



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

263165

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 09 K 7/02

(22) Prihlášené 22 04 86

(21) PV 2925-86.M

(40) Zverejnené 16 09 88

(45) Vydané 14 07 89

(75)

Autor vynálezu

GURČENKO ZINAIDA ing., ZEIDLER IVAN ing., PAŠIAK JAROSLAV RNDr.,
BRATISLAVA

(54) Štiepiaca kvapalina

Štiepiaca kvapalina na báze 0,6 až 1,0 hmotnostných percent karboxymetyléteru škrobu, 0,05 až 0,1 hmotnostných percent oxychloridu fosforečného alebo hexametafosforečnanu sodného na množstvo škrobu a 10 až 30 objemových percent etyl- alebo metylalkoholu a vody /do 100 obj. %/. Štiepiaca kvapalina sa používa v naftovom priemysle pri hydraulickom štiepení nízkopriepustných kolektorov živíc citlivých na styk s vodou. Má dobré reologické vlastnosti. Je použiteľná do teplôt cca 100 °C, dobre sa odčerpáva z rozštiepeného horizontu a nekolmatuje kolektorskú horninu.

Vynález sa týka štiepiacej kvapaliny na báze karboxymetyléteri škrobu, ktorá sa používa pri hydraulickom štiepení nízkopriepustného horizontu vrtu, z ktorého sa ťaží zemný plyn.

Hydraulické štiepenie ako metóda stimulácie hlbinných sond sa používa na zvýšenie prítoku ložiskových živíc do vrtu vytvorením vysoko vodivej trhliny, ktorá sa šíri od vrtu do formácie a je vytváraná zatlačením štiepiacej kvapaliny do horizontu pri rýchlosti začerpávania vyššej ako rýchlosť filtrácie kvapaliny do horniny a pri tlaku prevyšujúcom pevnosť horniny. Štiepiace kvapaliny musia mať vhodné fyzikálne a chemické vlastnosti požadované pre tento účel. Musia mať dostatočnú viskozitu, stabilitu v čase a pri zmene teploty, nízku filtráciu, nízke hydraulické straty, nesmú kolmatovať štiepenú horninu, musia byť ľahko odbúrateľné a odstrániteľné z horizontu po ukončení operácie hydraulického štiepenia. Ich príprava musí byť jednoduchá a použitie ekonomicky výhodné.

Sú známe štiepiace kvapaliny na báze prírodných a syntetických polymérov /polysacharidy, polyamidy, polyakryláty, polyvinylalkoholy/ pripravované vo forme vodných a vodnoalkoholických roztokov. Líšia sa navzájom širokým spektrom reologických parametrov, teplotnou a časovou stabilitou. Pre zvýšenie viskozity sa tieto roztoky sieťujú rôznymi činidlami.

Nedostatkom niektorých polymérových štiepiacich kvapalín je značný kolmatačný účinok na nízkopriepustné horniny a silný pokles viskozity pri zvýšení teploty, dokonca deštrukcia gélového systému, čím sa stratí schopnosť kvapalín niesť plniace činidlo tzv. propant do vzniknutej trhliny. Napríklad štiepiacia kvapalina na báze karboxymetyléteri škrobu popísaná v patente NDR č. 683 640, Int. Cl.². E 21 B 43/26, aby mala dobrú schopnosť niesť propant musí sa používať vo vysokých koncentráciách polyméru, čím sa ale zvýši kolmatácia horniny.

Ako príklad deštrukcie gélového systému pri zvýšených teplotách uvádzame vodnoalkoholický roztok polyvinylalkoholu sieťovaného boraxom /ČSSR AO č. 235 624/, ktorý v uvedenom rozsahu koncentrácií jednotlivých zložiek je použiteľný do teploty 60 °C.

Uvedený problém rieši štiepiaca kvapalina podľa vynálezu, podstata ktorej spočíva v tom, že sa skladá z 0,6 až 1,0 % hmotnostných karboxymetyléteri škrobu, 0,05 až 0,1 % hmotnostných hexametrafosforečnanu sodného alebo oxychloridu fosforečného na navážku škrobu a 10 až 30 % objemových etyl- alebo metylalkoholu, zvyšok voda.

Štiepiaca kvapalina podľa vynálezu má dobré reologické vlastnosti, sieťovaním karboxymetyléteri škrobu sa dosiahnu vyššie viskozity roztoku oproti nesieťovanému škrobu /1 % nesieťovaný - tab. 1 sa rovná cca 0,75 % sieťovanému - obr. 1/, čím sa zníži množstvo navážky škrobového polyméru v roztoku /ekonomický efekt/ pri porovnateľných reologických parametroch a tým sa zníži aj možnosť kolmatácie horniny veľkým množstvom škrobu. Je použiteľná do teplôt okolo 100 °C, dobre nesie propant, má nízke hydraulické odpory a veľmi dobre sa odčerpáva z rozštiepeného horizontu.

Sieťovanie karboxymetyléteri škrobu najlepšie prebieha vo vodnom roztoku 70 až 80 % objemových alkoholu. Pri nižšom obsahu alkoholu reakcia sieťovania neprebieha v dôsledku zvýšenej hydratácie škrobu. Preto sieťovanie sa uskutočňuje v koncentrovanom alkohole a až potom sa z reakčnej zmesi pripravujú vodné roztoky s obsahom 10 až 30 % obj. alkoholu, kedy sa dosahujú najvhodnejšie reologické parametre, vysoké viskozity kvapaliny. Vyšší obsah alkoholu v roztoku ako 30 % obj. spôsobuje zníženie viskozity štiepiacej kvapaliny v dôsledku nižšej bobtnacej schopnosti škrobu. Alkohol sa ako dehydratačné činidlo a zvyšovač tenzie pár roztoku slúži v našom prípade ako prostredie pri reakcii sieťovania a zároveň spomaľuje hydratáciu škrobu v procese namiešavania štiepiacej kvapaliny na 10 až 30 %-ný vodnoalkoholický roztok, čím sa zabezpečí rovnomerná dispergácia škrobového polyméru v kvapaline a dosiahne sa dokonalá homogenita vytvoreného gélu.

V tabuľke 1 uvádzame vplyv koncentrácie alkoholu na proces sieťovania porovnaním zdanlivých viskozít 1 % vodného roztoku karboxymetyléteri škrobu a 10 % etylalkoholu /merané po 1 hodine od prípravy pri 25 °C/.

T a b u l k a 1

Koncentrácia etylalkoholu v reakčnej zmesi /obj. %/	Zdanlivá viskozita pri 511 s^{-1} /mPa.s/
93	222
80 /max. zosieťovanie/	298
70	273
60 /min. zisieťovanie/	160

Pri navrhnutej koncentrácii sieťovacieho činidla 0,05 až 0,1 % hmotnostných na navážku škrobu sa dosahujú najvyššie viskozity roztokov.

Grafické znázornenie závislosti zdanlivej viskozity meranej pri strihovej rýchlosti 511 s^{-1} pri rôznej koncentrácii karboxymetyléter škrobu na teplote je na obrázku 1. Zvyšovaním teploty sa znižuje viskozita štiepiacej kvapaliny, pričom gélový systém nezaniká úplne.

Štiepiace kvapaliny s koncentráciou karboxymetyléteru škrobu menšou ako 0,6 % hmot. majú nízke viskozity a zníženú schopnosť niesť plniace činidlo do vytvorenej pukliny. Naopak kvapaliny s obsahom škrobu nad 1 % hmot. sú veľmi viskózne, zle sa čerpajú a majú zvýšené hydraulické odpory.

V koncentračnom rozsahu karboxymetyléteru škrobu podľa vynálezu bola rýchlosť pádu piesku priemeru 0,8 mm $0,15$ až $0,01 \text{ m.min}^{-1}$ pri teplote 25°C .

Sieťované gély na báze karboxymetyléteru škrobu sú ľahko odbúrateľné roztokmi solí a minerálnych kyselín, čo umožňuje ľahké odstránenie štiepiacej kvapaliny z horniny. Na obr. 2 je zobrazený test poškodenia jadra /zníženie priepustnosti jadra horniny/ po pretlačení určitého objemu štiepiacej kvapaliny a jeho odstránenie spätným vymytím roztokom solí.

Vidíme, že jadro bolo gélom takmer úplne upchaté - minimálna filtrácia kvapaliny cez horninu, čo je požadovaná vlastnosť na štiepiace kvapaliny a pri spätnom prepláchnutí jadra roztokom soli sa priepustnosť horniny obnovila na pôvodnú hodnotu.

V nasledujúcich príkladoch sú uvedené spôsoby prípravy štiepiacej kvapaliny podľa vynálezu / 200 cm^3 /.

P r í k l a d 1

1 %-ný roztok karboxymetyléter škrobu + 10 % etylalkoholu vo vode pripravíme nasledovne: Reakčná zmes pozostáva z 2 g škrobu a 5 cm^3 80 %-ného vodného roztoku alkoholu, pH roztoku 10 upravené hydroxidom sodným. Do roztoku pridáme 0,05 hmotnostných % /na navážku škrobu/ oxychloridu fosforečného. Doba sieťovania je 3 h pri teplote 25°C za miešania.

Po reakcii sa zmes zmieša s roztokom zloženým zo 180 cm^3 čistej sladkej vody a 15 cm^3 etylalkoholu. Zdanlivá viskozita pripraveného roztoku pri strihovej rýchlosti 511 s^{-1} a teplote 25°C je väčšia ako 300 mPa.s, po 1 h 298 mPa.s.

P r í k l a d 2

Sieťovanie prebieha za rovnakých podmienok ako v príklade 1 avšak z reakčnej zmesi sa potom pripraví 0,6 %-ný roztok karboxymetyléter škrobu a 1 % etylalkoholu a vody. Zdanlivá viskozita / 511 s^{-1} / gélu meraná po 8 hodinách pri teplote 25°C je 64 mPa.s a pri strihovej rýchlosti 170 s^{-1} je zdanlivá viskozita 112 mPa.s. Pri teplote 90°C je zdanlivá viskozita pri 511 s^{-1} 23 mPa.s a pri 170 s^{-1} je 35 mPa.s.

P r í k l a d 3

Sieťovanie prebieha ako v príklade 1 a 2 avšak ako sieťovacie činidlo bol použitý hexametafosforečnan sodný o koncentrácii 0,1 % hmotnostných na navážku škrobu. Reakčná doba bola 1 hodinu pri teplote 25 °C. Potom bol z reakčnej zmesi pripravený roztok o zložení 1 % hydroxymetyléter škrobu + 15 % etylalkoholu a vody /do 100 %/, ktorý mal zdanlivú viskozitu $/511 \text{ s}^{-1}/$ 260 mPa.s a po hodine 240 mPa.s.

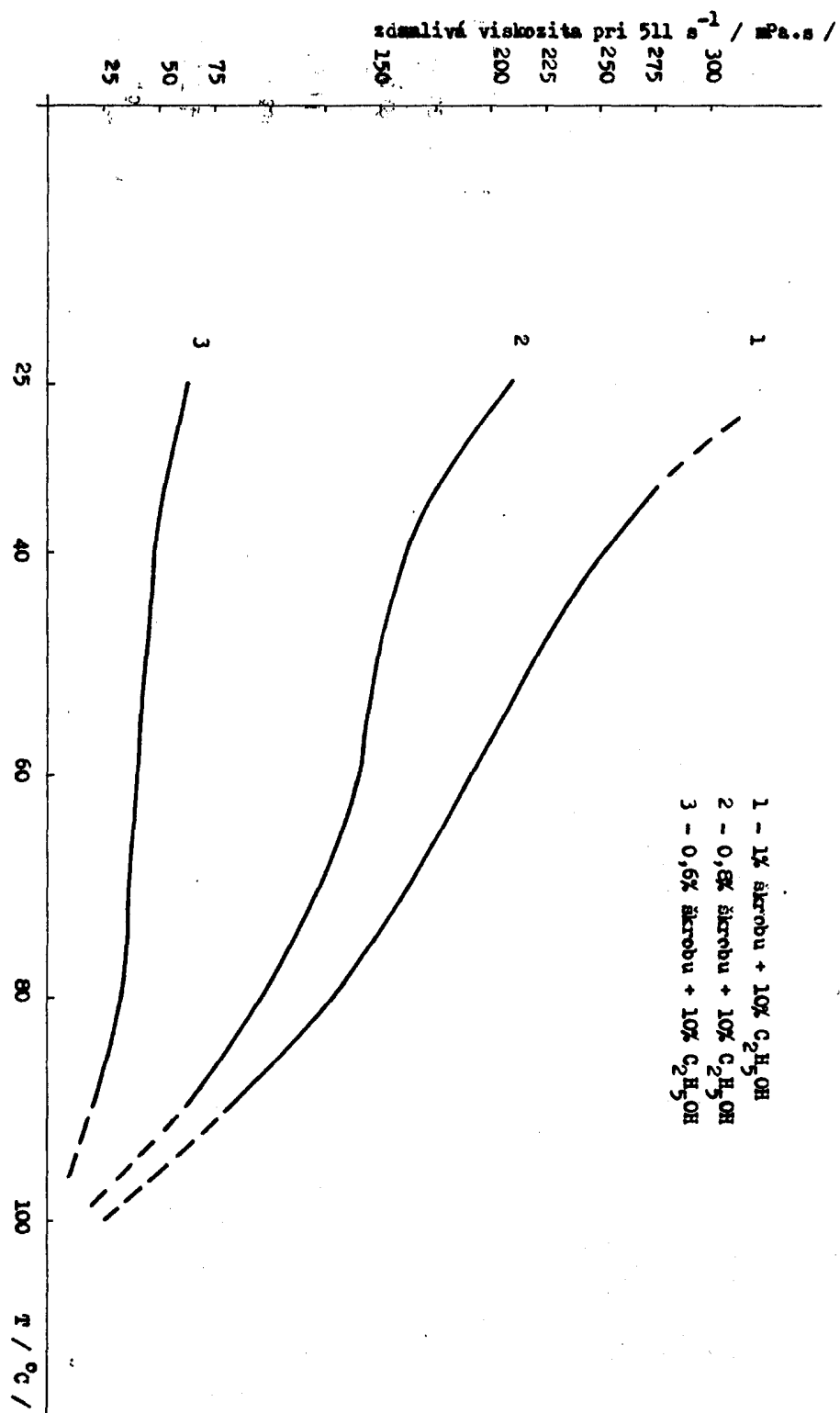
Viskozity všetkých roztokov sú vyššie v porovnaní s nesieťovanými roztokmi podľa patentu NDR /str. 1/.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Štiepiaca kvapalina vyznačujúca sa tým, že obsahuje 0,6 až 1,0 % hmotnostné karboxymetyl-éteru škrobu, 0,05 až 0,1 % hmotnostné oxychloridu fosforečného alebo hexametafosforečnanu sodného na množstvo škrobu v 10 až 30 % objemových etyl- alebo metylalkoholu a vodu do 100 %.

2 výkresy

obr. 1



obr. 2

