10,0	8,8
19	Płuczka bazowa	1,06	47	74,0	25,9	3,8/4,7	6,2	9,4
	+ tlenek grafenu 0,5% + AMPS 1,0%	1,06	39	56,0	16,3	2,3/3,4	9,8	8,9
20	Płuczka bazowa	1,18	59	89,5	29,2	3,2/3,9	7,8	9,7
	+ solanka HCOOK 25,0% + AMPS 1,0%	1,18	51	74,0	22,0	2,7/4,2	8,8	9,2
21	Płuczka bazowa	1,26	62	95,5	32,1	3,4/4,4	7,0	9,9
	+ solanka HCOOK 37,5% + AMPS 1,0%	1,26	54	80,5	25,4	3,0/3,7	8,6	9,6
22	Płuczka bazowa	1,32	67	104,0	35,4	4,4/6,0	5,8	10,3
	+ solanka HCOOK 50,0% + AMPS 1,0%	1,32	62	95,5	32,1	3,5/4,4	6,6	10,0
23	Płuczka bazowa	1,37	74	115,5	41,2	4,8/6,3	5,4	10,4
	+ solanka HCOOK 62,5% + AMPS 1,0%	1,37	77	121,5	42,6	5,1/6,4	6,2	10,2
24	Płuczka bazowa	1,44	86	135,0	46,9	7,3/9,1	3,8	10,7
	+ solanka HCOOK 75,0% + AMPS 1,0%	1,44	104	149,0	43,1	6,6/8,2	6,4	10,6

Parametry płuczek z dodatkiem tlenku grafenu oraz AMPS przedstawiono w tabeli 2 w pozycjach 13–19. Do płuczki dodawano tlenek grafenu w stężeniu 0,1%, 0,2% oraz 0,5%, a także w kombinacji z AMPS. W przypadku płuczki z dodatkiem 0,2% tlenku grafenu i 0,5% AMPS wartość lepkości plastycznej uległa obniżeniu o 22,2%, a granicy płynięcia o 41,4%. Najmniejsza zmiana nastąpiła w płuczce obrobionej poprzez

dodatek 0,5% tlenku grafenu oraz 1,0% AMPS – obniżenie lepkości plastycznej o 17,0% i granicy płynięcia o 37,1%.

Parametry płuczek wiertniczych na osnowie nasyconej solanki mrówczanu potasu oraz z dodatkiem 1,0% AMPS przedstawiono w tabeli 2 w pozycjach 20–24. Kolejne płuczki zawierały 25,0%, 37,5%, 50,0%, 62,5% oraz 75,0% solanki HCOOK. Można zauważyć, że w płuczkiach zawierających

62,5% oraz 75,0% (pozycje 23 i 24 w tabeli 2) nastąpił wzrost parametrów reologicznych po wygrzaniu płuczki w stosunku do płuczki niewygrzanej, co może wskazywać na zajście w nich zjawiska koagulacji. Polega ono na łączeniu się cząstek układu koloidalnego w większe skupienia, co może skutkować żelowaniem i wzrostem lepkości takiego układu (Raczkowski i Półchłopek, 1998). Z tego powodu nie uwzględniano tych składów w dalszych badaniach, a za najbardziej efektywne składy uznano płuczki zawierające odpowiednio 37,5% i 50,0% solanki HCOOK.

Odporność płuczki na skażenie jonami Ca^{2+} i Mg^{2+}

Na podstawie wyników uzyskanych podczas badań stabilności termicznej wytypowano płuczki, które następnie skażano chlorkiem wapnia i chlorkiem potasu. Były to:

- płuczka bazowa;
- płuczka zawierająca 2,0% polimeru AMPS;
- płuczka zawierająca 1,0% nanorurek i 1,0% AMPS;
- płuczka zawierająca 0,5% tlenku grafenu i 1,0% AMPS;

- płuczka na osnowie 37,5% solanki mrówczanowej i 1,0% AMPS;
- płuczka na osnowie 50,0% solanki mrówczanowej i 1,0% AMPS.

Do wyselekcjonowanych płuczek wprowadzono chlorek wapnia w stężeniu 5,0%, chlorek magnezu w stężeniu 5,0% oraz obydwie te sole jednocześnie. W tabeli 3 zestawiono wyniki uzyskane podczas badania płuczki bazowej. Można zauważyć, że degradacja parametrów reologicznych w płuczках skażonych jest znacznie większa niż w przypadku płuczki nieskażonej. Lepkość plastyczna i granica płynięcia płuczki z dodatkiem 5,0% $CaCl_2$ oraz 5,0% $MgCl_2$ miały wartości odpowiednio 11 mPa·s i 4,8 Pa, co oznaczało spadek o odpowiednio 65,6% i 70,6%. Bardzo dużemu podwyższeniu uległa również wielkość filtracji – 16,2 cm³.

Wartości parametrów płuczki z dodatkiem 2,0% AMPS skażonych dodatkiem $CaCl_2$ i $MgCl_2$ przedstawiono w tabeli 4. Ponownie można zauważyć znaczne obniżenie wartości parametrów reologicznych na skutek oddziaływania wysokiej

Tabela 3. Właściwości płuczki bazowej skażonej dodatkiem soli $CaCl_2$ oraz $MgCl_2$ przed wygrzaniem oraz po wygrzaniu w temperaturze 130°C

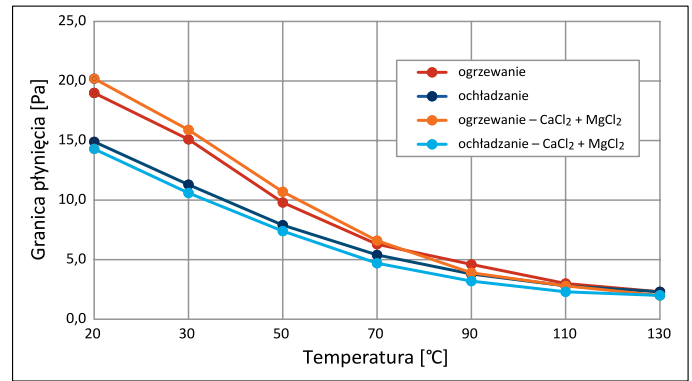
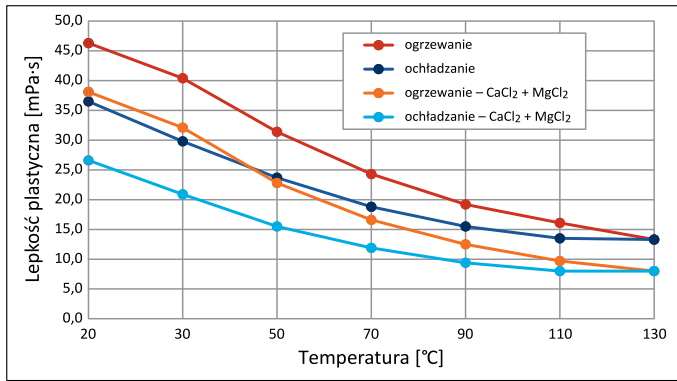
Table 3. Properties of the base drilling mud contaminated with the addition of $CaCl_2$ and $MgCl_2$ salts, before heating and after heating at 130°C

Lp.	Skład płuczki	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna I/II [Pa]	Filtracja API [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s	τ_y			
1	Płuczka bazowa	1,06	38	59,5	20,6	2,7/3,4	9,8	9,6
		1,06	27	38,5	11,0	1,2/1,8	12,2	8,9
2	Płuczka bazowa + $CaCl_2$ 5,0%	1,10	30	46,0	15,3	2,0/2,7	6,2	9,2
		1,10	13	19,5	6,2	0,8/1,2	17,8	8,0
3	Płuczka bazowa + $MgCl_2$ 5,0%	1,09	36	56,5	19,6	2,6/3,2	18,0	9,1
		1,09	15	23,5	8,1	1,1/1,3	14,0	7,9
4	Płuczka bazowa + $CaCl_2$ 5,0% + $MgCl_2$ 5,0%	1,13	32	49,0	16,3	2,1/2,8	6,6	9,0
		1,13	11	16,0	4,8	0,6/1,0	16,2	6,7

Tabela 4. Właściwości płuczki zmodyfikowanej za pomocą 2,0% AMPS skażonej dodatkiem soli $CaCl_2$ oraz $MgCl_2$ – przed wygrzaniem oraz po wygrzaniu w temperaturze 130°C

Table 4. Properties of drilling mud modified with 2.0% AMPS contaminated with the addition of $CaCl_2$ and $MgCl_2$ salts, before heating and after heating at 130°C

Lp.	Skład płuczki	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna I/II [Pa]	Filtracja API [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s	τ_y			
1	Płuczka bazowa + AMPS	1,06	45	67,5	21,5	3,2/4,2	8,6	10,2
		1,06	36	50,5	13,9	1,8/3,0	10,6	9,2
2	Płuczka 1 + $CaCl_2$ 5,0%	1,10	37	56,0	18,2	2,7/3,5	11,6	9,2
		1,10	19	27,5	8,1	1,2/1,8	8,8	7,5
3	Płuczka 1 + $MgCl_2$ 5,0%	1,09	44	65,5	20,6	3,1/4,1	16,0	9,1
		1,09	23	33,5	10,1	1,5/2,1	10,4	7,8
4	Płuczka 1 + $CaCl_2$ 5,0% + $MgCl_2$ 5,0%	1,13	40	60,0	19,2	2,8/3,7	7,0	9,1
		1,13	17	24,0	6,7	1,0/1,6	10,6	7,3



Rysunek 1. Zależność lepkości plastycznej płuczek z dodatkiem 2,0% AMPS od temperatury w trakcie ogrzewania i chłodzenia

Figure 1. Plastic viscosity of drilling muds with 2.0% AMPS addition depending on temperature, during heating and cooling

temperatury: lepkość plastyczna płuczki skażonej równocześnie jonami magnezu i wapnia uległa zmianie z 40 mPa·s na 17 mPa·s (zmiana o 57,5%), natomiast granicy płynięcia – z 19,2 Pa na 6,7 Pa (zmiana o 65,1%).

Wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia w zależności od temperatury płuczki nieskażonej oraz skażonej jonami wapnia i magnezu przedstawione zostały na rysunkach 1–2.

Podczas badania z użyciem reometru płuczka cechowała się w temperaturze 20°C lepkością plastyczną wynoszącą 46,3 mPa·s, natomiast granica płynięcia płuczki miała wartość 19,0 Pa. Badanie przeprowadzone za pomocą reometru Anton Paar MCR 301 wykazało, że po podgrzaniu płuczki do temperatury 130°C wartość lepkości plastycznej obniżyła się do 13,3 mPa·s, a granicy płynięcia do 2,3 Pa. Po ponownym ochłodzeniu do 20°C lepkość plastyczna uległa podwyższeniu do 36,5 mPa·s, natomiast wartość granicy płynięcia płuczki wyniosła 14,9 Pa.

Ta sama płuczka skażona jonami wapnia i magnezu charakteryzowała się w temperaturze 20°C lepkością plastyczną

Rysunek 2. Zależność granicy płynięcia płuczek z dodatkiem 2,0% AMPS od temperatury w trakcie ogrzewania i chłodzenia

Figure 2. Yield point of drilling muds with 2.0% AMPS addition depending on temperature, during heating and cooling

i granicą płynięcia równymi odpowiednio 38,1 mPa·s i 20,2 Pa. Po podgrzaniu do temperatury 130°C wartości te uległy obniżeniu do 8,0 mPa·s oraz 2,0 Pa. Ponowne schłodzenie do 20°C skutkowało podwyższeniem wartości tych parametrów do 26,6 mPa·s oraz 14,3 Pa.

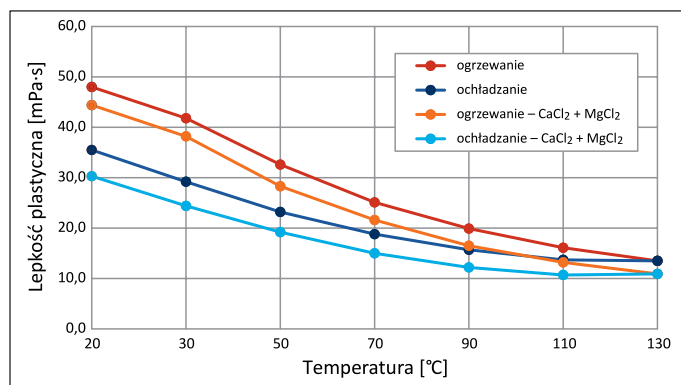
Kolejną płuczka, której odporność na skażenie jonami Ca²⁺ oraz Mg²⁺ badano, była płuczka z dodatkiem nanorurek węglowych i AMPS. Stężenie obu tych środków wynosiło 1,0%. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5. Największą degradację płuczki spowodował dodatek 5,0% CaCl₂ oraz 5,0% MgCl₂, wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia po wygrzaniu wynosiły w tym przypadku odpowiednio 19 mPa·s oraz 7,2 Pa (42 mPa·s i 19,6 Pa przed wygrzaniem). Można również zauważyć znaczny wzrost wartości filtracji w stosunku do płuczki przed wygrzaniem.

Wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia w zależności od temperatury przedstawione zostały na rysunkach 3–4. Lepkość plastyczna płuczki z dodatkiem 1,0% nanorurek węglowych oraz 1,0% AMPS miała w temperaturze 20°C

Tabela 5. Właściwości płuczki zmodyfikowanej za pomocą 1,0% nanorurek i 1,0% AMPS skażonej dodatkiem soli CaCl₂ oraz MgCl₂ – przed wygrzaniem oraz po wygrzaniu w temperaturze 130°C

Table 5. Properties of drilling mud modified with 1.0% carbon nanotubes and 1.0% AMPS contaminated with the addition of CaCl₂ and MgCl₂ salts, before heating and after heating at 130°C

Lp.	Skład płuczki	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna I/II [Pa]	Filtracja API [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s	τ_y			
1	Płuczka bazowa	1,06	47	71	23,0	3,3/3,8	5,8	9,6
	+ nanorurki 1,0% + AMPS 1,0%	1,06	39	54	14,4	1,9/2,8	6,0	9,0
2	Płuczka 1	1,10	38	57,0	18,2	2,7/3,5	6,0	9,1
	+ CaCl ₂ 5,0%	1,10	20	28,5	8,1	1,2/1,8	18,6	7,8
3	Płuczka 1	1,09	46	69,5	22,5	3,1/4,1	7,8	9,1
	+ MgCl ₂ 5,0%	1,09	24	35,0	10,5	1,5/2,1	17,0	7,5
4	Płuczka 1	1,13	42	62,5	19,6	2,8/3,4	7,6	9,0
	+ CaCl ₂ 5,0% + MgCl ₂ 5,0%	1,13	19	26,5	7,2	1,0/1,5	16,4	7,0



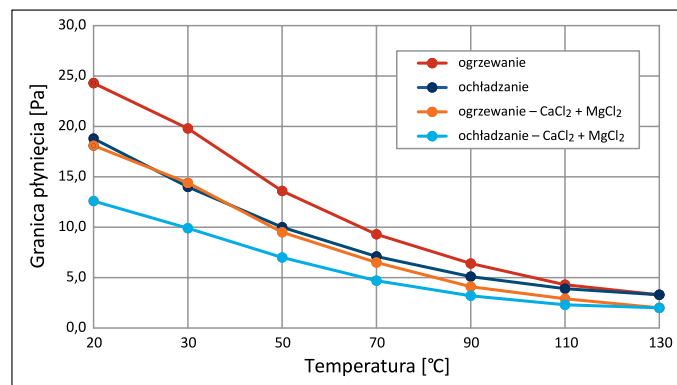
Rysunek 3. Zależność lepkości plastycznej płuczek z dodatkiem 1,0% nanorurek węglowych i 1,0% AMPS od temperatury w trakcie ogrzewania i chłodzenia

Figure 3. Plastic viscosity of drilling muds with 1.0% carbon nanotubes and 1.0% AMPS addition depending on temperature, during heating and cooling

wartość 48,0 mPa·s, natomiast wartość granicy płynięcia wynosiła 24,3 Pa. Podgrzanie płuczki do temperatury 130°C skutkowało obniżeniem wartości tych parametrów do odpowiednio 13,5 mPa·s i 3,3 Pa. Po ponownym ochłodzeniu do 20°C lepkość plastyczna uległa podwyższeniu do 35,5 mPa·s, natomiast wartość granicy płynięcia płuczki wyniosła 18,8 Pa.

Płuczka ta po dodaniu chlorku wapnia i chlorku magnezu w stężeniu 5,0% charakteryzowała się lepkością plastyczną wynoszącą 44,4 mPa·s oraz granicą płynięcia równą 18,1 Pa. W temperaturze 130°C parametry te uległy obniżeniu do odpowiednio 10,9 mPa·s i 2,0 Pa, a po ponownym ochłodzeniu miały wartości 30,3 mPa·s oraz 12,6 Pa.

W tabeli 6 przedstawione zostały wyniki uzyskane po skażeniu płuczki zawierającej 0,5% tlenku grafenu oraz 1,0% AMPS. Największą degradację płuczki po wygrzaniu w temperaturze 130°C spowodował dodatek 5,0% CaCl₂ oraz 5,0% MgCl₂. Wartości lepkości plastycznej i granicy



Rysunek 4. Zależność granicy płynięcia płuczek z dodatkiem 1,0% nanorurek węglowych i 1,0% AMPS od temperatury w trakcie ogrzewania i chłodzenia

Figure 4. Yield point of drilling muds with 1.0% carbon nanotubes and 1.0% AMPS addition depending on temperature, during heating and cooling

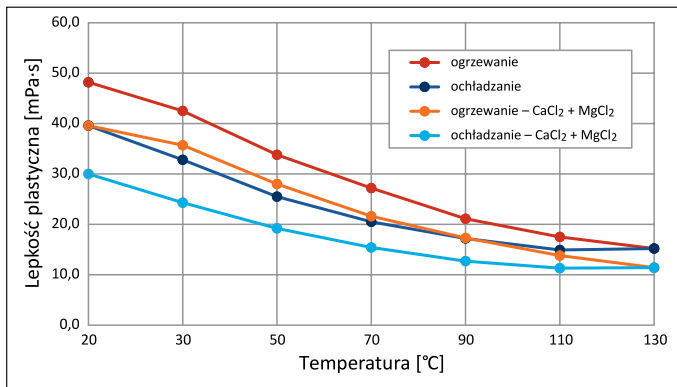
płynięcia wynosiły w tym przypadku odpowiednio 19 mPa·s oraz 10,1 Pa (47 mPa·s i 25,9 Pa przed wygrzaniem). We wszystkich płuczках zauważyć można również znaczny wzrost zmierzonej filtracji.

Wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia w zależności od temperatury przedstawione zostały na rysunkach 5–6. Pomiar wykonany przy użyciu reometru wykazał, że płuczka cechowała się w temperaturze 20°C lepkością plastyczną wynoszącą 48,2 mPa·s, natomiast granica płynięcia płuczki miała wartość 25,8 Pa. Badanie przeprowadzone za pomocą reometru Anton Paar MCR 301 wykazało, że po podgrzaniu płuczki do temperatury 130°C wartość lepkości plastycznej obniżyła się do 15,2 mPa·s, a granicy płynięcia do 3,8 Pa. Po ponownym ochłodzeniu do 20°C lepkość plastyczna uległa podwyższeniu do 39,6 mPa·s, a wartość granicy płynięcia płuczki wyniosła 21,3 Pa. Ta sama płuczka skażona 5,0-proc. dodatkiem CaCl₂ i MgCl₂ charakteryzowała się w temperaturze

Tabela 6. Właściwości płuczki zmodyfikowanej za pomocą 0,5% tlenku grafenu i 1,0% AMPS skażonej dodatkiem soli CaCl₂ oraz MgCl₂ – przed wygrzaniem oraz po wygrzaniu w temperaturze 130°C

Table 6. Properties of drilling mud modified with 0.5% graphene oxide and 1.0% AMPS contaminated with the addition of CaCl₂ and MgCl₂ salts, before heating and after heating at 130°C

Lp.	Skład płuczki	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna I/II [Pa]	Filtracja API [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s	τ_y			
1	Płuczka bazowa + tlenek grafenu + AMPS	1,06	47	74,0	25,9	3,8/4,7	6,2	9,4
		1,06	39	56,0	16,3	2,3/3,4	9,8	8,9
2	Płuczka 1 + CaCl ₂ 5,0%	1,10	40	61,5	20,6	3,0/4,0	6,6	9,2
		1,10	22	32,0	9,6	1,4/2,2	17,6	7,8
3	Płuczka 1 + MgCl ₂ 5,0%	1,09	46	72,0	24,9	3,6/4,5	7,4	9,2
		1,09	24	36,5	12,0	1,7/2,3	15,4	7,6
4	Płuczka 1 + CaCl ₂ 5,0% + MgCl ₂ 5,0%	1,13	41	64,5	22,5	3,3/4,1	7,4	9,1
		1,13	19	29,5	10,1	1,5/1,9	17,2	7,2



Rysunek 5. Zależność lepkości plastycznej płuczek z dodatkiem 0,5% tlenku grafenu i 1,0% AMPS od temperatury w trakcie ogrzewania i chłodzenia

Figure 5. Plastic viscosity of drilling muds with 0.5% graphene oxide and 1.0% AMPS addition depending on temperature, during heating and cooling

20°C lepkością plastyczną i granicą płynięcia równymi odpowiednio 39,6 mPa·s i 23,2 Pa. Po podgrzaniu do temperatury 130°C wartości te uległy obniżeniu do 11,4 mPa·s oraz 2,7 Pa. Ponowne schłodzenie do 20°C skutkowało podwyższeniem wartości tych parametrów do 30,0 mPa·s oraz 16,9 Pa.

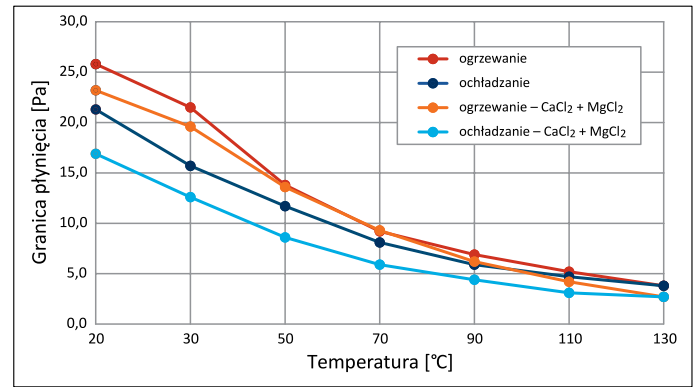
W tabeli 7 zestawiono wyniki badań płuczki na osnowie solanki HCOOK w stężeniu 37,5% i 1,0% AMPS, skażonej jonami Ca²⁺ oraz Mg²⁺, po 24-godzinnym oddziaływaniu temperatury 130°C.

Najniższy stopień degradacji polimerów strukturotwórczych płuczki stwierdzono przy dodatku 5,0% chlorku magnezu. Zmiany lepkości plastycznej i granicy płynięcia miały wartości odpowiednio 15,0% i 19,9%. Z kolei największą zmianę tych parametrów zaobserwowano w przypadku kombinacji 5,0% CaCl₂ i 5,0% MgCl₂ – lepkość plastyczna uległa obniżeniu z 62 mPa·s do 41 mPa·s (zmiana o 34,9%), a granica płynięcia – z 32,1 Pa do 20,6 Pa (zmiana o 35,8%).

Tabela 7. Właściwości płuczki zawierającej 37,5% solanki HCOOK i 1,0% AMPS skażonej dodatkiem soli CaCl₂ oraz MgCl₂ – przed wygrzaniem oraz po wygrzaniu w temperaturze 130°C

Table 7. Properties of a drilling mud containing 37.5% HCOOK brine and 1.0% AMPS, contaminated with the addition of CaCl₂ and MgCl₂ salts, before heating and after heating at 130°C

Lp.	Skład płuczki		Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna I/II [Pa]	Filtracja API [cm ³]	pH
				η_{pl}	η_s	τ_y			
1	Płuczka bazowa + solanka HCOOK + AMPS	37,5%	1,26	62	95,5	32,1	3,4/4,4	7,0	9,9
		1,0%	1,26	54	80,5	25,4	3,0/3,7	8,6	9,6
2	Płuczka 1 + CaCl ₂	5,0%	1,28	58	89	29,7	3,1/4,1	8,8	9,5
			1,28	42	64	21,1	2,2/3,0	4,4	8,4
3	Płuczka 1 + MgCl ₂	5,0%	1,28	60	92,5	31,1	3,3/4,3	6,2	9,4
			1,28	51	77,0	24,9	2,6/3,7	9,0	8,8
4	Płuczka 1 + CaCl ₂ + MgCl ₂	5,0%	1,29	63	96,5	32,1	3,4/4,5	6,2	9,4
		5,0%	1,29	41	62,5	20,6	2,2/2,9	5,8	8,2

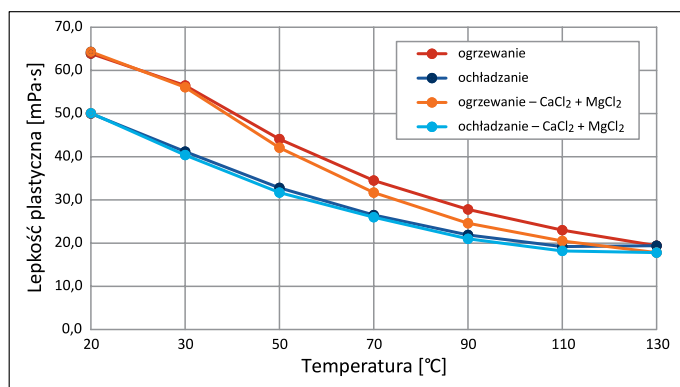


Rysunek 6. Zależność granicy płynięcia płuczek z dodatkiem 0,5% tlenku grafenu i 1,0% AMPS od temperatury w trakcie ogrzewania i chłodzenia

Figure 6. Yield point of drilling muds with 0.5% graphene oxide and 1.0% AMPS addition depending on temperature, during heating and cooling

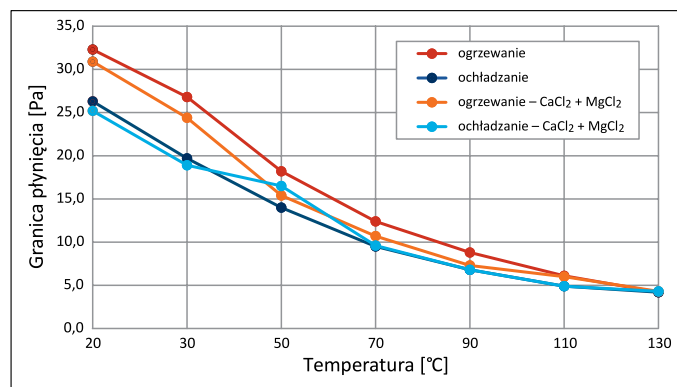
Wartości parametrów reologicznych w zależności od temperatury przedstawione zostały na rysunkach 7–8.

Lepkość plastyczna miała w temperaturze 20°C wartość 63,9 mPa·s, natomiast wartość granicy płynięcia wynosiła 32,3 Pa. Podgrzanie płuczki do temperatury 130°C skutkowało obniżeniem wartości tych parametrów do odpowiednio 19,4 mPa·s i 4,2 Pa. Po ponownym ochłodzeniu do 20°C lepkość plastyczna uległa podwyższeniu do 50,0 mPa·s, natomiast wartość granicy płynięcia płuczki wyniosła 26,3 Pa. Ta sama płuczka skażona chlorkiem wapnia i chlorkiem magnezu charakteryzowała się lepkością plastyczną równą 64,3 mPa·s oraz granicą płynięcia wynoszącą 30,9 Pa. Podniesienie temperatury płuczki do 130°C spowodowało, że wartość lepkości plastycznej uległa obniżeniu do 17,8 mPa·s, natomiast granica płynięcia wynosiła 4,3 Pa. Po ponownym schłodzeniu do 20°C lepkość plastyczna osiągnęła wartość 50,1 mPa·s, a granica płynięcia 25,2 Pa.



Rysunek 7. Zależność lepkości plastycznej płuczek na osnowie 37,5% solanki HCOOK i 1,0% AMPS od temperatury w trakcie ogrzewania i chłodzenia

Figure 7. Plastic viscosity of drilling muds with 37.5% formate brine and 1.0% AMPS addition depending on temperature, during heating and cooling



Rysunek 8. Zależność granicy płynięcia płuczek na osnowie 37,5% solanki HCOOK i 1,0% AMPS od temperatury w trakcie ogrzewania i chłodzenia

Figure 8. Yield point of drilling muds with 37.5% formate brine and 1.0% AMPS addition depending on temperature, during heating and cooling

Tabela 8. Właściwości płuczki zawierającej 50,0% solanki HCOOK i 1,0% AMPS skażonej dodatkiem soli CaCl_2 oraz MgCl_2 – przed wygrzaniem oraz po wygrzaniu w temperaturze 130°C

Table 8. Properties of a drilling mud containing 50,0% HCOOK brine and 1.0% AMPS, contaminated with the addition of CaCl_2 and MgCl_2 salts, before heating and after heating at 130°C

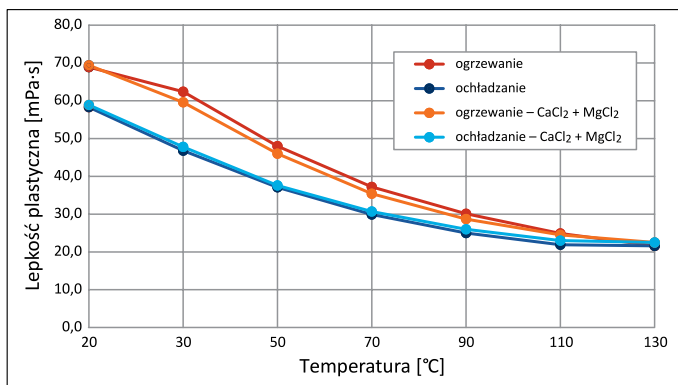
Lp.	Skład płuczki	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość [mPa·s]		Granica płynięcia [Pa]	Wytrzymałość strukturalna I/II [Pa]	Filtracja API [cm ³]	pH
			η_{pl}	η_s	τ_y			
1	Płuczka bazowa + solanka HCOOK 50,0% + AMPS 1,0%	1,32	67	104,0	35,4	4,4/6,0	5,8	10,3
		1,32	62	95,5	32,1	3,5/4,4	6,6	10,0
2	Płuczka 1 + CaCl_2 5,0%	1,33	65	101,0	34,5	4,3/5,8	4,0	9,5
		1,33	66	103,0	35,4	4,4/5,9	5,8	8,8
3	Płuczka 1 + MgCl_2 5,0%	1,33	65	100,5	34,0	4,2/5,8	8,0	9,7
		1,33	61	94,5	32,1	4,0/5,4	9,2	9,1
4	Płuczka 1 + CaCl_2 5,0% + MgCl_2 5,0%	1,34	69	107,0	36,4	4,8/6,2	3,6	9,4
		1,34	60	93,0	31,6	4,2/5,4	8,6	8,6

W tabeli 8 zestawiono wyniki uzyskane dla płuczki zawierającej 50,0% solanki mrówczanowej i 1,0% AMPS, która przed skażeniem charakteryzowała się lepkością plastyczną równą $67 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ oraz granicą płynięcia $35,4 \text{ Pa}$. Największą degradację płuczki zaobserwowano po dodaniu MgCl_2 , kiedy to wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia uległy obniżeniu odpowiednio do $65 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ oraz $34,0 \text{ Pa}$. Z kolei po wygrzaniu płuczek zauważono, że najniższymi parametrami charakteryzuje się płuczka, do której wprowadzono zarówno chlorek wapnia, jak i chlorek magnezu. Lepkość plastyczna uległa obniżeniu o 13,0%, a granica płynięcia o 13,2%.

Wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia w zależności od temperatury uzyskane podczas badania reometrem Anton Paar MCR 301 przedstawione zostały na rysunkach 9–10. Płuczka nieskażona cechowała się w temperaturze 20°C lepkością plastyczną wynoszącą $68,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, granica płynięcia płuczki miała natomiast wartość $35,9 \text{ Pa}$. Badanie

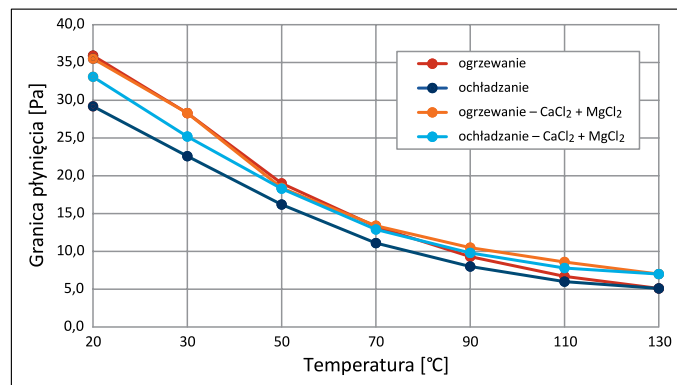
przeprowadzone za pomocą reometru Anton Paar MCR 301 wykazało, że po podgrzaniu płuczki do temperatury 130°C wartość lepkości plastycznej obniżyła się do $21,6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, a granicy płynięcia – do $5,1 \text{ Pa}$. Po ponownym ochłodzeniu do 20°C lepkość plastyczna uległa podwyższeniu do $58,3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, natomiast wartość granicy płynięcia płuczki wyniosła $29,2 \text{ Pa}$. Ta sama płuczka skażona jonami wapnia i magnezu charakteryzowała się w temperaturze 20°C lepkością plastyczną i granicą płynięcia równymi odpowiednio $69,4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ i $35,5 \text{ Pa}$. Po podgrzaniu do temperatury 130°C wartości te uległy obniżeniu do $22,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ oraz $7,0 \text{ Pa}$. Ponowne schłodzenie do 20°C skutkowało podwyższeniem wartości tych parametrów do $58,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ oraz $33,1 \text{ Pa}$.

Na rysunku 11 przedstawiono procentowe zmiany parametrów reologicznych płuczek poddanych badaniu wpływu skażenia jonami Ca^{2+} oraz Mg^{2+} po oddziaływaniu temperatury 130°C .



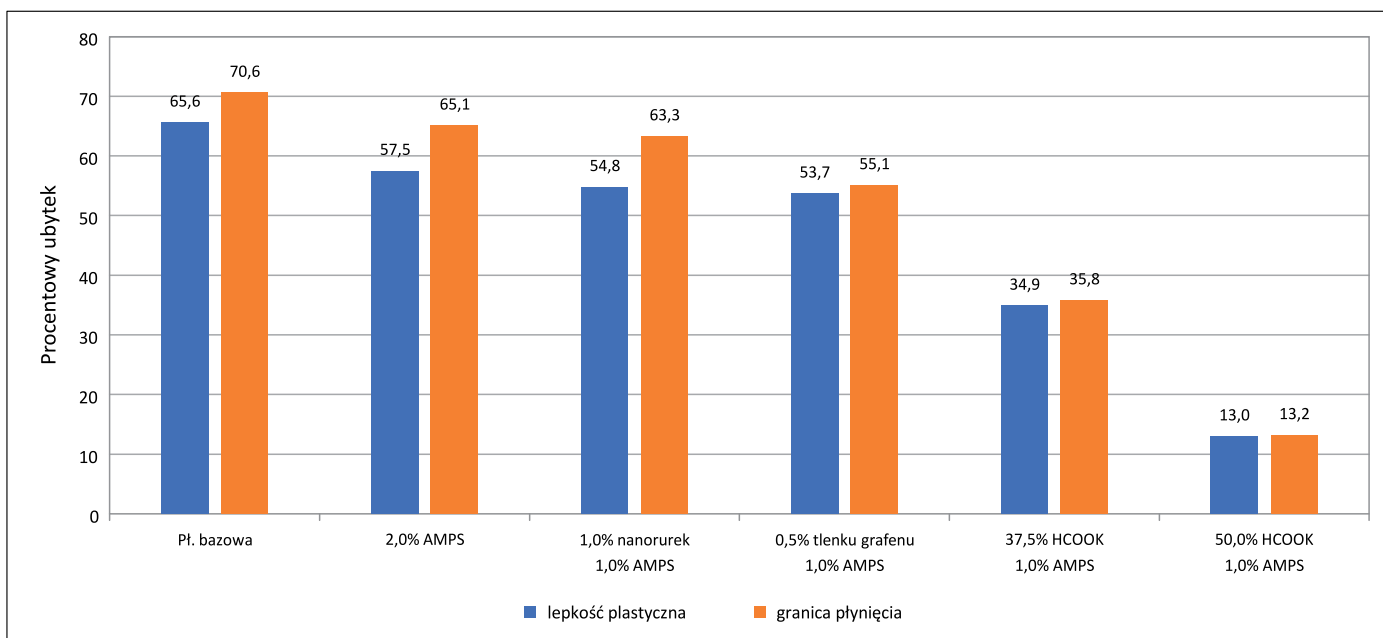
Rysunek 9. Zależność lepkości plastycznej płuczek na osnowie 50,0% solanki HCOOK i 1,0% AMPS od temperatury w trakcie ogrzewania i chłodzenia

Figure 9. Plastic viscosity of drilling muds with 50.0% formate brine and 1.0% AMPS addition depending on temperature, during heating and cooling



Rysunek 10. Zależność granicy płynięcia płuczek na osnowie 50,0% solanki HCOOK i 1,0% AMPS od temperatury w trakcie ogrzewania i chłodzenia

Figure 10. Yield point of drilling muds with 50.0% formate brine and 1.0% AMPS addition depending on temperature, during heating and cooling



Rysunek 11. Zmiana wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia płuczek skażonych dodatkiem 5,0% CaCl₂ i 5,0% MgCl₂ pod wpływem oddziaływania temperatury 130°C

Figure 11. Change in the values of plastic viscosity and yield point of drilling muds contaminated with 5.0% CaCl₂ and 5.0% MgCl₂ addition under the influence of a temperature of 130°C

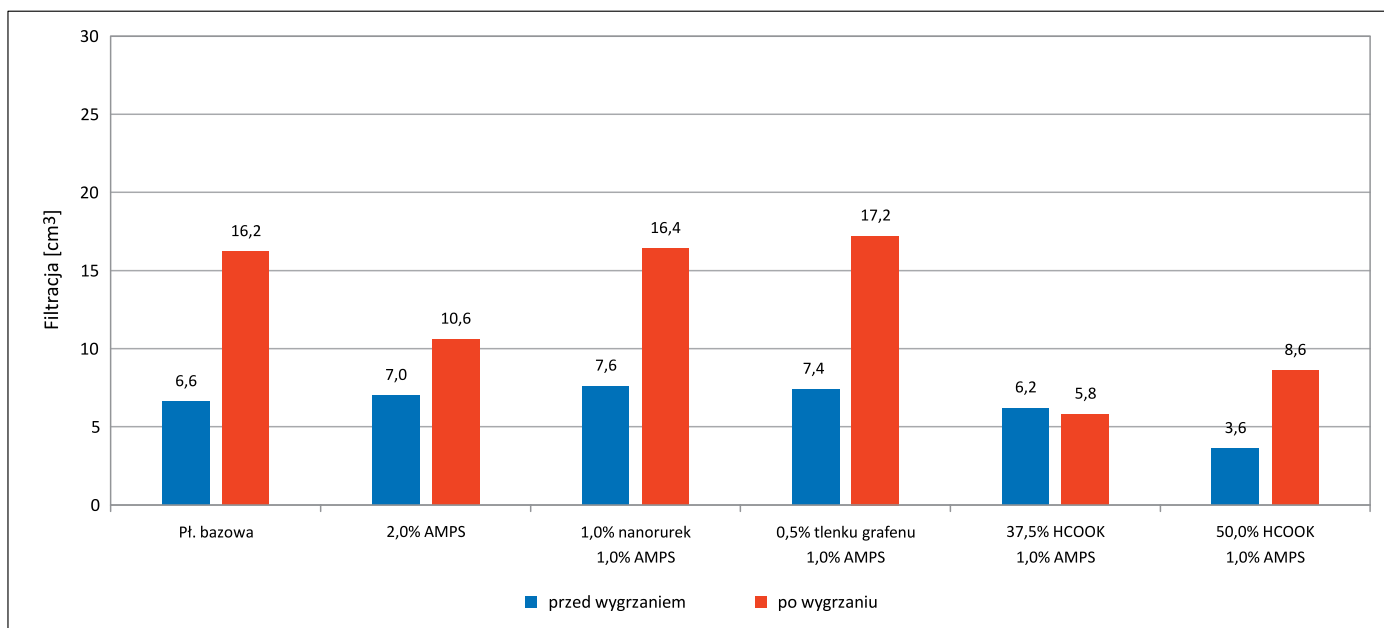
Największej degradacji uległa płuczka bazowa, niezabezpieczona działaniem środków podwyższających stabilność termiczną, której lepkość plastyczna uległa obniżeniu o 65,6%, a granica płynięcia o 70,6%.

Można zauważyć pewną poprawę w płuczках, w których zastosowano AMPS oraz nanocząsteczki węgla w postaci nanorurek i tlenku grafenu. Z kolei najbardziej odporne okazały się płuczki na osnowie solanki mrówczanowej, w szczególności ta z zawartością solanki równą 50,0%. Pomiary parametrów reologicznych tej płuczki wykazały, że po starzeniu w temperaturze 130°C lepkość plastyczna obniżyła się o 13,0%, a granica

płynięcia o 13,2%. Rysunek 12 przedstawia wielkość filtracji płuczek skażonych przy użyciu 5,0% chlorku wapnia i 5,0% chlorku magnezu.

Płuczki na osnowie solanki mrówczanowej charakteryzowały się najniższą filtracją zarówno przed, jak i po procesie starzenia: 6,2 cm³ i 5,8 cm³ w płuczce z zawartością solanki równą 37,5% oraz 3,6 cm³ i 8,6 cm³ w płuczce z zawartością solanki równą 50,0%.

Najwyższymi wynikami pomiaru filtracji cechowały się płuczki z dodatkiem nanorurek, tlenku grafenu oraz płuczka bazowa.



Rysunek 12. Wartość filtracji w płuczkach skażonych dodatkiem 5,0% CaCl_2 i 5,0% MgCl_2 przed i po wygrzaniu w temperaturze 130°C
Figure 12. Value of filtration in drilling muds contaminated with 5.0% CaCl_2 and 5.0% MgCl_2 addition before and after heating at 130°C

Wnioski końcowe

Analiza wyników badań uzyskanych w toku realizacji opisywanej pracy pozwoliła przedstawić następujące wnioski:

1. Zmodyfikowanie składu płuczki środkiem AMPS powoduje niewielki wzrost wartości parametrów reologicznych płuczki wiertniczej oraz jednoczesne obniżenie wartości filtracji. Można zauważyć, że dodanie środka AMPS do płuczki do pewnego stopnia podwyższa jej odporność na wysoką temperaturę i niekorzystne oddziaływanie jonów wapnia i magnezu. Płuczka zawierająca 2,0% AMPS poddana starzeniu charakteryzowała się lepkością plastyczną niższą o 20,0% od wartości przed starzeniem (28,9% w płuczce bazowej niezmodyfikowanej), granicą płynięcia niższą o 35,3% (46,6% w płuczce bazowej niezmodyfikowanej). W tej samej płuczce skażonej jonami Ca^{2+} oraz Mg^{2+} po oddziaływaniu temperatury zmierzono wartość lepkości plastycznej o 57,5% niższą niż przed wygrzaniem (65,6% w płuczce bazowej) oraz granicy płynięcia o 65,1% niższą (70,6% w płuczce bazowej).
2. Zastosowanie w składzie płuczki cząsteczek węgla, czyli nanorurek i tlenku grafenu, powoduje nieznaczny wzrost wartości parametrów reologicznych płuczki oraz obniżenie jej filtracji. Płuczki zawierające dodatek tych środków charakteryzowały się wyższą odpornością na niekorzystne warunki temperaturowe oraz skażenie jonami wapnia i magnezu, szczególnie przy jednoczesnym zastosowaniu AMPS. Płuczka zawierająca 1,0% nanorurek i 1,0% AMPS poddana 24-godzinnemu oddziaływaniu temperatury 130°C

cechowała się lepkością plastyczną na poziomie 39 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (zmiana o 17,0%) oraz granicą płynięcia o wartości 14,4 Pa (zmiana o 37,4%). Te same parametry płuczki zawierającej 0,5% tlenku grafenu oraz 1,0% AMPS miały wartości odpowiednio 39 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (zmiana o 17,0%) oraz 16,3 Pa (zmiana o 37,1%).

3. Spośród przebadanych środków, których zastosowanie miało zabezpieczać płuczkę wiertniczą przed niekorzystnymi warunkami złożowymi, zdecydowanie najlepsze działanie wykazuje mrówczan potasu, szczególnie w połączeniu z AMPS. Należy jednak zwrócić uwagę, że przy zbyt dużej zawartości w płuczce roztworu nasyconego sporządzonego z HCOOK dochodziło do znacznego wzrostu wartości parametrów reologicznych po oddziaływaniu na płuczkę wysokiej temperatury. Może to wskazywać na zachodzenie w takich płuczkach niekorzystnego zjawiska koagulacji. Odrzucając płuczki, w których zawartość solanki wynosiła 62,5% oraz 75,0%, najlepsze wyniki uzyskano dla płuczki zawierającej 50,0% roztworu nasyconego mrówczanu potasu oraz 1,0% AMPS. Płuczka ta po 24-godzinnym oddziaływaniu temperatury wynoszącej 130°C charakteryzowała się wartościami lepkości plastycznej i granicy płynięcia wynoszącymi odpowiednio 62 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ i 32,1 Pa. Były to wartości niższe niż przed wygrzaniem jedynie o 7,5% oraz 9,3%. Taki skład płuczki zapewniał również o wiele wyższą odporność na skażenie jonami wapnia i magnezu w porównaniu z pozostałymi badanymi płuczkami. Płuczka, do której dodano 5,0% CaCl_2 oraz 5,0% MgCl_2 , po starzeniu cechowała się nieznacznie zmienionymi parametrami

reologiczno-strukturalnymi. Lepkość plastyczna miała wartość 60 mPa · s (o 13,0% niższą niż przed wygrzaniem), a granica płynięcia wynosiła 31,6% (zmiana o 13,2% w stosunku do płuczki przed wygrzaniem).

- Zawartość solanki HCOOK oraz AMPS w pozytywny sposób wpływa na wielkość filtracji płuczek. Przy zawartości 50,0% solanki HCOOK oraz 1,0% AMPS uzyskano wynik 5,8 cm³, który jest o 41% niższy niż w płuczce bazowej (9,8 cm³). Niska filtracja utrzymywała się również po skażeniu chlorkiem wapnia i chlorkiem magnezu oraz wygrzaniu w temperaturze 130°C i miała wtedy wartość 8,6 cm³ (16,2 cm³ w skażonej i postarzonej płuczce bazowej).
- Uzyskane w toku badań wyniki pozwalają stwierdzić, że płuczka wiertnicza na osnowie mrówczanu potasu z dodatkiem środka AMPS może być zastosowana do wierceń w trudnych warunkach złożowych, czyli między innymi do wierceń geotermalnych. Spośród przetestowanych składów szczególnie płuczka zawierająca 50,0% solanki HCOOK oraz 1,0% AMPS gwarantowała bardzo dobre rezultaty podczas przeprowadzonych badań laboratoryjnych. Cechowała się ona bardzo dobrą odpornością zarówno na wysoką temperaturę, jak i na skażenie niekorzystnie oddziałującymi jonami Ca²⁺ oraz Mg²⁺. Parametry reologiczno-strukturalne ulegały nieznacznej zmianie, a jej struktura pozostawała stabilna nawet po długotrwałym oddziaływaniu niekorzystnych warunków.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Opracowanie składów płuczek do wierceń geotermalnych*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0024/KW/2021, nr archiwalny: DK-4100-0012/2021.

Literatura

- Abdo J., Haneef M.D., 2012. Nano-Enhanced Drilling Fluids: Pioneering Approach to Overcome Uncompromising Drilling Problems. *Journal of Energy Resources Technology*, 134(1): 014501. DOI: 10.1115/1.4005244.
- Abdo J., Haneef M.D., 2013. Clay Nanoparticles Modified Drilling Fluids for Drilling of Deep Hydrocarbon Wells. *Applied Clay Science*, 86: 76–82. DOI: 10.1016/j.clay.2013.10.017.
- Davarpanah A., Mirshekari B., 2019. Effect of formate fluids on the shale stabilization of shale layers. *Energy Reports*, 5: 987–992. DOI: 10.1016/j.egy.2019.07.016.
- Downs J.D., 2011. Life Without Barite: Ten Years of Drilling Deep HPHT Gas Wells With Cesium Formate Brine. *SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition, Muscat, Oman*. DOI: 10.2118/145562-MS.
- Energetyka24. <<https://energetyka24.com>> (dostęp: 15.11.2021).
- Górecki W., 2006. Atlas zasobów geotermalnych na Niżu Polskim. *Wydawnictwo Katedry Surowców Energetycznych Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków*.
- Hajto M., 2018. Potencjał geotermalny Polski oraz możliwości adaptacji międzynarodowej klasyfikacji zasobów geotermalnych UNFC-2009. *Nafta-Gaz*, 74(12): 898–904. DOI: 10.18668/NG.2018.12.04.
- Ignarska M., 2021. Odnawialne źródła energii w Polsce. *Poliarchia*, 1: 57–72. DOI: 10.12797/Poliarchia.01.2013.01.06.
- Iijima S., 2002. Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B: Condensed Matter*, 323: 1–5. DOI: 10.1016/S0921-4526(02)00869-4.
- Jarczewski W., Huculak M., Dej M., 2015. Wykorzystanie energii geotermalnej w Polsce. *Prace Geograficzne*, 141: 87–104. DOI: 10.4467/20833113pg.15.011.4063.
- Jasiński B., 2021. Analiza możliwości podwyższenia stabilności termicznej płuczek wiertniczych poprzez dobór środków chemicznych. *Nafta-Gaz*, 77(3): 152–163. DOI: 10.18668/NG.2021.03.02.
- Kępińska B., 2016. Przegląd stanu wykorzystania energii geotermalnej w Polsce w latach 2013–2015. *Technika Poszukiwań Geologicznych*, 55(1): 19–35.
- Kruszewski M., Wittig V., 2017. Wiercenia geotermalne za wodami w stanie nadkrytycznym, jako szansa na zrewolucjonizowanie światowego rynku energii. *Wiadomości Naftowe i Gazownicze*, 12(230): 4–8.
- Megantech. <<https://megantech.pl>> (dostęp: 15.11.2021).
- Nebol'sin V.A., Galstyan V., Silina Y.E., 2020. Graphene oxide and its chemical nature: Multi-stage interactions between the oxygen and graphene. *Surfaces and Interfaces*, 21: 2411–2502. DOI: 10.1016/j.surf.2020.100763.
- Polak R., Dziki D., Krzykowski A., Rudy S., Różyło R., 2014. Elektrownie geotermalne oparte na systemach binarnych. *Motoryzacja i Energetyka Rolnictwa*, 16: 101–104.
- Raczkowski J., Póchlópek T., 1998. Materiały i środki chemiczne do sporządzania płuczek wiertniczych. *Prace Instytutu Górniczo-Naftowego i Gazownictwa*, 95: 1–319.
- Rafati R., Smith S.R., Haddad A.S., Novara R., Hamidi H., 2018. Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: A review of recent advances. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 161: 61–76. DOI: 10.1016/j.petrol.2017.11.067.
- Sahu A., Jain A., Gulbake A., 2017. The role of carbon nanotubes in nanobiomedicines. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 9: 235–251. DOI: 10.22159/ijpps.2017v9i6.18522.
- Sala K., 2018. Przemysłowe wykorzystanie energii geotermalnej w Polsce na przykładzie geotermalnego zakładu ciepłowniczego w Bańskiej Niżnej. *Prace Komisji Geografii Przemysłu Polskiego Towarzystwa Geograficznego*, 32: 73–82.
- Schlumberger Oilfield Glossary. <<https://glossary.oilfield.slb.com>> (dostęp: 15.11.2021).
- Sowizdzał A., 2016. Potencjał geotermalny zbiorników mezozoicznych Niżu Polskiego do produkcji energii elektrycznej. *Technika Poszukiwań Geologicznych*, 55: 105–115.
- Stec M., Goc A., Wojtasiak P., Obuch Z., 2011. Przygotowanie i zastosowanie płuczki na osnowie mrówczanu potasu na przykładzie otworu K-88. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 28, 3: 629–637.
- Szadkowski B., Pingot M., 2016. Nanorurki węglowe – materiał przyszłości. *Eliksir*, 1: 16–19.
- Uliasz M., 1999. Badania laboratoryjne krajowych polimerów sulfonowanych w zastosowaniu do płuczek wiertniczych o pełnym zasoleniu i skażonych jonami dwuwartościowymi. *Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- Uliasz M., Zima G., Błaż S., Jasiński B., 2016. Roztwory mrówczanów jako składniki płuczek wiertniczych. *Przemysł Chemiczny*, 95: 297–302. DOI: 10.15199/62.2016.2.22.
- Wardzała M., Kilar J., 2009. Doświadczenia uzyskane przez PNiG Jasło w trakcie wykonywania otworów geotermalnych w latach 1990–2008. *Konferencja Naukowo-Techniczna „Wiercenia geotermalne – nowe technologie wiercenia i udostępniania wód*

geotermalnych oraz perspektywy wykorzystania energii geotermalnej w świetle polityki energetycznej kraju”, Krasieczyn, 14–16.10.2009.

Zima G., 2017. Analiza wpływu nanomateriałów na właściwości osadu filtracyjnego. *Nafta-Gaz*, 73(5): 312–320. DOI: 10.18668/NG.2017.05.03.

Akty prawne i dokumenty normatywne

PN-EN ISO 10414-1 Przemysł naftowy i gazowniczy. Badania polowe płynów wiertniczych. Część 1: Płyyny na bazie wody.

PN-EN ISO 10416 Przemysł naftowy i gazowniczy. Płyyny wiertnicze. Badania laboratoryjne.



Dr inż. Małgorzata ULIASZ
Kierownik Zakładu Technologii Wiercenia
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: malgorzata.uliasz@inig.pl



Dr inż. Grzegorz ZIMA
Adiunkt w Zakładzie Technologii Wiercenia
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: grzegorz.zima@inig.pl



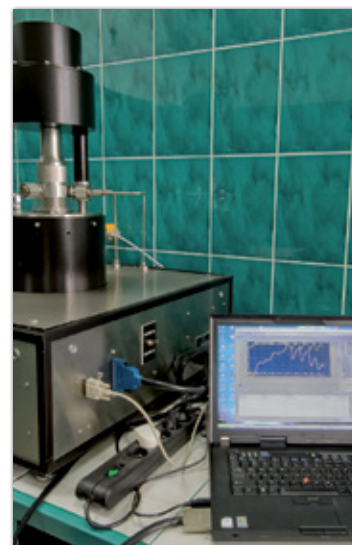
Mgr inż. Bartłomiej JASIŃSKI
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Technologii Wiercenia
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: bartlomiej.jasinski@inig.pl



Mgr inż. Sławomir BŁAŻ
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Technologii Wiercenia
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: slawomir.blaz@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU TECHNOLOGII WIERCENIA

- opracowywanie składow i technologii sporządzania wodnodispersyjnych i olejowodispersyjnych płuczek wiertniczych, cieczy specjalnych (roboczych, nadpakerowych, buforowych, przemylających) i zaczynów cementowych do wiercenia otworów i rekonstrukcji odwiertów w warunkach normalnej i wysokiej temperatury oraz występowania różnych ciśnień złożowych i skażeń chemicznych;
- dobór właściwości płuczek wiertniczych, zaczynów cementowych, cieczy buforowych oraz opracowanie metod usuwania osadów filtracyjnych w celu poprawy skuteczności cementowania otworów wiertniczych;
- badania serwisowe płuczek wiertniczych podczas wiercenia otworu oraz zaczynów cementowych w trakcie zabiegu cementowania;
- specjalistyczne badania laboratoryjne dotyczące oznaczania: wpływu cieczy wiertniczych na przewiercane skały, napięcia powierzchniowego na granicy faz, współczynnika tarcia w warunkach HPHT, sedimentacji materiału obciążającego, wynoszenia zwiercin w otworach kierunkowych i poziomych, doboru materiałów uszczelniających do zapobiegania ucieczkom płuczki wiertniczej i zaczynu cementowego w warstwy szczelinowate, odporności na migrację gazu w wiążącym zaczynie cementowym w warunkach otworopodobnych, odporności korozyjnej kamienia cementowego, związków chemicznych w cieczach wiertniczych i ich toksyczności przy użyciu bakterii jako bioindykatorów;
- zagospodarowywanie zużytych płuczek wiertniczych i urobku.



Kierownik: dr inż. Małgorzata Uliasz Adres: ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno
Telefon: 13 436 89 41 w. 5219 Faks: 13 436 79 71 E-mail: malgorzata.uliasz@inig.pl

 INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy