

A rétegtkárosodás a szénhidrogén-termelés számos szegmensét – a fúrásí tevékenységet, kútkiképzést, az olaj és gáztermelés konvencionális és intenzív módszereit egyaránt – érintő káros jelenség. A rétegtkárosodás kiváltó okától (rétegvíz/termálvíz összeférhetetlensége, öblítőszipok egyes komponenseinek rétegtbe történő penetrációja) függetlenül elsődleges megjelenési formája a termelőkutak produktívitasának, illetve a besajtolókutak injektívitasának csökkenése, ami közös okra, a kútkörnyéki zóna áteresztőképességének csökkenésére vezethető vissza. A rétegtkárosodás azonban nemcsak műszaki-technikai, hanem gazdasági-jövedelmezőségi kérdés is, amelynek alap- és alkalmazott kutatása interdiszciplinális megközelítést és kezelést igényel.

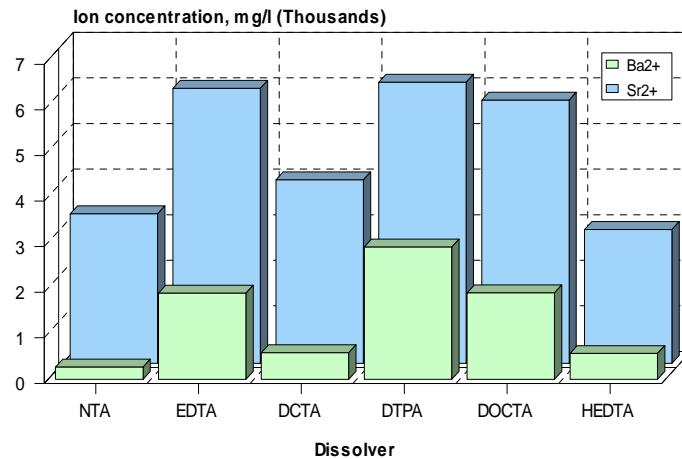
A kutatás tárgyát az eredeti program NaCl, CaCO₃, CaSO₄, BaSO₄ és SrSO₄ típusú vízkőképző vegyületek in-situ képződése, valamint az ilyen típusú vízkövek eltávolítására alkalmas kémiai módszerek, technológiák elméleti megalapozása, kidolgozása képezte. Tekintettel arra, hogy NaCl típusú vízkövek tárolókörmények között ritkán képződnek, illetve a CaCO₃ és CaSO₄ típusú vízkövek rétegsavazással eltávolíthatók, a kutatás irányát elsődlegesen a BaSO₄ és SrSO₄ típusú vízkövek képződésére visszavezethető rétegtkárosodás megszüntetése alkotta. Ez a kutatási irány szervesen épült a korábbi, különböző poliamino-karbonsavakkal végzett K+F tevékenység eredményeire. A kutatási programban a vízkövek oldhatóságának javítására elsősorban a különböző poliamino-karbonsavak kerültek felhasználásra. A négy évet átfogó kutatási program eredményei közül az alábbiakban azok kerülnek kiemelésre, amelyek a szénhidrogén-bányászati alkalmazás szempontjából a gyakorlatban a leglényegesebbek.

1. A fotonkorrelációs vizsgálatok rámutattak arra a tényre, hogy egyensúlyi viszonyok között a poliamino-karbonsav tartalmú BaSO₄ és SrSO₄ diszperz rendszerek (szuszpenziók) makro- és mikrorészecskéket (gócokat, mikroaggregátumokat) egyaránt tartalmaznak. A nagyszámú góc jelentősen befolyásolja a góc- és kristálynövekedést, aggregációt. Ezek kiszűrődése és a pórusok által történő befogása a formáció áteresztőképességének csökkenéséhez, rétegtkárosodáshoz vezet. A BaSO₄ és SrSO₄ okozta rétegtkárosodás tartós megszüntetése csak a rétegtből történő teljes eltávolításukkor várható.
2. A CaCO₃, MgCO₃, FeCO₃, BaSO₄ és SrSO₄ elméleti ionszorzata desztillált vízben 10⁻¹¹ és 1⁻⁷ között változik és a SrSO₄>MgCO₃>CaCO₃>BaSO₄>FeCO₃ sorrendet követi. Az elméleti várakozásnak megfelelően az analitikai tisztaságú vegyületek oldhatósága a fenti sorrendnek megfelelően 5,6 10⁻³–5,6 10⁻¹ mmol/l (0,65–103,9 mg/l) közötti értékű.
3. A modellként alkalmazott analitikai tisztaságú SrSO₄, az ipari minőségű barit és az algyői tárolóból származó homokkő azonos feltételek mellett, kísérleti úton meghatározott vízdoldhatósága, a különböző okokra visszavezethető mátrixhatás miatt, az elméletileg várható értékhez közel áll, azonban attól szignifikánsan eltér:

	egyensúlyi kationkoncentráció, mg/l	
	elméleti	kísérleti
Sr ²⁺	49,56	56,9
Ba ²⁺	2,45	3,5

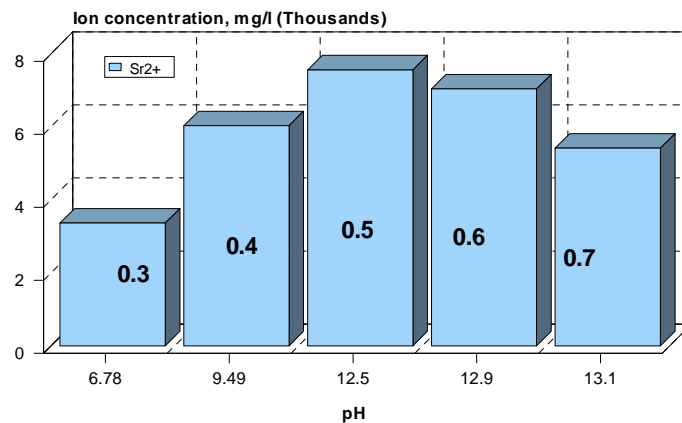
Az oldhatósági vizsgálatok szerint a barit kis mennyiségben kalcium, magnézium vegyületeket (ásványokat) tartalmaz, míg a homokkőből kizárólag ilyen vegyületek oldódása mutatható ki. Mivel ezen „szennyező” kationok szimultán komplexképzők, ezért a poliamino-karbonsavak jelenlétében mutatott oldhatóságot, és így a technológiai paramétereket érdemben befolyásolhatják.

4. A korábbi kutatásokra alapozva, különböző poliamino-karbonsavak jelenlétében meghatározásra került a BaSO₄ és SrSO₄ oldhatósága, azonos moláris koncentrációjú (0,1 mol/l) komplexképző és equimoláris NaOH koncentrációjú oldatokban. Az 1. ábra tanulsága szerint a BaSO₄ és SrSO₄ oldhatósága az EDTA, DTPA és DOCTA oldatokban a legnagyobb, illetve a SrSO₄ oldhatósága 3–4-szer nagyobb, mint a BaSO₄-é.

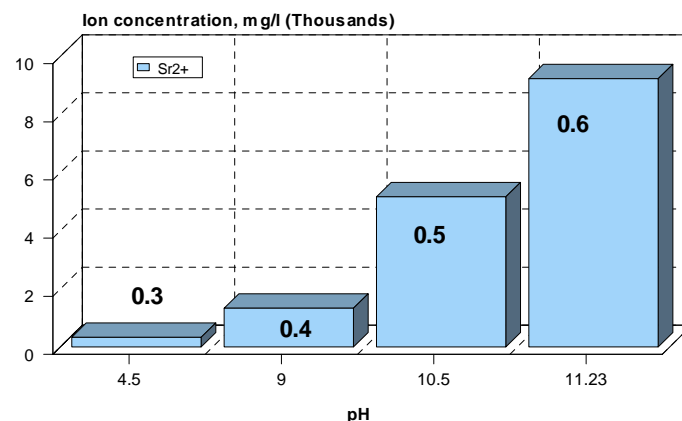


1. ábra: A BaSO₄ és SrSO₄ oldhatósága ($c_{\text{NaOH}}=\text{equimolaris}$, $c_d=0,1 \text{ mol/l}$)

5. A különböző kationokkal képzett polimaino-karbonsav komplexek stabilitása nagymértékben függ az ionizáltsági állapottól ($\log\beta$, pK), azaz az oldatok lúgossága jelentősen befolyásolja a BaSO₄, a barit és a SrSO₄ oldhatóságát. A modellként használt vegyületek oldhatósága az alábbiakban reprezentatív jelleggel közölt 2. és 3. ábra szerint 11–12 pH értékig nő, majd a másodlagos hatások és melléreakciók miatt csökken.



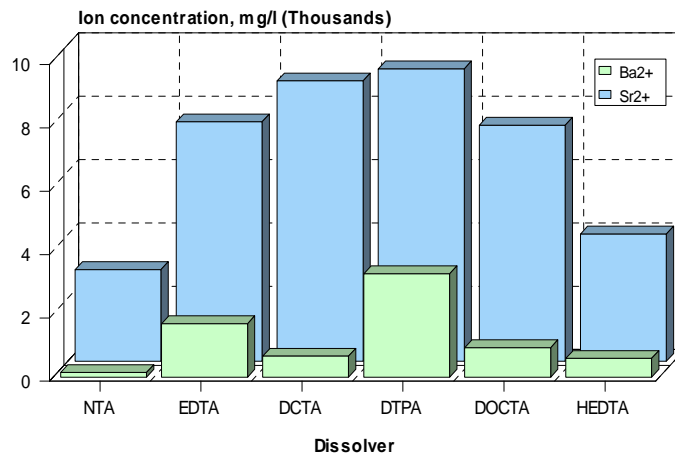
2. ábra: A pH hatása a SrSO₄ oldhatóságára ($C_{\text{EDTA}}=0,1 \text{ mol/l}$)



3. ábra: A pH hatása a SrSO₄ oldhatóságára ($C_{\text{DTPA}}=0,1 \text{ mol/l}$)

6. Az egyensúlyi vizsgálatok rámutattak arra a gyakorlatban követendő módra, hogy a BaSO₄ és SrSO₄ okozta rétegfárosodás megszüntetését nem equimoláris, hanem 0,1 mol/l többlet lúgtartalmú komplexképző oldat besajtolásával (és visszatermeltetésével) célszerű megoldani. A 4. ábrán látható adatok bizonyítják, hogy a lúgtartalom növelése, túladagolása az NTA

komplekképzőt kivéve minden poliamino-karbonsav esetében növeli, esetenként jelentős mértékben a BaSO₄ és a SrSO₄ oldhatóságát (vö. 1. ábra).



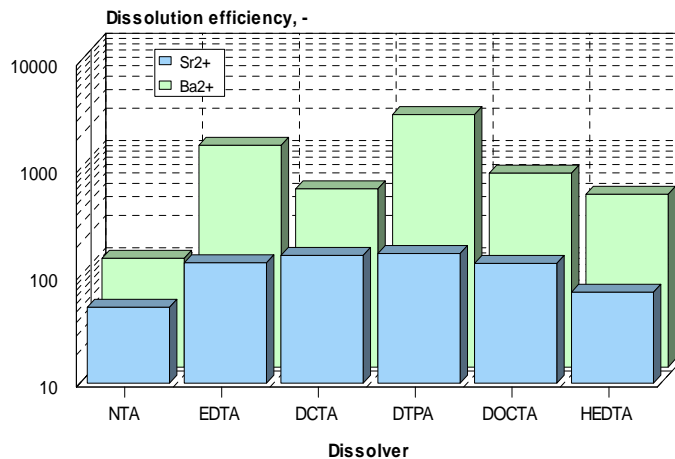
4. ábra: A BaSO₄ és SrSO₄ oldhatósága (c_{NaOH}=equimolaris+0,1 mol, c_d=0,1 mol/l)

7. A részletes egyensúlyi vizsgálatok eredményét felhasználva és a poliamino-karbonsavak hatékonyságát az alábbiakban definiálva:

$$S_{\text{Ba}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_s}{[\text{Ba}^{2+}]_w}, \text{ illetve } S_{\text{Sr}} = \frac{[\text{Sr}^{2+}]_s}{[\text{Sr}^{2+}]_w}$$

ahol s index a poliamino-karbonsavak jelenlétében mérhető egyensúlyi koncentráció;
w index az ionmentes vízben mérhető egyensúlyi koncentráció;

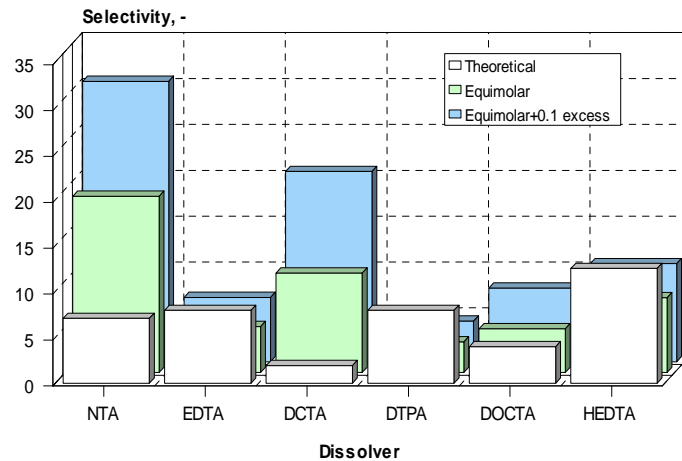
megállapítható, hogy a komplexképző vegyületek optimált pH mellett a bárium-szulfát esetében 80–120-szoros, a stroncium-szulfátnál 110–2000-szeres javulást eredményeznek az oldhatóságban. A leghatékonyabb vegyületnek az EDTA és a DTPA bizonyult, míg a legkisebb hatást az NTA komplexképző okozta (5. ábra).



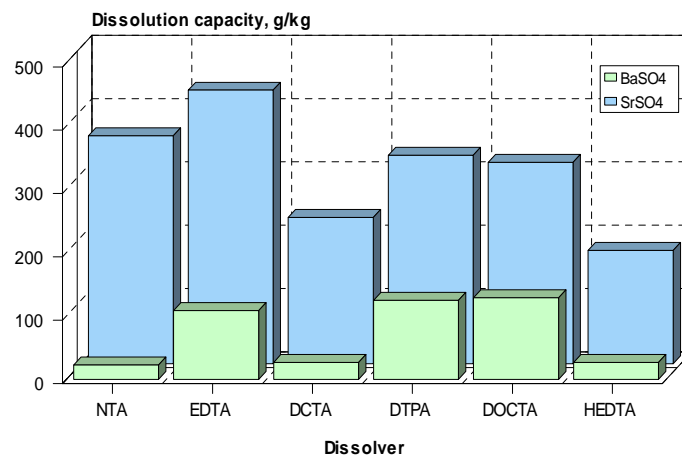
5. ábra: A poliamino-karbonsavak hatása az oldhatóságra (c_{NaOH}=equimolaris+0,1 mol, c_d=0,1 mol/l)

8. Az elméleti, az oldhatósági szorzat alapján várható és számítható egyensúlyi koncentrációt összevetve a kísérleti úton mért koncentrációval kimutatható, hogy mind az equimoláris, mind a lúg túladagolásakor kapott adatok alapvetően eltérnek (6. ábra). Ebből azon elméletileg is indokolható következtetés vonható le, hogy a közeg pH szabályozása döntő jelentőségű nemcsak a komplexképződésre, a komplex stabilitására, hanem az egységnyi komplexképző által oldatba vihető bárium és stroncium mennyiségére is.
9. A BaSO₄ és SrSO₄ rétegtároló hatásának megszüntetése szempontjából döntő a művelet vegyszerigénye. A kapott eredmények alapján meghatározható, hogy 1 kg komplexképző

alkalmazásával feloldható réteggárosító anyag BaSO_4 esetében 100–120g, EDTA, DTPA és DOCTA alkalmazásakor, míg 15–20 g az NTA, DCTA és HEDT esetében. Ugyanezen adatok a SrSO_4 -nál 350–450 g, illetve 180–230g. A 7. ábra rávilágít arra az általános tényre, hogy a stroncium-szulfát oldhatósága – az ionszorzat különbségnek megfelelően – lényegesen nagyobb, mint a bárium-szulfaté. Ettől az a gyakorlati előny származik, hogy a stroncium-szulfát okozta réteggárosodás gyorsabban és kisebb vegyszerfelhasználással, vagyis gazdaságosabban számolható fel, mint a barit okozta réteggárosodás.



6. ábra: A poliamino-karbonsavak szelektivitása



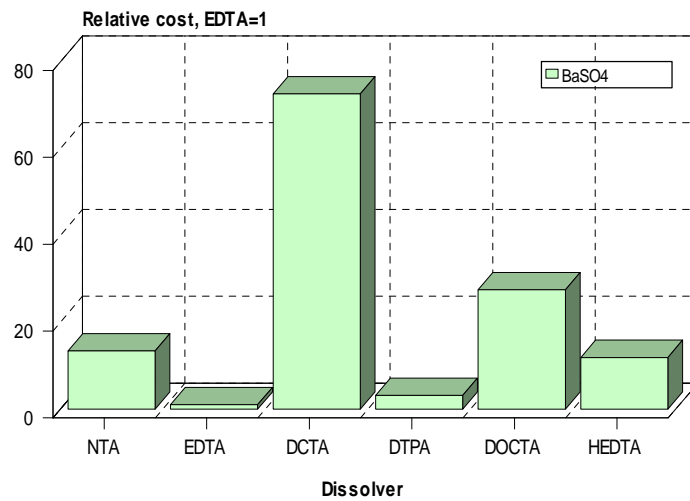
7. ábra: A poliamino-karbonsavak kapacitása

10. A mezőbeli műveletek azonban nemcsak műszaki-technikai, hanem gazdasági vállalkozások is. Ezért került meghatározásra az egységnyi vegyszerfelhasználásra eső költség, illetve az EDTA költségigényét egységessé tekintve a vizsgált komplexképzőkre vonatkozó relatív költségigény (8. és 9. ábra). A számítások alapján kimutatható, hogy a technikai és gazdasági hatékonyság nem konvergál. Így például a DOCTA hatékony komplexképzőnek tekinthető technikai szempontból, azonban a költségigénye elfogadhatatlanul nagy. Másfelől az EDTA nem a legjobb komplexképző egyik károsító anyag esetében sem, azonban a vegyszer áránál fogva feltétlenül a legolcsóbb megoldást kínálja.

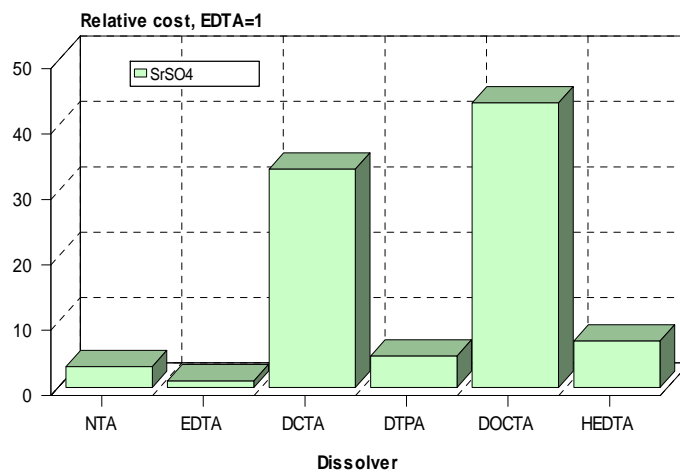
Összességében a laboratóriumi vizsgálatok és számítások alapján egyértelműen az EDTA és DTPA komplexképző javasolható a BaSO_4 és SrSO_4 kiválás vagy a baritpenetráció okozta réteggárosodás megszüntetésére.

11. A laboratóriumi áramlási kísérletek arra a nem várt eredményre vezettek, hogy bár az optimált pH közegű poliamino-karbonsav tartalmú oldatok a porózus közegből jelentős mennyiségű BaSO_4 és SrSO_4 kioldását teszik lehetővé, a modellként alkalmazott Algyő-2 rétegből származó, 100–200 mD áteresztőképességgel rendelkező, közepes méretű homokkövek áteresztő-

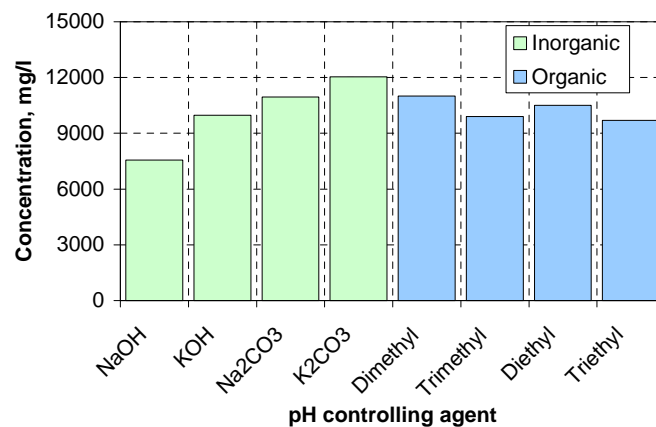
képessége nem javult a kívánt mértékben, sőt az esetek döntő hányadában tovább romlott. Az áramlási kísérleteknél olyan másodlagos hatásokkal és kémiai reakciókkal (kationcseré, karbonátok képződése) kell számolni, ami a komplexképző vegyületek előnyös hatását lerontja, túlkompenzálja.



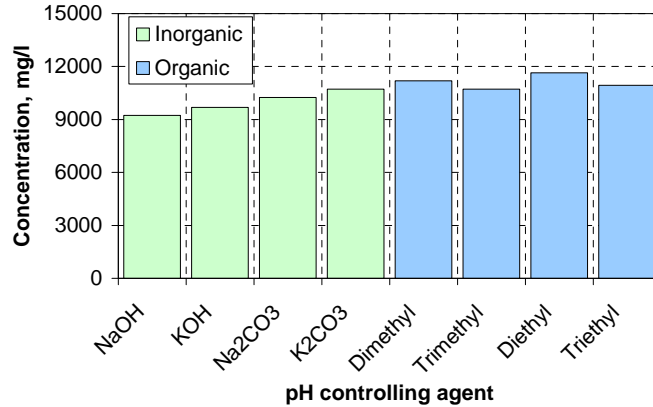
8. ábra: A poliamino-karbonsavak költsége



9. ábra: A poliamino-karbonsavak relatív költségigénye

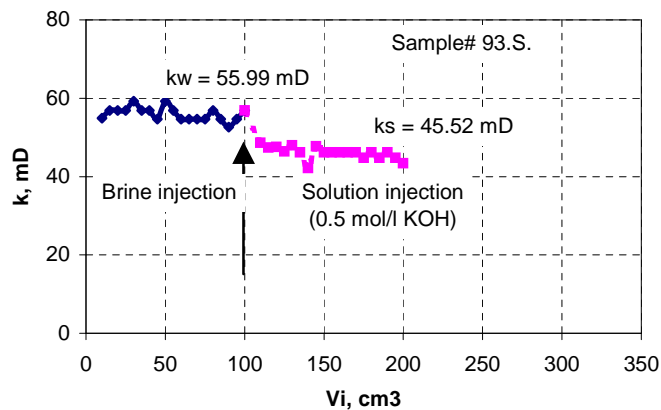


10. ábra: A pH szabályozó vegyületek hatása a SrSO₄ oldhatóságára EDTA jelenlétében (c_{alk.}=0,5 mol/l, c_d=0,1 mol/l)

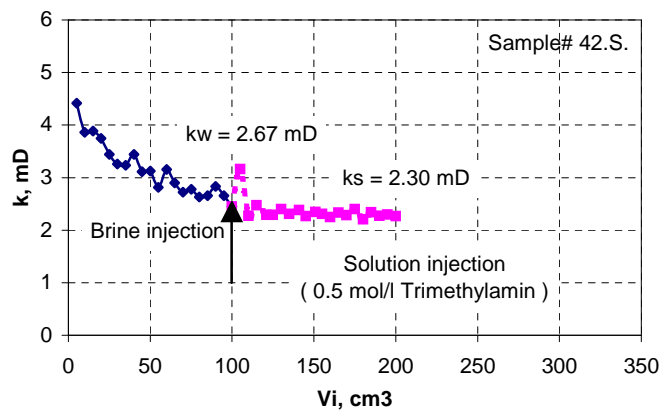


11. ábra: A pH szabályozó vegyületek hatása a SrSO_4 oldhatóságára DTPA jelenlétében
($c_{\text{alk.}}=0,5 \text{ mol/l}$, $c_d=0,1 \text{ mol/l}$)

12. A szerves lúgok helyettesítéseként a komplexképző vegyületek oldási kapacitásának növelésére szerves lúgok, elsősorban egy- két- és háromértékű metil- és etilaminok kerültek felhasználásra. Bizonyítást nyert, hogy azonos moláris koncentráció mellett a metil- és etilaminok az EDTA és a DTPA alkalmazásakor azonos, vagy előnyösebb pH szabályozók, mint a szerves lúgok (10. és 11. ábra)
13. A hidrodinamikai vizsgálatok egyértelműen bizonyították, hogy szerves lúgokat tartalmazó komplexképző oldatok természetes pórusos közegbe történő besajtolásakor a rendszer átteresztőképessége – a vegyület típusától függően – minden esetben csökken (12. ábra), ezzel szemben a szerves lúgokat tartalmazó oldatok alkalmazásakor ilyen káros jelenség nem lép fel (13. ábra).

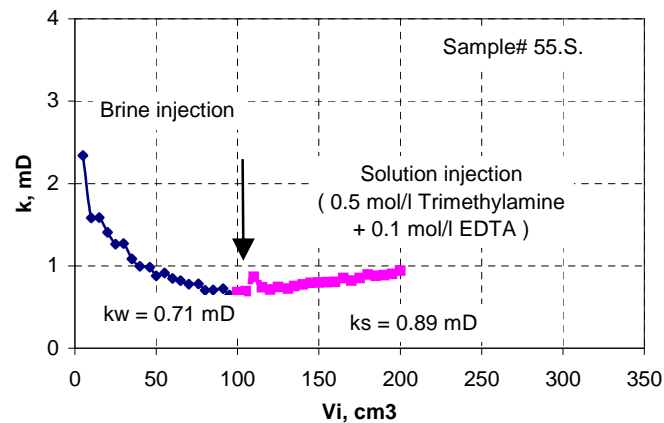


12. ábra: A KOH hatása a permeabilitásra

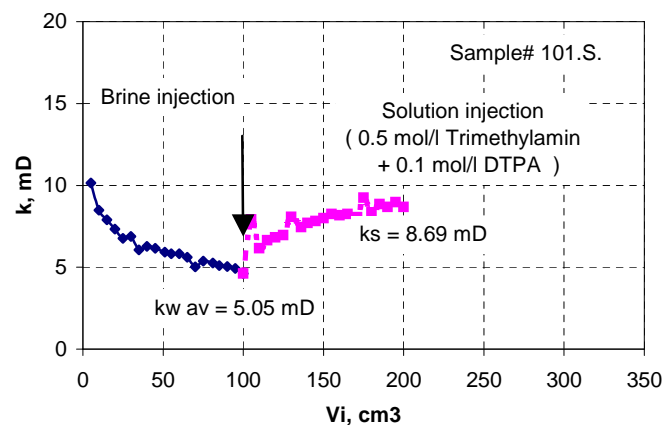


13. ábra: A trimetil-amin hatása a permeabilitásra

14. A szerves pH szabályozó vegyületek kedvező hatása a komplexképző vegyületek jelenlétében is megmarad (14. és 15. ábra). Különösen kedvező a szekunder és tercier metil-aminok hatása, mivel az EDTA és DTPA oldatokban az átteresztőképesség javulását eredményezik. Technikai és gazdasági okokból egyaránt ezen lúgok alkalmazása javasolható az ipari technológiákban, mivel segítségükkel kiküszöbölhetők a poliamino-karbonsavak előnyös tulajdonságait csökkentő másodlagos hatások.



14. ábra: Az EDTA és a trimetil-amin hatása a permeabilitásra



15. ábra: A DTPA és a trimetil-amin hatása a permeabilitásra

Összességében megállapítható, hogy az alap kutatások olyan új szabadalmi szintű rétegkezelési technológiát alapoztak meg, amelyek a poliamino-karbonsavak széles választékára épülnek és a szerves pH szabályozó vegyületek alkil-aminokkal történő helyettesítésével biztonságos, káros mellékhatásoktól mentes megoldást tesznek lehetővé a BaSO_4 és SrSO_4 okozta rétegtárolás mérséklésére, megszüntetésére

A kutatási eredmények a Society of Petroleum Engineers legrangosabb konferenciáin lettek előadva, és preprintként elektronikus úton az SPE eLibrary adatbankjában elérhetők, illetve a szénhidrogénbányászati kémiával foglalkozó könyvsorozatban (Progress in Oilfield Chemistry) kerültek közzé.