

# Ciecze do hydraulicznego szczelinowania na bazie kationowego surfaktantu

## Hydraulic fracturing fluids based on a cationic surfactant

Marek Czupski

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Celem prac przedstawionych w artykule było wyselekcjonowanie odpowiednich środków chemicznych i opracowanie systemu cieczy do hydraulicznego szczelinowania skał zbiornikowych ropy naftowej, gazu ziemnego i wody, opartego na surfaktancie. Na wspólnym rynku europejskim występują problemy z dostępnością tego typu systemów płynów, wynikające z rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH). Do opracowania cieczy szczelinującej użyto w związku z tym kationowego surfaktantu, który jest stosowany jako składnik szamponów, produktów do pielęgnacji włosów i płynów do zmiękczenia tkanin, a podejmowane były również próby wykorzystywania go jako środka zmniejszającego opory przepływu. Na podstawie badań reologicznych przeprowadzonych w zakresie od temperatury otoczenia do 80°C opracowane zostały kompozycje cieczy na bazie tego surfaktantu. Testy reologiczne wykazały również, że upłynnianie cieczy na bazie surfaktantu może zachodzić w wyniku ich kontaktu z ropą złożową i/lub na skutek dodania do nich alkoholu pierwszorzędowego. Oprócz pomiarów reologicznych wykonano testy oscylacyjne, co pozwoliło na lepsze rozpoznanie właściwości badanych cieczy. Na ich podstawie w temperaturze 24°C wyznaczono moduł zachowawczy ( $G'$ ) i moduł stratności ( $G''$ ) dla cieczy o stężeniu surfaktantu w zakresie od 1,5% do 6,0%. Pozwoliło to na wyznaczenie zakresów częstotliwości, w których dominują właściwości lepkie lub sprężyste poszczególnych cieczy. Badania pęcznienia próbki skały ilasto-mułowcowej bardzo wrażliwej na kontakt z wodą wykazały, że ciecz na bazie kationowego surfaktantu może efektywnie inhibitować pęcznienie minerałów ilastych w stosunku do roztworu jednego z komercyjnych stabilizatorów tymczasowych. Rezultaty badań zaprezentowane w pracy stanowią podstawę do ewentualnego zastosowania opracowanych kompozycji cieczy w zabiegach hydraulicznego szczelinowania po dobraniu stężenia surfaktantu do temperatury złożowej oraz po dostosowaniu sposobu upłynniania cieczy do założeń projektowych, schematu pompowania i warunków złożowych.

**Słowa kluczowe:** płyn szczelinujący, roztwór surfaktantu, pomiary właściwości reologicznych, testy oscylacyjne.

**ABSTRACT:** The aim of the work presented in the paper was to select the appropriate chemical agents and to develop a fluid system based on a surfactant for hydraulic fracturing of oil, gas and water reservoir rocks. In the single European market, there are problems with the availability of such fluid systems resulting from European Parliament and Council Regulation (EC) No. 1907/2006 REACH concerning the use of chemicals, through their registration and evaluation and, in some cases, authorisation and restriction on their marketing. Therefore, a cationic surfactant was used in the development of the fracturing fluid, which is applied as an ingredient in shampoos, hair care products, and fabric softeners, but there have also been attempts to use it as a drag-reducing agent. Based on rheological tests carried out in the range of ambient temperature up to 80°C, fluid compositions based on this surfactant have been developed. Rheological tests have also shown that the breaking of surfactant-based liquids may occur as a result of their contact with reservoir oil and/or as a result of adding a primary alcohol to them. In addition to rheological measurements, oscillatory tests were performed, which allowed for better recognition of the properties of the tested liquids. On their basis, the storage modulus ( $G'$ ) and the loss modulus ( $G''$ ) were determined for fluids with a surfactant concentration ranging from 1.5% to 6.0% at the temperature of 24°C. This allowed for the determination of frequency ranges in which the viscous or elastic properties of individual liquids was dominant. Swelling tests of a sample of claystone and mudstone rock very sensitive to contact with water showed that a fluid based on a cationic surfactant can effectively inhibit the swelling of clay minerals in relation to the solution of one of the commercially available temporary stabilizers. The results of the research presented in the paper are the basis for the possible application of the developed fluid compositions in hydraulic fracturing treatments after adjusting the surfactant concentration to the given reservoir temperature and after matching the fluid breaking method with the design assumptions, pumping scheme and reservoir conditions.

**Key words:** fracturing fluid, surfactant solution, measurements of rheological properties, oscillatory tests.

---

Autor do korespondencji: M. Czupski, e-mail: [marek.czupski@inig.pl](mailto:marek.czupski@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 15.11.2021 r. Zatwierdzono do druku: 23.12.2021 r.

## Wprowadzenie

Ciecze lepkosprężyste na bazie surfaktantów (ang. *VES fluids – viscoelastic surfactant fluids*) w przemyśle naftowym były początkowo stosowane jako ciecz nośna obsypki żwirowej (Nehmer, 1988) oraz w technice szczelinowania typu *frac pack* (Stewart et al., 1995; Brown et al., 1996). W drugiej połowie lat 90. XX wieku zaczęto ich używać i coraz częściej je wykorzystywano w zabiegach hydraulicznego szczelinowania. Wzrastające zainteresowanie tymi cieczami wynikało przede wszystkim z faktu, że uszkodzenie przewodności hydraulicznej wygenerowanej szczeliny i strefy wokół niej powodowane przez te ciecze jest dużo mniejsze niż w przypadku płynów na bazie polimerów. Jeszcze kilkanaście lat temu na rynku europejskim było dostępnych kilka komercyjnych układów cieczy szczelinujących opartych na surfaktantach, w tym Zeta Gel firmy Weatherford (Czupski, 2007). Zaczęło się to jednak zmieniać po wprowadzeniu systemu rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH). Znaczący spadek liczby zabiegów hydraulicznego szczelinowania skał wykonywanych w państwach Unii Europejskiej oraz wysokie koszty rejestracji środków chemicznych spowodowały, że na wspólnym rynku brakuje obecnie systemów płynów na bazie surfaktantów. W związku z tym w niniejszym artykule przedstawiono analizę możliwości wykorzystania jednego z surfaktantów, który jest obecny na rynku i używany m.in. w przemyśle kosmetycznym, jako głównego składnika cieczy szczelinującej.

### Ciecze szczelinujące na bazie surfaktantów

Zabiegi hydraulicznego szczelinowania skał z użyciem cieczy na bazie surfaktantów wykonane w formacji Mesaverde w Rock Springs w północnym Wyoming czy w El Reno w Oklahomie (Samuel et al., 1997, 1999, 2000) wykazały, że jedną z głównych zalet tego rodzaju cieczy jest prostszy sposób ich sporządzania w porównaniu z cieczami opartymi na polimerach. W związku z tym, że nie wymagają hydratacji polimeru, dodawania środków bakteriobójczych, buforów czy sieciowników, również ilość mobilizowanego do zabiegu sprzętu jest mniejsza. Niektóre z surfaktantów mogą służyć do sporządzania cieczy do hydraulicznego szczelinowania na bazie bardzo zasolonych roztworów, w tym wody morskiej. Przykładem tego jest wykorzystanie niejonowego surfaktantu na złożu piaskowcowym Barbara na Morzu Adriatyckim (Mathis et al., 2002). Jednak ich główną zaletą w porównaniu z systemami opartymi na polimerach jest to, że płyny na bazie surfaktantów zasadniczo nie zawierają ciał stałych, a w związku z tym nie powodują dużego uszkodzenia przepuszczalności

formacji i przewodności hydraulicznej podsadzanej szczeliny. Ta ich właściwość jest szczególnie istotna, gdyż przewodność podsadzanej szczeliny ma znaczący wpływ na wydajność odwiertu (Palisch et al., 2007). W wymienionym wcześniej rejonie Rock Springs przeprowadzono zabiegi w dwóch odwiertach udostępniających formację Mesaverde, o przepuszczalności w zakresie od  $0,03 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  do  $0,05 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  i temperaturze złożowej pomiędzy  $80^\circ\text{C}$  a  $88^\circ\text{C}$ . W jednym z odwiertów do przeprowadzenia zabiegu użyto cieczy na bazie guaru (o koncentracji  $3,0 \text{ kg/m}^3$ ), natomiast w drugim – cieczy na bazie surfaktantu. Obliczone długości szczelin hydraulicznych dla obydwu zabiegów były podobne, natomiast oszacowano, że wysokość szczeliny wytworzonej wskutek zabiegu z użyciem polimeru była ponad dwukrotnie większa niż wygenerowanej w wyniku zabiegu z wykorzystaniem cieczy na bazie VES. Stwierdzono, że ze względu na większą lepkość pierwszej z cieczy szczeliny propagowały się poza strefę produkcyjną, co skutkowało ich podsadzeniem w strefach nieprodukcyjnych. Analiza cieczy zwrotnych wykazała, że ciecz na bazie VES była odbierana szybciej niż ciecz oparta na guarze. Po zabiegach odwiert, w którym wykonano zabieg cieczą na bazie surfaktantu, miał produkcję  $3124,5 \text{ Nm}^3$  gazu ziemnego/h, a drugi, szczelinowany cieczą na bazie guaru –  $1450,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ . Z kolei cztery odwierty w hrabstwie Armstrong w Pensylwanii udostępniające warstwy piaskowcowo-mułowcowe górnego dewonu, w których do zabiegów hydraulicznego szczelinowania zastosowano płyny oparte na VES, wykazały produkcję trzy do czterech razy większą w porównaniu z odwiertami, w których do zabiegów użyto liniowych żeli polimerowych (Leitzell, 2007). Efektywność tego typu systemów cieczy w wysokich temperaturach potwierdzono na złożu El Tordillo w centralnej części basenu San Jorge w południowej Argentynie, gdzie temperatura złożowa dochodziła do  $138^\circ\text{C}$ . Odwiert udostępniał cztery różne interwały o zmiennych wartościach współczynników przepuszczalności i temperatury. Zabiegi z użyciem cieczy o stężeniu surfaktantu równym 6%, dzięki zastosowaniu cieczy wyprzedzających na bazie soli, których zadaniem było schłodzenie formacji w pobliżu generowanej szczeliny, spowodowały poprawę wydajności odwiertu w porównaniu z zabiegami, w których użyto cieczy na bazie polimerów. Zauważono przede wszystkim zmniejszenie wysokości generowanych szczelin, dzięki czemu zredukowano objętość użytych materiałów podsadzkowych o 30–50%. Było to bardzo ważne, ponieważ odwiert ten udostępniał złożę typu warstwowego, z kilkoma warstwami piaskowców o miąższości od 1 m do 8 m. Zastosowanie cieczy na bazie VES umożliwiło więc utworzenie i podsadzenie szczelin w warstwach produkcyjnych (Fontana et al., 2007).

Brak cząstek stałych w cieczach opartych na surfaktantach powoduje, że nie tworzą one placka filtracyjnego, co wiąże się ze sporą filtracją ze szczeliny w przypadku złóż o dużej

przepuszczalności. Ponadto zakres temperatur, w których używane są te płyny, jest niższy niż w przypadku płynów na bazie polimerów i wynosi najczęściej 149°C, jednak opracowane zostały również systemy, które wykazują stabilność termiczną do 177°C (Zhao et al., 2015).

Do sporządzania płynów szczelinujących używa się różnych rodzajów surfaktantów, tj. kationowych, anionowych, niejonowych czy amfoterycznych. Przykładem zastosowania środków kationowych jest czwartorzędowy halogenek amoniowy, który wprowadzano do roztworu soli takich jak chlorek amonowy lub potasowy w celu uzyskania odpowiednio dużej lepkości (Norman et al., 1996). Badania wykazały również, że sole przeciwjonu wnikają do hydrofobowego wnętrza miceli i sprzyjają tworzeniu się ich odpowiednich struktur (Raghavan i Kaler, 2001). Natomiast stosunkowo nową grupę surfaktantów stanowią surfaktanty gemini złożone z dwóch grup hydrofilowych i dwóch łańcuchów alifatycznych połączonych łącznikiem, których roztwory wykazują właściwości lepkosprężyste przy niższych stężeniach, w zakresie od 0,7% do 1,7% (Yang et al., 2013).

Początkowo uważano, że płyny do hydraulicznego szczelinowania na bazie surfaktantów nie wymagają dodawania łamaczy lepkości, ponieważ w kontakcie z płynami złożowymi tracą one swoją lepkość. Odbywało się to w złożu w wyniku oddziaływania węglowodorów oraz solanki (Samuel et al., 1999). W pierwszym przypadku węglowodory ulegają rozpuszczeniu w hydrofobowej części miceli, wskutek czego ich struktura pęcznieje i ulega rozbićciu na mniejsze micelle kuliste. Natomiast w drugim – efekt obniżenia lepkości uzyskuje się poprzez rozcieńczenie i zmianę stężenia soli w cieczy. Należy również wspomnieć, że destrukcyjnie na micelle wpływa też wysoka temperatura czy zmiana pH. Dzięki temu możliwy jest odbiór płynów po zakończonych zabiegach szczelinowania. Jednak po niektórych z nich, w zależności od warunków występujących w złożu, niezbędne były dodatkowe operacje w celu oczyszczenia szczeliny i formacji dookoła niej (Hull et al., 2016). Crews i Huang (2007) opracowali pięć technologii upłynniania cieczy na bazie VES, w których wykorzystali dwa mechanizmy rozbićcia struktury żelu. Pierwszy z nich polegał na zastosowaniu środków, które powodowały degradację cząsteczek surfaktantu, w wyniku czego dochodziło również do zniszczenia jego miceli, natomiast w drugim wykorzystywano związki, które rozbiły micelle cylindryczne, w wyniku czego tworzyły się mniejsze micelle kuliste. Autorzy uznali, że drugi z mechanizmów jest efektywniejszy w szerokim zakresie temperatur od 27°C do 149°C. Lepkość płynów na bazie VES może ulegać zmniejszeniu wskutek dodania do nich mikroemulsji (Crews, 2010b), jonów metali, związków redukujących lub chelatujących (Crews, 2009) oraz kwasów tłuszczowych (Crews, 2010a).

## Metodyka badań

W niniejszym artykule opisano wyniki następujących badań, które wykonano w celu opracowania składów cieczy szczelinujących na bazie surfaktantów:

- badań właściwości reologicznych;
- badań właściwości lepkosprężystych dla opracowanych cieczy;
- badań pęcznienia próbki skały ilasto-mułowcowej w cieczy na bazie surfaktantu.

Badania parametrów reologicznych zostały wykonane przy użyciu reometru rotacyjnego Grace M5600 w zakresie od temperatury otoczenia do 80°C i pod stałym ciśnieniem 2,76 MPa. Ciecz podczas pomiaru znajduje się w przestrzeni pierścieniowej pomiędzy bobem (B5) a rotorem. Obrót tego ostatniego, ze znaną prędkością, jest przyczyną powstania momentu obrotowego wywieranego przez ciecz na bob. Ten moment obrotowy jest przenoszony na precyzyjny układ pomiarowy. Jednym z modeli opisujących krzywe płynięcia cieczy żelowanych jest model potęgowy Ostwalda–de Waele'a:

$$\tau = k' \dot{\gamma}^{n'} \quad (1)$$

gdzie:

$\tau$  – naprężenie styczne [Pa],

$k'$  – współczynnik konsystencji [ $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ ],

$\dot{\gamma}$  – szybkość ścinania [ $\text{s}^{-1}$ ],

$n'$  – wskaźnik płynięcia [–].

Po wyznaczeniu  $k'$  i  $n'$  współczynnik lepkości dynamicznej można wyliczyć z następującej zależności:

$$\mu = k' \dot{\gamma}^{(n'-1)} \quad (2)$$

Pierwszy cykl pomiarowy był zawsze wykonywany w temperaturze otoczenia, a po dogrzaniu próbki do temperatury pomiarowej współczynniki  $n'$  i  $k'$  wyznaczano co 15 minut. W przypadku wszystkich cieczy pomiędzy cyklami pomiarowymi rejestrowano lepkość pozorną dla szybkości ścinania równej 100  $\text{s}^{-1}$ .

Badania właściwości lepkosprężystych cieczy na bazie surfaktantów przeprowadzono również przy użyciu reometru Grace M5600 w temperaturze 24°C i pod stałym ciśnieniem równym 2,76 MPa. Reometr ten umożliwia wykonanie testów oscylacyjnych, podczas których próbka umieszczona pomiędzy rotorem a bobem poddawana jest okresowemu ścinaniu wywołanemu przez sinusoidalnie zmienny ruch obrotowy jednego z elementów układu. Odształcenie zmienia się cyklicznie wraz z przesunięciem:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (3)$$

gdzie:

$\gamma$  – odształcenie,  $\gamma_0$  – amplituda odształcenia,

$\omega$  – prędkość kątowa oscylacji,

$t$  – czas.

W płynie lepkosprężystym naprężenie spowodowane oscylacyjnym odkształceniem ubiega odkształcenie o kąt  $\varphi$  w zakresie od  $0^\circ$  do  $90^\circ$ .

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (4)$$

gdzie  $\tau_0$  – przyłożone naprężenie.

Przesunięcie fazowe o  $0^\circ$  wskazuje, że próbka nie wykazuje właściwości lepkich i jest uważana za elastyczną, a przesunięcie o  $90^\circ$  oznacza, że materiał zachowuje się jak lepki, bez odpowiedzi sprężystej. Natomiast większość z materiałów wykazuje właściwości zarówno lepkie, jak i sprężyste. Równanie (4) można przedstawić w następującej formie (Kiljański, 2014):

$$\tau = G' \gamma + \frac{G''}{\omega} \dot{\gamma} \quad (5)$$

$$G' = \frac{\tau_0 \cos \varphi}{\gamma_0} \quad (6)$$

$$G'' = \frac{\tau_0 \sin \varphi}{\gamma_0} \quad (7)$$

gdzie:

$G'$  – moduł zachowawczy reprezentujący naprężenia proporcjonalne do odkształcenia, który jest miarą sprężystości substancji podczas odkształceń sinusoidalnych,

$G''$  – moduł stratności reprezentujący naprężenia proporcjonalne do szybkości ścinania, a  $G''/\omega$  jest miarą lepkości podczas odkształceń sinusoidalnych.

Płyny lepkosprężyste wykazują liniową zależność odkształcenia pod wpływem działającej na nie siły przy małych wartościach tego pierwszego. W przypadku odkształceń oscylacyjnych oznacza to, że moduł zachowawczy przy stałej częstotliwości nie zależy od amplitudy odkształcenia i w takim jej zakresie (lepkosprężystości liniowej) obowiązują równania od 5 do 7 (Kiljański, 2014). Dlatego w ramach pracy wykonano dwa rodzaje testów. W pierwszej kolejności przeprowadzono pomiar oscylacyjny przy stałej częstotliwości i zmiennej amplitudzie drgań w celu wyznaczenia zakresu liniowej lepkosprężystości danej cieczy. Następnie dla wybranej amplitudy, która była w zakresie liniowej lepkosprężystości, wykonywano testy przy zmiennej częstotliwości w celu wyznaczenia wartości modułów  $G'$  i  $G''$ .

Badania pęcznienia skały w środowisku cieczy wykonano przy użyciu liniowego miernika pęcznienia (ang. *linear swell meter*, LSM) firmy Ofite. Aparat ten pozwala na określenie przyrostu objętości próbki skały w środowisku danej cieczy spowodowanego pęcznieniem zawartych w niej minerałów ilastych. Próbka skały została najpierw zmielona i przesiana przez sito 200 mesh. Następnie z 12 g tak przygotowanej skały w prasie hydraulicznej wykonano sprasowane cylindryczne próbki, które umieszczono w komorach pomiarowych aparatu LSM. Do komór wprowadzono przygotowane ciecze

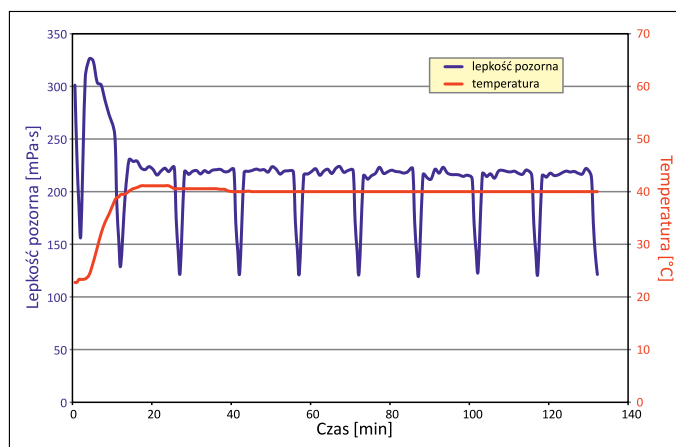
i rozpoczęto rejestrację pęcznienia, tj. przyrostu wysokości próbek. Pomiary zostały zakończone w momencie stabilizacji wartości pęcznienia, gdy krzywa pęcznienia osiągnęła plateau, co oznaczało, że próbka przestała pęcznieć lub dalsze pęcznienie było pomijalnie małe.

### Badania właściwości reologicznych roztworów surfaktantu

Ciecze szczelinujące oparte na surfaktantach są sporządzane na bazie kilkuprocentowych roztworów soli nieorganicznych takich jak: chlorek potasowy, chlorek amonowy czy chlorek wapniowy. Dlatego na podstawie wstępnych testów reologicznych jako bazę do sporządzania cieczy szczelinujących wybrano 5-procentowy roztwór chlorku wapnia ( $\text{CaCl}_2$ ), dla którego roztwory kationowego surfaktantu i przeciwjonu uzyskiwały najwyższe lepkości. W kolejnym etapie prac laboratoryjnych ustalono, że ciecze charakteryzowały się najlepszymi parametrami reologicznymi dla proporcji masowej tych dwóch środków równej 4 : 1 i dla wartości pH około 6.

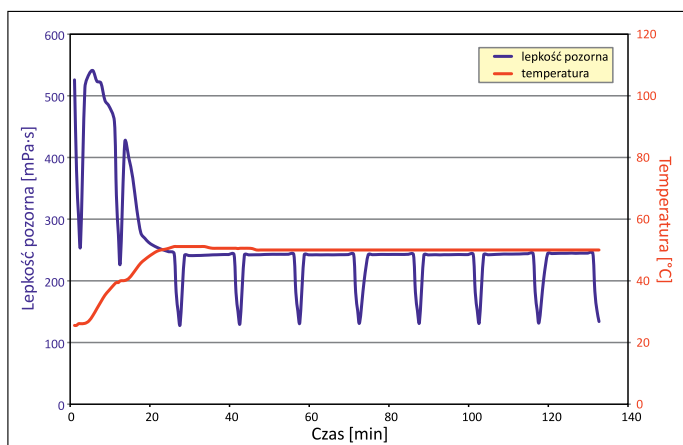
Badania nad doborem receptur cieczy zdecydowano się wykonać dla temperatur równych:  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  i  $80^\circ\text{C}$ . Miały one na celu takie określenie stężenia składników przede wszystkim surfaktantu, aby lepkość pozorna cieczy dla szybkości ścinania  $100 \text{ s}^{-1}$  w temperaturze badania była powyżej  $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Wymagało to przeprowadzenia wielu testów, a na rysunkach od 1 do 5 przedstawiono jedynie wyniki badań, które spełniały założone kryteria.

Lepkość cieczy żelowanych przy użyciu kationowego surfaktantu zależy od: stężenia tego środka, temperatury i szybkości ścinania.



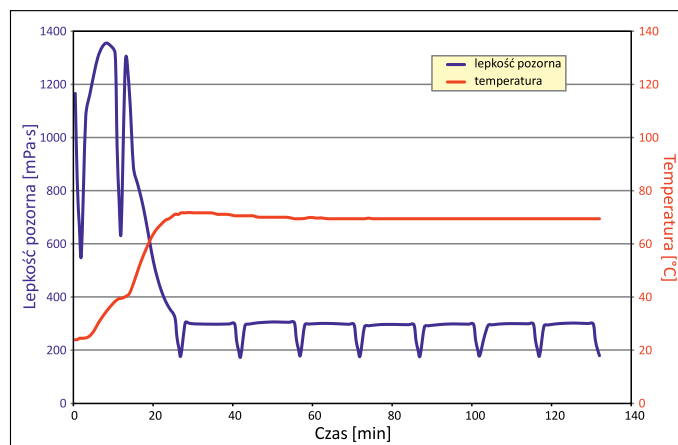
**Rysunek 1.** Lepkość pozorna 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 1,5% kationowego surfaktantu i 0,375% przeciwjonu dla szybkości ścinania  $100 \text{ s}^{-1}$  w temperaturze  $40^\circ\text{C}$

**Figure 1.** Apparent viscosity of a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 1.5% cationic surfactant and 0.375% counterion for the shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  at  $40^\circ\text{C}$



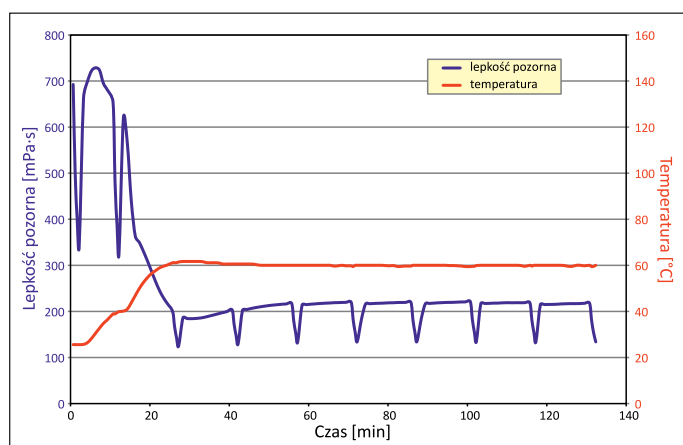
**Rysunek 2.** Lepkość pozorną 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 2,0% kationowego surfaktantu i 0,5% przeciwnionu dla szybkości ścinania  $100 \text{ s}^{-1}$  w temperaturze  $50^\circ\text{C}$

**Figure 2.** Apparent viscosity of a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 2.0% cationic surfactant and 0.5% counterion for the shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  at  $50^\circ\text{C}$



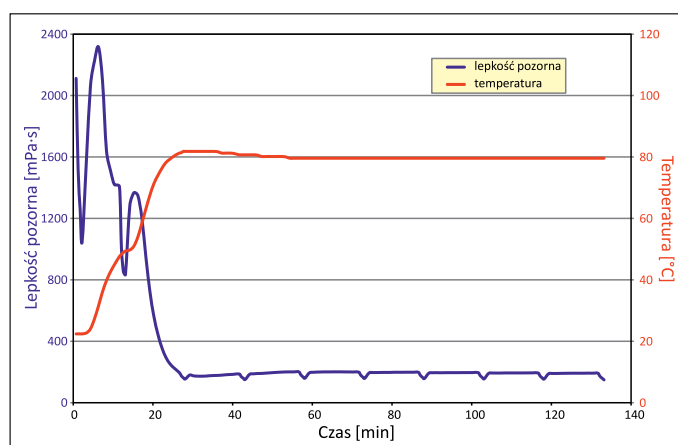
**Rysunek 4.** Lepkość pozorną 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 3,5% kationowego surfaktantu i 0,875% przeciwnionu dla szybkości ścinania  $100 \text{ s}^{-1}$  w temperaturze  $70^\circ\text{C}$

**Figure 4.** Apparent viscosity of a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 3.5% cationic surfactant and 0.875% counterion for the shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  at  $70^\circ\text{C}$



**Rysunek 3.** Lepkość pozorną 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 2,5% kationowego surfaktantu i 0,625% przeciwnionu dla szybkości ścinania  $100 \text{ s}^{-1}$  w temperaturze  $60^\circ\text{C}$

**Figure 3.** Apparent viscosity of a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 2.5% cationic surfactant and 0.625% counterion for the shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  at  $60^\circ\text{C}$



**Rysunek 5.** Lepkość pozorną 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 6,0% kationowego surfaktantu i 1,5% przeciwnionu dla szybkości ścinania  $100 \text{ s}^{-1}$  w temperaturze  $80^\circ\text{C}$

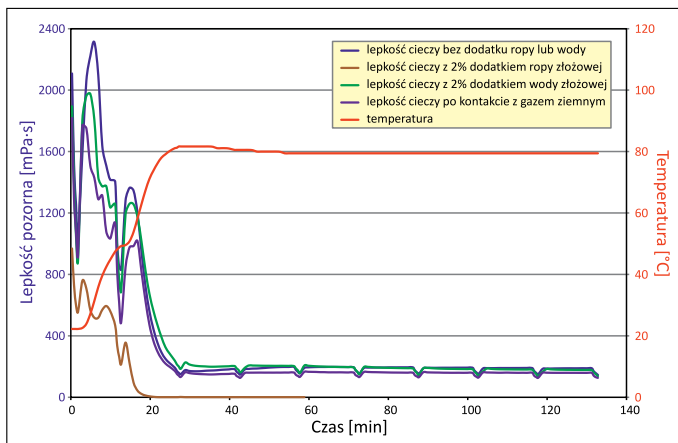
**Figure 5.** Apparent viscosity of a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 6.0% cationic surfactant and 1.5% counterion for the shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  at  $80^\circ\text{C}$

Wartości lepkości ulegają zmniejszeniu wraz ze zwiększeniem temperatury. W związku z tym, aby w coraz wyższych temperaturach badań otrzymywać założone wartości lepkości pozornej powyżej  $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , zwiększano stężenie surfaktantu i odpowiednio do niego – przeciwnionu, tak aby proporcja masowa tych dwóch związków wynosiła 4 : 1. W  $40^\circ\text{C}$  stężenie CTAC wynosiło 1,5%, w  $50^\circ\text{C}$  – 2%, w  $60^\circ\text{C}$  – 2,5%, w  $70^\circ\text{C}$  – 3,5%, a w  $80^\circ\text{C}$  – 6%.

Aby ciecz mogła zostać zastosowana w zabiegach hydraulicznego szczelinowania, jej lepkość w warunkach złożowych musi ulec znacznemu zmniejszeniu w celu jej odebrania na powierzchnię po zakończeniu operacji w odwiercie. Jak wspomniano wcześniej, ciecz na bazie surfaktantów mogą być

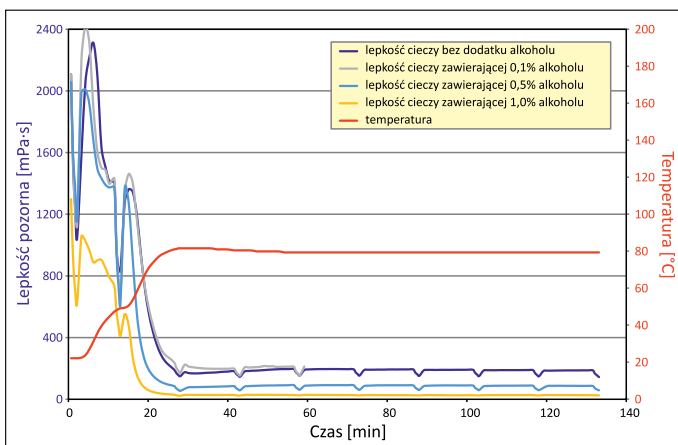
wrażliwe na kontakt z węglowodorami czy zmianę zasolenia. W celu sprawdzenia, w jaki sposób czynniki te będą wpływać na właściwości reologiczne cieczy opartych na kationowym surfaktancie, wykonano testy, w których do cieczy wprowadzono 2% obj. ropy złożowej, 2% obj. wody złożowej, a ciecz poddano 24-godzinnej oddziaływaniu gazu ziemnego. Badania te wykonano dla 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 6,0% kationowego surfaktantu i 1,5% przeciwnionu w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ , a ich wyniki przedstawiono na rysunku 6.

Testy wykazały, że już niewielki, 2-procentowy dodatek ropy złożowej powoduje zdecydowane zmniejszenie lepkości cieczy do wartości, które są niemierzalne reometrem. Natomiast wpływ wody złożowej, a więc zmiany zasolenia, jest



**Rysunek 6.** Wpływ ropy złożowej, wody złożowej oraz gazu ziemnego na lepkość pozorną 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 6,0% kationowego surfaktantu i 1,5% przeciwnionu dla szybkości ścinania  $100 \text{ s}^{-1}$  w temperaturze  $80^\circ\text{C}$

**Figure 6.** The influence of crude oil, reservoir water and natural gas on the apparent viscosity of a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 6.0% cationic surfactant and 1.5% counterion for the shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  at  $80^\circ\text{C}$



**Rysunek 7.** Wpływ stężenia alkoholu pierwszorzędowego na lepkość pozorną 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 6,0% kationowego surfaktantu i 1,5% przeciwnionu dla szybkości ścinania  $100 \text{ s}^{-1}$  w temperaturze  $80^\circ\text{C}$

**Figure 7.** Effect of primary alcohol concentration on apparent viscosity of a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 6.0% cationic surfactant and 1.5% counterion for the shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  at  $80^\circ\text{C}$

niezauważalny, z kolei 24-godzinny kontakt z gazem ziemnym stanowi przyczynę tylko nieznacznego zmniejszenia lepkości. Ograniczałoby to użycie opracowywanych systemów płynów do złóż ropnych, natomiast w złożach gazowych niezbędne będzie zastosowanie dodatków powodujących upłynnienie cieczy. W tym celu sprawdzono działanie jednego z alkoholi pierwszorzędowych, który dodawano w różnych stężeniach do 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 6,0% kationowego surfaktantu i 1,5% przeciwnionu. Badania przeprowadzono zatem dla cieczy o największym stężeniu surfaktantu i w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ . Ich wyniki przedstawiono na rysunku 7.

Wyniki badań zaprezentowane na rysunku 7 wyraźnie wskazują, że struktura cieczy na bazie kationowego surfaktantu ulega rozbiciu, a lepkość – zmniejszeniu wraz ze zwiększaniem stężenia alkoholu pierwszorzędowego w cieczy. Środek ten może więc być użyty w celu upłynnienia i odbioru cieczy ze szczeliny i złoża po wykonanym zabiegu hydraulicznego szczelinowania. Ustalenie dokładnego stężenia tego środka będzie zależało od wielu czynników, w tym od temperatury złożowej, a w związku z tym od składu cieczy (stężenia surfaktantu), rodzaju płynów złożowych i ich potencjalnego oddziaływania na ciecz szczelinującą czy wreszcie schematu pompowania, z którego wynika czas trwania zabiegu.

### Badania właściwości lepkosprężystych cieczy na bazie kationowego surfaktantu

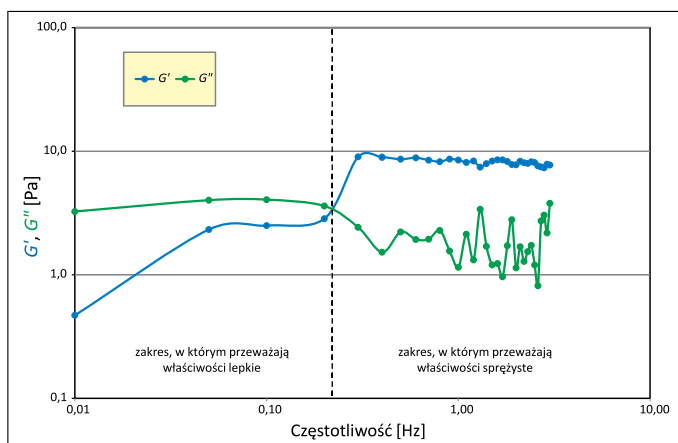
Badania właściwości lepkosprężystych przeprowadzono w temperaturze  $24^\circ\text{C}$  dla pięciu cieczy o następujących składach:

- 5-procentowy roztwór  $\text{CaCl}_2$  zawierający 1,5% kationowego surfaktantu i 0,375% przeciwnionu;
- 5-procentowy roztwór  $\text{CaCl}_2$  zawierający 2,0% kationowego surfaktantu i 0,5% przeciwnionu;
- 5-procentowy roztwór  $\text{CaCl}_2$  zawierający 2,5% kationowego surfaktantu i 0,625% przeciwnionu;
- 5-procentowy roztwór  $\text{CaCl}_2$  zawierający 3,5% kationowego surfaktantu i 0,875% przeciwnionu;
- 5-procentowy roztwór  $\text{CaCl}_2$  zawierający 6,0% kationowego surfaktantu i 1,5% przeciwnionu.

Dla każdej z cieczy wykonano dwa rodzaje testów. Najpierw pomiar oscylacyjny przy stałej częstotliwości i zmiennej amplitudzie drgań, w celu wyznaczenia zakresu liniowej lepkosprężystości, a następnie dla wybranej amplitudy, która była w zakresie liniowej lepkosprężystości, wykonywano testy przy zmiennej częstotliwości w celu wyznaczenia wartości modułów  $G'$  i  $G''$ . Na podstawie testów przy stałej częstotliwości wyznaczono wartość amplitudy równą 10%, która zawierała się w zakresie liniowej lepkosprężystości, i dla niej, dla wszystkich cieczy, wyznaczono moduły zachowawczy  $G'$  i stratności  $G''$  w funkcji częstotliwości. Wyniki tych testów zestawiono na rysunkach od 8 do 12.

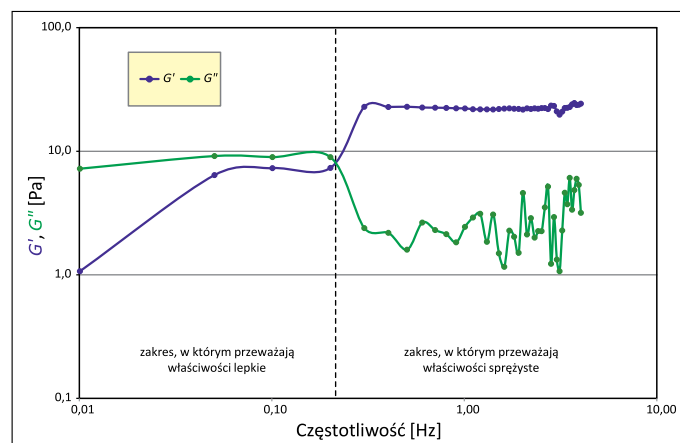
W tabeli 1 zestawiono częstotliwości, dla których moduły  $G'$  i  $G''$  osiągały takie same wartości (punkt przecięcia krzywych).

Wyniki pomiarów przedstawione w tabeli 1 wskazują, że zmianę obszaru, w którym dominują właściwości lepkie cieczy, na obszar, w którym przeważają właściwości sprężyste, uzyskiwano w wąskim zakresie częstotliwości od 0,209 Hz do 0,219 Hz. Natomiast wraz ze zwiększaniem stężenia surfaktantu w cieczy punkt przecięcia otrzymywano dla coraz wyższych



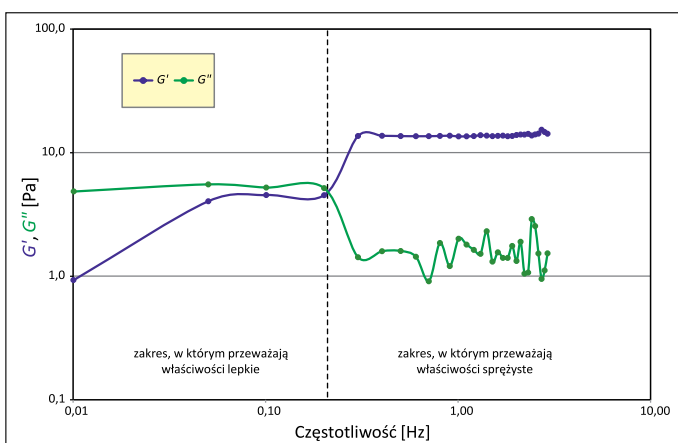
**Rysunek 8.**  $G'$  i  $G''$  w funkcji częstotliwości dla 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 1,5% kationowego surfaktantu i 0,375% przeciwnionu w temperaturze  $24^\circ\text{C}$

**Figure 8.**  $G'$  and  $G''$  as a function of frequency for a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 1.5% of cationic surfactant and 0.375% of counterion at  $24^\circ\text{C}$



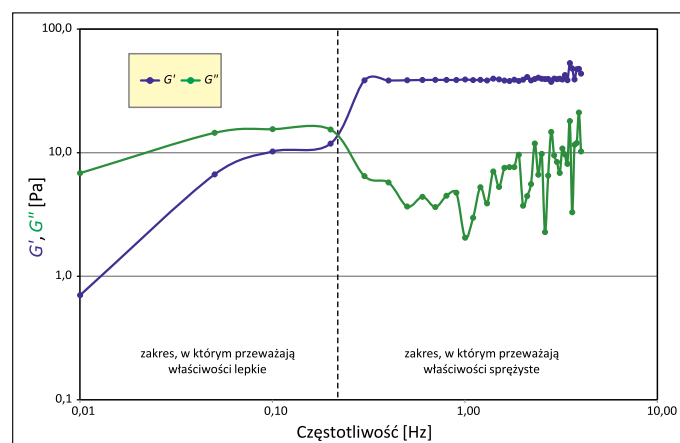
**Rysunek 10.**  $G'$  i  $G''$  w funkcji częstotliwości dla 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 2,5% kationowego surfaktantu i 0,625% przeciwnionu w temperaturze  $24^\circ\text{C}$

**Figure 10.**  $G'$  and  $G''$  as a function of frequency for a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 2.5% of cationic surfactant and 0.625% of counterion at  $24^\circ\text{C}$



**Rysunek 9.**  $G'$  i  $G''$  w funkcji częstotliwości dla 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 2,0% kationowego surfaktantu i 0,5% przeciwnionu w temperaturze  $24^\circ\text{C}$

**Figure 9.**  $G'$  and  $G''$  as a function of frequency for a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 2.0% of cationic surfactant and 0.5% of counterion at  $24^\circ\text{C}$



**Rysunek 11.**  $G'$  i  $G''$  w funkcji częstotliwości dla 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 3,5% kationowego surfaktantu i 0,875% przeciwnionu w temperaturze  $24^\circ\text{C}$

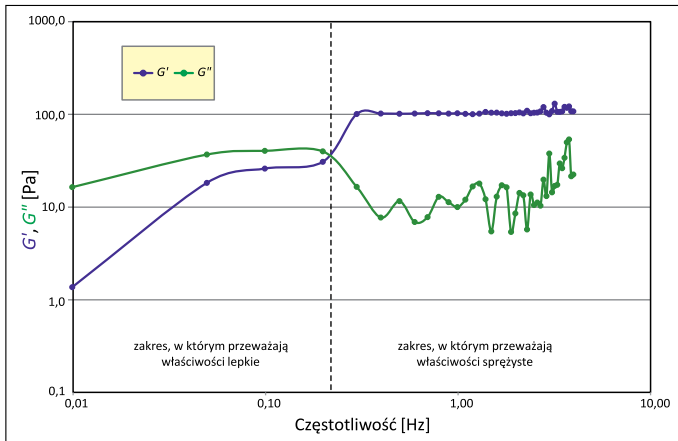
**Figure 11.**  $G'$  and  $G''$  as a function of frequency for a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 3.5% of cationic surfactant and 0.875% of counterion at  $24^\circ\text{C}$

wartości modułów  $G'$  i  $G''$ , w zakresie od 3,35 Pa dla 1,5% kationowego surfaktantu do 35,0 Pa dla 6,0% CTAC. Analiza rysunków od 8 do 12 pozwala stwierdzić, że dla cieczy na bazie tego surfaktantu w obszarach, w których przeważały właściwości lepkie, wartości  $G'$  rosły wraz ze zwiększeniem częstotliwości, podczas gdy w obszarze, w którym przeważają właściwości sprężyste, wartości te były prawie stałe. Dowodzi to, że ciecz na bazie kationowego surfaktantu w pierwszym zakresie zachowuje się jak płyn, w którym odkształcenie wzrasta z czasem, co prowadzi do zwiększenia wartości  $G'$ , a w drugim obszarze sprężystym zachowuje się jak materiał półstały, dla którego odkształcenie jest stałe, wskutek czego nie następują zmiany wartości modułu  $G'$ .

**Tabela 1.** Częstotliwości, dla których otrzymano równe wartości  $G'$  i  $G''$

**Table 1.** Frequencies for which equal  $G'$  and  $G''$  values were obtained

Stężenie kationowego surfaktantu w cieczy	Częstotliwość	Wartość $G'$ i $G''$
[%]	[Hz]	[Pa]
1,5	0,209	3,35
2,0	0,210	4,80
2,5	0,213	8,00
3,5	0,218	14,0
6,0	0,219	35,0



**Rysunek 12.**  $G'$  i  $G''$  w funkcji częstotliwości dla 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 6,0% kationowego surfaktantu i 1,5% przeciwnionu w temperaturze  $24^\circ\text{C}$

**Figure 12.**  $G'$  and  $G''$  as a function of frequency for a 5%  $\text{CaCl}_2$  solution containing 6.0% of cationic surfactant and 1.5% of counterion at  $24^\circ\text{C}$

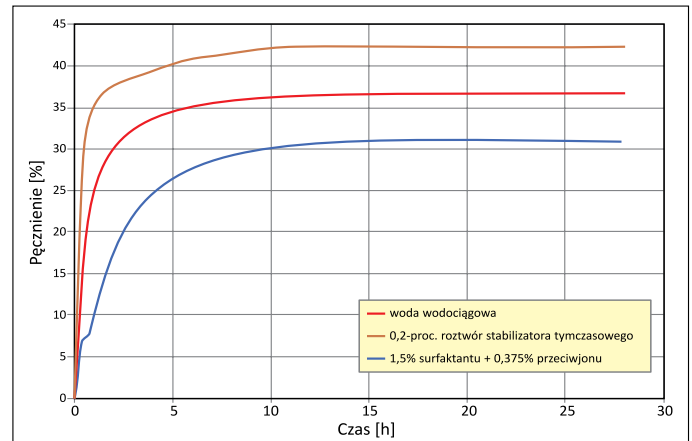
### Badania pęcznienia skały ilasto-mułowcowej w środowisku cieczy na bazie kationowego surfaktantu

Płyn zabiegowy może być przyczyną uszkodzenia przepuszczalności formacji w pobliżu wytworzonej szczeliny. Najczęściej następuje to wskutek pęcznienia minerałów ilastych w środowisku płynów na bazie wody, a to z kolei negatywnie wpływa na produkcję danego odwiertu. W celu zapobiegania migracji lub pęcznieniu minerałów ilastych do płynów zabiegowych dodaje się odpowiednie stabilizatory. Aby sprawdzić, w jaki sposób ciecz na bazie surfaktantu będzie wpływać na minerały ilaste, przeprowadzono badania pęcznienia skały ilasto-mułowcowej, która jest bardzo wrażliwa na kontakt z wodą. Testy te wykonano dla trzech cieczy:

- wody wodociągowej;
- 0,2-procentowego roztworu komercyjnego tymczasowego stabilizatora minerałów ilastych;
- 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego 1,5% kationowego surfaktantu i 0,375% przeciwnionu.

Wyniki testów pęcznienia zaprezentowano na rysunku 13.

Próbka skały mułowcowo-ilastej poddanej testom pęcznienia w środowisku trzech wybranych cieczy była bardzo podatna na pęcznienie w środowisku wodnym, a inhibitowanie tego zjawiska było niezwykle trudne. Świadczą o tym wyniki badań przedstawione na rysunku 13. W środowisku wody wodociągowej pęcznienie to wynosiło 36,73%, a 0,2-procentowy dodatek tymczasowego stabilizatora nie tylko nie powodował zmniejszenia tej wartości, ale w jego roztworze zanotowano zwiększenie pęcznienia o 5,54 p.p. Dlatego wynik 30,9% osiągnięty dla 5-procentowego roztworu  $\text{CaCl}_2$  zawierającego



**Rysunek 13.** Pęcznienie skały ilasto-mułowcowej w środowisku trzech cieczy

**Figure 13.** Swelling of claystone and mudstone rock in an environment of three liquids

1,5% kationowego surfaktantu i 0,375% przeciwnionu należy uznać za dobry. Trzeba również dodać, że testowano ciecz o najmniejszym stężeniu surfaktantu, a w przypadku cieczy o jego większych stężeniach pęcznienie powinno być efektywniej ograniczane. Jest to zgodne z twierdzeniem, że kationowe surfaktanty o małej masie cząsteczkowej mogą stabilizować minerały ilaste (Gupta i Tudor, 2005), a płyny sporządzane na ich bazie nie wymagają dodatku odpowiednich stabilizatorów.

### Podsumowanie i wnioski

Cykl badań zaprezentowanych w artykule pozwolił na opracowanie systemu cieczy do hydraulicznego szczelinowania opartego na kationowym surfaktancie. Środek ten jest używany jako składnik szamponów, produktów do pielęgnacji włosów i płynów do zmiękczenia tkanin, a podejmowane były również próby stosowania go jako środka zmniejszającego opory przepływu. Na podstawie wstępnych testów reologicznych stwierdzono, że ciecze na bazie kationowego surfaktantu największe lepkości uzyskiwały w 5-procentowym roztworze chlorku wapnia i dla stosunku masowego surfaktantu do przeciwnionu równego 4 : 1.

Badania reologiczne, na podstawie których dobrano stężenie surfaktantu (1,5–6,0%) do poszczególnych warunków temperatury, przeprowadzono w  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  i  $80^\circ\text{C}$ . Testy reologiczne wykazały również, że upłynnianie cieczy na bazie kationowego surfaktantu może zachodzić w wyniku ich kontaktu z ropą złożową i/lub na skutek dodania do nich alkoholu pierwszorzędowego. Warto podkreślić, że oprócz pomiarów reologicznych wykonano testy oscylacyjne, co pozwoliło na lepsze rozpoznanie właściwości badanych cieczy. Na ich podstawie w temperaturze  $24^\circ\text{C}$  wyznaczono wartości modułu



zachowawczego ( $G'$ ) i modułu stratności ( $G''$ ). Pozwoliło to na określenie zakresów częstotliwości, w których dominują właściwości lepkie lub sprężyste poszczególnych cieczy. Testy wykazały również, że wraz ze zwiększeniem stężenia surfaktantu w cieczy moduły  $G'$  i  $G''$  były sobie równe przy coraz większych wartościach, tj. od 3,35 Pa dla 1,5% kationowego surfaktantu do 35,0 Pa dla 6,0% kationowego surfaktantu. Stwierdzono, że w obszarach, w których przeważały właściwości lepkie, wartości  $G'$  rosły wraz ze zwiększaniem częstotliwości, podczas gdy w obszarze, w którym dominowały właściwości sprężyste, wartości te były prawie stałe. Dowiedziono więc, że ciecz na bazie kationowego surfaktantu w pierwszym zakresie zachowują się jak płyn, w którym odkształcenie wzrasta z czasem, co prowadzi do zwiększenia wartości  $G'$ , a w drugim obszarze sprężystym zachowują się jak materiał półstały, dla którego odkształcenie jest stałe, wskutek czego nie następują zmiany wartości modułu  $G'$ .

Badania pęcznienia próbki skały ilasto-mułowcowej, bardzo wrażliwej na kontakt z wodą, wykazały, że ciecz na bazie kationowego surfaktantu może efektywnie inhibować pęcznienie minerałów ilastych w stosunku do roztworu jednego z komercyjnych stabilizatorów tymczasowych.

Rezultaty badań zaprezentowane w niniejszej pracy stanowią podstawę do ewentualnego zastosowania opracowanych kompozycji cieczy w zabiegach hydraulicznego szczelinowania. W przypadku użycia tej technologii należałoby dokładnie dobrać stężenie surfaktantu do danych warunków temperaturowych oraz dostosować sposób upłynniania cieczy do założeń projektowych schematu pompowania i warunków złożowych.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Analiza możliwości wykorzystania surfaktantów do sporządzenia cieczy szczelinujących* – praca INiG – PIB na zlecenie MEiN; nr zlecenia: 0028/KS/2021, nr archiwalny: DK-4100-0016/2021.

## Literatura

- Brown J.E., King L.R., Nelson E.B., Ali S.A., 1996. Use of a viscoelastic carrier fluid in frack-pack applications. *SPE Formation Damage Control Symposium, Lafayette, Louisiana*. DOI: 10.2118/31114-MS.
- Crews J.B., 2009. Baker Hughes Inc., Patent USA 7595284B2.
- Crews J.B., 2010a. Baker Hughes Inc., Patent USA 7645724B2.
- Crews J.B., 2010b. Baker Hughes Inc., Patent USA 7655603B2.
- Crews J.B., Huang T., 2007. Internal breakers for viscoelastic-surfactant fracturing fluids. *International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA*. DOI: 10.2118/106216-MS.
- Czupski M., 2007. Płyny na bazie środków powierzchniowo czynnych w zabiegach hydraulicznego szczelinowania. *Nafta-Gaz*, 63(12): 726–732.
- Fontana C., Muruaga E., Perez D.R., Cavazzolli G.D., Krenz A., 2007. Successful application of a high temperature viscoelastic surfactant (VES) fracturing fluids under extreme conditions in Patagonian wells, San Jorge Basin. *EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition, London, U.K.* DOI: 10.2118/107277-MS.
- Gupta D.V.S., Tudor E.H., 2005. BJ Services Co Canada, Baker Hughes Inc., Patent USA 6875728B2.
- Hull K.L., Sayed M., Al-Muntasheri G.A., 2016. Recent advances in viscoelastic surfactants for improved production from hydrocarbon reservoirs. *SPE Journal*, 21(4): 1340–1357. DOI: 10.2118/173776-PA.
- Kiljański T., 2014. Metody pomiaru własności sprężystolepkich. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 53(5): 344–346.
- Leitzell J.R., 2007. Viscoelastic surfactants: a new horizon in fracturing fluids for Pennsylvania. *Eastern Regional Meeting, Lexington, Kentucky, USA*. DOI: 10.2118/111182-MS.
- Mathis S.P., Pitoni E., Ripa G., Ferrara G., Conte A., Ruzic M., 2002. VES Fluid Allows Minimized Pad Volumes and Viscosity to Optimize Frac-Pack Geometry: Completion Type Evolution in Barbara Field, Central Adriatic Sea. *European Petroleum Conference, Aberdeen, U.K.* DOI: 10.2118/78317-MS.
- Nehmer W.L., 1988. Viscoelastic gravel-pack carrier fluid. *SPE Formation Damage Control Symposium, Bakersfield, California*. DOI: 10.2118/17168-MS.
- Norman W.D., Jasinski R.J., Nelson E.B., 1996. Schlumberger Technology Corp., Patent USA 5551516A.
- Palisch T.T., Duenkel R.J., Bazan L., Heidt H., Turk G.A., 2007. Determining realistic fracture conductivity and understanding its impact on well performance – theory and field examples. *SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, College Station, Texas*. DOI: 10.2118/106301-MS.
- Raghavan S.R., Kaler E.W., 2001. Highly Viscoelastic Wormlike Micellar Solutions Formed by Cationic Surfactants with Long Unsaturated Tails. *Langmuir*, 17(2): 300–306. DOI: 10.1021/la0007933.
- Samuel M., Card R.J., Nelson E.B., Brown J.E., Vinod P.S., Temple H.L., Qu Q., Fu D.K., 1997. Polymer-free fluid for hydraulic fracturing. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas*. DOI: 10.2118/38622-MS.
- Samuel M., Card R.J., Nelson E.B., Brown J.E., Vinod P.S., Temple H.L., Qu Q., Fu D.K., 1999. Polymer-free fluid for fracturing applications. *SPE Drilling & Completion*, 14(4): 240–246. DOI: 10.2118/59478-PA.
- Samuel M., Polson D., Graham D., Kordziel W., Waite T., Waters G., Vinod P.S., Fu D., Downey R., 2000. Viscoelastic surfactant fracturing fluids: applications in low permeability reservoirs. *SPE Rocky Mountain Regional/Low-Permeability Reservoirs Symposium and Exhibition, Denver, Colorado*. DOI: 10.2118/60322-MS.
- Stewart B.R., Mullen M.E., Howard W.J., Norman W.D., 1995. Use of a solids-free viscous carrying fluid in fracturing applications: an economic and productivity comparison in shallow completions. *SPE European Formation Damage Conference, The Hague, Netherlands*. DOI: 10.2118/30114-MS.
- Yang J., Guan B., Lu Y., Cui W., Qiu X., Yang Z., Qin W., 2013. Viscoelastic Evaluation of Gemini Surfactant Gel for Hydraulic Fracturing. *SPE European Formation Damage Conference & Exhibition, Noordwijk, The Netherlands*. DOI: 10.2118/165177-MS.
- Zhao H., Nasr-El-Din H.A., Al-Bagoury M., 2015. A new fracturing fluid for HP/HT applications. *SPE European Formation Damage Conference and Exhibition, Budapest Hungary*. DOI: 10.2118/174204-MS.

## Akty prawne i dokumenty normatywne

Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r.



Dr inż. Marek CZUPSKI  
Adiunkt, p.o. Kierownika Zakładu Symulacji  
Wydobycia Węglowodorów  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: marek.czupski@inig.pl