

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in
Ingegneria Energetica



Analisi di Diverse Tecnologie per la Rimozione del Pannello
Depositato dai Fluidi di Perforazione nei Pozzi Orizzontali

Relatore: Prof. Fabio INZOLI

Co-relatore: Ing. Alberto MALIARDI

Tesi di Laurea di:

Andrea SPELTA

Matr. 766320

Anno Accademico 2011 – 2012

Ringraziamenti

I primi ringraziamenti vanno di dovere a tutti i colleghi dell'area FLUP e LAAP senza i quali questa tesi non sarebbe stata possibile. In particolar modo ringrazio l'Ing. Maliardi per avermi coinvolto in questo progetto, l'Ing. De Grandis e l'Ing. Moroni per avermi aiutato nella ricerca di tutto il materiale necessario, Perfido Leonardo e Minoia Simone per avermi pazientemente assistito durante i test in laboratorio e la Dott.ssa Sabatino per i suoi preziosi consigli.

Un grazie va anche a tutte le persone con le quali mi sono confrontato durante questi mesi di lavoro, in particolar modo a Fabiana Rotelli, che ha condiviso con me l'intero percorso che si è concluso con la redazione di questa tesi.

Infine voglio ringraziare tutti i miei amici, che hanno sempre appoggiato le mie scelte e soprattutto la mia famiglia, senza il cui supporto non sarei mai arrivato fino a qui.

Indice

Elenco delle figure.....	v
Elenco delle tabelle	xi
Sommario e parole chiave.....	xiii
Abstract and keywords.....	xv
Introduzione	1
1 Fluidi di perforazione e pozzi orizzontali.....	7
1.1 Funzioni generali dei fluidi di perforazione.....	7
1.2 Drill-in fluid (DIF)	9
1.2.1 Drill-in fluid a base acqua	10
1.2.2 Drill-in fluid a base olio.....	11
1.3 Formazione del pannello durante la perforazione.....	12
1.3.1 Meccanismo di formazione del pannello.....	12
1.3.2 Composizione del pannello	14
1.4 Pozzi orizzontali e danneggiamento della formazione.....	15
1.4.1 Meccanismi di danneggiamento della formazione in un pozzo orizzontale	17
1.4.2 L'effetto del danneggiamento sulla produttività di un pozzo orizzontale	20
1.5 Rimozione del pannello durante il flow-back.....	24

2	Filter cake breaker per pannelli a base acquosa	27
2.1	Principali riduttori di filtrato utilizzati nei drill-in fluid a base acquosa...	27
2.2	Enzimi.....	29
2.3	Dall'acido cloridrico agli acidi organici.....	33
2.4	Meccanismo di reazione degli acidi organici con il carbonato di calcio..	34
2.5	I precursori acidi.....	38
2.6	Precursori dell'acido acetico	42
2.7	Precursori dell'acido formico	47
2.8	Precursori dell'acido lattico	52
3	Filter cake breaker per pannelli a base oleosa	59
3.1	I tensioattivi e le emulsioni	61
3.1.1	Il GLUCOPON™ e le emulsioni inverse.....	64
3.2	Le microemulsioni.....	67
3.3	Fluidi di perforazione reversibili	76
3.3.1	Fluidi di perforazione reversibili e precursori acidi	84
4	Attrezzature e procedure di laboratorio per l'analisi di diversi filter cake breaker	91
4.1	Composizione dei fluidi di perforazione	92
4.2	Caratterizzazione dei fluidi di perforazione	95
4.2.1	Densità	95
4.2.2	Viscosità e forza di gel	96
4.2.3	Filtrazione HPHT (high pressure-high temperature)	99
4.2.4	Contenuto in olio, acqua e solidi	101
4.2.5	Stabilità elettrica.....	104

4.3	Composizione dei breaker	105
4.4	Test sui filter cake breaker	108
4.4.1	Test preliminari	109
4.4.2	Test per la rimozione del pannello in condizioni di fondo pozzo.....	110
5	Risultati della sperimentazione	113
5.1	Proprietà dei fluidi di perforazione	113
5.2	Breaker per il fluido di perforazione reversibile	115
5.2.1	Test preliminari	115
5.2.2	Test in condizioni di fondo pozzo.....	117
5.3	Breaker per il drill-in fluid commerciale.....	128
5.3.1	Test preliminari	128
5.3.2	Test in condizioni di fondo pozzo.....	131
	Conclusioni.....	135
	Bibliografia.....	139

Elenco delle figure

1.1	Schema di circolazione del fluido di perforazione in pozzo.....	7
1.2	Ostruzione dei pori della formazione durante la deposizione del pannello.....	12
1.3	Circolazione del fango e deposizione del pannello durante la perforazione	13
1.4	Deposizione del pannello e invasione del filtrato	14
1.5	Effetto skin nell'intorno del foro	16
1.6	Meccanismi di danneggiamento della formazione dovuti alla perforazione orizzontale	19
1.7	Effetto della riduzione di permeabilità intorno al foro sull'efficienza di flusso	21
1.8	Differente distribuzione del flusso lungo un pozzo orizzontale.....	21
1.9	Effetto del numero di intervalli produttivi sull'efficienza di flusso.....	22
1.10	Influenza dell'area di drenaggio sulla produttività di un pozzo orizzontale	23
1.11	Sollevamento del pannello durante il flow-back	24
1.12	Fessurazioni nel pannello durante il flow-back.....	25
2.1	Filtrazione su setto ceramico dopo l'azione del breaker	30
2.2	pH all'equilibrio e percentuale di acido reagito in funzione della costante di equilibrio.....	35
2.3	Reazione di un acido organico con il carbonato di calcio	36
2.4	Velocità di reazione di diversi acidi in funzione della concentrazione iniziale.....	38
2.5	Costante cinetica di idrolisi per due esteri in funzione del pH	41
2.6	Influenza della temperatura sulla velocità di rilascio dell'acido da parte del precursore	41
2.7	Applicazione di un breaker mediante le aste di perforazione	42

2.8	Confronto tra le velocità di reazione dell'acido acetico e del suo precursore.....	43
2.9	Concentrazione dell'acido acetico in funzione del tempo e della temperatura.....	45
2.10	Applicazione del breaker a due densità in un pozzo completato mediante gravel pack.....	52
2.11	Solubilità in acqua dei sali di calcio di tre acidi organici in funzione della temperatura.....	54
2.12	Concentrazione degli acidi in funzione del tempo a 90°C.....	55
2.13	Concentrazione degli acidi in funzione del tempo a 120°C.....	55
2.14	Effetto della temperatura su soluzioni al 10% di tre precursori acidi	56
3.1	Problemi legati all'impiego di un fango a base olio.....	60
3.2	Schema di una micella	61
3.3	Classificazione dei tensioattivi. Dall'alto verso il basso: non ionici, anionici, cationici e anfoteri	62
3.4	Emulsioni di acqua in olio e di olio in acqua	63
3.5	Struttura molecolare del GLUCOPON™	64
3.6	Formazione dell'emulsione viscosa in assenza di GLUCOPON™ (sinistra) e sua prevenzione (destra)	65
3.7	Micella inversa in una microemulsione	67
3.8	Diagramma di fase ternario per le microemulsioni.....	68
3.9	Classificazione delle microemulsioni	69
3.10	Meccanismo di rimozione del pannello da parte della microemulsione	70
3.11	Confronto tra due differenti microemulsioni per la rimozione del pannello	71
3.12	Transizione di fase tra diverse microemulsioni in funzione della salinità, della concentrazione di tensioattivi e della temperatura	71
3.13	Confronto tra due diverse microemulsioni usate come filter cake breaker.....	72

3.14	Tensione superficiale di due differenti microemulsioni in funzione del tempo.	72
3.15	Effetto del cosurfactante sul comportamento di una microemulsione..	72
3.16	Residui del pannello dopo trattamento mediante microemulsione	73
3.17	Pannello posto in acqua dopo il trattamento mediante microemulsione.. ..	74
3.18	Filtrazione della microemulsione formulata con specifici additivi ritardanti.....	74
3.19	Pulizia di filtri intasati mediante microemulsione.....	76
3.20	Fluido di perforazione reversibile	77
3.21	Reversione dell'emulsione	78
3.22	Struttura del tensioattivo usato nei fluidi reversibili	79
3.23	Protonazione e deprotonazione del tensioattivo amminico	79
3.24	Confronto della viscosità tra un fluido tradizionale e un fluido reversibile	80
3.25	Confronto della solubilità del pannello in una soluzione acida	82
3.26	Confronto tra un fango reversibile ed uno convenzionale	83
3.27	Indice di iniettività di pozzi iniettori in Angola.....	84
3.28	Confronto tra diversi breaker per il pannello di un fango reversibile. Dall'angolo in alto a sinistra, in senso orario: acido cloridrico, precursore + diesel e due formulazioni dell'emulsione inversa contenente il precursore.	87
3.29	Differenza di pressione attraverso il campione prima e dopo l'azione del breaker su un pannello di un fango reversibile.....	87
3.30	Pozzo iniettore orizzontale in Alaska	89
4.1	Bilancia per fango	96
4.2	Viscosimetro rotazionale.....	98
4.3	Filtropressa HPHT	100
4.4	Retort per la distillazione del fango	102
4.5	Filtropressa HPHT modificata.....	108

5.1	Pannelli del fluido di perforazione reversibile su setti porosi da 40 μm . A sinistra quello usato per PAG, a destra quello usato per PAF	116
5.2	Pannello e breaker a inizio test. PAG a sinistra, PAF a destra	116
5.3	Pannello e breaker dopo 24h a 80°C. PAG a sinistra, PAF a destra	117
5.4	Setti porosi a fine test. PAG a sinistra, PAF a destra	117
5.5	Pannello del fluido di perforazione reversibile a inizio test	118
5.6	Pannello dopo l'esposizione a PAG	119
5.7	Pannello dopo l'esposizione a PAG e flussaggio finale con acqua	119
5.8	Pannello dopo esposizione a PAF	120
5.9	Pannello dopo esposizione a PAF e flussaggio finale con acqua	120
5.10	Flussaggio con acqua attraverso il setto prima e dopo esposizione a PAG	123
5.11	Flussaggio con acqua prima e dopo esposizione a PAF	124
5.12	Confronto tra PAG e PAF dopo 24 ore	125
5.13	Confronto tra PAG e PAF dopo 48 ore	126
5.14	Confronto tra PAG e PAF dopo 96 ore	127
5.15	DIF commerciale e GLUCOPON™. La concentrazione del tensioattivo passa dallo 0% al 25% v/v	130
5.16	Aggiunta di acido acetico al breaker contenente GLUCOPON™	130
5.17	Confronto tra la microemulsione e il GLUCOPON™ dopo 24 ore in condizioni ambiente	131
5.18	Confronto tra la microemulsione (1) e il GLUCOPON™ (2) dopo 24 ore a 80°C	131
5.19	Pannelli del DIF commerciale. A sinistra quello trattato con la microemulsione, a destra quello trattato con il GLUCOPON™	132
5.20	Pannelli dopo 24 ore di trattamento con la microemulsione (a sinistra) e con il GLUCOPON™ (a destra)	133
5.21	Setti dopo flussaggio finale con acqua. A sinistra quello trattato con la microemulsione, a destra quello trattato con il GLUCOPON™	133
5.22	Setti immersi in acqua. A sinistra quello trattato con la microemulsione, a destra quello trattato con il GLUCOPON™	133

5.23 Flussaggio con acqua dopo 24 ore134

Elenco delle tabelle

2.1	Confronto dei pozzi trattati mediante breaker (631-a e 595-a) con altri ...	31
2.2	Composizione del fluido di perforazione	32
2.3	Reologia a 50°C dopo invecchiamento di 16h a 66°C	32
2.4	Risultati dei test di filtrazione	34
2.5	Costanti di dissociazione degli acidi a 25°C.....	43
2.6	Effetto del precursore dell'acido acetico e dell'enzima sulla rimozione del pannello	45
2.7	Composizione del breaker basato su un precursore dell'acido acetico..	46
2.8	Costanti di ionizzazione degli acidi organici a temperatura ambiente ...	54
2.9	Composizione di tre breaker basati su precursori acidi.....	55
3.1	Funzione dei tensioattivi in funzione del loro HLB.....	63
3.2	Tempi di risoluzione di un'emulsione inversa mediante GLUCOPON™ ..	66
3.3	Confronto tra emulsioni e microemulsioni	67
3.4	Composizione e proprietà reologiche di un fluido reversibile	81
4.1	Composizione del fluido di perforazione reversibile (quantità per litro di prodotto finale)	92
4.2	Composizione DIF commerciale (quantità per litro di prodotto finale)..	94
4.3	Relazione tra velocità di rotazione e shear rate di un viscosimetro	97
4.4	Composizione breaker PAF (quantità per litro di prodotto finale)	105
4.5	Composizione del breaker PAG (quantità per litro di prodotto finale)	106
4.6	Composizione breaker GLUCOPON™ (quantità per litro di prodotto finale).....	107

4.7	Composizione breaker microemulsione (quantità per litro di prodotto finale)	107
5.1	Lecture da viscosimetro rotazionale	114
5.2	Reologia del fluido di perforazione reversibile.....	114
5.3	Lecture da viscosimetro rotazionale	115
5.4	Reologia del DIF commerciale	115
5.5	pH a inizio e fine test per PAG e PAF	117
5.6	Analisi XRD sul residuo del pannello dopo un'esposizione di 24 ore a PAG (% in peso).....	120
5.7	pH iniziale e finale dei breaker contenenti i precursori acidi.....	121

Sommario

Una delle principali funzioni di un fluido di perforazione (detto anche “fango”) è quella di assicurare la stabilità del foro, prevenendo il rischio di un collasso delle sue pareti. Ciò avviene attraverso la creazione di quello che viene definito pannello o *filter cake*, un sottile strato di materiale in grado di rendere più stabile lo scavo. I solidi che costituiscono il pannello ostacolano la filtrazione del fluido di perforazione all'interno della formazione, riducendone il danneggiamento. La presenza del pannello può, però, ridurre la produttività (o iniettività) del pozzo, alterando il corretto flusso di idrocarburi e ostruendo le attrezzature di completamento. Ciò è vero soprattutto per i lunghi tratti orizzontali in cui la ridotta caduta di pressione tra giacimento e pozzo in erogazione non è sempre sufficiente ad asportare il filter cake durante la fase di spurgo. La necessità di ricorrere a trattamenti specifici rappresenta spesso l'unica soluzione. L'impiego di acido cloridrico o di lavaggi con solventi organici non consente sempre di ottenere una rimozione uniforme e graduale del pannello. Nuovi sistemi formulati per questo scopo, i cosiddetti filter cake breaker, sono oggi disponibili sul mercato. Il pannello dei fluidi di perforazione a base acqua è trattato mediante sistemi basati su precursori di acidi organici capaci di idrolizzarsi a contatto con l'acqua e rilasciare progressivamente l'acido. Il filter cake di fluidi di perforazione a base olio è invece sottoposto all'azione di sistemi, come le microemulsioni, contenenti tensioattivi in grado di solubilizzare al loro interno la fase organica del pannello e ripristinare la bagnabilità all'acqua dei solidi, rendendoli aggredibili mediante acido. Infine speciali fluidi di perforazione, definiti reversibili, sono in grado di ripristinare lo stato water-wet dei solidi in corrispondenza di un abbassamento del pH. La sperimentazione di tutti questi sistemi, condotta presso i laboratori Eni, ha avuto lo scopo di valutare la loro efficacia in condizioni di fondo pozzo e ha consentito di selezionare il fluido di perforazione e il corrispondente breaker che meglio si adattassero alle condizioni assegnate.

Parole chiave: fluido di perforazione, pannello, filter cake breaker, precursore acido, tensioattivo, microemulsione

Abstract

One of the main function of a drilling fluid (often called “mud”) is providing the stability of the hole, preventing its walls from collapse. This can be achieved through what is called a filter cake, a thin layer of material able to stabilize the wellbore. The solids within the filter cake hinder the filtration of the drilling fluid into the formation, reducing the level of damage. The filter cake can nevertheless reduce the productivity (or injectivity) of a well by modifying the normal flux of hydrocarbons or blocking the completion tools. This is especially true for horizontal wells, where the drawdown is not always high enough to remove the cake during flow back. Specific treatments often represent the only solution. Hydrochloric acid or organic solvents do not let always obtain a uniform and gradual removal of the filter cake. New formulated systems, named filter cake breakers, are nowadays available. Water-based filter cakes are treated with fluids containing an organic acid precursor that undergoes hydrolysis when it comes in contact with water, releasing the corresponding acid. Oil-based filter cake are removed through breakers containing surfactants, like microemulsions, in order to achieve a high solubilization of oil inside the system and restore the water-wet state of solids, making them acid soluble. Finally, special reversible drilling fluids exist that are able to bring back the solids to a water-wet state when pH gets lower. All the tests on these breakers, carried out in Eni’s laboratories, allow the evaluation of their efficacy at downhole conditions and give the basis for the choice of the most suitable drilling fluid and related breaker.

Keywords: drilling fluid, filter cake, filter cake breaker, acid precursor, surfactant, microemulsion.

Introduzione

I pozzi orizzontali e multilaterali sono ormai divenuti estremamente diffusi grazie al loro alto potenziale produttivo, alla loro capacità di intercettare le riserve anche più remote e al ridotto numero necessario per lo sfruttamento completo del giacimento. I lunghi tratti orizzontali non sono di norma cementati, ma completati in foro scoperto, spesso mediante liner o filtri per il controllo del trasporto solido. Inoltre, i segmenti in foro scoperto possono essere riperforati successivamente per aumentarne la lunghezza senza particolari difficoltà. L'assenza di un *casing* cementato e perforato non consente quindi di bypassare il danneggiamento della formazione indotto durante la perforazione. La scelta del fluido di perforazione appropriato e del corretto trattamento di pulizia del foro sono aspetti di primaria importanza per assicurare la produttività di questo tipo di pozzi e massimizzare il ritorno dell'investimento.

In primo luogo, questa tesi ha l'obiettivo di organizzare in modo coerente e funzionale il materiale oggi disponibile in letteratura inerente alle diverse tecnologie per la rimozione del pannello (*filter cake*) depositato dai fluidi di perforazione nei pozzi orizzontali. Le informazioni sono infatti accessibili molto spesso in maniera frammentaria e disorganizzata a causa sia del gran numero di prodotti esistenti sul mercato sia delle differenti condizioni operative in cui questi sono applicati. In secondo luogo, una volta individuate le tecnologie più promettenti, i test di laboratorio consentiranno di approfondire la conoscenza di questi sistemi prima di una loro effettiva applicazione in un sito Eni. Lo scopo è quello di ottenere una rimozione uniforme e completa del pannello alle condizioni di interesse e nei tempi prestabiliti.

La sezione mineralizzata è perforata mediante l'impiego dei cosiddetti *drill-in fluid* (DIF). Questi fluidi di perforazione sono intrinsecamente meno danneggianti rispetto ai fanghi convenzionali e sono formulati in modo da minimizzare l'alterazione delle caratteristiche della formazione. Questi fluidi sono in grado di depositare un pannello di buona qualità, fortemente impermeabile, che sigilla il foro e riduce drasticamente le perdite all'interno del mezzo poroso. In teoria, il pannello dovrebbe essere asportato dal flusso di idrocarburi prodotti e da una sufficiente caduta di pressione (*drawdown*) durante la fase di spurgo del pozzo (*flow-back*). In pratica, la rimozione può non essere uniforme a causa della eterogeneità della roccia serbatoio lungo il tratto orizzontale. Ciò può condurre ad una caduta di pressione variabile fra il giacimento e il pozzo in erogazione e/o ad una variazione dell'estensione del danneggiamento iniziale lungo la sezione produttiva. Tipicamente, la parte del

foro che è stata esposta per un tempo maggiore al fluido di perforazione è quella maggiormente soggetta a queste complicazioni.

Se lasciato al suo posto, il pannello può significativamente ridurre la produttività del pozzo e l'efficienza del completamento. Inoltre, altri impedimenti alla produzione, quali coni di acqua o gas, possono sorgere prematuramente. Infatti, il completamento in foro scoperto non assicura nessuna selettività dei fluidi prodotti e non è possibile isolare tratti caratterizzati da saturazione in acqua o gas particolarmente elevata. Pertanto è essenziale che la produzione sia la più omogenea possibile, in modo da evitare questi inconvenienti.

Esistono diversi sistemi per la rimozione del pannello a seconda della tipologia del fluido di perforazione adoperato. I drill-in fluid a base acqua contengono essenzialmente carbonato di calcio e polimeri. Le particelle di carbonato di calcio sono utilizzate per regolare la densità e per ostruire gli strati superficiali della roccia durante la formazione del pannello, mentre i polimeri assicurano le adeguate proprietà reologiche.

Diversi sono gli approcci utilizzati per eliminare il filter cake depositato da questi fluidi. Essi includono l'impiego di acido cloridrico, di enzimi o di precursori di acidi organici. Proprio per la loro capacità di attaccare il pannello questi sistemi vengono denominati *filter cake breaker*.

Idealmente, il pannello dovrebbe rimanere intatto per un periodo di tempo sufficientemente lungo da consentire un collocamento efficiente del fluido di trattamento lungo l'intero intervallo da trattare. Nel caso di una degradazione prematura del filter cake, perdite in formazione possono comportare una copertura non uniforme della zona interessata. Ciò significa che quei breaker che richiedono un intervallo di tempo anche piuttosto prolungato per dissolvere il pannello consentono di ottenere un miglior contatto con l'area coinvolta.

L'uso di acido cloridrico, generalmente pompato a fondo pozzo mediante *coiled tubing*, è una pratica molto diffusa. Tuttavia, la cinetica di reazione molto rapida pone seri problemi legati ad una degradazione del pannello concentrata unicamente nel punto di introduzione dell'acido. Tutto ciò comporta l'impossibilità di ottenere una rimozione uniforme del filter cake. Inoltre, i polimeri che ricoprono le particelle solide di carbonato di calcio possono ostacolare l'azione dell'acido.

La rottura delle catene polimeriche all'interno del pannello può essere ottenuta mediante l'impiego di enzimi. Questi ultimi non sono però in grado di dissolvere il carbonato di calcio e richiedono perciò l'aggiunta di un mezzo acido per rimuovere completamente ogni residuo del fluido di perforazione.

D'altra parte la maggior parte degli enzimi diviene inattiva quando il pH scende a valore troppo bassi.

Più recentemente sono stati applicati sistemi in grado di liberare un acido organico *in situ*. Gli acidi organici, più deboli dell'acido cloridrico, consentono di rallentare la reazione con il carbonato di calcio, reazione che può essere ulteriormente ritardata quando sono utilizzati dei precursori di questi acidi. Si tratta di esteri in grado di subire un processo di idrolisi quando entrano in contatto con soluzioni acquose, rilasciando acido acetico, formico, lattico o glicolico. Tipicamente, l'acido viene rilasciato in concentrazioni dal 5% al 10% in volume in intervalli di tempo da 1 a 3-4 giorni, a seconda della formulazione e delle condizioni di fondo pozzo. Questi sistemi sono pressoché neutri alle condizioni iniziali e il pH non scende mai a valori eccessivamente ridotti. Infatti l'acido reagisce con il carbonato di calcio nel momento stesso in cui viene generato, andando a formare un sistema tampone. Ciò consente l'aggiunta di enzimi a questi sistemi in modo da poter attaccare nel modo più completo possibile anche i polimeri.

Ad oggi, numerose sono state le applicazioni di successo dei breaker basati sui precursori degli acidi organici sia in formazioni calcaree sia in formazioni di arenaria.

Quando le particolari esigenze di perforazione lo richiedono, i fanghi a base acqua sono sostituiti da drill-in fluid a base olio. Questi ultimi, soprattutto quando sono formulati come un'emulsione inversa di acqua in olio, offrono numerosi vantaggi fra cui una maggiore capacità inibente nei confronti delle formazioni reattive, una migliore lubrificazione e inibizione della corrosione, stabilità termica e una più alta tolleranza verso i contaminanti. I problemi ambientali legati all'uso di questo tipo di fluidi sono stati parzialmente risolti grazie allo sviluppo di liquidi organici sintetici "environmentally friendly".

I drill-in fluidi a base olio sono tipicamente concepiti per assicurare una forte stabilità dell'emulsione e ottime caratteristiche di bagnabilità all'olio. Tutto ciò va a beneficio delle operazioni di perforazione, ma costituisce una forte limitazione durante il completamento del pozzo. In particolare, il filtrato del fluido e il suo pannello possono alterare le caratteristiche di bagnabilità della formazione e creare emulsioni viscosi che vanno ad ostruire i pori della roccia, andando così a ridurre la produttività della zona mineralizzata.

I metodi utilizzati per rimuovere il filter cake di un fluido a base acqua si rivelano inefficaci se applicati direttamente su un pannello depositato da un fluido a base olio. In questo caso si rendono infatti necessari uno o più stadi di pretrattamento in cui la bagnabilità all'acqua dei solidi deve essere ripristinata. Ciò richiede l'impiego di grandi volumi di solventi e tensioattivi mixati insieme

in un fluido base in modo da riportare il sistema ad uno stato *water-wet* diluendo l'olio presente. Considerando il numero di stadi necessario e l'ingente consumo di fluidi per il trattamento, appare chiaro che la rimozione di un pannello a base olio è un processo lungo e costoso.

Oggi sono disponibili nuove tecnologie in grado di risolvere questi inconvenienti, rimuovendo il filter cake mediante un trattamento a singolo stadio.

L'impiego di microemulsioni costituisce un buon esempio di tutto questo. Una microemulsione è un sistema termodinamicamente stabile composto da una fase olio non polare, da una fase acquosa e da uno o più tensioattivi. La sua principale caratteristica è quella di possedere un'elevata capacità di solubilizzare l'olio al suo interno, riducendo a livelli minimi la tensione superficiale tra fase polare e fase non polare. Ciò consente di ripristinare la bagnabilità all'acqua dei solidi del pannello che possono quindi essere attaccati mediante un acido organico (tipicamente acetico o formico) aggiunto all'interno del sistema. Proprio per questa loro capacità, le microemulsioni si sono rivelate adatte per la pulizia dei filtri per il trasporto della sabbia intasati dai residui del fluido di perforazione.

È possibile anche un altro approccio per il ripristino dello stato *water-wet* dei solidi quando si tratta di fanghi a base olio. Esistono particolari fluidi di perforazione, cosiddetti reversibili, in grado di passare da un'emulsione inversa di acqua in olio ad un'emulsione diretta di olio in acqua in corrispondenza di un abbassamento del pH. Ciò è possibile grazie alla particolare natura chimica del tensioattivo utilizzato, in grado di interagire con gli ioni idrogeno presenti in soluzione. In questo modo il carbonato di calcio presente nel pannello ritorna ad essere bagnabile all'acqua e può essere attaccato mediante acido. L'abbassamento del pH viene innescato grazie all'utilizzo dei medesimi breaker basati sui precursori degli acidi organici utilizzati per i fanghi a base acqua. Talvolta lo stesso tensioattivo presente nel fango può essere aggiunto al breaker in modo da contribuire al processo di ripristino della bagnabilità.

I test di laboratorio per tutti questi sistemi costituiscono una fase irrinunciabile nel processo di selezione del breaker più adatto al caso di volta in volta considerato. Solo l'analisi di dati sperimentali consente di decidere quale tecnologia adoperare in modo da ottenere il miglior risultato. In questa tesi verranno esaminati quattro differenti breaker in abbinamento a due diversi fanghi. Il primo fluido di perforazione appartiene alla categoria dei fluidi reversibili ed il suo pannello è sottoposto all'azione di un precursore dell'acido glicolico e di un precursore dell'acido formico. Il secondo è invece un drill-in fluid di uso comune che ben rappresenta la tipologia di prodotti oggi disponibili sul mercato. Il suo filter cake può essere rimosso mediante l'utilizzo di una

microemulsione oppure attraverso il lavaggio con un particolare tensioattivo. Quest'ultima possibilità nasce da un precedente studio realizzato presso i laboratori Eni in cui il tensioattivo ha dimostrato la sua capacità di prevenire e risolvere emulsioni di acqua in olio, sebbene non sia mai stato applicato direttamente come filter cake breaker.

Allo scopo di simulare la deposizione del pannello viene usata una filtropressa collegata ad un linea ad alta pressione mediante la quale il fango filtra attraverso un setto poroso che riproduce la struttura della formazione. Il breaker viene collocato all'interno della filtropressa e lasciato agire per 24, 48 o 96 ore ad una temperatura di 80°C con una sovrappressione di 7 bar, mantenendo chiuse le valvole dello strumento. In questo modo si simula il collocamento del fluido a fondo pozzo e l'immediato isolamento della sezione da trattare. L'azione del breaker è valutata, oltre che visivamente, rilevando il tempo necessario a fluire attraverso il setto una quantità nota di acqua prima e dopo il trattamento.

L'analisi delle curve che riportano la massa d'acqua filtrata in funzione del tempo consente di individuare quale sistema sia più efficace nella rimozione del pannello a seconda delle condizioni operative. Nell'ottica di un'applicazione in pozzo, diverrà infine decisiva la stima dei tempi di completamento per poter poi scegliere quale breaker utilizzare.

CAPITOLO 1

Fluidi di perforazione e pozzi orizzontali

1.1 Funzioni generali dei fluidi di perforazione

Il fluido di perforazione, detto anche 'fango', è un fluido a base acqua o a base olio. Esso circola nel pozzo secondo lo schema sintetico di **Figura 1.1**, assolvendo alle seguenti funzioni [1]:

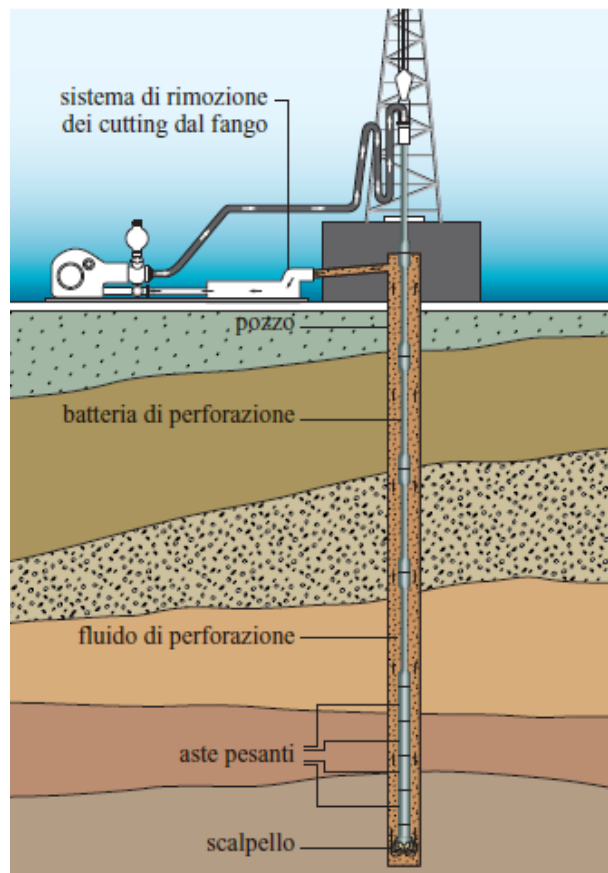


Figura 1.1 - Schema di circolazione del fluido di perforazione in pozzo

Rimozione e trasporto a giorno dei detriti (cutting) generati dallo scalpello. La capacità di trasporto dipende dalle proprietà del fluido (in particolare da

viscosità e densità) e dalla geometria dei cutting. La rapidità con cui i cutting vengono rimossi dal fondo foro influenza la velocità di avanzamento e la durata dello scalpello.

Bilanciamento della pressione di formazione. La pressione idrostatica della colonna di fango è mantenuta sempre più alta della pressione dei pori, regolando la densità del fluido di perforazione. Generalmente quest'ultima viene mantenuta maggiore del 5-10% rispetto alla densità necessaria per controbilanciare le pressioni previste. In questo modo si impedisce l'ingresso in pozzo dei fluidi di strato. La pressione idrostatica non deve comunque mai superare la pressione di fratturazione delle formazioni da attraversare.

Ostacolo al franamento delle pareti del pozzo. La pressione idrostatica del fango costituisce una sorta di sostegno temporaneo, poiché riequilibra parzialmente le tensioni esistenti nelle rocce prima della perforazione. Inoltre, in corrispondenza di rocce permeabili, il fango crea il 'pannello' (*filter cake*), una sorta di intonaco sulle pareti del foro che stabilizza ulteriormente il pozzo.

Blocco della ricaduta dei cutting quando si arresta la circolazione. Il fluido di perforazione, passando dallo stato di moto alla quiete, deve gelificare rapidamente per rallentare o bloccare la ricaduta dei cutting in sospensione. Se ciò non avviene, la batteria di perforazione potrebbe incastrarsi per la sedimentazione dei cutting a fondo foro. La proprietà di alcuni fluidi di formare un ammasso gelatinoso se in quiete, e di tornare allo stato liquido se in moto, è detta 'forza di gel'.

Raffreddamento e lubrificazione delle attrezzature di perforazione. In particolare dello scalpello e della batteria di perforazione, che presentano fenomeni di strisciamento in numerosi punti del foro.

Limitazione del danneggiamento degli strati mineralizzati. Durante la formazione del pannello, il filtrato penetra radialmente nella formazione generando una 'zona invasa', in cui la permeabilità relativa all'olio o al gas diminuisce; qualora siano presenti argille, si può avere anche una diminuzione della permeabilità assoluta della formazione. Allo scopo di evitare invasioni troppo estese, è possibile regolare le proprietà del fango in modo che si formi rapidamente un pannello sottile e impermeabile.

Fonte di informazioni geologiche e stratigrafiche. Il campionamento e l'analisi dei cutting, il monitoraggio dei gas disciolti nel fango e il controllo delle sue variazioni chimico-fisiche (temperatura, pH, ecc.) forniscono importanti indicazioni sull'andamento della perforazione.

1.2 Drill-in fluid (DIF)

I *drill-in fluid* (chiamati anche *Reservoir Drilling Fluid*, RDF) sono speciali fluidi progettati esclusivamente per perforare la sezione del pozzo che attraversa la formazione mineralizzata. Le ragioni per usare tali tipi di fluidi sono [2]:

- Ottenere una buona perforazione del reservoir, spesso in direzione orizzontale.
- Minimizzare il danneggiamento e massimizzare la produzione delle zone mineralizzate.
- Facilitare le operazioni di completamento.

I drill-in fluid possono essere a base acqua oppure a base olio e contenere polimeri e/o solidi con un'adeguata granulometria; componenti che, ove le condizioni lo consentano, possono anche essere evitati. Più in generale, comunque, solamente gli additivi essenziali per la riduzione del filtrato e il trasporto dei cutting sono presenti in un drill-in fluid. Nonostante questi fluidi siano intrinsecamente meno dannosi rispetto ai convenzionali fluidi di perforazione, essi devono essere formulati in base alle esigenze specifiche di ogni caso. Un drill-in fluid deve assicurare una corretta rimozione dei detriti, una buona lubrificazione dello scalpello e deve anche essere compatibile con le argille e con i fluidi di giacimento. Al fine di ottenere la massima produttività dal pozzo, l'invasione del filtrato nella formazione così come la creazione di un pannello eccessivamente spesso e difficile da rimuovere devono essere accuratamente evitate.

Le principali proprietà che un drill-in fluid deve esibire sono molto simili a quelle di un fluido di completamento e sono:

- Una sufficiente densità (in condizioni di fondo pozzo) per controbilanciare la pressione dei fluidi di formazione.
- Capacità di non danneggiare la formazione e quindi:
 - Assenza di solidi che potrebbero ostruire il mezzo poroso o, in caso di eccessive perdite di circolazione, contenere solo solidi che possano essere facilmente rimossi.

- Filtrato compatibile con la formazione, che non alteri la bagnabilità della roccia o provochi rigonfiamenti delle argille.
- Compatibilità con i fluidi di formazione per evitare emulsioni e precipitati.
- Capacità di mantenere la stabilità delle pareti del foro anche in formazioni non consolidate, creando un pannello tenace, sottile e impermeabile.
- Stabilità termica.
- pH basico per non essere corrosivo nei confronti delle attrezzature.

I drill-in fluid possono essere suddivisi in due categorie:

- a base acqua
- a base olio

1.2.1 Drill-in fluid a base acqua

I drill-in fluid a base acqua possono essere preparati con acqua dolce, acqua di mare o differenti tipi di soluzioni saline (*brine*) a seconda della densità richiesta. Questi fluidi possono contenere materiali di appesantimento (generalmente carbonato di calcio o altri sali) e viscosizzanti (polimeri) allo scopo di assicurare una buona capacità di trasporto e sospensione dei cutting e dei materiali di appesantimento stessi. Essi sono specificatamente usati per perforare formazioni produttive quando la prevenzione del danneggiamento causato dai fluidi tradizionali è particolarmente importante.

Proprio per assicurare un basso danneggiamento della formazione e una facile rimozione del pannello durante l'erogazione del pozzo, le seguenti regole di base vengono normalmente rispettate:

- Bentonite (viscosizzante) e barite (materiale di appesantimento) non sono di norma utilizzate in quanto causano un pesante danneggiamento della formazione e non sono attaccabili mediante acido.
- Diversi brine privi di solidi vengono utilizzati nella formulazione del fluido. I principali sono a base di cloruro o bromuro di sodio o di calcio, eventualmente miscelati insieme nella stessa soluzione a seconda della densità richiesta.
- Xanthan Gum e Scleroglucano sono i polimeri più frequentemente utilizzati con funzione viscosizzante.
- Temperature particolarmente elevate possono rappresentare un limite per i normali DIF a base acqua. In questi casi vengono utilizzati soluzioni

saline molto concentrate o sature e polimeri sintetici più resistenti alle alte temperature.

- Diversi sali come cloruro di potassio, acetato di potassio o formiato di potassio vengono usati per inibire l'espansione delle argille reattive.
- I materiali intasanti usati per contrastare le perdite di filtrato sono essenziali per prevenire il danneggiamento della formazione, ma devono anche poter essere facilmente rimossi a perforazione avvenuta. Il carbonato di calcio è il principale solido usato per questa funzione. La sua granulometria è strettamente legata alla permeabilità della formazione e la purezza deve essere tale da consentirne una facile degradazione mediante acido. Altri materiali intasanti sono il cloruro di sodio, utilizzato in brine saturi, e le resine idrocarburiche (solubili in olio o in solventi organici).
- L'amido viene generalmente utilizzato come ulteriore riduttore di filtrato in quanto facilmente idrolizzabile mediante l'impiego di enzimi o di acidi.

1.2.2 Drill-in fluid a base olio

I DIF a base olio assicurano buone prestazioni, anche a confronto con i fluidi a base acqua, sotto diversi punti di vista. Posseggono caratteristiche non danneggianti per la formazione, hanno una maggiore stabilità termica e presentano una maggiore tolleranza verso le contaminazioni. La loro formulazione segue i seguenti criteri:

- Oli sintetici (olefine lineari o ramificate) o minerali possono essere usati come fluidi base per questi DIF. A seconda della struttura molecolare questi oli esibiscono densità e viscosità molto differenti, il che rende necessari test specifici per individuarne con precisione le caratteristiche.
- Brine di diversi sali e diversi rapporti olio/acqua (*O/W ratio*) possono essere usati nelle preparazioni di questi fluidi per ottenere le proprietà reologiche specifiche per ogni caso.
- Devono essere impiegati tensioattivi non danneggianti e agenti bagnanti non particolarmente forti per non alterare la bagnabilità della roccia o la sua permeabilità.
- Il principale agente intasante è il carbonato di calcio, il cui dosaggio deve essere regolato con cura per evitare un'eccessiva invasione di solidi nella formazione.

1.3 Formazione del pannello durante la perforazione

Se da un lato la formazione del pannello è importante e necessaria per contenere l'invasione di filtrato, in quanto esso agisce come una barriera a permeabilità ridotta tra il foro e la formazione, dall'altro una sua rimozione completa e soprattutto uniforme appare necessaria per ottimizzare le prestazioni del pozzo, come verrà spiegato nel seguito.

1.3.1 Meccanismo di formazione del pannello

Durante la perforazione la pressione del fango è normalmente superiore alla pressione dei fluidi di strato allo scopo di prevenirne l'ingresso in pozzo, evitando così pericolosi *kick*. Quando lo scalpello penetra la roccia, il fluido di perforazione invade la formazione a causa della differenza di pressione tra il fango e i fluidi di giacimento. L'iniziale filtrazione del fluido di perforazione porta le particelle solide di diametro inferiore ad entrare nella formazione, ostruendone i pori. I solidi con un diametro maggiore di quello dei pori, invece, sono in parte trattenuti sulla superficie della formazione, iniziando a costruire un pannello esterno, in parte sono asportati mediante la circolazione del fango nell'*annulus* tra foro e batteria di perforazione (**Figura 1.2**).

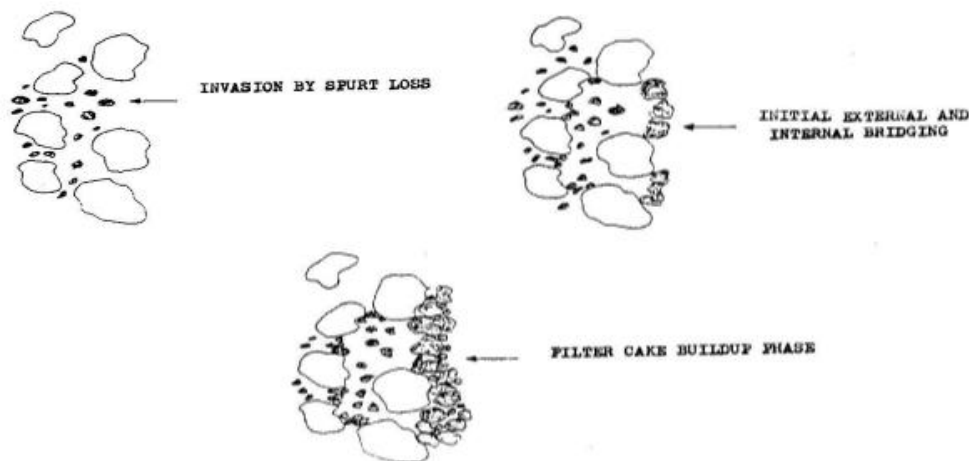


Figura 1.2 - Ostruzione dei pori della formazione durante la deposizione del pannello

La deposizione di un filter cake a bassa permeabilità sulla superficie del mezzo poroso previene efficacemente il trasporto di ulteriori solidi all'interno della formazione, ma non arresta l'invasione del filtrato liquido. Via via che il filtrato penetra nella roccia porosa, lo spessore del pannello cresce, trattenendo le particelle solide sino a che non viene raggiunto un equilibrio dinamico [3]. Quando ciò accade, la velocità di deposizione dei solidi, dovuta all'infiltrazione della parte liquida del fango, e la velocità di erosione del pannello, causata dalla circolazione del fluido di perforazione, si uguagliano e il pannello mantiene uno spessore costante (Figura 1.3 e Figura 1.4).

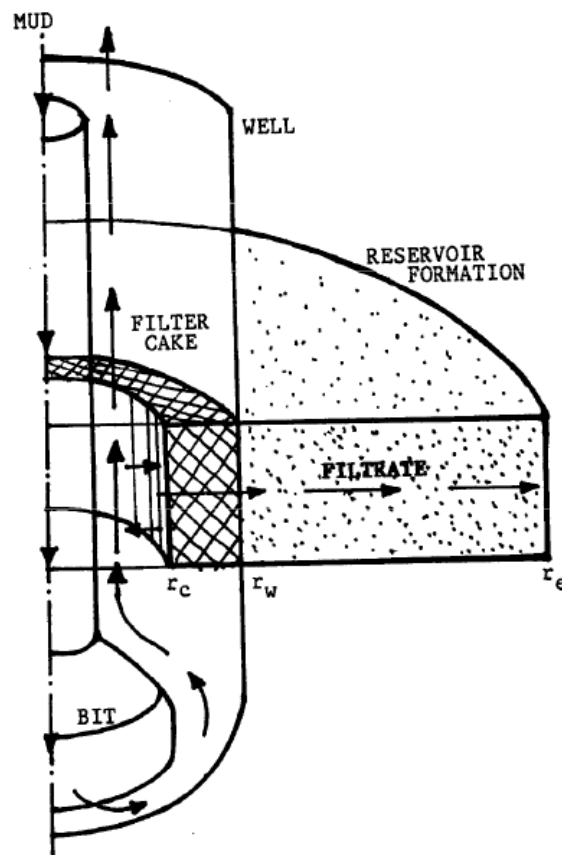


Figura 1.3 - Circolazione del fango e deposizione del pannello durante la perforazione

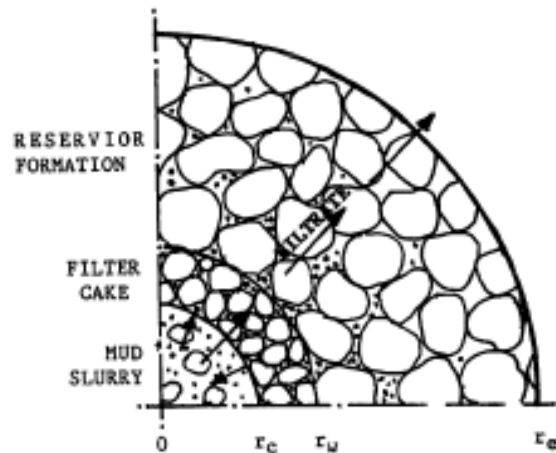


Figura 1.4 - Deposizione del pannello e invasione del filtrato

Lo spessore del pannello è influenzato anche da altri fattori tra cui i più significativi sono [4]:

- La rotazione della batteria di perforazione, eventualmente con un certo grado di deviazione, che può portare al contatto intermittente o ciclico tra il pannello e le aste di perforazione.
- La regolare estrazione dello scalpello dal foro per consentire l'aggiunta delle aste di perforazione necessarie a raggiungere maggiori profondità, che può provocare l'asportazione del pannello precedentemente formatosi.

Quando la circolazione del fango è interrotta per permettere l'aggiunta delle aste di perforazione, l'erosione del pannello è discontinua, ma la filtrazione continua ad aver luogo in condizioni statiche a causa della differenza di pressione tra il fango e i fluidi di strato. Pertanto durante la perforazione la deposizione del pannello è una sequenza di fasi di filtrazione dinamica e statica.

1.3.2 Composizione del pannello

La composizione del filter cake è funzione del tipo di fango utilizzato durante la perforazione e della mineralogia della formazione attraversata. Il pannello consiste tipicamente in un insieme di polimeri, particelle solide e di natura colloidale con acqua o olio come fase liquida interstiziale.

In riferimento al pannello derivante da drill-in fluid a base acqua, fra i componenti principali si trova il carbonato di calcio, usato come materiale

intasante per ridurre le perdite di circolazione durante la perforazione. Possono essere presenti anche diversi polimeri fra cui amido, xanthan gum e sceleroglucano usati sia come viscosizzanti sia come riduttori di filtrato. Il pannello rimane impregnato anche della fase liquida del fango costituita da una soluzione salina generalmente di cloruro o bromuro di sodio o di calcio, aventi funzioni di appesantimento.

Il pannello derivante da drill-in fluid a base olio è anch'esso costituito da carbonato di calcio, ma fra i suoi componenti si ritrovano anche i composti chimici utilizzati per stabilizzare l'emulsione olio-acqua e le argille organofile usate come viscosizzanti. Nel pannello rimangono inoltre intrappolati i residui di brine presenti nel fango per ottenere le proprietà reologiche desiderate. I solidi in questo tipo di filter cake sono oil-wet. Come verrà spiegato nel seguito, ciò comporta particolari problemi durante la rimozione.

Il pannello contiene anche una parte dei detriti di perforazione, la cui composizione dipende dalla mineralogia della roccia. Si può trattare di vari tipi di argille, sabbie o rocce carbonatiche.

1.4 Pozzi orizzontali e danneggiamento della formazione

Il danneggiamento della formazione causato dal fluido di perforazione deve essere, se possibile, eliminato. Questo approccio porta all'adozione di tecniche più o meno aggressive per la sua rimozione. Tuttavia, in molti casi, trattamenti eccessivamente complicati aumentano il rischio di ridurre ulteriormente la permeabilità della formazione.

I pozzi orizzontali sono in grado di penetrare molto in profondità nel giacimento, esponendo il foro ad una superficie di formazione produttiva almeno di un ordine di grandezza superiore a quella raggiungibile con un pozzo verticale. Questo conduce a due fattori opposti che influiscono sulla produttività di un pozzo orizzontale [5].

Da un lato, grazie all'ingente area disponibile al flusso di idrocarburi, i pozzi orizzontali sono in grado di tollerare livelli di danneggiamento della formazione maggiori rispetto ai pozzi verticali, continuando a produrre con elevate portate. Dall'altro, i tempi di perforazione di un pozzo orizzontale sono generalmente più lunghi (a parità di formazione attraversata) rispetto a quelli di un pozzo verticale, dando al fluido di perforazione maggior tempo per invadere il mezzo poroso e, potenzialmente, causare danneggiamenti più severi.

Pertanto, una parziale riduzione di permeabilità può essere tollerabile nei pozzi orizzontali, a patto che il foro si estenda sufficientemente in profondità

all'interno della formazione in modo tale da assicurare una superficie di flusso adeguata.

Dal punto di vista del fluido di perforazione, un pozzo può essere diviso in due sezioni. Nella prima – dalla superficie al top del giacimento– i due fattori essenziali nel processo di perforazione sono il rispetto dei vincoli ambientali e di sicurezza e il costo dell'operazione. Nella seconda – durante l'attraversamento del giacimento vero e proprio – i vincoli ambientali rimangono di primaria importanza, ma i costi sono posti in secondo piano dalla necessità di minimizzare il danneggiamento della formazione.

Viene considerato come danneggiamento della formazione qualunque ostacolo che diminuisca la permeabilità del mezzo poroso, riducendo la produttività (o l'iniettività) del pozzo. Il danneggiamento può aver luogo durante tutti gli stadi della costruzione di un pozzo, durante i trattamenti di stimolazione ed anche durante la produzione. Di seguito ci si concentrerà sul danneggiamento della formazione indotto durante la perforazione.

Una modalità per quantificare il danneggiamento è l'uso del cosiddetto effetto skin. Esso tiene conto dell'ulteriore caduta di pressione necessaria per vincere la resistenza al flusso nella zona a permeabilità ridotta intorno al foro (Figura 1.5).

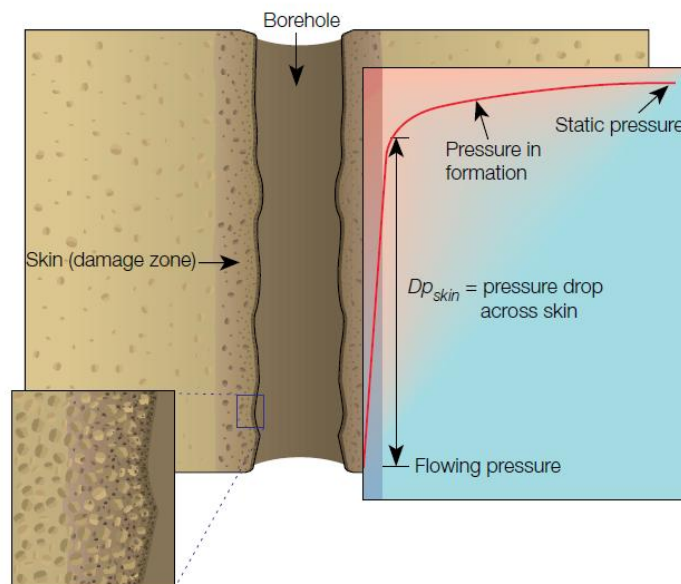


Figura 1.5 - Effetto skin nell'interno del foro

Oggi la maggior parte dei pozzi verticali è completata mediante casing o liner cementati e poi provvisti di *perforation*. Diversamente, i pozzi orizzontali sono completati in foro scoperto (*open hole*), eventualmente con sistemi per il controllo della sabbia quali filtri a spirale, filtri pre-impaccati (*prepacked screen*) o *gravel pack*. Questi tipi di completamento rendono il pozzo ancora più sensibile agli effetti del danneggiamento della formazione per almeno due motivi [5]. In primo luogo, gli idrocarburi devono essere prodotti attraverso il pannello e la zona invasa dal filtrato, data l'assenza di *perforation* che li bypassino. In secondo luogo, gli strumenti per il controllo della sabbia sono esposti al rischio di intasamento.

1.4.1 Meccanismi di danneggiamento della formazione in un pozzo orizzontale

Esistono almeno quattro differenti meccanismi diversi attraverso cui un fluido di perforazione può ridurre la produttività di un pozzo orizzontale [5] (**Figura 1.6**).

Invasione dei solidi. I solidi contenuti nel fluido di perforazione penetrano all'interno della formazione – nell'ordine di alcuni millimetri – secondo il processo descritto al paragrafo 1.3, occludendo o riducendo le dimensioni dei pori della roccia e formando quello che viene definito pannello interno (per distinguerlo dal pannello esterno che rimane invece depositato sulla superficie interna del foro). Il pannello interno causa una restrizione del flusso di idrocarburi sino a che non viene rimosso mediante un trattamento specifico o durante la fase iniziale di spurgo del pozzo. Il danneggiamento indotto dai solidi dipende dalla loro granulometria rispetto alla dimensione dei pori della roccia. Come regola generale, particelle con una dimensione caratteristica compresa tra un sesto e un terzo del diametro dei pori sono in grado di penetrare significativamente nella formazione prima di occluderla del tutto, mentre particelle più piccole di un sesto del diametro dei pori non rappresentano una fonte di danneggiamento.

Invasione del filtrato. Il filtrato del fluido di perforazione può interagire chimicamente e fisicamente con la roccia, causando un severo danneggiamento quale, ad esempio, la formazione di precipitati insolubili.

Mobilizzazione della particelle più fini. Il filtrato di un fluido a base acqua che invade una roccia contenente olio può rendere mobili le particelle più fini già

presenti nel mezzo poroso. Ciò può essere innescato da un cambio di salinità, dalla presenza di deflocculanti nel filtrato o da velocità del fluido troppo elevate all'interno delle cavità più piccole. La migrazione delle particelle di dimensioni ridotte può causare severi danneggiamenti, ostruendo i pori della matrice. Generalmente, le particelle mobili con una dimensione tra 1 e 100 μm sono considerate le più dannose, dato che solidi più piccoli di 1 μm rimangono saldamente attaccati alla superficie dei grani più grandi grazie alle forze di Van der Waals, mentre particelle oltre i 100 μm hanno dimensioni più grandi della maggior parte dei pori e non possono percorrere grandi distanze.

Cambiamento di bagnabilità. Quando il filtrato di un fluido a base olio invade una formazione con bagnabilità all'acqua (*water-wet*), i tensioattivi o alcuni tipi di polimeri possono cambiare la bagnabilità della roccia. L'acqua presente in formazione tende così a formare piccole gocce all'interno dei pori, alterando la permeabilità relativa degli idrocarburi e ostacolandone la produzione. Infatti, i tensioattivi e gli agenti bagnanti sono specificatamente concepiti per rendere i materiali d'appesantimento e i detriti di perforazione idrofobici e quindi bagnabili all'olio (*oil-wet*). Pertanto è inevitabile che, se questi composti penetrano nella roccia, anche quest'ultima assuma caratteristiche oil-wet.

Come già accennato, il completamento in foro scoperto è particolarmente soggetto a ostruzioni e danneggiamenti che possono pregiudicare le prestazioni complessive di un pozzo orizzontale. Ad esempio, quando i filtri per il controllo della sabbia non sono disposti centralmente all'interno del foro, il pannello esterno e i detriti di perforazione tendono a rimanere depositati sul lato inferiore del foro stesso.

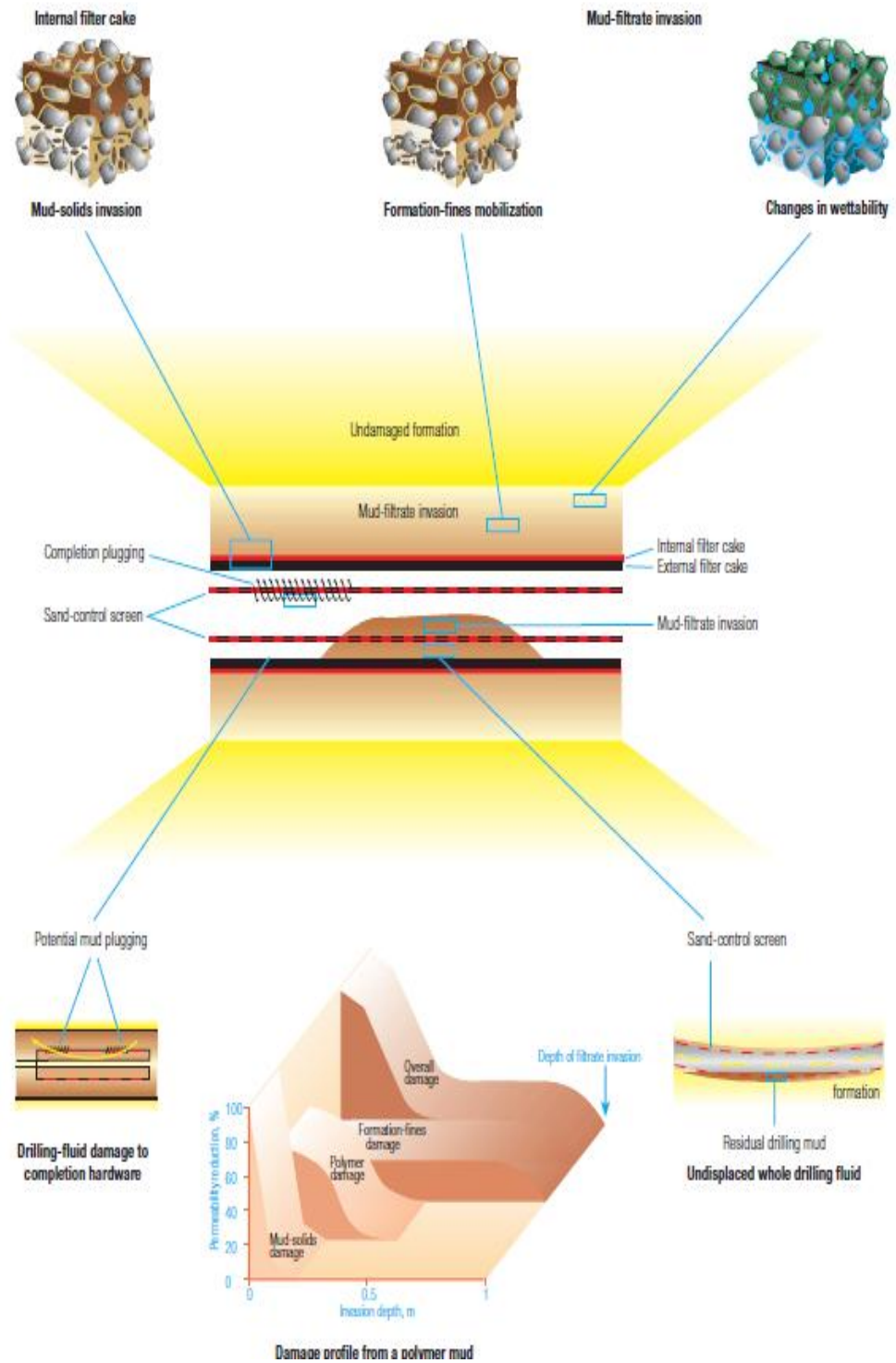


Figura 1.6 - Meccanismi di danneggiamento della formazione dovuti alla perforazione orizzontale

1.4.2 L'effetto del danneggiamento sulla produttività di un pozzo orizzontale

La definizione del fattore di skin ottimo per un pozzo orizzontale non è semplice. Alcuni pozzi possono tollerare un significativo danneggiamento dovuto al fluido di perforazione prima che la loro produttività si riduca eccessivamente. In altri casi, è possibile ammettere solo un ridotto fattore di skin, condizione non sempre economicamente conseguibile con la maggior parte dei fanghi ad oggi disponibili [6]. Caratteristiche del giacimento, profilo del pozzo, tipo di completamento e considerazioni economiche contribuiscono tutti a definire il fattore di skin ottimo.

Un altro elemento determinante è rappresentato dallo scopo per il quale il pozzo è stato eseguito. Nei pozzi esplorativi, dove l'obiettivo è quello di verificare la presenza di idrocarburi nel sottosuolo, un moderato fattore di skin può essere ritenuto accettabile, mentre nello sviluppo di un campo petrolifero, ottenere danneggiamenti minimi è di primaria importanza. Nel caso di pozzi deviati, l'obiettivo principale è quello di assicurare la piena produttività, in modo da massimizzare il recupero degli idrocarburi. I pozzi perforati in direzione orizzontale, tali da mantenere una distanza costante da acquiferi e cappe di gas, richiedono cadute di pressioni uniformi in modo da ridurre il rischio di un effetto coning.

Pertanto la conoscenza della distribuzione del danneggiamento lungo tutto l'intervallo produttivo del pozzo è di grande importanza. L'incidenza sulla produttività del pannello (sia interno sia esterno) e, più in generale, della riduzione di permeabilità della formazione nell'intorno del pozzo sono stati oggetto di numerosi studi [7,8].

La percentuale del foro aperta al flusso così come la distribuzione dei diversi segmenti produttivi lungo l'intera lunghezza di un pozzo orizzontale possono avere un impatto sulla produttività maggiore rispetto alla riduzione di permeabilità nell'intorno del pozzo stesso.

Una riduzione contenuta della permeabilità nell'intorno del foro ha una rilevanza limitata sull'efficienza di flusso¹ e le differenze nella profondità di invasione del filtrato nella formazione non sono significative sino a quando la riduzione di permeabilità non diviene marcata (**Figura 1.7**).

¹ L'efficienza di flusso è definita come il rapporto tra la portata di idrocarburi effettiva in presenza di skin e la portata di idrocarburi ideale in assenza di skin, a parità di caduta di pressione.

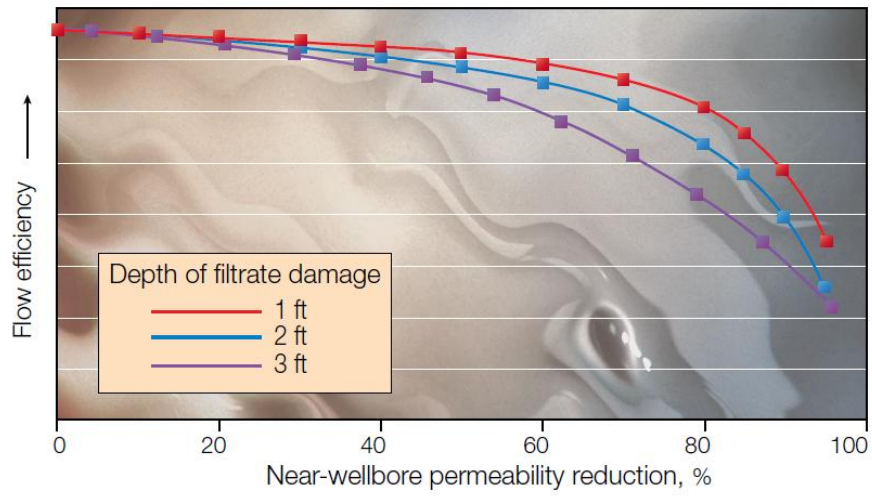
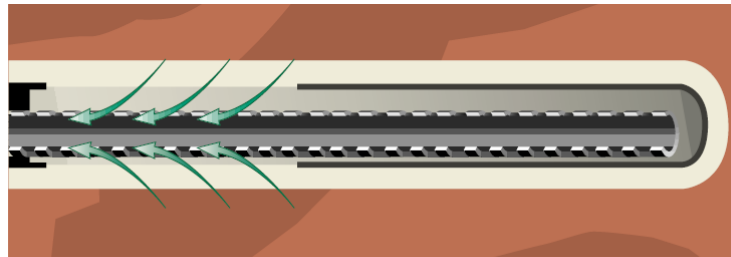
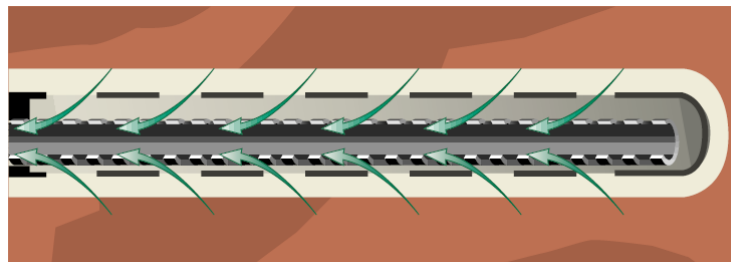


Figura 1.7 - Effetto della riduzione di permeabilità intorno al foro sull'efficienza di flusso

Se una data percentuale del pannello viene rimossa per consentire la produzione di idrocarburi, l'efficienza di flusso risulta maggiore se la rimozione è distribuita su un gran numero di intervalli piuttosto che concentrata in un unico tratto (Figura 1.8 e Figura 1.9).



50% of formation flowing, but no flow from lower half of well



50% of well not flowing, but from a number of evenly spaced intervals

Figura 1.8 - Differente distribuzione del flusso lungo un pozzo orizzontale

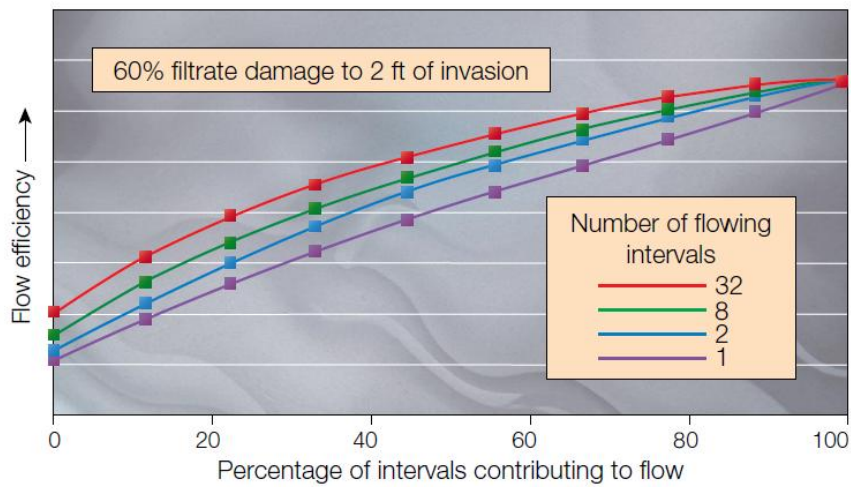


Figura 1.9 - Effetto del numero di intervalli produttivi sull'efficienza di flusso

Le permeabilità del pannello variano tipicamente tra 10^{-2} e 10^{-6} md (millidarcies), a seconda del tipo di fluido, della pressione di filtrazione e del contenuto di solidi. La rimozione del pannello non deve essere necessariamente completa. Piuttosto che rimuovere completamente il filter cake, aumentare la sua permeabilità sino almeno a 0,1 md è sufficiente a ottenere buone efficienze di flusso. Ad esempio, in un tipico foro, un pannello con una permeabilità di 0,1 md e uno spessore di 3 mm conduce ad un fattore di skin di 5, mentre un pannello del medesimo spessore con una permeabilità di 0,01 md porta ad un fattore di skin di 56.

Risulta dunque chiaro che, benché un pozzo con skin nullo sia l'obiettivo a cui tendere, la perforazione conduce inevitabilmente ad un danneggiamento più o meno severo nell'intorno del pozzo. D'altra parte, se il pozzo è in grado di produrre al suo massimo potenziale, tale danneggiamento è considerato tollerabile.

Il concetto di "tollerabilità" è strettamente collegato alle conseguenze del danneggiamento. Nonostante le nuove tecniche oggi a disposizione, risulta spesso difficile quantificare in maniera precisa l'estensione e gli effetti del danneggiamento [9]. Test su campioni di roccia vengono condotti con lo scopo di ottenere dati affidabili per prevedere gli effetti del danneggiamento, tenendo conto della geometria del pozzo, dello spessore del giacimento, delle caratteristiche di anisotropia della formazione, della lunghezza del foro e della sua vicinanza ad altri pozzi.

Per capire quanto il danneggiamento sia tollerabile, è necessario conoscere l'indice di produttività² di un pozzo con skin nullo. L'approccio comunemente utilizzato è quello di prendere a riferimento un pozzo verticale (per il quale l'indice di produttività è di più facile calcolo) [10]. Partendo dall'influenza dello spessore della formazione e dell'anisotropia sul fattore di skin, sono state formulate nuove relazioni che confrontano l'efficienza di flusso di un pozzo orizzontale con quella di un pozzo verticale perforato nel medesimo giacimento.

Il grado con cui un aumento dello skin influenza la produttività di un pozzo orizzontale dipende dalla sua area di drenaggio, il che introduce il concetto di "skin neutro". Quando il fattore di skin è pari a quello neutro, la produzione del pozzo orizzontale e quella del pozzo verticale preso a riferimento sono diminuite della medesima quantità. Con un fattore di skin superiore a quello neutro, il pozzo orizzontale presenta una produzione inferiore a quella del pozzo verticale, viceversa per valori di skin inferiori al neutro. Alterare la geometria del pozzo orizzontale, ad esempio aumentandone la lunghezza o l'area di drenaggio, può mitigare questo effetto e incrementare i vantaggi su un pozzo verticale (**Figura 1.10**). Pertanto, la conoscenza del valore di skin neutro è essenziale per stabilire l'estensione minima dell'area di drenaggio. Per una data geometria, si può rilevare la sensibilità di un pozzo orizzontale al fattore di skin e stabilire infine quale sia il livello tollerabile di danneggiamento.

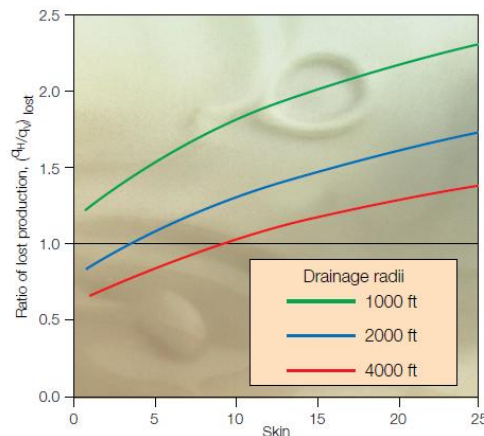


Figura 1.10 - Influenza dell'area di drenaggio sulla produttività di un pozzo orizzontale

² L'indice di produttività è definito come il rapporto tra la portata di olio prodotta e la caduta di pressione tra giacimento e fondo pozzo (drawdown).

1.5 Rimozione del pannello durante il flow-back

Le opzioni possibili per trattare il fluido di perforazione prima di completare un pozzo orizzontale in foro scoperto sono essenzialmente tre [11]:

- Spiazzare il fango mediante brine con ridotto contenuto di solidi.
- Spiazzare il fango mediante un *filter cake breaker*³.
- Spurgare il fango residuo in pozzo insieme agli idrocarburi attraverso le attrezzature di completamento (*flow-back*).

Nonostante l'ultima modalità sia la più semplice, essa non è esente da rischi. Il fluido di perforazione, infatti, deve essere stato concepito per fluire attraverso il completamento senza indurre ulteriori danneggiamenti ed anche il pannello deve essere sollevato sufficientemente dalla superficie del foro in modo da consentire il passaggio dei fluidi di strato, pena un abbassamento della produttività come descritto precedentemente.

Quando il pozzo inizia a erogare idrocarburi si possono distinguere due fasi nel processo di rimozione del pannello. Dapprima, non appena i fluidi di strato iniziano ad attraversare la formazione nell'intorno del pozzo, il pannello viene distaccato dalla formazione (*lift-off*) oppure subisce fessurazioni localizzate (*pinhole*) (Figura 1.11 e Figura 1.12).

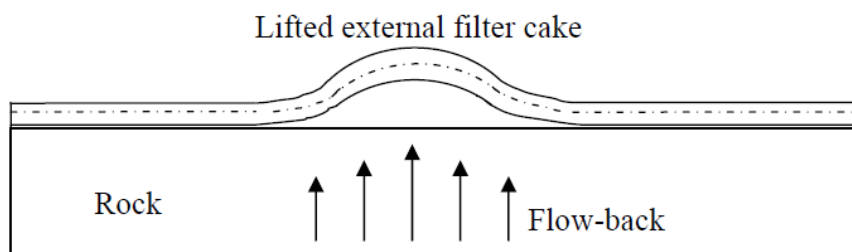


Figura 1.11 - Sollevamento del pannello durante il flow-back

³ Si rimanda ai capitoli successivi per la descrizione dei filter cake breaker, specifico oggetto di questa tesi.

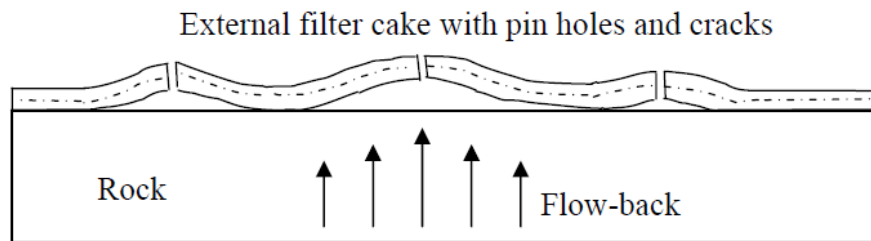


Figura 1.12 - Fessurazioni nel pannello durante il flow-back

Successivamente il flusso, ormai stabilizzato, incrementa il numero e l'ampiezza delle fessurazioni all'interno del pannello e una parte dei solidi e dei polimeri che hanno invaso la formazione viene rimossa. Nonostante la produttività finale sia determinata dal danneggiamento residuo quando la portata è ormai quella stabilita in sede di progetto, la perdita di carico iniziale (*flow-initiation pressure*) attraverso il pannello è determinante negli istanti iniziali di produzione del pozzo; laddove questa superi la caduta di pressione (*drawdown*) attesa tra giacimento e fondo pozzo, l'uso di breaker specifici si rende necessario.

Numerosi test sono stati condotti nel tentativo di chiarire i fattori che influenzano la *flow-initiation pressure* e la rimozione del pannello [12]. I valori di pressione necessari per avere flusso attraverso i campioni analizzati sono stati rilevati prima e dopo la rimozione meccanica del pannello, in modo da valutarne l'effettivo impatto sulla caduta di pressione. Quest'ultima appare controllata più dalla profondità di invasione dei solidi che dalla presenza di un pannello esterno; infatti i valori rilevati non mostrano dipendenza dalla presenza del filter cake. La *flow-initiation pressure* è dunque una misura della pressione necessaria a rimuovere le particelle solide dai pori. All'aumentare della permeabilità della roccia, la *flow-initiation pressure* prima diminuisce per poi aumentare nuovamente. Ciò può essere spiegato considerando due meccanismi contrastanti che prevalgono l'uno sull'altro alternativamente al crescere della permeabilità del mezzo poroso. Infatti la *flow-initiation pressure* dipende sia dal gradiente di pressione richiesto per rimuovere le particelle dai pori sia dalla profondità di invasione di tali particelle. All'aumentare della permeabilità il gradiente di pressione diminuisce, ma la profondità di invasione dei solidi aumenta. Quest'ultimo effetto domina quando la permeabilità supera i 2000 md.

Il meccanismo di rimozione del filter cake esterno è invece funzione delle caratteristiche intrinseche del pannello. La tendenza del pannello ad essere eliminato dalla superficie del mezzo poroso dipende dalla caduta di pressione a

cavallo dello stesso. Questa caduta di pressione è funzione della densità e dello spessore del pannello, del coefficiente di perdita di carico e della forza di adesione tra pannello e superficie della roccia. La caduta di pressione può essere anche molto piccola durante il flow-back a causa della formazione di microfratture e piccoli fori all'interno del pannello stesso. Ciò dipende da quella che viene definita 'forza del pannello' (*filtercake yield strenght*). Il concetto di forza del pannello è analogo a quello di forza di gel, usato per descrivere i fluidi di perforazione e i cementi. Pertanto pannelli più deboli presentano una minore perdita di carico (a causa delle fessurazioni) e la loro rimozione durante la fase di erogazione risulta più difficile. Per gli stessi motivi, filter cake più compatti e a bassa permeabilità sono più facili da rimuovere durante il flowback.

La dimensione media dei pori e la litologia appaiono correlati con l'efficacia di rimozione del pannello. Pannelli dello stesso fango depositati su campioni di rocce carbonatiche con una ridotta dimensione media dei pori sono rimossi più facilmente rispetto a quelli depositati su campioni di arenarie aventi pori più grandi. Ciò è dovuto ad un differente effetto delle forze di adesione tra roccia e pannello, anche se il meccanismo con cui agisce questo tipo di interazione non è ancora stato studiato a fondo.

La 'forza del pannello' è dunque la grandezza decisiva nel determinare la possibilità della sua rimozione. Essa dipende essenzialmente dal contenuto di acqua nel fango e dalla granulometria del materiale di appesantimento [13]. Ad un maggior contenuto di acqua corrisponde, in genere, una minor forza del pannello. Particelle più fini nel fango danno luogo a pannelli più 'forti'. Filter cake formati da carbonato di calcio molto grossolano non hanno, al contrario, quasi nessuna consistenza.

La scelta di rimuovere il pannello attraverso il flusso di idrocarburi è dunque possibile solo in presenza di filter cake consistenti e a bassa permeabilità e può costituire una valida opzione solo se considerata all'interno di una procedura complessiva che parta da un'attenta scelta del fango e dal tipo di completamento. Quest'ultimo, infatti, deve essere progettato specificatamente per evitare pericolose e controproducenti ostruzioni del flusso, con conseguente aumento della caduta di pressione tra giacimento e fondo pozzo e diminuzione dell'indice di produttività.

CAPITOLO 2

Filter cake breaker per pannelli a base acquosa

L'utilizzo di fluidi di perforazione a base acquosa riduce i problemi di impatto ambientale, ma rende necessario l'utilizzo di diversi additivi chimici per ottenere le proprietà reologiche indispensabili durante la perforazione [14]. Polimeri e carbonato di calcio sono ampiamente adoperati per contenere il volume di filtrato e consentire la formazione di un pannello di buona qualità, sottile e impermeabile.

I metodi adottati per la rimozione del pannello sono numerosi. Fra quelli di maggior impiego vi sono l'utilizzo di enzimi o di sostanze acide o una loro combinazione.

2.1 Principali riduttori di filtrato utilizzati nei drill-in fluid a base acquosa

I riduttori di filtrato sono aggiunti ai fluidi di perforazione a base acquosa per ridurre il volume della fase liquida che penetra all'interno della formazione con lo scopo di limitare sia eventuali problemi legati all'instabilità del foro, causata dall'interazione tra l'acqua e le argille di strato, sia il danneggiamento della matrice in corrispondenza degli strati produttivi.

I riduttori di filtrato agiscono secondo uno dei seguenti meccanismi [15]:

- ostruzione dei pori della matrice.
- riduzione della portata di filtrato mediante incremento della viscosità della fase liquida;
- riduzione della permeabilità del pannello mediante deflocculazione e compressione;

Diversi sono gli additivi disponibili per controllare le perdite di fluido e possono essere raggruppati in due categorie principali:

Particolato solido, ossia materiale caratterizzato da una dimensione caratteristica molto ridotta in grado di penetrare all'interno del pannello, riducendone la permeabilità. Il carbonato di calcio appartiene a questa categoria.

Polimeri solubili in acqua, che controllano il volume di filtrato attraverso una combinazione delle modalità descritte sopra. L'ostruzione fisica dei pori è senz'altro il meccanismo prevalente. I polimeri in grado di assicurare questo effetto devono avere dimensioni sufficientemente ridotte e compatibili con il diametro dei pori della roccia (in genere uguale o inferiore a 1 μm). Essi non devono essere completamente solubili in acqua, pertanto gli amidi sono generalmente impiegati per questa funzione. I polimeri in soluzione possono anche formare aggregati colloidali debolmente legati, ma sufficientemente stabili da penetrare nella struttura del pannello. Essi possono anche essere adsorbiti sulla superficie dei grani, riducendo la dimensione dei pori che vanno ad occludere.

L'effetto sulla mobilità dell'acqua, dovuto ad un aumento della viscosità, è ottenibile mediante l'impiego di polimeri come guar gum, xantahn gum e derivati cellulósici ad alta viscosità, in particolar modo qualora essi esibiscano caratteristiche ioniche in modo da andare a costruire dei ponti tra gli strati delle argille eventualmente presenti, promuovendo una maggiore ostruzione dei pori in seguito ad un aumento delle loro dimensioni.

Infine, polimeri anionici favoriscono la deflocculazione e dissociazione in particelle più piccole dei solidi presenti in sospensione nel fango. Ciò contribuisce ad una deposizione con minori spazi vuoti dei materiali che compongono il pannello, il quale avrà dunque una permeabilità inferiore. Lignosolfonati, derivati cellulósici a basso peso molecolare e poliacrilati sono i più usati con questo scopo.

La scelta del riduttore di filtrato più appropriato dipende, ovviamente, dalle particolari condizioni in cui esso è impiegato. Possibili limitazioni sono rappresentate dal pH, dalla salinità, dalla durezza dell'acqua e dalla temperatura. All'aumentare della criticità di questi fattori, è necessario ridurre il peso molecolare dei polimeri, ridurre la loro densità di carica anionica ed eliminare quelle molecole in cui sono presenti legami glicosidici. Pertanto, polimeri cellulósici vengono impiegati in fluidi a base di acqua pura, ma al crescere della salinità amidi e guar gum divengono maggiormente adeguati, grazie al loro carattere non ionico. Al crescere della temperatura, le prestazioni dei polimeri devono essere valutate attentamente. Ad esempio, gli amidi sono

efficaci sino a 100°C, mentre i derivati cellulosici rimangono stabili sino a 140°C. Per temperature ancora superiori, poliacrilati o polimeri solfonati divengono le sostanze di riferimento.

2.2 Enzimi

L'utilizzo di breaker enzimatici per la rimozione del pannello formato da fanghi a base acqua è in uso da più di un decennio. Gli enzimi sono in grado di degradare i polisaccaridi presenti nel pannello, facilitandone quindi l'eliminazione attraverso il flusso di idrocarburi una volta che il pozzo viene messo in produzione.

Gli enzimi sono proteine che svolgono una funzione di catalizzatore, ossia favoriscono e accelerano una reazione chimica senza essere consumati. Il loro meccanismo di azione si basa sulla creazione di un legame temporaneo con il substrato (la molecola interessata dalla reazione), abbassando l'energia di attivazione necessaria a convertire i reagenti in prodotti. Il legame tra enzima e substrato può avvenire solo se la struttura tridimensionale di entrambi è tale da consentirlo, secondo un modello denominato "lock and key" [16]. Il sito attivo dell'enzima presenta cioè una forma complementare a quella del substrato. Ciò rende ciascun enzima altamente specifico per un ben preciso substrato.

Gli enzimi possono essere disattivati da cosiddetti inibitori competitivi o non competitivi. Un inibitore competitivo è una molecola, geometricamente simile al substrato, in grado di legarsi al sito attivo dell'enzima al posto del substrato stesso. Un inibitore non competitivo, invece, si lega all'enzima in una regione diversa dal sito attivo, riducendone l'attività di catalizzatore.

Temperatura e pH sono i principali fattori che influenzano l'attività enzimatica. All'aumentare della temperatura il meccanismo di azione degli enzimi diviene più rapido sino al raggiungimento di una soglia limite, oltre la quale si ha la loro denaturazione. pH eccessivamente acidi o basici alterano la struttura delle proteine, rendendo impossibile il legame tra sito attivo e substrato. Enzimi denaturati e ormai inattivi tendono a coagulare, formando strutture dall'elevato peso molecolare, potenzialmente più dannose e difficili da eliminare dei polisaccaridi costituenti il pannello. La maggior parte degli enzimi oggi commercialmente disponibili coagulano a temperature superiori a 120°C [17].

Inoltre gli enzimi possono presentare problemi di compatibilità con i brine a più alta densità. Ad esempio, l'enzima generalmente utilizzato per la

degradazione dell'amido (α -amylase) viene inibito quando utilizzato insieme a brine contenenti cloruro di calcio [18].

Un'altra caratteristica dei breaker enzimatici è il lungo tempo di contatto richiesto per ottenere una rimozione efficace del pannello. Test di laboratorio dimostrano come siano necessarie 41h a 120°C e 14 bar per rimuovere la maggior parte del pannello formato da un normale drill-in fluid a base acqua contenente cloruro di potassio, amido e xanthan gum. Applicazioni su pozzi orizzontali in un giacimento di arenaria in Arabia Saudita hanno confermato che il tempo necessario per l'azione di questo tipo di breaker può arrivare sino a 142 giorni. L'analisi dei fluidi prodotti rivela la loro alta concentrazione di carboidrati, a conferma dell'azione dell'enzima [19].

Gli enzimi non sono in grado di attaccare il carbonato di calcio presente nel pannello. Pertanto un singolo stadio di trattamento è spesso impraticabile. Lavaggi con soluzioni acide possono essere impiegate in seguito all'applicazione del breaker per dissolvere i solidi. Una soluzione alternativa è quella di utilizzare brine debolmente acidi (pH tra 3 e 4) prima dell'utilizzo dell'enzima. In questo modo sia l'azione erosiva data dalla circolazione del fluido sia l'azione chimica dell'acido indeboliscono il pannello e favoriscono la successiva azione del breaker. In questo caso il carbonato di calcio, non più ricoperto dai polimeri, è in grado di essere rimosso da fondo pozzo attraverso la portata di idrocarburi prodotta [19]. L'azione combinata di un enzima e di un agente chelante si è tuttavia dimostrata adatta alla rimozione del pannello con un singolo trattamento. L'agente chelante è infatti in grado di complessare il calcio contenuto nel carbonato. Test di laboratorio evidenziano come dopo un'esposizione al breaker di 20h a 70°C e 14 bar una soluzione acquosa al 3% di KCl sia in grado di filtrare velocemente attraverso il campione su cui era stato precedentemente depositato il pannello di un comune fluido di perforazione a base acquosa (Figura 2.1) [17].

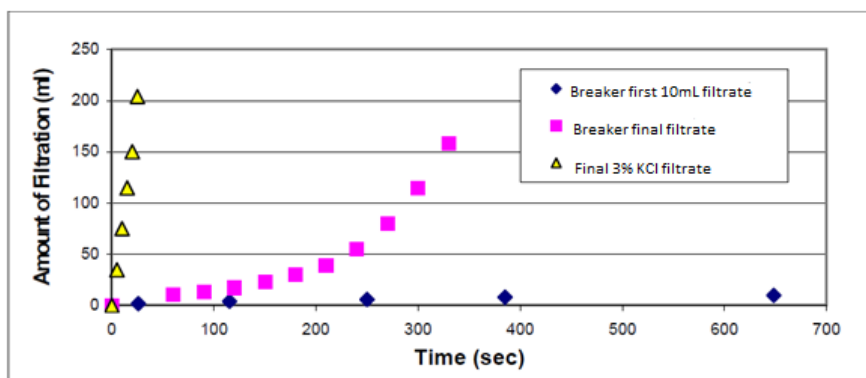


Figura 2.1 - Filtrazione su setto ceramico dopo l'azione del breaker

L'applicazione in pozzi orizzontali completati mediante gravel packing al largo della costa del Brunei (Tali Field) ha dato prova dell'efficacia di tale trattamento (**Tabella 2.1**).

Tabella 2.1 - Confronto dei pozzi trattati mediante breaker (631-a e 595-a) con altri

Well Name	Expected Oil Rate (m3/d)	Current Oil Rate (m3/d)
Well 631-a	200	173
Well 631-b	90	53
Well 595-a	70	210
Well 591-a	100	68
Well 766-a	80	99

L'utilizzo combinato di enzimi e acidi è stato oggetto di studio presso i laboratori Eni [20]. I test evidenziano come l'aggiunta di acido acetico (anche in concentrazioni ridotte) tenda a mascherare e superare l'azione dell'enzima. D'altra parte, il breaker enzimatico, quando usato da solo, dimostra di essere in grado di disgregare il pannello (in cui i polimeri principali sono xanthan gum e amido), che può poi essere rimosso dalla controcorrente di idrocarburi nella fase di spurgo. Le **Tabelle 2.2, 2.3 e 2.4** riassumono i risultati di tale lavoro.

Tabella 2.2 - Composizione del fluido di perforazione

PRODOTTO	CONCENTRAZIONE (g/l)	FUNZIONE
ACQUA	657	Fluido base
KOH	0,7	Controllo pH
Na ₂ CO ₃	1,40	Rimozione calcio solub.
Xanthan gum/amido non ionico	2,85	Viscosizzante
Derivato non ionico dell'amido	17,10	Riduttore di filtrato
KCl	108	Stabilizzante argille
NaCl	205	Appesantimento
Lubrificante	60	-
CaCO ₃ 5	85	Appesantimento/perdite di circolazione
CaCO ₃ 50	234	Appesantimento/perdite di circolazione

Tabella 2.3 - Reologia a 50°C dopo invecchiamento di 16h a 66°C

Viscosità apparente	cP	25
Viscosità dinamica	cP	17
Yield Point	g/100cm ²	8
Gel 10''	g/100cm ²	1,5
Gel 10'	g/100cm ²	2,5
pH		9,8
Densità	kg/l	1,41
Filtrato API	ml @15'/30'	2,0/3,0

Tabella 2.4 - Risultati dei test di filtrazione

Breaker	Costruzione pannello Filtrato (ml): spurt/15'/30' @80°C-35 bar	Tipologia di test
Enzima 2% v/v	4,0/9,0/10,2	Filtrato dopo 20 ore (ml) @80°C-35 bar: spurt/15'/30'/60'
		3,9/12,7/18,2/27,7
Enzima 2% v/v + Acido acetico al 10% v/v	4,3/9,6/11,0	Filtrato dopo 16 ore (solo enzima) (ml) @80°C-35 bar: spurt/15'/30'/60'
		2,5/12,1/18,6/29
		Filtrato dopo 4 ore (solo acido) (ml) @80°C-35 bar: spurt/15'/30'/60'
		Filtrazione immediata
Solo Acido acetico al 10% v/v	2,5/8,6/10,2	Filtrato dopo 30' @80°C-35 bar
		Filtrazione immediata
Enzima al 2% v/v in soluzione di acido acetico al 5%	3,7/8,5/9,6	Filtrato dopo 4 ore (ml) @80°C-35 bar: spurt/15'/30'/60'
		Spurt: 6,5ml. Filtrazione completa entro 5 min dall'apertura della valvola

I limiti imposti dalla temperatura e dalla specificità dei polimeri utilizzati nel fango rappresentano i principali svantaggi dei breaker enzimatici, il cui utilizzo deve essere accuratamente valutato caso per caso in modo da evitare effetti controproducenti, primo fra tutti la loro denaturazione. Ciononostante, i trattamenti enzimatici sono in grado di disgregare il pannello in maniera piuttosto graduale ed uniforme, il che riduce il rischio di eccessive perdite in formazione durante il trattamento. Proprio la necessità di ottenere una rimozione quanto più omogenea e completa possibile in tempi ragionevoli, potendo operare anche a temperature elevate e trattando diverse tipologie di fanghi polimerici con un unico prodotto, ha condotto allo sviluppo di nuovi breaker acidi, che, come verrà spiegato nei paragrafi successivi, al pari degli enzimi, sono in grado di rimuovere il pannello in maniera uniforme, ma senza il rischio di coagulare o essere inibiti. Tuttavia, nelle applicazioni dove la temperatura non rappresenta un fattore limitante, i breaker enzimatici costituiscono ancora una valida soluzione, specie se abbinati ad agenti chelanti o altre sostanze in grado di dissolvere il carbonato di calcio presente nel pannello.

2.3 Dall'acido cloridrico agli acidi organici

L'acido cloridrico è stato ed è usato con successo in pozzi con intervalli produttivi di lunghezza ridotta. La difficoltà di applicare l'acido cloridrico in pozzi orizzontali particolarmente lunghi è un problema generalmente riconosciuto nell'ambito dei processi di stimolazione. Nonostante l'acido cloridrico sia l'acido più economico da utilizzare (ossia l'acido che dissolve la maggior parte di carbonato di calcio a parità di quantità utilizzata e quindi di prezzo), la cinetica di reazione con il carbonato di calcio o altri depositi calcarei è troppo rapida per consentire un contatto uniforme con la zona da trattare, soprattutto in caso di temperature elevate [21,22]. Quando l'acido viene posto a contatto con il pannello, esso aggredisce il carbonato di calcio molto velocemente, creando fessurazioni al suo interno. In questo modo la restante parte di acido bypassa il pannello, non consentendone una rimozione completa. Altri svantaggi dell'acido cloridrico sono dati dal forte potenziale corrosivo nei confronti delle strutture metalliche e dall'associato alto costo per prevenire tale fenomeno.

Diverse sono le opzioni possibili per ridurre la velocità di reazione dell'acido cloridrico. Diversi polimeri possono essere aggiunti con l'obiettivo di incrementarne la viscosità. Questo riduce la velocità di diffusione dell'acido e dei prodotti di reazione, rallentando nel complesso la cinetica del processo.

Una seconda possibilità è quella di emulsionare l'acido cloridrico, abbassandone la diffusività e quindi la velocità di reazione. In questi casi l'acido rappresenta la fase dispersa all'interno di un'emulsione a base olio. L'emulsione acida combina dunque una buona capacità dissolvente nei confronti del carbonato di calcio con una velocità di reazione ridotta [23].

Un'altra alternativa è quella di cambiare il tipo di acido, sostituendo l'acido cloridrico con altri acidi meno aggressivi, come gli acidi carbossilici (noti più comunemente con il nome di acidi organici). Questi acidi presentano una velocità di reazione con il carbonato di calcio molto inferiore rispetto a HCl, consentendo un contatto maggiormente uniforme con i solidi da rimuovere. Per questi motivi è proprio sugli acidi organici che si basano la maggior parte dei filter cake breaker ad oggi in uso. Questi acidi possono essere usati direttamente per aggredire i carbonati presenti nel pannello, ma più spesso vengono generati in situ, come verrà spiegato in seguito. Ciò permette di ritardarne ulteriormente l'azione, evitando una rimozione prematura del pannello e consentendo il completamento del pozzo senza eccessive perdite di fluidi in formazione. In ogni caso è il meccanismo di reazione tra gli acidi organici e i carbonati presenti nel pannello che li rende adatti a questo tipo di applicazione.

2.4 Meccanismo di reazione degli acidi organici con il carbonato di calcio

Un modello per spiegare il meccanismo di reazione degli acidi organici con il carbonato di calcio è presentato in [23]. Di seguito viene fornita una breve descrizione allo scopo di illustrare come, sia da un punto di vista termodinamico sia da un punto di vista cinetico, questi acidi siano la base di partenza ideale per una formulazione efficace dei filter cake breaker. Gli acidi carbossilici sono acidi deboli, ossia in soluzione non subiscono una completa ionizzazione. Per un acido HA , la reazione di ionizzazione è:



La costante di equilibrio è data da:

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2.2)$$

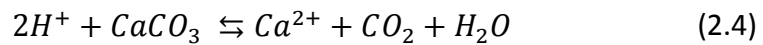
che diviene:

$$K_A = \frac{[H^+](C_0 - [HA])}{[HA]} \quad (2.3)$$

dove le parentesi quadre rappresentano le concentrazioni delle diverse specie chimiche e C_0 la concentrazione iniziale dell'acido.

Gli acidi deboli, proprio perché non completamente ionizzati, presentano un valore di $K_A \ll 1$.

L'acido è consumato nella reazione con il carbonato di calcio:



Questa reazione è sostanzialmente indipendente dal tipo di acido utilizzato. La diminuzione della concentrazione di ioni H^+ porta ad un innalzamento del pH e, di conseguenza, la reazione di ionizzazione dell'acido si sposta ulteriormente verso destra. L'anidride carbonica generata rimane in soluzione per pressioni superiori a 70 bar; una parte di essa è presente come acido carbonico. Quest'ultimo stabilizza il pH finale dell'equilibrio acido/carbonato fra 4,0 e 6,0. In corrispondenza di questi valori, un acido debole non è in grado di ionizzarsi completamente. Ad esempio, come riportato sempre in [23], in una soluzione di acido acetico al 10% che reagisce con il carbonato di calcio a 90°C, il pH finale è circa 5, ma il 46% dell'acido rimane non reagito. Dunque, in condizioni di fondo pozzo, gli acidi deboli non sono consumati completamente (Figura 2.2).

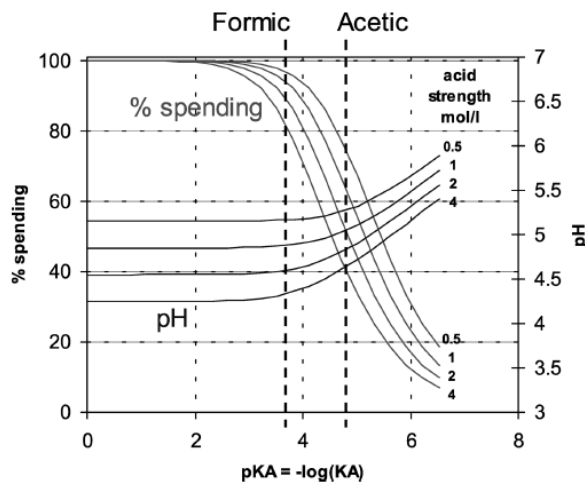


Figura 2.2 - pH all'equilibrio e percentuale di acido reagito in funzione della costante di equilibrio

Il modello proposto in [23] consente di calcolare la quantità di acido che effettivamente reagisce attraverso un semplice procedimento che tiene conto del prodotto di solubilità del carbonato di calcio, delle costanti di equilibrio delle reazioni dell'acido carbonico e della K_A dell'acido.

Gli stessi autori hanno poi proposto un modello per spiegare la cinetica di reazione degli acidi organici con il carbonato di calcio, rendendo conto del loro diverso comportamento rispetto all'acido cloridrico. Quando un acido debole reagisce con il carbonato di calcio, gli ioni H^+ sono consumati in corrispondenza della superficie del pannello. Ciò sposta la reazione di ionizzazione dell'acido verso destra, aumentano la concentrazione degli ioni H^+ . Diversamente da quanto accade per l'acido cloridrico, gli ioni non sono trasportati per diffusione sulla superficie, ma sono generati in situ, direttamente in corrispondenza della superficie stessa, attraverso la ionizzazione dell'acido. Il processo è schematizzato in **Figura 2.3**.

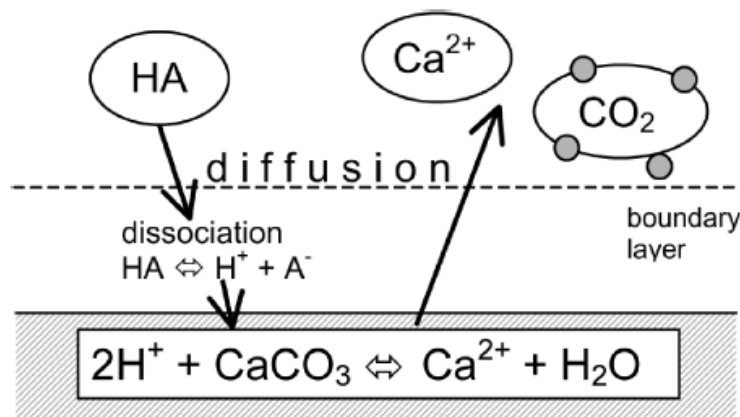


Figura 2.3 - Reazione di un acido organico con il carbonato di calcio

La cinetica del processo di dissoluzione del carbonato di calcio dipende sia dalla diffusione dell'acido verso la superficie sia dalla velocità della reazione chimica in senso stretto.

La velocità di diffusione dell'acido dal bulk alla superficie del pannello è:

$$R_{MT} = K_{MT}(C_b - C_s) \quad (2.5)$$

dove:

- R_{MT} è la velocità di diffusione di massa
- K_{MT} è coefficiente di diffusione

C_b è la concentrazione dell'acido nel bulk
 C_s è la concentrazione dell'acido sulla superficie reagente

La velocità di reazione sulla superficie è:

$$R_{kin} = k[H^+]_s^n \quad (2.6)$$

dove:

R_{kin} è la velocità di reazione
 k è la costante di reazione
 n è l'ordine di reazione
 $[H^+]_s$ è la concentrazione degli ioni idrogeno sulla superficie reagente

Assumendo n pari ad uno e il fenomeno in stato stazionario, si può porre:

$$R_{MT} = R_{kin} \quad (2.7)$$

Da ciò, risolvendo per $[H^+]_s$ e sostituendo in una delle due espressioni precedenti si ottiene:

$$R \cdot \left(1 + \frac{R}{k \cdot K_A}\right) = \frac{k \cdot K_{MT}}{k + K_{MT}} C_0 \quad (2.8)$$

Il termine fra parentesi rende conto della ridotta velocità di reazione degli acidi deboli. Infatti tale espressione è prossima all'unità solo per elevati valori di K_A , ossia solo per acidi forti.

In conclusione, per tenere conto dell'incompleto consumo degli acidi deboli, come evidenziato precedentemente, gli stessi autori hanno proposto una espressione della velocità di reazione che tenga conto anche della reazione di ritorno nel processo di dissoluzione del carbonato di calcio:

$$R_{kin} = k \cdot \left([H^+]_s^n - X^n \cdot \frac{(C_0 - C_s)^{2n}}{[H^+]_s^n} \right) \quad (2.9)$$

X è una costante termodinamica che ingloba il prodotto di solubilità del carbonato di calcio e delle costanti di equilibrio delle reazioni dell'acido

carbonico. Il termine negativo rappresenta proprio la reazione di ritorno, non trascurabile per gli acidi deboli in quanto essi non si ionizzano completamente.

La **Figura 2.4** mostra come la velocità di reazione per gli acidi organici sia, a parità di concentrazione iniziale, inferiore rispetto a quella dell'acido cloridrico.

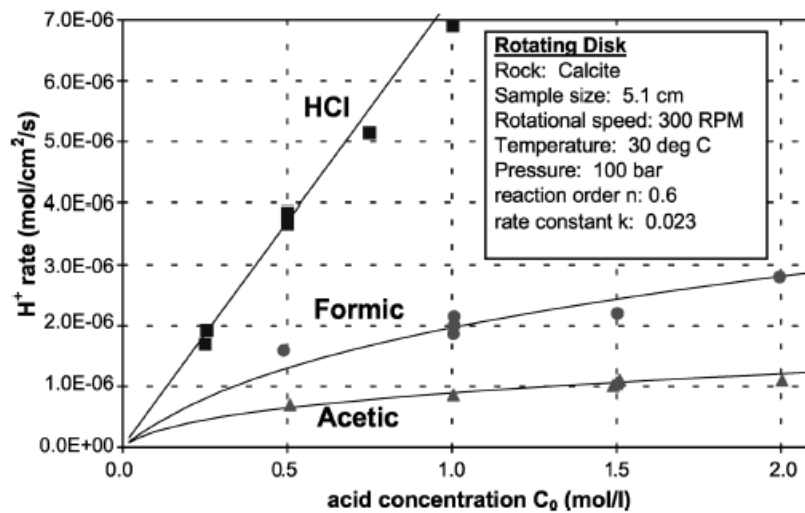


Figura 2.4 - Velocità di reazione di diversi acidi in funzione della concentrazione iniziale

Proprio una cinetica lenta rende questi acidi i candidati ideali per la formulazione dei breaker. La non completa reazione dell'acido può rappresentare però uno svantaggio in quanto ne limita la capacità dissolvente nei confronti del carbonato. Per ottenere la dissoluzione della medesima quantità di carbonato di calcio il volume di acido organico deve dunque essere superiore a quello di acido cloridrico, a parità di tutte le altre condizioni.

2.5 I precursori acidi

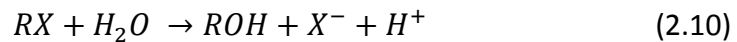
Come accennato precedentemente, gli acidi organici non sono quasi mai usati direttamente per la rimozione del pannello. Nonostante la velocità della reazione con il carbonato di calcio sia inferiore rispetto a quella dell'acido cloridrico, la necessità di assicurare un contatto uniforme con il pannello prima che inizi la sua degradazione porta a preferire l'utilizzo di precursori acidi. Le soluzioni contenenti questi precursori sono inizialmente neutre quando vengono poste a fondo pozzo, a diretto contatto con il pannello, per poi rilasciare progressivamente l'acido in un periodo di tempo anche piuttosto lungo. Pertanto la rimozione del pannello viene ritardata attraverso due

meccanismi: il progressivo rilascio dell'acido organico e la velocità di reazione ridotta di tale acido con il carbonato di calcio [24].

Nella scelta del precursore i fattori da considerare sono diversi tra cui:

- Una buona solubilità in acqua o brine. La compatibilità del precursore acido con il brine utilizzato per la formulazione del breaker varia da caso a caso. Le soluzioni saline più utilizzate sono a base di cloruro di potassio [26, 27], mentre *brine* a base di formiati possono presentare separazione di fase tra precursore e soluzione salina [28].
- Un rilascio dell'acido che sia sufficientemente lento da consentire un contatto uniforme tra fluido e pannello, ma anche sufficientemente veloce da esaurire la produzione di acido nell'arco di due o tre giorni. Tipicamente, da 5 a 10% dell'acido viene liberato in un periodo di tempo da 1 a 3 giorni, a seconda della formulazione usata e delle condizioni di fondo pozzo.
- Un ridotto peso molecolare dell'acido rilasciato in modo da massimizzarne la concentrazione per una data quantità di precursore.

I precursori acidi sono generalmente esteri che, a contatto con l'acqua, si idrolizzano liberando un acido carbossilico e un alcol. In termini generali l'idrolisi è definita come la reazione di un composto organico che, reagendo con l'acqua, rompe il legame covalente al suo interno e ne forma di nuovi con gli atomi della molecola d'acqua stessa. La reazione generale è la seguente:



dove RX indica l'estere. L'idrolisi può essere catalizzata dalla presenza di acidi o basi. Pertanto, nel descrivere la cinetica di reazione, bisogna tenere conto della concentrazione degli ioni H^+ e OH^- . La velocità di idrolisi di un estere è definita dalla seguente equazione [29]:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_{idr}[RX] = k_a[H^+][RX] + k_n[RX] + k_b[OH^-][RX] \quad (2.11)$$

dove:

- k_{idr} è la costante di reazione globale
- k_a è la costante della reazione di idrolisi acida
- k_n è la costante di reazione di idrolisi neutra
- k_b è la costante di reazione di idrolisi basica

Assumendo che le reazioni di idrolisi acida, neutra e basica siano del primo ordine rispetto all'estere da idrolizzare, è possibile scrivere la seguente espressione per k_{idr} :

$$k_{idr} = k_a[H^+] + k_n + k_b[OH^-] \quad (2.12)$$

La concentrazione degli ioni H^+ e OH^- è legata dalla costante di ionizzazione dell'acqua. Risulta:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (2.13)$$

Di conseguenza si può scrivere:

$$k_{idr} = k_a[H^+] + k_n + \frac{k_b K_w}{[H^+]} \quad (2.14)$$

La velocità del processo di idrolisi è generalmente descritta in termini di tempo di dimezzamento, ossia il tempo necessario affinché la concentrazione iniziale del reagente diventi la metà di quella iniziale. Essendo k_{idr} indipendente dalla concentrazione dell'estere si può porre:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{idr}} \quad (2.15)$$

Dall'equazione 2.14 si vede come la costante cinetica della reazione di idrolisi dipenda dalla natura del legame da rompere, dalla temperatura (attraverso le costanti k_a , k_n e k_b) ed anche dal pH.

La **Figura 2.5** mostra come la costante cinetica vari in funzione del pH per due esteri di comune uso a 25°C.

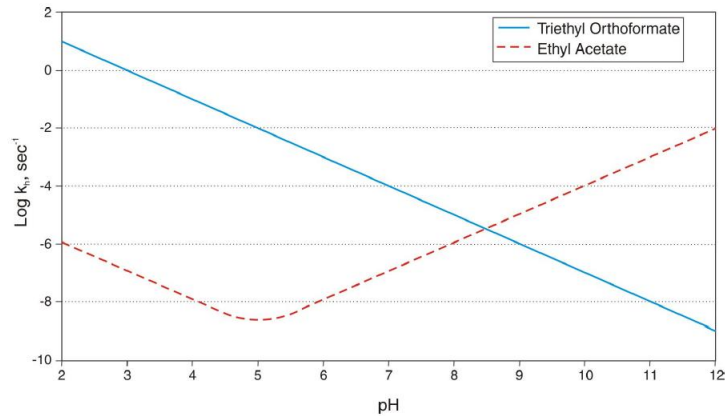


Figura 2.5 - Costante cinetica di idrolisi per due esteri in funzione del pH

Considerando l'acetato di etile, per bassi valori di pH, il meccanismo prevalente è quello di idrolisi acida, mentre per valori del pH intorno a 5, dove le velocità di idrolisi acida e basica si equivalgono, la velocità della reazione presenta un minimo. Per valori di pH superiori il fenomeno è catalizzato dalla base.

La temperatura influenza in modo netto il tempo di dimezzamento. La **Figura 2.6** mostra come, oltre i 100°C, il rilascio di acido formico da parte del suo precursore sia sostanzialmente immediato.

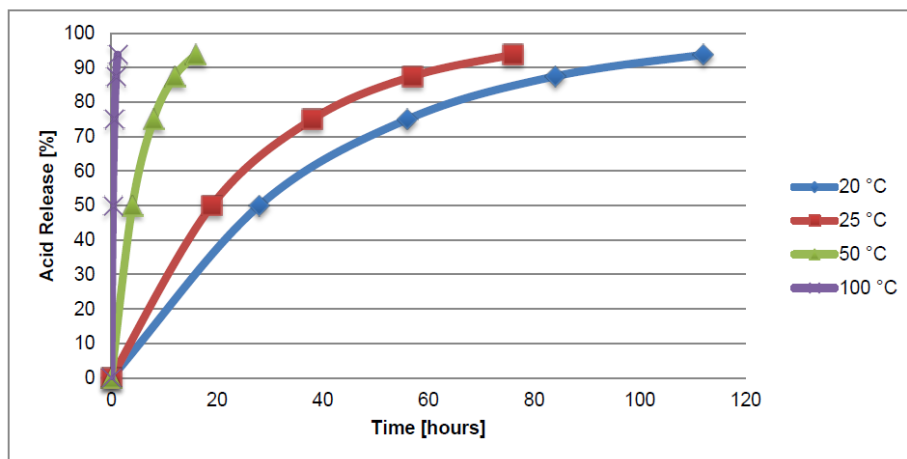


Figura 2.6 - Influenza della temperatura sulla velocità di rilascio dell'acido da parte del precursore [25]

In generale l'applicazione di questi sistemi viene condotta direttamente mediante le aste di perforazione, evitando il ricorso a *coiled tubing* e ad altre attrezzature specifiche e riducendo così i tempi operativi [31] (**Figura 2.7**).

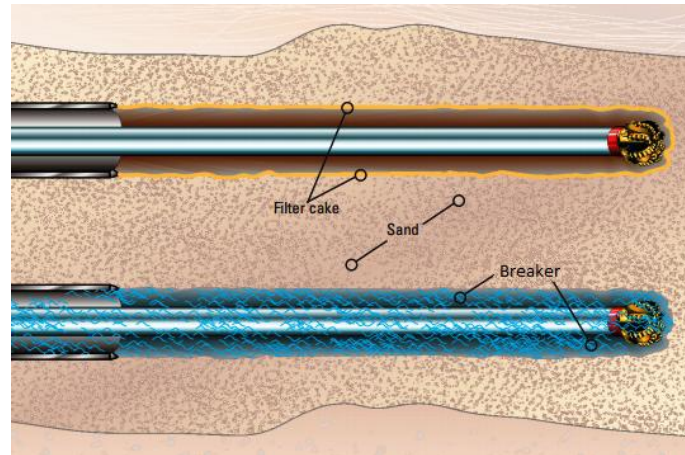


Figura 2.7 - Applicazione di un breaker mediante le aste di perforazione

I precursori acidi più utilizzati sono quelli in grado di rilasciare acido acetico, acido formico oppure acido lattico. Di seguito viene fornita una sintesi degli studi condotti su tali composti e dei relativi casi applicativi, evidenziando vantaggi e svantaggi dei singoli precursori e dei corrispondenti acidi.

2.6 Precursori dell'acido acetico

L'acido acetico è il più debole fra gli acidi organici normalmente utilizzati nelle operazioni di rimozione del pannello. La **Tabella 2.5** mostra come la costante di ionizzazione dell'acido acetico sia di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quella dell'acido formico.

Tabella 2.5 - Costanti di dissociazione degli acidi a 25°C

Acid Type	Diss. Constant, K_A (mol/L)	Strength of 1 mol/l	
		pH	$[H^+]$ (mol/L)
HCl	$\gg 1$	0	1.0
Formic	1.8E-4	1.9	0.013
Acetic	1.8E-5	2.4	0.004

Quando la rimozione del pannello deve avvenire in tempi più lunghi (da 1 a 3 giorni) per consentire le operazioni di completamento, l'utilizzo di un precursore è determinante (**Figura 2.8**).

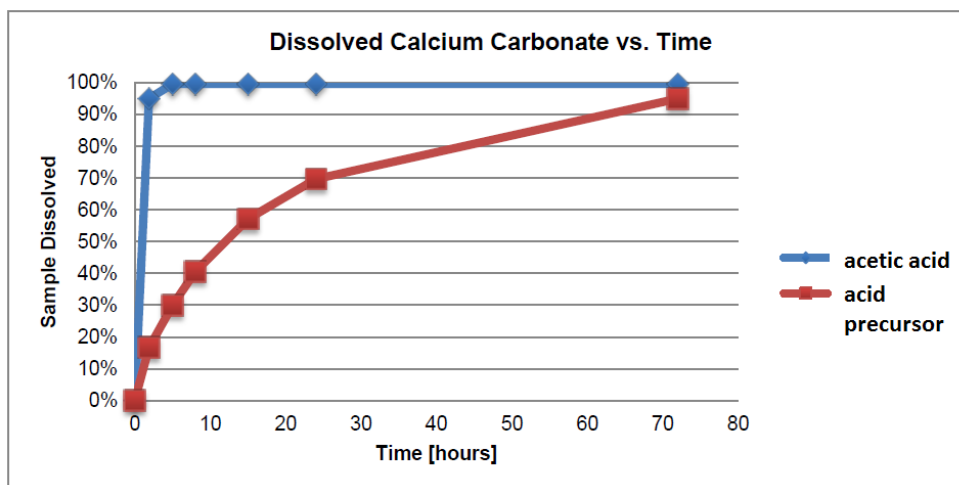


Figura 2.8 - Confronto tra le velocità di reazione dell'acido acetico e del suo precursore

Data l'elevata stabilità dei precursori dell'acido acetico normalmente utilizzati, generalmente in questi breaker viene impiegato un particolare tipo di enzima che ha il compito di promuovere l'idrolisi dell'estere, specie alle basse temperature. Ad esempio, a 60°C il tempo di dimezzamento della maggior parte dei precursori è di circa 200h, dunque ben al di là del ritardo normalmente necessario [32].

La quantità totale di acido generato e la velocità di reazione possono essere modificate variando rispettivamente la concentrazione del substrato e il tipo di enzima [22]. Quando l'enzima viene unito al substrato adatto (acetato di metile o triacetina) la produzione di acido inizia immediatamente. L'assenza di carbonato di calcio limita il rilascio dell'acido poiché la reazione viene inibita dall'abbassamento del pH. Questo è ciò che accade quando il breaker viene preparato a testa pozzo. Il lento rilascio dell'acido consente al fluido di avere un contatto uniforme con l'intera zona da trattare.

La quantità totale di acido generato dipende dalla concentrazione del substrato, mentre la sua velocità di rilascio è funzione della concentrazione iniziale dell'enzima. Concentrazioni troppo alte del substrato (>5% v/v) rallentano il processo di dissoluzione del carbonato di calcio. Ciò dipende dall'aumento della concentrazione di anidride carbonica, che non può essere rilasciata in ambiente in condizioni di fondo pozzo. Pertanto, in un'ottica di ottimizzazione delle prestazioni del fluido, si preferisce utilizzare una concentrazione ridotta dell'estere di partenza.

Gli enzimi non sono in grado di operare a temperature elevate. L'intervallo di temperatura è generalmente compreso fra 10°C e 80°C. Temperature elevate aumentano la velocità di rilascio dell'acido sino a che la struttura

dell'enzima non viene degradata. I risultati di laboratorio mostrano una buona efficacia di questo tipo di breaker nella rimozione del pannello derivante da fanghi a base acqua (**Tabella 2.6**).

Tabella 2.6 - Effetto del precursore dell'acido acetico e dell'enzima sulla rimozione del pannello

Table 7 Effect of Enzyme Based Acidizing Treatment on Mud Damage Removal from Large Surface Area Core Slabs in the Modified API Conductivity Cell

Mud Type No.	Initial Perm. (md)	Final Perm. (md)	Damage Removed (%)
1	43	5	N/A ¹⁾
1	145	6	N/A ¹⁾
1	24	20	83
1	29	23	79
3	54	20	N/A ¹⁾
3	51	47	94
3	77	35	46

1) No enzyme-based BGA treatment was performed on these cores and these values serve as controls. The final permeability was obtained using 2% KCL flowed in the production direction.

L'utilizzo su pozzi reali riporta tuttavia esiti contrastanti. In [22] si riportano casi di successo in cui l'indice di produttività o iniettività è aumentato di oltre il 25% in seguito all'adozione di tre differenti iniezioni di breaker seguite da un giorno di incubazione. Al contrario, più recentemente, in [21] viene descritto come questo tipo di fluido sia stato applicato in un giacimento di arenaria nel mare del Nord con permeabilità nell'ordine di 1-5D e a bassa temperatura (circa 30°C). Il trattamento non si è rivelato efficace su pozzi iniettori orizzontali perforati con fango a base acqua, il cui indice di iniettività è risultato addirittura inferiore a quello di pozzi perforati con fango ad olio. Ciò è dovuto sostanzialmente alla debolezza dell'acido acetico, che in condizioni di fondo pozzo non si ionizza completamente, riducendo la capacità di dissolvere il carbonato di calcio presente nel pannello.

Un sistema analogo è stato analizzato in [14]. In questo caso la reazione di idrolisi dell'estere viene promossa, anziché attraverso un enzima, mediante un catalizzatore inorganico. Il breaker utilizzato in questo studio ha la composizione riportata in **Tabella 2.7**.

Tabella 2.7 - Composizione del breaker basato su un precursore dell'acido acetico

Component	Quantity	Units
Water	100	cm ³
KCl	7	g
Acid Precursor	10	cm ³
Acid Generating Catalyst	1.5	g
Nonionic Surfactant	0.1	cm ³
Starch Breaker Enzyme	0.5	cm ³

In questo caso l'aggiunta di enzimi per la degradazione dell'amido mira a favorire il contatto dell'acido con il carbonato di calcio. La **Figura 2.9** mostra la concentrazione dell'acido acetico in funzione del tempo a 80°C (176°F) e 160°C (320°F).

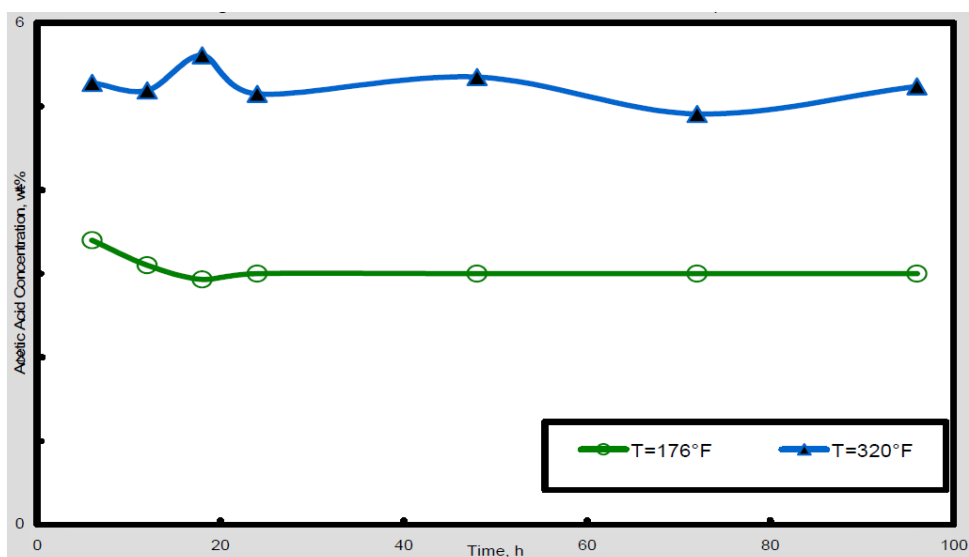


Figura 2.9 - Concentrazione dell'acido acetico in funzione del tempo e della temperatura

La quantità di acido acetico non cambia significativamente oltre le 24h, ma dipende dalla temperatura. Dunque per raggiungere concentrazioni adatte per una buona rimozione del pannello è necessario operare a temperature elevate. Tuttavia, lo studio mostra che solo oltre 120°C la rimozione del pannello può essere considerata soddisfacente. La debolezza dell'acido acetico ne condiziona infatti le prestazioni. La sua incompleta ionizzazione, soprattutto alle temperature più basse, non consente di dissolvere una quantità sufficiente di carbonato di calcio. D'altra parte questo tipo di breaker non è adatto ad operare oltre i 120°C in quanto presenta separazione di fase con il materiale

organico (sostanzialmente l'enzima denaturato) che va a depositarsi sul pannello con effetto controproducente.

Prestazioni limitate dei breaker basati sull'azione congiunta di un precursore dell'acido acetico e di enzimi per la degradazione dei polimeri sono riportate anche in altri studi. In [33] sono approfonditi diversi fattori che influenzano le performance di questo tipo di fluidi.

La granulometria del carbonato di calcio, usato nel fango sia come materiale d'appesantimento sia come intasante, è un fattore critico nel determinare l'invasione del filtrato e delle particelle solide nella formazione. Di conseguenza le prestazioni del breaker variano a seconda della dimensione delle particelle che devono essere dissolte. L'acido generato è in grado di dissolvere le particelle più fini (sino a 12 μm), riducendo le dimensioni medie di quelle più grossolane.

La solubilità del carbonato di calcio nella soluzione acida generata dal precursore è inoltre influenzata dalla pressione. Lo studio dimostra che questo dipende essenzialmente dall'accumulo di anidride carbonica prodotta della reazione tra l'acido acetico e il carbonato di calcio, mentre la pressione non influenza l'idrolisi del precursore. Se la quantità di acido acetico generata da una soluzione contenente il 5% p/p del precursore è sostanzialmente la stessa (3% v/v) a pressione ambiente e a 500 psi, la solubilità del carbonato di calcio si riduce sino ad un ordine di grandezza per le particelle più grossolane (da 26% al 2,5% p/p) quando la pressione aumenta.

I test condotti per rilevare il ritorno di permeabilità mostrano una scarsa efficacia di questo tipo di breaker nella rimozione del pannello. A parità di tempo di contatto (48h) e condizioni operative, il breaker si dimostra utile solo se la quantità di carbonato di calcio presente nel pannello è rilevante. In condizioni più realistiche, quando viene utilizzato un fango in cui la granulometria e la quantità di carbonato di calcio sono ottimizzate per ridurre al minimo il danneggiamento della matrice, l'effetto del breaker è insignificante. Questo accade poiché l'azione degli enzimi sui polimeri non è completa, limitando l'azione dell'acido sul carbonato di calcio. Gli enzimi infatti agiscono in maniera ottimale per valori del pH intorno a 5. Quando il precursore comincia a rilasciare l'acido, si assiste ad un calo del pH sino a 2-3. Gli enzimi sono pertanto inizialmente inibiti, non degradano i polimeri presenti nel pannello e impediscono all'acido di reagire con il carbonato di calcio, ritardando ulteriormente l'aumento del pH. Questo spiega perché il breaker agisce efficacemente solo se la quantità di carbonato di calcio è rilevante. Inoltre il trattamento condotto in condizioni pressurizzate (15-35 bar) si dimostra intrinsecamente inefficiente a causa dell'accumulo di anidride carbonica che sposta la reazione tra carbonato di calcio e acido verso i

reagenti. Sebbene questo tipo di breaker non presenti controindicazioni né dal punto di vista della sicurezza e dell'impatto ambientale né dal punto di vista della corrosione, il vantaggio di generare acido in situ diviene predominante solo in pozzi orizzontali particolarmente lunghi (>3000 m) dove il fluido può essere collocato in maniera uniforme lungo l'intera zona da trattare. Viceversa l'efficacia del trattamento combinato di enzimi e precursore acido non appare sufficiente a giustificare l'impiego in pozzi dallo sviluppo orizzontale limitato.

2.7 Precursori dell'acido formico

L'utilizzo di precursori dell'acido formico per la rimozione del pannello è determinato essenzialmente da ragioni chimiche. Come descritto nel paragrafo precedente, l'acido acetico dissolve il carbonato di calcio in maniera inefficiente, soprattutto alle basse temperature. L'acido formico, invece attacca i solidi contenuti nel pannello in maniera più completa. Ciò dipende dal fatto che l'acido formico è un acido più forte dell'acido acetico. Ad esempio, per soluzioni contenenti il 5% di acido solo il 50% di acido acetico è disponibile a reagire con il carbonato di calcio, mentre circa il 90% di acido formico è utilizzabile per la reazione [27]. Inoltre i breaker basati sull'acido formico non richiedono (o richiedono in minima parte) l'aggiunta di enzimi per la degradazione dei polimeri, escludendo così problemi legati ad una loro possibile precoce denaturazione. Studi e applicazioni di filter cake breaker basati su precursori dell'acido formico sono disponibili in letteratura.

Un confronto tra soluzioni contenenti acido cloridrico, un precursore dell'acido acetico e un precursore dell'acido formico è riportato in [24]. Lo studio chiarisce le caratteristiche principali dei tre tipi di fluidi, evidenziando i vantaggi del precursore dell'acido formico. Gli aspetti presi in esame sono il volume di filtrato in funzione del tempo, indice del contatto uniforme tra pannello e breaker, la solubilità del carbonato di calcio nelle tre soluzioni e l'efficienza di rimozione del pannello. Le soluzioni prese in esame sono tutte realizzate a partire da un brine a base di cloruro di sodio e contengono rispettivamente 1% p/p di acido cloridrico, il 15% p/p di acetato e il 15% p/p di formiato. Il fango e le condizioni operative in cui viene a formarsi il pannello sono le medesime per i tre fluidi, 55°C e 35 bar. Il processo di rimozione del filter cake avviene a 55°C, 21bar per 24h. La soluzione di acido cloridrico è quella con il breakthrough time (ossia l'intervallo di tempo dopo cui il fluido passa attraverso il pannello) inferiore e un volume di filtrato, in due ore, circa cinque volte superiore alle altre. Questo indica come sia impossibile raggiungere un contatto uniforme tra fluido e filter cake. I precursori acidi

mostrano invece un comportamento simile nelle prime 15h. Successivamente la soluzione di acido formico filtra attraverso il pannello, mentre per avere lo stesso volume di filtrato per la soluzione di acido acetico bisogna attendere 7 giorni. Questo suggerisce come sia l'idrolisi del precursore dell'acido formico sia la sua reazione con il carbonato di calcio siano più veloci rispetto all'acido acetico. La differente velocità sia del processo di idrolisi sia della reazione con il carbonato di calcio è testimoniata anche dalla diversa solubilità di quest'ultimo nelle tre soluzioni. Se l'acido cloridrico reagisce in circa un minuto con il 99% di tutto il carbonato potenzialmente dissolvibile, il precursore dell'acido formico e quello dell'acido acetico arrivano a dissolverne in 72 ore rispettivamente quasi il 60% e il 16%. L'efficienza di rimozione del pannello per l'acido cloridrico è assai scarsa (19,2% in peso), mentre il fluido basato sul precursore dell'acido acetico rimuove il 30% del pannello in 24h per salire al 46% in 48h. La soluzione contenente il precursore dell'acido formico è in grado di rimuovere quasi il 60% del pannello in 24h. I risultati di questo studio mostrano dunque come il breaker contenente il precursore dell'acido formico unisca la possibilità di un'applicazione uniforme sull'intera zona da trattare (impossibile usando acido cloridrico) ad un'efficiente rimozione del filter cake (insufficiente invece nel caso dell'acido acetico poiché troppo debole).

In [27] si riporta l'uso di un breaker basato su un precursore dell'acido formico nel giacimento calcareo di Al Khaliq nel Golfo Arabico. La formazione è a bassa temperatura (53°C) e pozzi orizzontali e multilaterali vengono utilizzati per intercettare le zone a più alta permeabilità. La necessità di trattare l'intera lunghezza della sezione produttiva del pozzo, lasciata in foro scoperto, esclude l'adozione di acido cloridrico, troppo reattivo, e sposta la scelta sul precursore dell'acido formico.

Test di laboratorio sono condotti sul fluido per verificare la sua efficacia nella rimozione del pannello formato da fanghi a base acqua. Il filter cake, composto essenzialmente da polimeri e carbonato di calcio (proveniente sia dal fango che dai detriti di perforazione), viene efficacemente rimosso in 24h a 55°C da una soluzione di cloruro di potassio contenente il 9% v/v di precursore acido e 0,2% v/v di enzima per l'amido. Una tale concentrazione di precursore è in grado di dissolvere all'incirca 60 kg di carbonato di calcio per ogni metro cubo di fluido. Il precursore in realtà continua a reagire sino a 72h dopo la sua applicazione. Il vantaggio di questo sistema risiede nel lento rilascio di acido. A 20°C il tempo di dimezzamento è di circa 28h, mentre a 50°C si riduce a 4h, comunque sufficiente ad assicurare un contatto uniforme con l'intera zona interessata. Sebbene l'aggressione del pannello inizi non appena l'acido formico viene rilasciato, un significativo ritorno di permeabilità è raggiunto solo quando circa metà dell'acido viene prodotto. La reazione dell'acido formico con

il carbonato di calcio genera un sistema tampone costituito dal sale dell'acido formico e dall'acido formico medesimo non reagito. Ciò consente di avere un pH finale intorno a 4, riducendo i rischi di corrosione.

Anche i test per il ritorno di permeabilità dimostrano l'efficacia di questo breaker, che è in grado addirittura di provocare in alcuni casi fessurazioni (*wormhole*) nella matrice. Ciò è dovuto alla filtrazione nella formazione di una certa quantità di fluido contenente il precursore non ancora idrolizzato. Pertanto parte dell'acido viene rilasciato direttamente a contatto con il mezzo poroso, svolgendo un'azione di parziale stimolazione.

La neutralità della soluzione contenente il precursore ne consente una facile gestione sia durante la sua preparazione sia quando viene pompato mediante le aste di perforazione nella zona da trattare. Diverse sono le modalità con cui il breaker può essere collocato a fondo pozzo:

- Il fango può essere prima completamente spiazzato mediante brine per poi applicare il breaker. Questa soluzione previene la possibilità di contaminazione del breaker da parte del fango, ma può causare una parziale prematura rimozione del pannello, provocando perdite di fluido in formazione.
- Il fango può essere spiazzato mediante uno spacer di brine immediatamente seguito dal breaker. Questa soluzione consente di ridurre il tempo complessivo dell'intero processo. Permane il rischio di rimuovere precocemente il pannello con lo spacer e inoltre il breaker è esposto ad una possibile contaminazione da parte del fango.
- Il fango può essere spiazzato mediante uno spacer di brine polimerico privo di solidi seguito dal breaker. Questa soluzione consente, oltre che risparmiare tempo, anche di tamponare le perdite di fluido in formazione mediante i polimeri. Ciò impone però un costo accessorio ed anche un'ulteriore esposizione del mezzo poroso ai polimeri con possibile effetto controproducente.

In tutti e tre i casi l'ipotesi di base è l'assenza di perdite di circolazione significative durante la fase di perforazione, tali da rendere necessario un trattamento aggiuntivo per ridurre l'entità prima di pompare il breaker.

I risultati dell'applicazione sul campo di questo breaker hanno avuto riscontro positivo. Si è scelto di utilizzare un eccesso di fluido dal 30% al 50% rispetto al volume della sezione da trattare per aumentare la quantità di acido disponibile. Si è rilevato come le perdite di circolazione aumentino dopo circa 4h dall'applicazione della soluzione contenente il precursore acido, indice dell'avvenuta idrolisi e della conseguente reazione con il pannello. Build-up test indicano il raggiungimento di un fattore di skin compreso tra 0 e -1, rispetto ai

normali valori compresi tra -3 e -4 ottenibili con l'acido cloridrico, corrispondenti ad una penetrazione nella formazione profonda ma localizzata. Ciò indica come questo breaker consenta di ottenere una rimozione uniforme del pannello a fronte di una stimolazione della matrice piuttosto ridotta, in parte in contrasto con i risultati ottenuti nei test in laboratorio.

Effetti positivi derivanti dall'utilizzo di un breaker basato su un precursore dell'acido formico sono esposti anche in [31]. I pozzi interessati sono pozzi orizzontali in foro scoperto perforati nel giacimento calcareo di Umm Gudair nella parte ovest del Kuwait. In questo caso, data la temperatura relativamente alta (83°C), non è stato aggiunto alcun enzima per la degradazione dei polimeri. L'acidità della soluzione è sufficiente a idrolizzare i polisaccaridi, prevenendo inoltre il rischio di una possibile coagulazione degli enzimi stessi con conseguente riduzione della permeabilità del mezzo poroso. È stato impiegato un drill-in fluid a base acqua in cui la granulometria del carbonato di calcio è stata ottimizzata per ridurre al minimo il danneggiamento della formazione durante la perforazione.

Test di laboratorio indicano un ritorno di permeabilità del 100% dopo l'applicazione di una soluzione contenente il 10% v/v di precursore acido per 16h a 83°C. Ciò è indice dell'ottima azione combinata del drill-in fluid, che limita l'invasione di solidi e di filtrato nel mezzo poroso, e del breaker che rimuove il danneggiamento residuo. Il ritorno alla permeabilità originaria indica l'assenza di fessurazioni nel campione. L'assenza di wormhole, diversamente dal caso descritto precedentemente, testimonia come questa categoria di breaker sia rivolta più ad una efficace rimozione del pannello che non ad una vera e propria stimolazione della matrice.

L'utilizzo sul campo del breaker, a diretto confronto con l'acido cloridrico, dimostra il suo potenziale. Se nei pozzi in cui è stato impiegato acido cloridrico al 15% v/v le perdite di fluido in formazione sono state immediate, in quelli esposti al breaker esse sono iniziate solo 4-5 ore dopo l'applicazione, consentendo l'estrazione delle aste di perforazione senza problemi. Al fine di ottenere all'incirca la stessa capacità dell'acido cloridrico di dissolvere il carbonato di calcio (220kg/m³), si è usato un eccesso di fluido del 30%. La produzione all'incirca doppia (3500-3900 bbl/d contro 2000 bbl/d) dei pozzi esposti al breaker rispetto a quelli trattati con HCl testimonia l'efficacia di questo sistema.

Un ulteriore caso di successo è descritto in [21]. Il sistema basato sul precursore dell'acido formico è stato usato su pozzi iniettori orizzontali nel giacimento di arenaria di Captain Field, al largo di Aberdeen nel Mare del Nord. La formazione ha una temperatura di 30°C. In queste condizioni il tempo di dimezzamento del precursore è di 12-15h. Ciò significa che il 90% dell'acido è

rilasciato nell'arco di due giorni. Nonostante la bassa temperatura, non si è fatto uso di enzimi per la degradazione dei polimeri. I pozzi sottoposti all'azione del breaker sono stati perforati con fango a base acqua ed hanno mostrato un indice di inettività specifico 1,8 volte superiore a quelli realizzati con fango a base olio. I pozzi in cui è stato usato il breaker sono stati sottoposti ad una fase finale di flowback (ossia il pozzo ha funzionato per un periodo limitato di tempo come produttore). Questo sembra aver amplificato l'effetto benefico dell'acido in quanto ha consentito un'ulteriore operazione di pulizia dell'area interessata.

L'utilizzo di un breaker basato su un precursore dell'acido formico è esposto anche in [18]. Si tratta del giacimento di Alba Field nel Mare del Nord. La formazione è costituita di arenaria e ha una temperatura di circa 85°C. I pozzi sono stati perforati con un DIF a base acqua contenente cloruro di sodio e di potassio e carbonato di calcio come intasante. Essi sono stati completati in foro scoperto con filtri e dreni (*gravel pack*). Problemi legati proprio all'ostruzione di questi filtri hanno portato alla decisione di rimuovere il pannello mediante l'uso del breaker. La scelta di utilizzare un sistema basato sul progressivo rilascio dell'acido formico è giustificata dalla temperatura della formazione, che assicura un'idrolisi dell'estere sufficientemente lenta da consentire un contatto uniforme tra fluido e pannello, e dalla possibilità di non aggiungere enzimi per la degradazione dell'amido. Infatti sia la temperatura sia l'acidità della soluzione una volta avvenuta la reazione con il carbonato di calcio (pH all'incirca pari a 4) sono sufficienti ad eliminare i polimeri. Allo scopo di ottenere un contatto più uniforme possibile con il pannello, il breaker è pompato a fondo pozzo successivamente all'installazione del completamento, utilizzando la medesima asta impiegata per la messa in opera del dreno. Per aumentare il processo di diffusione e massimizzare lo spiazzamento del brine del dreno da parte del breaker, quest'ultimo viene preparato con due diverse densità. In questo modo, quando il breaker a più alta densità viene pompato a fondo pozzo, esso spiazza il brine che si trova nella parte inferiore del foro. Analogamente, quando ad essere pompato è il breaker a densità inferiore, esso diffonde verso la parte superiore. La **Figura 2.10** schematizza questo procedimento.

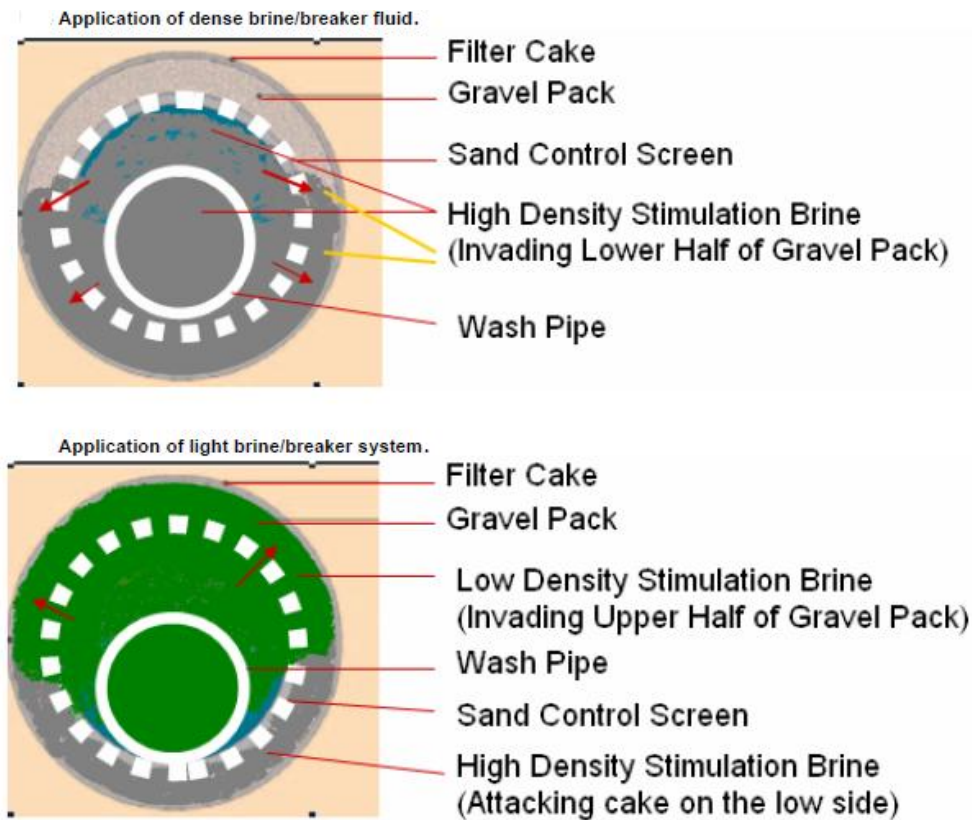


Figura 2.10 - Applicazione del breaker a due densità in un pozzo completato mediante gravel pack

Il rilascio progressivo dell'acido consente di ritirare le aste in sicurezza e di chiudere la valvola di isolamento, in modo che il breaker possa agire sul pannello senza il rischio di perdite. La rimozione del pannello avviene in circa 16h. In considerazione della diluizione a cui il breaker è soggetto viene utilizzata una concentrazione più alta di quella necessaria, pari a 23% v/v. L'indice di produttività specifico dei pozzi trattati è superiore del 47% alla media di tutti i 26 pozzi aventi il medesimo completamento.

2.8 Precursori dell'acido lattico

Il rilascio dell'acido formico a partire da un suo estere a temperature superiori a 90-100°C è troppo rapido per consentire un contatto uniforme con la zona da trattare. Sebbene, in termini di velocità di rilascio dell'acido, precursori dell'acido acetico potrebbero essere utilizzati oltre i 100°C, come evidenziato nei paragrafi precedenti, l'acido acetico è troppo debole per

garantire un'efficace eliminazione del pannello. Pertanto breaker in grado di generare acido lattico in situ sono di norma utilizzati alle alte temperature.

L'acido lattico ha una forza comparabile con quella dell'acido formico e quasi un ordine di grandezza superiore rispetto a quella dell'acido acetico. La **Tabella 2.8** mostra le costanti di ionizzazione per l'acido acetico, formico e lattico a temperatura ambiente.

Tabella 2.8 - Costanti di ionizzazione degli acidi organici a temperatura ambiente [32]

Organic Acids	Dissociation Constant
Acetic acid	1.75×10^{-5}
Formic acid	1.76×10^{-4}
Lactic acid	1.39×10^{-4}

La maggior forza dell'acido lattico ha anche altri benefici. Gli acidi organici quando reagiscono con il carbonato di calcio producono il corrispondente sale di calcio. Il sale dell'acido insieme all'acido stesso, non ancora ionizzato, costituiscono un sistema tampone che previene un abbassamento eccessivo del pH. Sistemi basati sull'acido lattico raggiungono un pH finale intorno a 4, mentre quelli basati sull'acido acetico sono caratterizzati da pH vicini a 5. A 90°C e pH pari a 4 l'amido presente nel pannello viene degradato in alcune ore [32]. Pertanto, breaker basati su precursori dell'acido lattico non richiedono l'aggiunta di specifici enzimi, escludendo il rischio di una loro coagulazione alle alte temperature. Un altro vantaggio di questo tipo di fluido è dato dall'alta solubilità nelle soluzioni saline del sale dell'acido lattico. Ad esempio, il lattato di calcio già a 40°C ha una solubilità di 40g/100g di soluzione.

Un confronto tra i tre precursori presentati fino ad ora è esposto in [34]. La composizione dei tre breaker è riportata in **Tabella 2.9**.

Tabella 2.9 - Composizione di tre breaker basati su precursori acidi

Component	Concentration of Acid Precursor, 10 vol%			Units
	Formic	Lactic	Acetic	
Water	89.5	89.5	88.15	cm ³
KCl	5	5	5	g
Acid Precursor	10	10	10	cm ³
Catalyst	-	-	1.2	cm ³
α -amylase	-	-	0.05	cm ³
Surfactant	-	0.2	0.1	cm ³
Corrosion Inhibitor ^d	0.5	0.3	0.5	cm ³
Average pH Value	1.8	3.79	5.97	—
Density	1.05 @ 74°F	1.04 @ 75°F	1.06 @ 77°F	g/cm ³

Si nota come, nel caso dell'acido acetico, sia necessario l'utilizzo di un catalizzatore per promuovere l'idrolisi dell'estere, altrimenti troppo lenta, e di un enzima per la degradazione dell'amido.

Poiché questi sistemi reagiscono con il carbonato di calcio, i prodotti della reazione devono avere una buona solubilità in soluzione acquosa dato che una loro precipitazione avrebbe un effetto controproducente. La **Figura 2.11** mostra la solubilità dei sali di calcio dei tre acidi in funzione della temperatura.

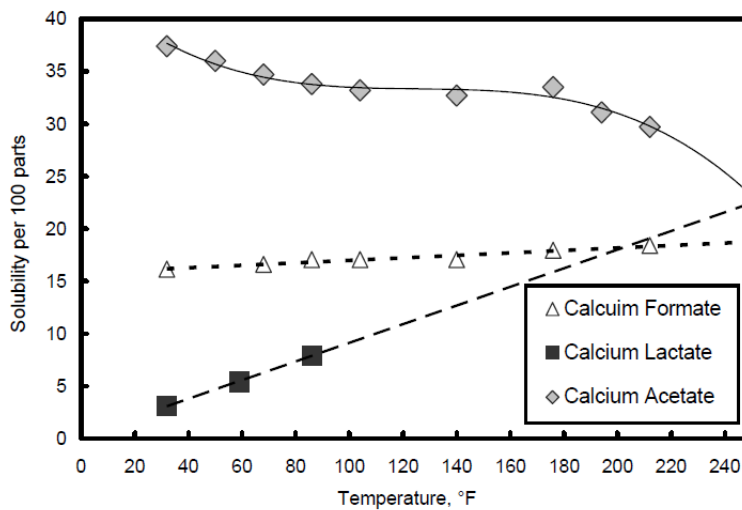


Figura 2.11 - Solubilità in acqua dei sali di calcio di tre acidi organici in funzione della temperatura

La solubilità del lattato di calcio cresce con la temperatura, mentre quella dell'acetato di calcio, sempre superiore, ha un andamento contrario. La

solubilità del formiato di calcio non è invece influenzata dalla temperatura. In ogni caso nessuno dei tre sali precipita, nemmeno alle temperature più alte.

Le **Figura 2.12** e **Figura 2.13** mostrano la concentrazione dei tre acidi in funzione del tempo a 90°C e 120°C.

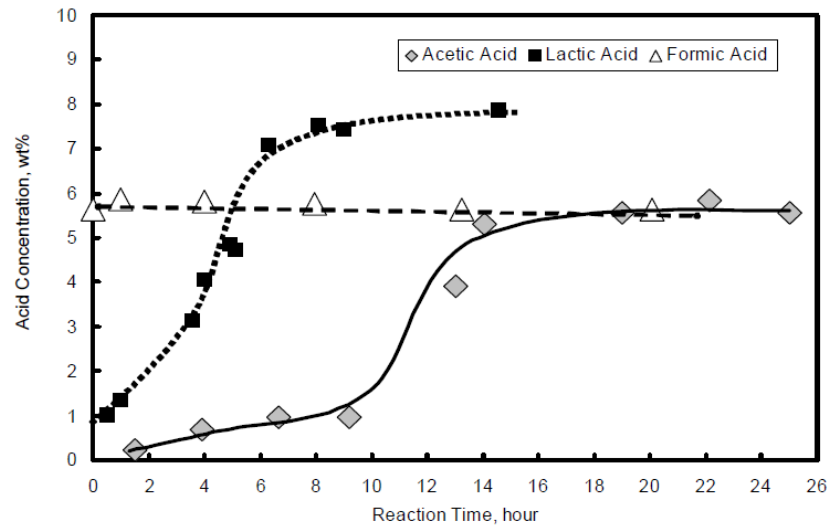


Figura 2.12 - Concentrazione degli acidi in funzione del tempo a 90°C

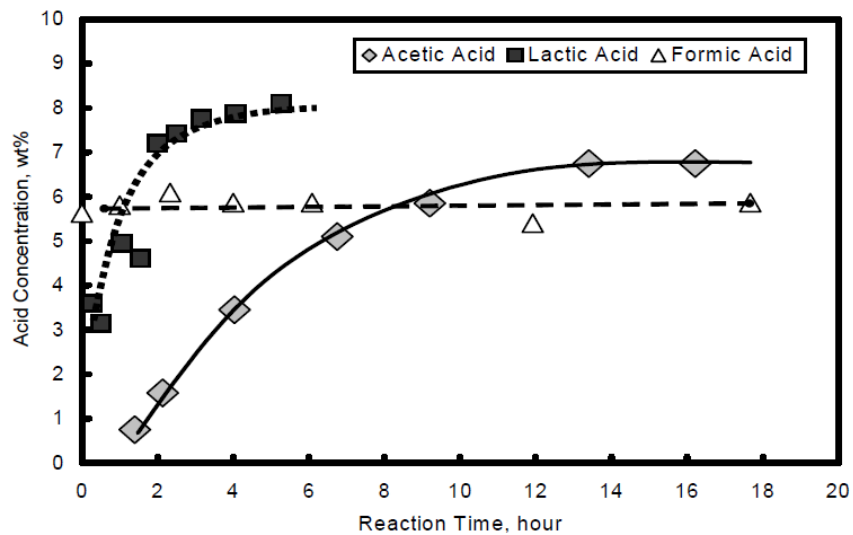


Figura 2.13 - Concentrazione degli acidi in funzione del tempo a 120°C

Il rilascio di acido formico è praticamente immediato già alla temperatura inferiore, il che rende adatto questo precursore per applicazioni a più bassa temperatura.

A 120°C e 90°C l'idrolisi completa del precursore dell'acido acetico viene raggiunta in 14 e 19 ore rispettivamente. Alle stesse temperature la concentrazione di equilibrio per l'acido lattico è ottenuta in 5 e 14 ore rispettivamente.

La rimozione del pannello formato da un drill-in fluid a base acqua, contenente cloruro di potassio, polimeri e carbonato di calcio, è stata valutata a diverse temperature e per diversi tempi di contatto. A 90°C solo il fluido basato sul precursore dell'acido formico si mostra efficiente nella rimozione del pannello in circa 4h. Aumentando la temperatura a 120°C ed estendendo il tempo a 6,75 ore, anche il precursore dell'acido lattico è in grado di rimuovere la maggior parte del filter cake. Al contrario, il breaker basato sul precursore dell'acido acetico non riesce a intaccare sensibilmente il pannello, nemmeno a 120°C e per tempi superiori alle 6 ore.

Un'altra importante proprietà di questi fluidi è la loro bassa tensione superficiale, inferiore a quella dell'acqua distillata (72mN/m a 25°C). L'invasione di soluzioni acquose all'interno della formazione riduce la permeabilità relativa degli idrocarburi, ostacolandone la produzione. Pertanto breaker con ridotta tensione superficiale sono necessari per ridurre la pressione capillare che trattiene la fase acquosa nei pori della roccia. La **Figura 2.14** mostra la tensione superficiale dei tre breaker in funzione della temperatura.

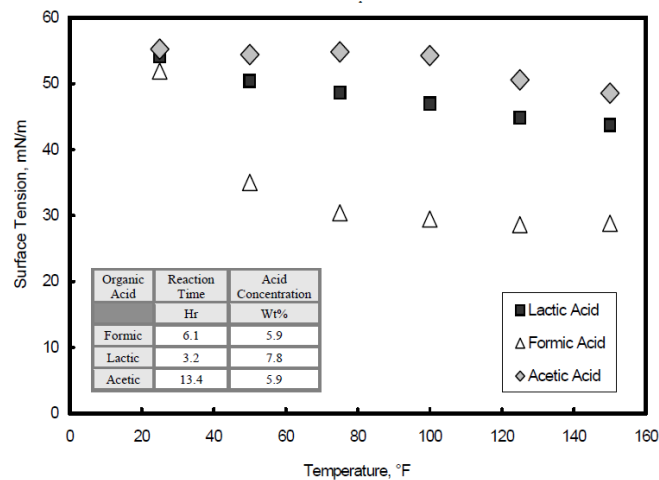


Figura 2.14 - Effetto della temperatura su soluzioni al 10% di tre precursori acidi

La presenza di composti organici solubili in acqua riduce la tensione superficiale delle soluzioni, che decresce con la temperatura. Quando l'estere viene idrolizzato, esso rilascia l'acido e il corrispondente alcol. Entrambi i

composti, specialmente gli alcoli alifatici a catena corta, tendono a ridurre la tensione superficiale. Il precursore dell'acido formico mostra la tensione superficiale più bassa, mentre i valori più elevati per acido lattico e acetico giustificano l'aggiunta di un tensioattivo per ridurre la tensione superficiale.

CAPITOLO 3

Filter cake breaker per pannelli a base oleosa

I fanghi a base olio offrono importanti benefici rispetto a quelli a base acqua, fra cui i principali sono l'assenza di interazione con le argille di strato, una migliore lubrificazione, un ridotto potenziale corrosivo, una buona stabilità termica, una maggiore tolleranza rispetto ai contaminanti e un mantenimento delle proprietà più duraturo nel tempo [35].

I fanghi a olio sono costituiti da un fluido di base che può essere solo olio, oppure una miscela di acqua e olio. In quest'ultimo caso si tratta di emulsioni di acqua in olio, in cui l'olio è la fase continua e l'acqua è quella dispersa. Tali tipi di miscele prendono il nome di emulsioni inverse. Questi fluidi sono formulati in modo da assicurare una buona stabilità dell'emulsione e una bagnabilità delle superfici all'olio la più alta possibile. La bagnabilità all'olio è fondamentale durante la fase di perforazione, consentendo di evitare il rigonfiamento delle argille, di aumentare la velocità di penetrazione e di avere una maggiore stabilità del foro.

Inoltre i fanghi a emulsione inversa depositano un pannello più sottile di quelli a base acquosa. La bagnabilità all'olio è una caratteristica tanto favorevole durante la trivellazione quanto dannosa durante la fase di completamento. Gli svantaggi principali associati ai fanghi ad emulsione inversa sono: un legame più debole tra cemento e formazione, residui di olio trattenuti sui cutting che ne rendono difficile e costoso lo smaltimento, una più critica rimozione del pannello con la conseguenza negativa di una possibile ostruzione di filtri e gravel pack (**Figura 3.1**).

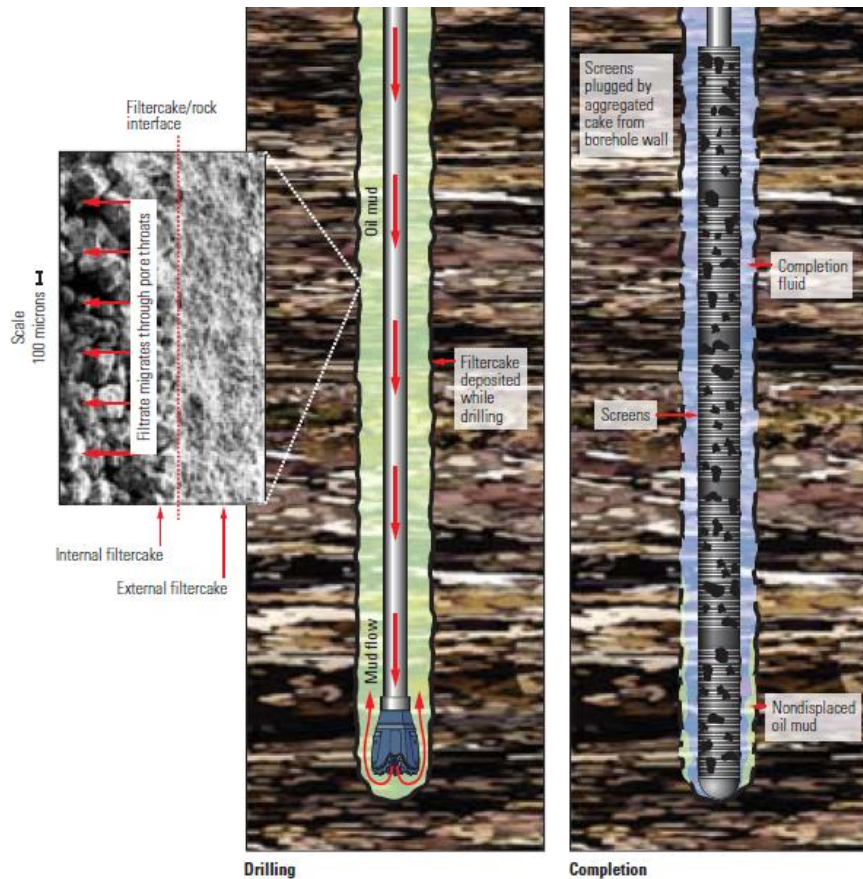


Figura 3.1 - Problemi legati all'impiego di un fango a base olio

Infatti, il sottile strato di olio che ricopre e unisce fra loro le particelle solide rende il pannello particolarmente compatto e ostacola l'azione degli acidi normalmente utilizzati per la dissoluzione del carbonato di calcio. Inoltre, il fango e il pannello possono modificare le caratteristiche di bagnabilità della formazione, riducendo la produttività degli strati di roccia interessati e, in definitiva, avere un impatto sull'economia del pozzo.

Diverse sono le tecnologie disponibili per la rimozione del pannello di fanghi a base olio, ma sono tutte, benché in maniera diversa, basate sull'utilizzo di tensioattivi. In questo capitolo viene descritto l'impiego di un tensioattivo commerciale, di microemulsioni e di speciali fanghi in grado di convertire la bagnabilità dei solidi da olio ad acqua in corrispondenza di un abbassamento del pH.

3.1 I tensioattivi e le emulsioni

I tensioattivi o surfactanti sono sostanze il cui principale effetto è quello di ridurre la tensione superficiale tra due mezzi, venendo adsorbiti all'interfaccia tra un gas e un liquido, tra due liquidi oppure tra un liquido e un solido. La riduzione della tensione superficiale agevola la bagnabilità delle superfici e facilita la miscibilità tra liquidi diversi.

I tensioattivi sono in genere composti organici anfifilici, ossia contengono un gruppo idrofobo, la coda, e un gruppo idrofilo, la testa. Pertanto essi risultano solubili sia in solventi organici sia in acqua. In soluzione acquosa i tensioattivi, a bassa concentrazione, agiscono come normali elettroliti, ma a concentrazioni elevate esibiscono un comportamento differente. Questo diverso comportamento è causato dalla formazione di aggregati, costituiti da un gran numero di molecole, chiamati micelle. Nelle micelle le code idrofobe delle molecole di tensioattivo sono disposte all'interno, lasciando le teste idrofile a contatto con il mezzo acquoso. La formazione delle micelle in soluzione acquosa può essere vista come un compromesso tra la tendenza dei gruppi non polari ad evitare un contatto, energeticamente sfavorito, con l'acqua e la tendenza dei gruppi polari a mantenere un legame con l'ambiente acquoso. Quando le micelle si formano in acqua, le code creano un nucleo in grado di incapsulare composti organici (come gli idrocarburi), mentre le teste costituiscono un guscio esterno che mantiene un contatto favorevole con l'ambiente esterno. (Figura 3.2)

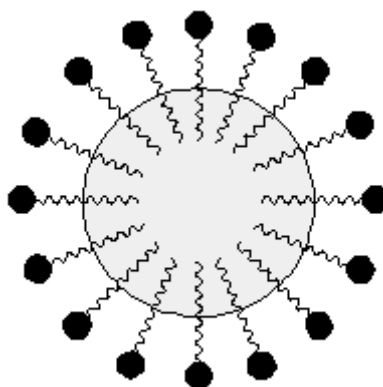


Figura 3.2 - Schema di una micella

I tensioattivi sono classificati in base alla carica presente sulla testa idrofila. Si distinguono pertanto tensioattivi anionici, la cui testa è carica negativamente, tensioattivi cationici, la cui testa è carica positivamente,

tensioattivi zwitterionici o anfoteri, la cui testa ha cariche di entrambi i segni e tensioattivi non ionici, la cui testa è elettricamente neutra (**Figura 3.3**).

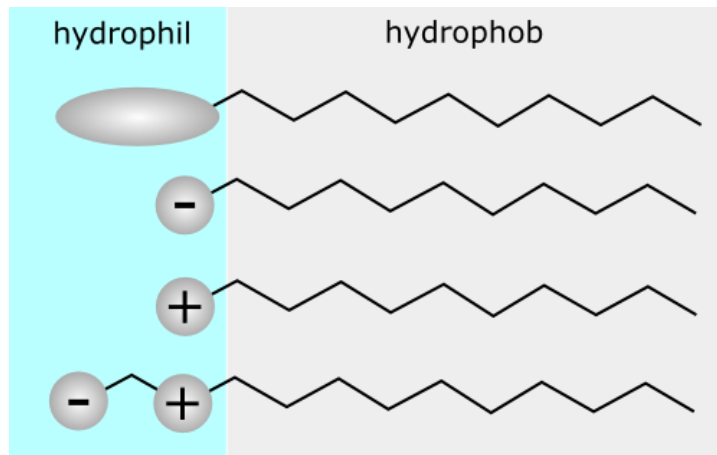


Figura 3.3 - Classificazione dei tensioattivi. Dall'alto verso il basso: non ionici, anionici, cationici e anfoteri

I tensioattivi anionici sono generalmente costituiti da lunghe catene di atomi di carbonio, terminanti con un gruppo carbossilato (COO^-), solfato (SO_4^-) oppure solfonato (SO_3^-).

I tensioattivi cationici sono anch'essi formati da lunghe catene di atomi di carbonio, ma con alla fine un gruppo amminico quaternario recante la carica positiva (NR_4^+ dove R indica un generico gruppo alchilico).

Gli acidi amminocarbossilici rientrano nella categoria dei tensioattivi zwitterionici, mentre i tensioattivi non ionici sono generalmente alcoli a catena lunga.

L'impiego di tensioattivi è alla base della formulazione dei fluidi di perforazione sia a base acqua sia a base olio. Essi sono infatti delle emulsioni di due liquidi immiscibili, in cui i tensioattivi stabilizzano la dispersione delle gocce di uno nell'altro. Quanto più bassa risulta la tensione superficiale, tanto più piccole risultano le gocce e più stabile l'emulsione.

Nelle emulsioni cosiddette dirette la fase olio è dispersa in piccole gocce nella fase acquosa continua, formando un'emulsione di olio in acqua (O/W). I fanghi a base acqua che contengono olio sono un esempio di questo tipo di emulsione.

In un'emulsione inversa (W/O), invece, la fase acquosa è dispersa nella fase continua costituita dall'olio (**Figura 3.4**). I fanghi ad olio con diversi rapporti olio/acqua rientrano in questa categoria.

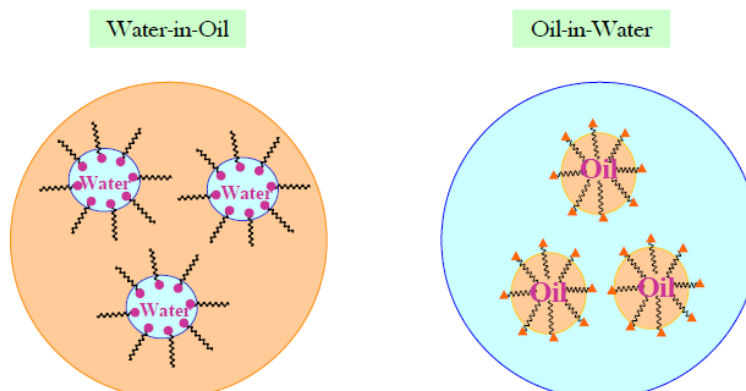


Figura 3.4 - Emulsioni di acqua in olio e di olio in acqua

Una classificazione dei tensioattivi che può aiutare nella selezione dell'emulsionante appropriato è basata sul cosiddetto *Hydrophilic-Lipophilic Balance* (HLB). Il metodo di Griffin [36] calcola il bilancio idrofilo-lipofilo in questo modo:

$$HLB = 20 \cdot \frac{MM_{idrofilo}}{MM} \quad (3.1)$$

dove $MM_{idrofilo}$ è la massa molecolare del gruppo idrofilo e MM è la massa molecolare dell'intera molecola. Questa formula dà un risultato compreso tra 0 e 20. Alti valori di HLB corrispondono a una forte caratteristica idrofila del surfactante che tenderà a formare emulsioni di olio in acqua (O/W), mentre valori ridotti di HLB indicano una più marcata caratteristica lipofila e una tendenza a formare emulsioni di acqua in olio (W/O).

La **Tabella 3.1** mostra la correlazione tra i valori di HLB e la funzione del tensioattivo. La formazione di emulsioni di olio in acqua è favorita da surfactanti aventi un valore di HLB superiore a 10, mentre la formazione di emulsioni inverse è possibile con valori di HLB più bassi (4-8).

Tabella 3.1 - Funzione dei tensioattivi in funzione del loro HLB [37]

HLB	Functions
0 – 4	Antifoamers/Defoamers
4 – 8	Invert Emulsifiers (Water-in-Oil)
7 – 9	Wetting and Spreading Agents
8 – 15	Direct Emulsifiers (Oil-in-Water)
12 – 16	Detergents
15 and higher	Solubilizers

3.1.1 Il GLUCOPON™ e le emulsioni inverse

L'interazione del fluido di perforazione ad olio penetrato nella formazione con quello impiegato nella successiva fase di completamento (*brine*) può comportare una riduzione della produttività a causa della formazione nella matrice porosa di emulsioni inverse (W/O) viscosi e stabili. I surfactanti utilizzati nei fanghi ad olio hanno infatti il compito di mantenere stabile l'emulsione W/O durante la fase di perforazione, in modo da assicurare le proprietà reologiche necessarie durante la creazione del foro nel sottosuolo. Tuttavia, parte di questi tensioattivi filtra nella formazione porosa e, una volta entrati in contatto con il brine di completamento, possono dar luogo ad emulsioni inverse che vanno ad occludere i pori della roccia, riducendo la permeabilità relativa degli idrocarburi.

Presso i laboratori Eni è stata studiata l'applicazione di un particolare tensioattivo in grado di risolvere questa problematica [38]. Si tratta del prodotto commerciale GLUCOPON™.

Il GLUCOPON™ è un glicolipide e la sua struttura molecolare è schematizzata in **Figura 3.5**.

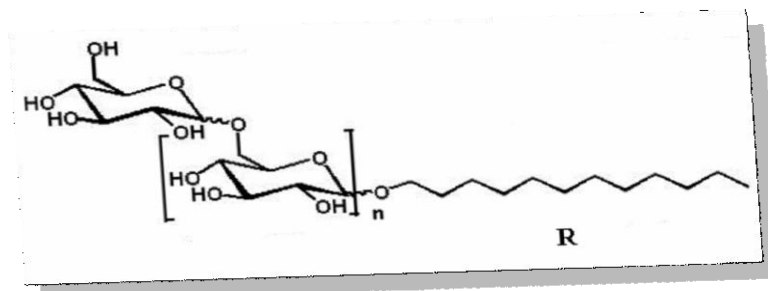


Figura 3.5 - Struttura molecolare del GLUCOPON™

R rappresenta la catena idrofoba costituita da un numero di atomi di carbonio compreso tra 8 e 10. L'indice *n* (che indica il numero di gruppi idrofili all'interno della molecola) è compreso tra 1 e 2. Questo tensioattivo è solubile in acqua e brine (anche ad altra concentrazione), presenta una buona stabilità termica⁴, è atossico e biodegradabile.

⁴ Attività inalterata per soluzione allo 0.5% in CaCl₂ d=1,12 kg/l dopo 24 ore a 110°C

Il GLUCOPON™ si è dimostrato un efficace strumento di prevenzione della formazione di emulsioni W/O, riuscendo a contrastare l'azione dei tensioattivi utilizzati nei fluidi di perforazione. L'aggiunta di 0,5% v/v di questo surfactante al brine (3% p/p KCl oppure CaCl₂ con $d = 1,25 \text{ kg/l}$) prima del contatto con il filtrato del fango (dunque composto essenzialmente da olio e tensioattivi) consente di mantenere separate le fasi olio e acqua nella maggior parte dei casi analizzati, specialmente quando è stato impiegato il brine a base di cloruro di calcio⁵. A titolo di esempio, la **Figura 3.6** mostra come l'aggiunta di GLUCOPON™ riesca a prevenire la formazione di un'emulsione inversa, molto viscosa, formata dal filtrato di uno dei fanghi a base olio usati nella sperimentazione e dal brine a base di CaCl₂.



Figura 3.6 - Formazione dell'emulsione viscosa in assenza di GLUCOPON™ (sinistra) e sua prevenzione (destra)

Il GLUCOPON™ può essere utilizzato non solo per prevenire la formazione di emulsioni viscosi, ma anche come strumento di risoluzione di quest'ultime, quando sono già formate. In questo caso la soluzione salina contenente il tensioattivo è aggiunta successivamente all'emulsione W/O. La **Tabella 3.2** mostra i tempi di risoluzione dell'emulsione inversa a temperatura ambiente mediante l'aggiunta di GLUCOPON™, veicolato attraverso diversi brine (il rapporto tra i volumi di emulsione e soluzione salina contenente il tensioattivo è di 1:1).

⁵ Nello studio le emulsioni inverse sono state preparate utilizzando il 25% di filtrato di fanghi a base olio di uso commerciale, ognuno avente un tensioattivo differente al suo interno, e il 75% di brine.

Tabella 3.2 - Tempi di risoluzione di un'emulsione inversa mediante GLUCOPON™

Tipo di brine	Concentrazione GLUCOPON™ (%v/v)					
	5%	3%	2%	1%	0.5%	0%
CaBr ₂ d=1,8 kg/l	1h 45' ± 10'	1h45' - 2h 20'	1h45' - 2h 20'	3h 16' ± 10'	3 - 6 h	Emulsione stabile
CaCl ₂ d=1,25 kg/l	3h 51' ± 10'	4 - 21 h			21 h	
CaCl ₂ 3%	3 gg	3 - 8gg				
KCl 3%	6gg	6 - 22 gg				

Il tensioattivo riesce sempre a risolvere l'emulsione inversa, ma con tempi differenti a seconda del brine per mezzo del quale viene veicolato. Le emulsioni più dense (quelle a base di CaBr₂ o CaCl₂) sono le più semplici da separare in quanto risulta minore l'affinità tra fase olio e fase acqua. Pertanto, anche nel caso di emulsioni formate con soluzioni saline a bassa densità, il GLUCOPON™ risulta più efficace se veicolato mediante brine pesanti.

La concentrazione di impiego di questo tensioattivo deve mediare due aspetti:

- le alte concentrazioni favoriscono la cinetica di risoluzione dell'emulsione;
- le basse concentrazioni prevengono la formazione eccessiva di schiuma.

Pertanto il GLUCOPON™ viene impiegato sino a concentrazioni massime del 5% v/v. Inoltre la temperatura accelera la diffusione del surfactante e favorisce l'azione di rottura dell'emulsione.

L'impiego di questo tensioattivo come filter cake breaker non è stato oggetto dello studio Eni, ma, data la sua capacità di agire su emulsioni W/O disgregandole, il GLUCOPON™ appare un ottimo candidato per questa applicazione. Infatti, riuscendo a separare la fase olio dalla fase acqua, questo surfactante dovrebbe teoricamente essere in grado di rendere i carbonati presenti nel pannello aggredibili da uno degli acidi organici normalmente utilizzati (acetico o formico) in questi casi. Partendo dai risultati del lavoro sin qui esposto, un filter cake breaker basato sul GLUCOPON™ è stato preparato, testato e confrontato con altre tecnologie simili secondo la procedura esposta nel capitolo 4. I risultati della sperimentazione sono poi esposti nel capitolo 5.

3.2 Le microemulsioni

Le microemulsioni sono dispersioni di due fluidi immiscibili, generalmente olio e acqua, termodinamicamente stabili, isotropiche e macroscopicamente omogenee [39]. A livello microscopico le microemulsioni presentano invece una struttura eterogenea in cui il fluido polare (acqua) e quello non polare (olio) sono separati da uno strato di molecole di surfactante ed, eventualmente, anche di un cosurfactante (**Figura 3.7**).

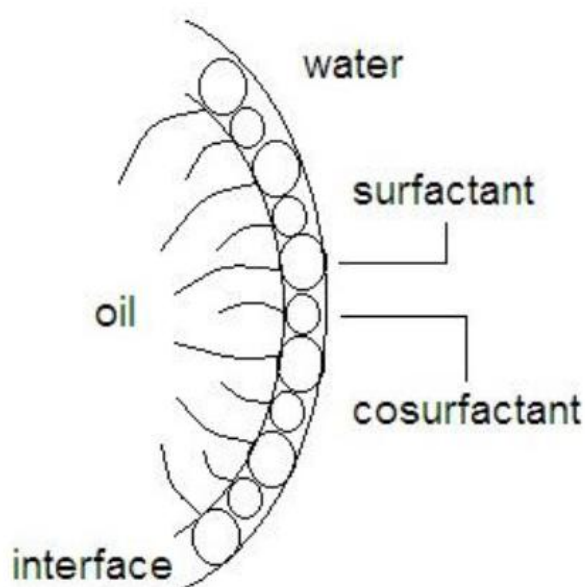


Figura 3.7 - Micella inversa in una microemulsione

Il cosurfactante è generalmente costituito da molecole non ioniche (alcoli a catena corta o ammine) aventi la funzione di stabilizzare il sistema, attenuando le forze di repulsione tra le teste idrofile del surfactante. La differenza tra emulsioni e microemulsioni è esposta in **Tabella 3.3**.

Tabella 3.3 - Confronto tra emulsioni e microemulsioni [39]

Emulsioni	Microemulsioni
Instabili, con tendenza a separazione di fase	Termodinamicamente stabili
Aggregati di dimensioni relativamente grandi (1-10 μm)	Aggregati di dimensioni intorno ai 10 nm
Sistemi relativamente statici	Sistemi fortemente dinamici

Emulsioni	Microemulsioni
Superficie interfacciale moderatamente estesa	Superficie interfacciale molto ampia
Piccola quantità di surfactante necessaria per la stabilizzazione	Grande quantità di surfactante necessaria per la stabilizzazione
Bassa curvatura dell'interfaccia acqua-olio	L'interfaccia tra le fasi può essere anche molto incurvata

Le microemulsioni presentano diverse strutture a seconda delle concentrazioni dei componenti che le costituiscono. La **Figura 3.8** mostra il diagramma di fase ternario per questo tipo di sistemi.

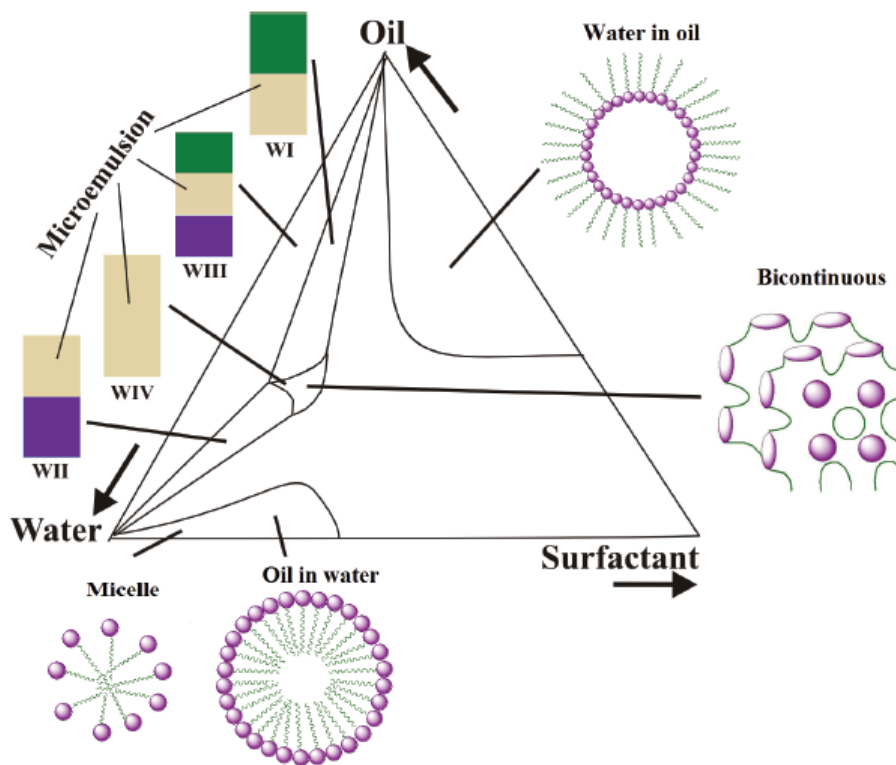


Figura 3.8 - Diagramma di fase ternario per le microemulsioni [39]

La classificazione proposta da Winsor [41] distingue quattro casi (**Figura 3.9**): Winsor I (WI), dove la microemulsione di olio in acqua è in equilibrio con la fase organica in eccesso; Winsor II (WII), dove la microemulsione di acqua in olio è in equilibrio con la fase acquosa in eccesso; Winsor III (WIII), dove la microemulsione, dotata di una struttura bicontinua, è in equilibrio con

entrambe le fasi; Winsor IV (WIV), che è un sistema monofase a livello macroscopico, raggiungibile quando una sufficiente quantità di surfactante è aggiunto a WIII per solubilizzare l'olio e l'acqua in eccesso.

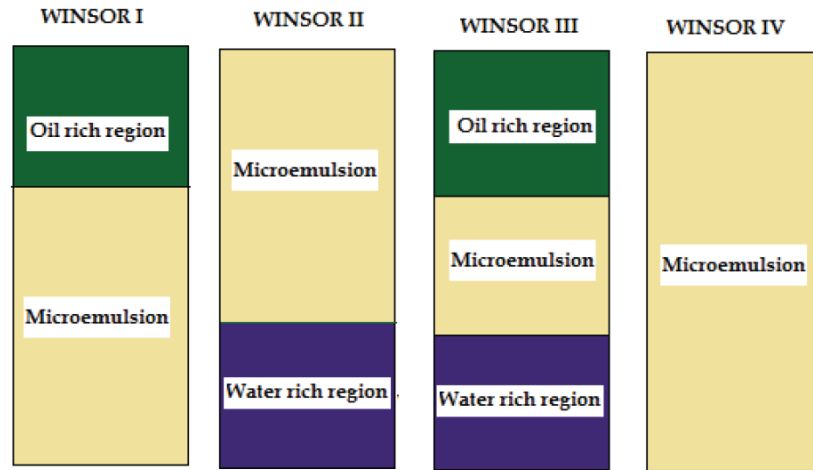


Figura 3.9 - Classificazione delle microemulsioni

Le microemulsioni WI vicine alla transizione di fase verso WIII o WIV, insieme all'uso contemporaneo degli acidi organici, sono impiegate per solubilizzare l'olio, cambiare la bagnabilità delle particelle solide del pannello e simultaneamente dissolvere il carbonato di calcio.

La **Figura 3.10** mostra l'idea di base con cui agiscono questi sistemi.

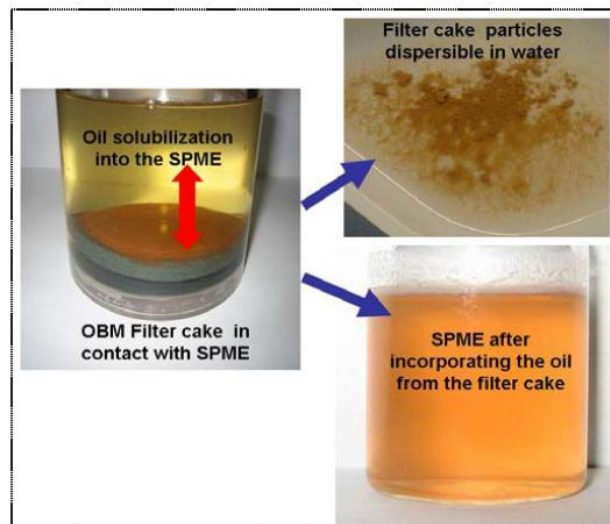


Figura 3.10 - Meccanismo di rimozione del pannello da parte della microemulsione [42]

Quando il breaker entra in contatto con gli idrocarburi, le molecole di surfactante e di cosurfactante riducono la tensione interfacciale a valori pressoché nulli, inducendo una microemulsificazione spontanea e inglobando l'olio nella microemulsione stessa [43]. L'inversione della bagnabilità del pannello rende quindi possibile il contatto tra l'acido e i solidi in esso solubili, prevenendo la formazione di residui viscosi potenzialmente in grado di ostacolare la produzione di idrocarburi.

La **Figura 3.11** mostra come la formulazione della microemulsione (preparata a partire da un brine a base di cloruro di calcio) più vicina alla transizione di fase sia in grado di rimuovere efficacemente il pannello depositato da un fango a base olio. Oltre alla riduzione del fattore di skin e ad una maggiore portata di idrocarburi prodotti (o di acqua iniettata), questi trattamenti, operati in un singolo stadio, consentono di ridurre i tempi operativi e dunque i costi associati.

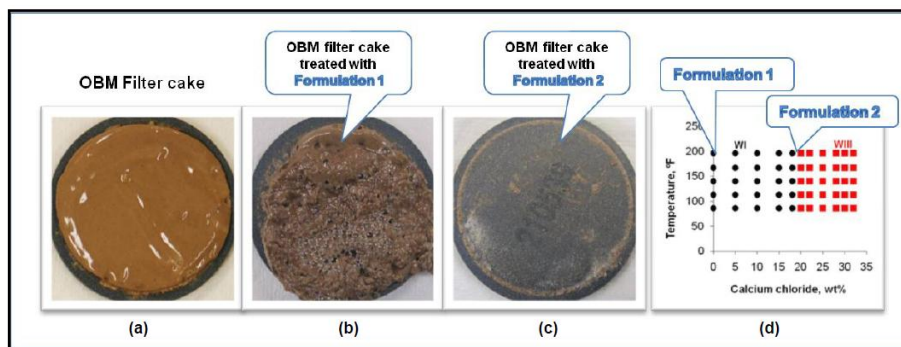


Figura 3.11 - Confronto tra due differenti microemulsioni per la rimozione del pannello [44]

Lo sviluppo delle microemulsioni per l'impiego come filter cake breaker parte dallo studio dei diagrammi di fase, come strumento imprescindibile per la selezione della loro composizione in base alle necessità specifiche di ogni applicazione. La **Figura 3.12** mostra come la concentrazione di tensioattivo, la salinità, l'aggiunta di un cosurfactante e la temperatura siano i fattori principali che incidono sul comportamento di questi sistemi.

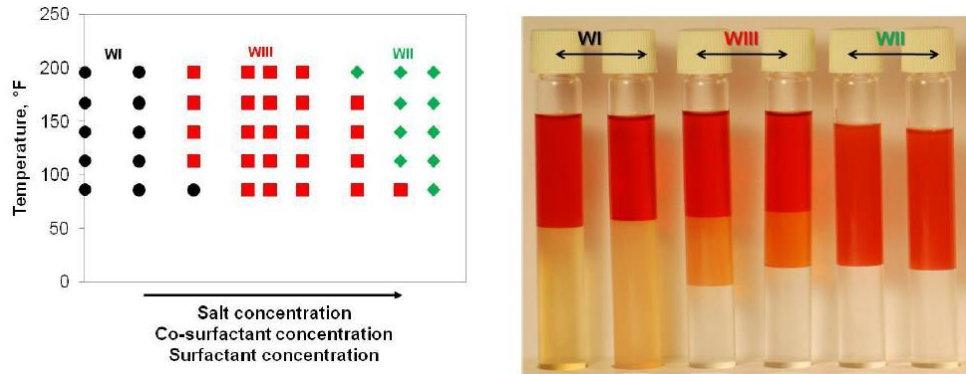


Figura 3.12 - Transizione di fase tra diverse microemulsioni in funzione della salinità, della concentrazione di tensioattivi e della temperatura [44].

Microemulsioni formulate con tensioattivi anionici sono maggiormente esposte agli effetti di un cambiamento di salinità rispetto a quelle che fanno uso di tensioattivi non ionici. La **Figura 3.13** mostra i diagrammi di fase di due microemulsioni che differiscono per il tipo di tensioattivi usati.

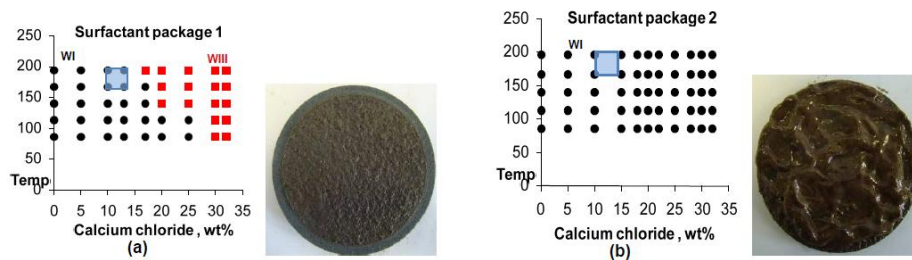


Figura 3.13 - Confronto tra due diverse microemulsioni usate come filter cake breaker [44]

Il sistema di **Figura 3.13a** presenta una transizione di fase da una microemulsione Winsor I a Winsor III con una concentrazione di cloruro di calcio tra il 15% e il 27% in peso, a seconda della temperatura. Il sistema di **Figura 3.13b** non mostra invece alcuna transizione di fase. Le aree evidenziate in blu nelle figure indicano le formulazioni delle microemulsioni utilizzate come filter cake breaker. Solo il fluido vicino alla transizione di fase mostra un'efficace rimozione del pannello, un alto grado di solubilizzazione dell'olio e ripristina la bagnabilità dei solidi all'acqua. L'efficace solubilizzazione dell'olio è testimoniata da una netta riduzione della tensione superficiale quando la microemulsione incorre nella transizione di fase (**Figura 3.14**).

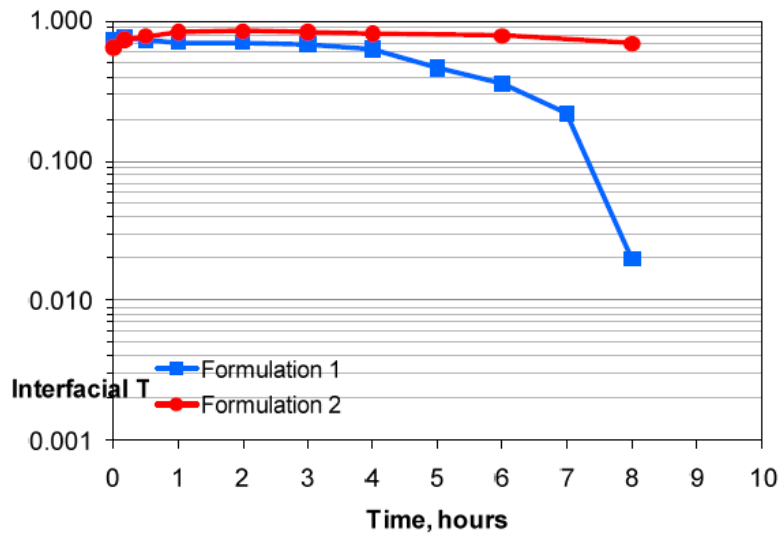


Figura 3.14 - Tensione superficiale di due differenti microemulsioni in funzione del tempo [44].

La presenza di un cosurfactante influenza il comportamento di una microemulsione. L'aggiunta di alcoli a catena corta aumenta, a basse concentrazioni, l'area interfacciale, incrementando quindi la solubilizzazione dei componenti. A concentrazioni elevate, il sistema incorre però in una separazione di fase a causa dell'aumento delle forze attrattive fra le micelle. La **Figura 3.15** mostra come un aumento della concentrazione di cosurfactante dal 3% al 5% sposti la transizione di fase da WI a WIII da una concentrazione di cloruro di calcio del 25% al 15%.

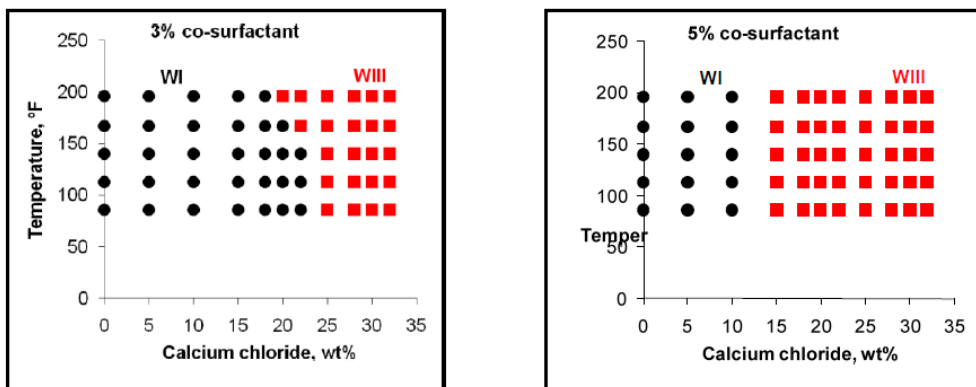


Figura 3.15 - Effetto del cosurfactante sul comportamento di una microemulsione

La grandezza delle micelle e la tipologia delle interazioni tra tensioattivi, olio e acqua cambia con la temperatura. Tipicamente, surfactanti anionici

divengono maggiormente idrofili all'aumentare della temperatura, mentre surfactanti non ionici esibiscono un comportamento contrario. Questo fenomeno si spiega tenendo conto del fatto che la solubilità dei tensioattivi non ionici in acqua è dovuta alla formazione di legami a idrogeno, formazione resa più facile alle basse temperature. L'utilizzo di miscele di tensioattivi non ionici e anionici consente, pertanto, di ridurre l'impatto della temperatura, allargando il campo di applicazione delle microemulsioni.

Numerosi studi di laboratorio sono stati condotti con lo scopo di valutare le prestazioni di questi sistemi come filter cake breaker [42, 43, 44, 45].

L'efficienza di rimozione del pannello viene misurata in termini di ritorno di permeabilità a seguito dell'iniezione di un fluido attraverso il campione, una volta che il pannello è stato sottoposto al trattamento. L'iniezione è infatti considerata il caso peggiore dal punto di vista del ritorno di permeabilità poiché la rimozione del pannello non viene favorita dal flusso di idrocarburi prodotti nella direzione opposta a quella di deposizione del pannello.

Anche senza l'aggiunta di acido la microemulsione monofase (WIV) si dimostra efficace. In [45] il pannello viene depositato in un'ora, alla temperatura di 65°C e ad una pressione di 35 bar. Il breaker viene preparato come soluzione acquosa di cloruro di calcio contenente il 10% di microemulsione monofase. A seguito di un trattamento di 2 ore a 65°C e 14 bar il ritorno di permeabilità è superiore al 95%. La **Figura 3.16** mostra i residui solidi del pannello (barite).

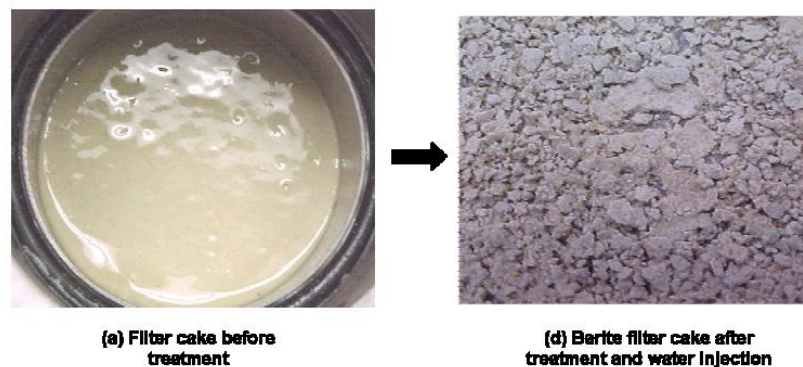


Figura 3.16 - Residui del pannello dopo trattamento mediante microemulsione [44].

Essi acquisiscono bagnabilità all'acqua, divengono molto porosi e scarsamente consolidati, a conferma dell'azione della microemulsione. La bagnabilità all'acqua dei solidi del pannello rimasti dopo il trattamento è evidenziata dalla loro dispersione in acqua (**Figura 3.17**).



Figura 3.17 - Pannello posto in acqua dopo il trattamento mediante microemulsione [42]

L'azione della microemulsione può essere ritardata mediante l'aggiunta di appositi additivi come mostrato nella **Figura 3.18**.

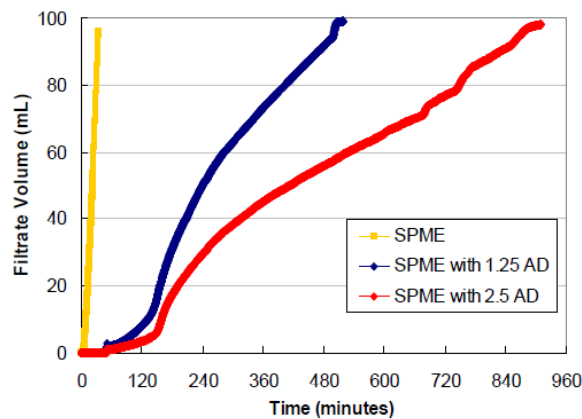


Figura 3.18 - Filtrazione della microemulsione formulata con specifici additivi ritardanti [42].

Nonostante la bagnabilità venga invertita nell'arco di due o tre ore, il volume di filtrato rimane comunque contenuto dopo tale cambiamento.

In [42] si evidenzia come l'aggiunta di 7,5% v/v di acido cloridrico o 10% v/v di acido acetico ad una soluzione di cloruro di calcio contenente il 30% di microemulsione consentano di ottenere ritorni di permeabilità superiori al 100%, dopo una deposizione del pannello di 2 ore ed un trattamento di 4 ore.

Anche l'utilizzo di acido formico (con una concentrazione del 10% v/v) e di un precursore dell'acido acetico sono stati testati in laboratorio. Essi hanno

mostrato una buona efficacia nella rimozione del pannello (ritorni di permeabilità superiori al 95%) in seguito a trattamenti prolungati per 20 ore.

I tempi di deposizione del pannello influiscono sull'efficacia del breaker usato per la sua rimozione. Maggiore è il tempo in cui la formazione è esposta al fango, maggiore sarà lo spessore del pannello e dunque più critica risulta la sua degradazione. In particolare se la filtrazione avviene in condizione statiche, l'eccessivo spessore del pannello può essere ridotto tramite l'azione erosiva ottenuta tramite la circolazione di fluidi di spazzamento. Inoltre la rimozione totale del pannello viene favorita dalla fase iniziale di spurgo del pozzo, che consente l'eliminazione degli ultimi residui. Sempre in [42] sono descritti test in cui la deposizione del filter cake è prolungata per 16 ore. Essi mostrano che esposizioni brevi di due ore alla microemulsione non permettono di ottenere ritorni di permeabilità superiori al 90%, a meno di non ricorrere ad una portata di fluido in direzione opposta a quella di deposizione del pannello. Ove questo non sia possibile, trattamenti prolungati (sino a 16 ore) sono l'unica soluzione. Test in cui la deposizione del pannello avviene in parte in modo dinamico e in parte in modo statico e in cui il breaker è lasciato agire per un'intera notte evidenziano invece un ritorno di permeabilità superiore al 100%.

Applicazioni di successo di microemulsioni come filter cake breaker sono riportate in letteratura.

In [46] si illustra un caso di un pozzo perforato con DIF a base olio e completato con filtri per la sabbia in cui la produzione iniziale cala bruscamente a causa dell'ostruzione dei filtri stessi dovuta ai residui del pannello, distaccatisi dalla superficie della roccia in seguito alla portata di idrocarburi erogata. L'applicazione della microemulsione tramite coiled tubing, benché priva di acido, è in grado di ristabilire un livello produttivo accettabile dopo due trattamenti di più di 30 ore ciascuno. I solidi prodotti insieme agli idrocarburi mostrano di aver acquisito bagnabilità all'acqua, a conferma dell'azione del breaker.

In [43] viene descritta l'applicazione di una microemulsione con l'aggiunta di acido. I pozzi interessati sono stati perforati in un giacimento di arenaria, scarsamente consolidata, con fango a base olio privo di aromatici e sono stati completati in foro scoperto con filtri per il controllo della sabbia. Proprio i filtri sono stati ostruiti dai residui del pannello e da particelle solide provenienti dalla matrice. Il breaker per il trattamento è formulato con il 20% v/v di surfactanti, per consentire l'inversione di bagnabilità e la dispersione della particelle solide, il 10% v/v di acido acetico, per la dissoluzione del carbonato di calcio, e il 70% v/v di soluzione acquosa di cloruro di sodio, come fluido base per la microemulsione. Test specifici per verificare la capacità della microemulsione di rimuovere il materiale ostruente i filtri hanno dato risultato

positivo in seguito all'applicazione del fluido per 20h con una sovrappressione costante di 7 bar (Figura 3.19).

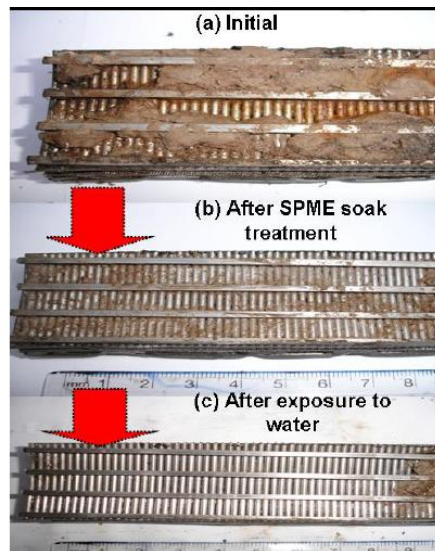


Figura 3.19 - Pulizia di filtri intasati mediante microemulsione

La microemulsione inoltre mostra una completa compatibilità con la formazione e i fluidi di strato. Il breaker è stato applicato mediante coiled tubing e lasciato agire per 16 ore. La quantità di fluido utilizzato è in eccesso rispetto al volume del foro in modo da compensare eventuali diluizioni al momento del contatto con il fango, assicurarne un'effettiva penetrazione attraverso i filtri ed avere un contatto completo con l'intera zona da trattare. L'indice di produttività dei pozzi trattati mostra un significativo aumento, consentendo di avere produzione lungo l'intera lunghezza dei filtri e riducendo il fattore di skin di più di un ordine di grandezza (da +800 a +15-+16).

3.3 Fluidi di perforazione reversibili

I fluidi di perforazione 'reversibili' sono così definiti poiché possono essere facilmente convertiti da un'emulsione inversa (W/O) ad un'emulsione diretta (O/W) e viceversa.

Il passaggio da un tipo di emulsione all'altra è controllato attraverso un cambiamento nella natura chimica del tensioattivo utilizzato. In questo modo, durante la fase di perforazione il fluido esibisce tutti i vantaggi di un fango a base olio, mentre le caratteristiche favorevoli di un fango a base acqua sono sfruttate durante la fase di completamento.

La fase continua dell'emulsione inversa può essere costituita da un gran numero di fluidi organici, mentre la fase dispersa è generalmente una soluzione salina. Le concentrazioni della fase olio e della fase acqua possono variare, rispettivamente, da 40% a 90% v/v e da 1% a 70% v/v. Allo stato di emulsione inversa i solidi e il brine sono dispersi nell'olio e quindi le argille di strato e i detriti di perforazione mantengono la loro integrità e il foro presenta una maggiore stabilità. La conversione ad emulsione diretta avviene tramite l'aggiunta di un acido secondo un meccanismo detto di protonazione (Figura 3.20).

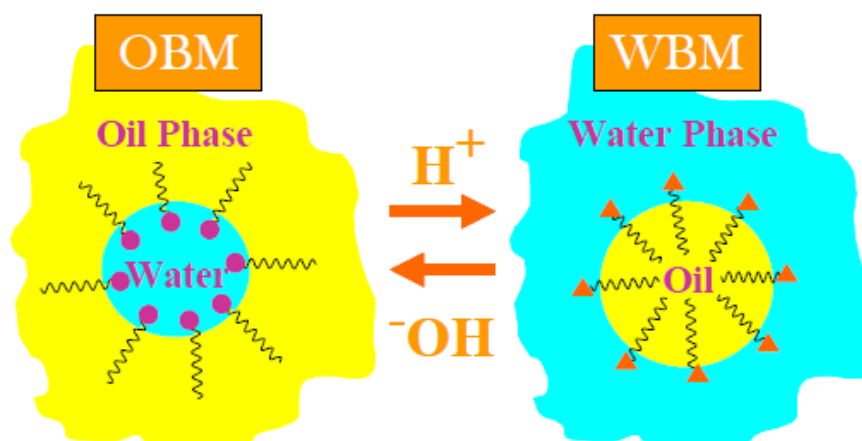


Figura 3.20 - Fluido di perforazione reversibile

Il tensioattivo utilizzato forma un'emulsione inversa molto stabile in ambiente alcalino (dato dalla presenza di idrossido di calcio). Nella sua forma non protonata, il surfactante è non ionico e non interagisce con il brine. Poiché non vi sono legami idrolizzabili all'interno della molecola, esso rimane stabile alle alte temperature e in ambiente basico. Inoltre, la sua natura non ionica rende il tensioattivo compatibile con gli altri additivi generalmente utilizzati nella formulazione dei fanghi a base olio [35].

In presenza di acidi, il surfactante, nella sua forma protonata, è in grado di formare un'emulsione diretta. La quantità di acido utilizzata varia a seconda della formulazione del fluido, ma è generalmente, compresa tra 0,1 e 5 equivalenti⁶. La protonazione può essere promossa da un gran numero di acidi

⁶ Un equivalente di acido è la quantità di sostanza che cede una mole di ioni H^+ ionizzandosi

tra cui l'acido cloridrico, acetico, citrico, formico, lattico, glicolico e solforico e anche da esteri che, idrolizzandosi, rilasciano progressivamente l'acido, secondo il medesimo meccanismo esposto nel capitolo 2. L'utilizzo di acidi grassi deve essere evitato per non interferire con la reversibilità del surfactante [49]. L'aggiunta di una base solubile in acqua consente il ripristino dell'emulsione inversa, senza incorrere nella degradazione del tensioattivo.

La **Figura 3.21** mostra come le gocce di un fango reversibile rimangono tali quando sono versate in un beaker contenente acqua (sopra), indice della bagnabilità all'olio, mentre si disperdono quando sono versate in una soluzione al 15% di acido cloridrico, segnalando il cambiamento di bagnabilità.

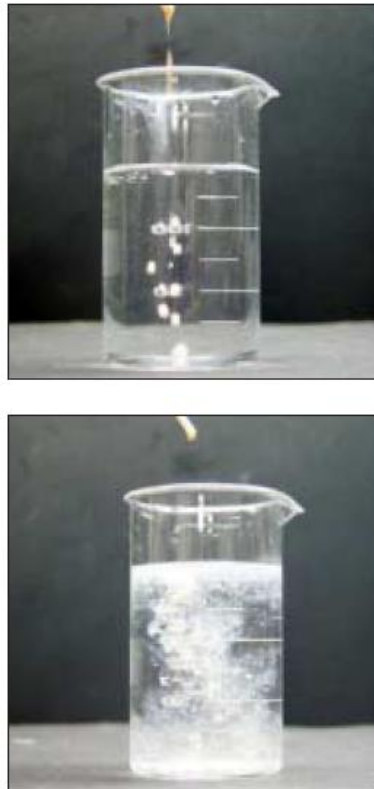


Figura 3.21 - Reversione dell'emulsione

Il surfactante impiegato in questi fluidi è derivato da un'ammina primaria (NRH_2) in cui il gruppo idrofobo (R) è costituito da una catena lunga da 12 a 22 atomi di carbonio [37]. Poiché l'HLB dell'ammina primaria è generalmente inferiore a 4 (il valore dipende dalla lunghezza della catena idrofoba), essa viene fatta reagire con diversi gruppi idrofili per ottenere un tensioattivo in

grado di formare emulsioni inverse. La **Figura 3.22** mostra la struttura generale del tensioattivo.

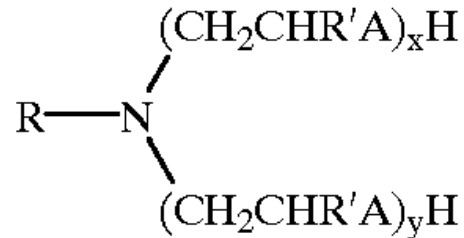


Figura 3.22 - Struttura del tensioattivo usato nei fluidi reversibili [47]

R' può essere un atomo di idrogeno o un gruppo alchilico da C_1 a C_3 , A rappresenta o il gruppo NH o un atomo di ossigeno e la somma di x e y è compresa tra uno e tre. L'ammina può essere protonata mediante acido per aumentare ulteriormente il suo HLB sino a raggiungere valori compresi tra 10 e 20, rendendola un tensioattivo in grado di formare emulsioni dirette (O/W) (**Figura 3.23**).

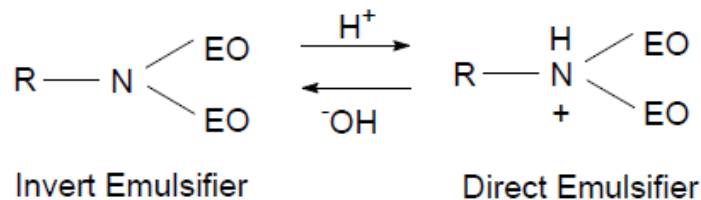


Figura 3.23 - Protonazione e deprotonazione del tensioattivo amminico

La formulazione di questi fluidi reversibili non differisce da quella dei normali fanghi a base olio, a parte per l'emulsionante utilizzato. La composizione e le proprietà reologiche vengono di volta in volta selezionate in base al caso specifico proprio come per i fluidi di perforazione standard. La quantità di tensioattivo utilizzato deve essere tale da rendere stabile l'emulsione inversa. La stabilità si considera raggiunta quando l'emulsione rimane tale (ossia non si ha separazione di fase) per più di un minuto dopo l'interruzione dell'agitazione che ha portato alla formazione dell'emulsione stessa. Le concentrazioni dell'ammina variano generalmente dal 1% al 5% v/v [47].

Il trattamento mediante acido consente un'inversione di fase omogenea e graduale, senza variazioni eccessive di viscosità [35]. L'aggiunta di una soluzione acida ad un'emulsione inversa tradizionale causa, infatti, un forte aumento della viscosità dovuto all'incorporazione dell'acido nella fase dispersa. La **Figura 3.24** mostra come la viscosità aumenti con l'aumentare del rapporto acido/fango sino a subire un brusco calo quando la fase acquosa diviene la fase continua e il sistema si trasforma in un'emulsione diretta. Eccessivi aumenti della viscosità possono portare all'ostruzione dei pori della formazione.

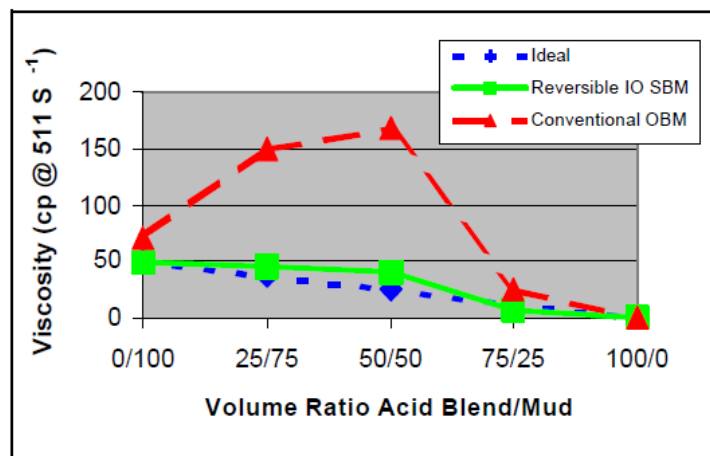


Figura 3.24 - Confronto della viscosità tra un fluido tradizionale e un fluido reversibile [35]

Questo inconveniente viene eliminato dai fluidi reversibili. Essi esibiscono, infatti, un ridottissimo aumento della viscosità.

Una volta conclusa la conversione a emulsione diretta, i solidi assumono completa bagnabilità all'acqua. Test di laboratorio evidenziano come la tensione superficiale tra acqua e emulsione inversa sia ordini di grandezza superiore rispetto a quella tra acqua ed emulsione diretta. Inoltre, successivamente all'acidificazione, l'emulsione diretta assume un comportamento sostanzialmente simile a quello dell'acqua [48].

La conversione da una tipologia di emulsione all'altra è completamente reversibile, come dimostrato dai valori di stabilità elettrica⁷. I valori di stabilità elettrica dell'emulsione inversa diminuiscono drasticamente in seguito al

⁷ La stabilità elettrica di un'emulsione è definita come la differenza di potenziale applicata ai capi di due elettrodi immersi nel fluido a 50°C al di sotto della quale esso non conduce corrente elettrica.

trattamento con acido, per poi essere ripristinati mediante l'aggiunta di una base [35]. A titolo di esempio, la **Tabella 3.4** mostra la composizione tipo e le proprietà reologiche di questa categoria di fluidi prima e dopo il trattamento con un acido ed una base.

Tabella 3.4 - Composizione e proprietà reologiche di un fluido reversibile [48]

Table 1 –Formulation 9.0 lb/gal 55:45 S/W Ratio 20% CaCl₂ Brine Reversible SBM				
Product	Weight (g)			
IO C16-C18	139.0			
Lime	3.0			
Organoclay	4.0			
Reversible Emulsifier	12.0			
Wetting Agent	2.0			
20% CaCl ₂ Brine	177			
Barite	44			
Mud Properties at Room Temperature				
	Initial	Heat Aged @200°F	Acid Treated	Base Treated
PV	27	29	23	40
YP	16	15	31	16
10-sec Gel	6	7	2	5
10-min Gel	7	8	3	8
Electrical Stability (v)	721	710	6	650

Al pari dei fanghi a base olio classici, i fluidi di perforazione reversibili mostrano la stessa capacità di tollerare i contaminanti (acqua, cemento e detriti di perforazione), di inibire ogni interazione con le argille reattive e di limitare il danneggiamento della formazione [35]. Una volta conclusa la perforazione, la conversione in emulsione diretta mediante il trattamento con acido si dimostra essenziale per ottimizzare le operazioni di cementazione, di smaltimento dei cutting e di rimozione del pannello.

Un tipico completamento orizzontale in foro scoperto perforato con fango a olio convenzionale richiede trattamenti in più stadi consistenti nel lavaggio del pannello con solventi e tensioattivi per eliminare l'olio in eccesso e nella sua rimozione mediante soluzioni acide. I lunghi tempi necessari a queste operazioni possono causare instabilità e il possibile collasso del foro. Il collasso richiede poi una nuova perforazione del pozzo per poterlo rendere produttivo. Inoltre numerosi lavaggi con soluzioni detergenti e acide possono causare un'eccessiva penetrazione della fase acquosa nell'intorno del pozzo,

incrementando la saturazione dell'acqua e riducendo la permeabilità relativa degli idrocarburi. Pertanto la stabilità del foro e la quantità di acqua accettabile dal mezzo poroso limitano il numero di trattamenti possibili prima dell'inizio della produzione. Esiste quindi un compromesso tra l'aumento della produzione raggiungibile grazie ad una completa pulizia a fondo pozzo e il rischio di un potenziale collasso del foro [48]. Un fluido reversibile consente di evitare procedure lunghe e costose, riducendo il pericolo di collasso del foro ad esse connesso, in quanto la bagnabilità all'olio dei solidi del pannello può essere convertita mediante un'unica esposizione ad una soluzione acida. Una volta raggiunta la bagnabilità all'acqua, l'acido è in grado di dissolvere il carbonato di calcio, lasciando la formazione e i filtri per il controllo della sabbia liberi da eventuali residui. La **Figura 3.25** mostra come il tempo necessario a rimuovere il pannello depositato da un fluido reversibile sia inferiore a quello di un normale fango a base olio.

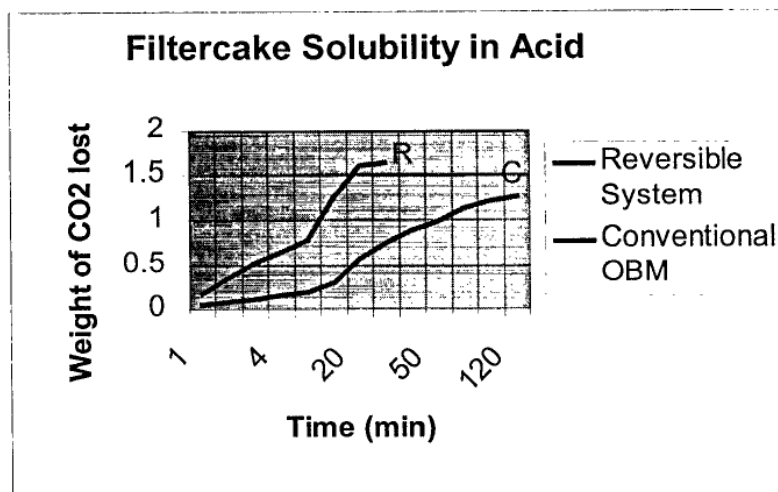


Figura 3.25 - Confronto della solubilità del pannello in una soluzione acida

In [49] sono riportati i test di laboratorio condotti con setti sintetici da 500mD su cui è stato depositato sia un pannello di un fango a base olio convenzionale sia un pannello di un fango reversibile. L'indice di iniettività è stato ottenuto mediante il flussaggio di una soluzione di KCl al 3% p/p (**Figura 3.26**).

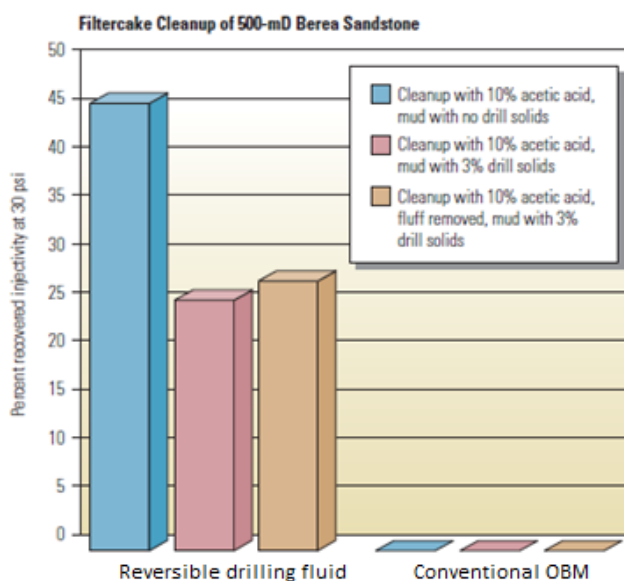


Figura 3.26 - Confronto tra un fango reversibile ed uno convenzionale

L'indice di iniettività ottenuto in seguito alla rimozione del pannello di un fluido reversibile mediante acido acetico al 10% risulta dal 25% al 45% di quello iniziale, mentre il fango ad olio convenzionale non consente alcun recupero dell'iniettività iniziale.

Questo tipo di fluidi di perforazione è stato impiegato con successo in pozzi iniettori multilaterali perforati a Cabinda, Angola [49]. Tre pozzi sono stati portati a termine, di cui il primo perforato mediante un fango convenzionale ad olio e gli altri due utilizzando un fango reversibile. I quattro tratti orizzontali del primo pozzo sono stati spazzati mediante acqua di mare ed il completamento è stato eseguito mediante un trattamento con spacer contenenti solventi, parecchie circolazioni complete di acqua di mare, altri solventi per rimuovere danneggiamenti residui ed infine acido cloridrico al 15% in contatto con il reservoir per 30 minuti. Gli altri due pozzi perforati con il fango reversibile (aventi, rispettivamente, due e quattro tratti orizzontali) sono stati spazzati mediante acqua di mare seguita da un'iniezione di acido cloridrico al 10%, mantenuto in contatto per 5 minuti con la zona da trattare prima di una fase finale di flowback, precedente all'inizio del periodo di iniezione.

L'analisi dei dati mostra che entrambi i pozzi perforati con il fango reversibile hanno ottenuto un indice di iniettività almeno doppio rispetto al pozzo in cui è stato impiegato il fluido di perforazione standard (Figura 3.27).

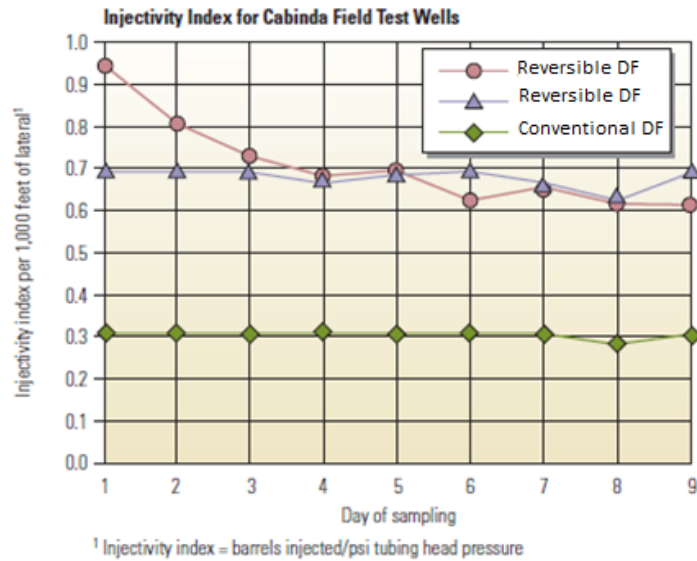


Figura 3.27 - Indice di iniettività di pozzi iniettori in Angola

Anche pozzi ad alta temperatura sono stati perforati e completati con successo grazie all'utilizzo di fluidi di perforazione reversibili [49]. Nel Golfo del Messico un pozzo orizzontale (160°C) è stato perforato da 4970 a 5700m senza particolari problemi legati alla stabilità del foro. L'ottima lubrificazione ottenuta grazie all'impiego di un fango ad olio ha consentito un migliore controllo direzionale rispetto a quanto sperimentato con i fanghi a base acqua. In seguito allo spiazzamento del fango con altro fango privo di solidi, 227 m³ di acido cloridrico al 15% insieme con dell'acido acetico al 10% sono stati pompati in 10 stage, seguiti da un cuscinio di acido viscosizzato in 9 stage ad una portata di 4,8 m³/min. Prima del trattamento con l'acido il pozzo era stato testato attraverso un'asta di perforazione da 4 in. con una portata di 158.536 m³/d e una pressione di fondo pozzo di 8,3 MPa. Successivamente il pozzo è stato messo in produzione attraverso un tubing da 3,5 in. con una portata di 449.723 m³/d ed una pressione di fondo pozzo di 21 MPa.

3.3.1 Fluidi di perforazione reversibili e precursori acidi

L'impiego di sistemi a base acquosa per la rimozione del pannello in formazioni reattive pone seri problemi durante la fase di completamento. Quando si manifestano perdite durante il processo di pulizia, lavaggi acidi e/o brine di completamento possono seriamente danneggiare la roccia serbatoio, compromettendo sia la stabilità del foro sia la permeabilità relativa agli idrocarburi.

Un altro svantaggio dell'utilizzo diretto di acidi è legato al tempo necessario a condurre le operazioni di lavaggio, che generalmente vengono eseguite per mezzo di coiled tubing o altre attrezzature specifiche, diverse da quelle normalmente adoperate durante la perforazione.

L'eliminazione di tali procedure consentirebbe, dunque, di prevenire tutti i potenziali inconvenienti e ridurre i tempi operativi. La possibilità di rimuovere il pannello lungo un tratto orizzontale, pompando direttamente a fine perforazione uno specifico fluido che assicuri un ritardo sufficiente (ad esempio per consentire di ritrarre le aste dal foro) senza il rischio di perdite incontrollabili, rappresenta un'ottima soluzione dal punto di vista tecnico-economico. Tutto ciò è possibile grazie all'impiego dei precursori acidi, il cui meccanismo di azione è quello già descritto nel capitolo 2.

I precursori acidi svolgono al meglio la loro funzione in abbinamento ai fluidi di perforazione reversibili. Infatti, come esposto nel **paragrafo 3.3**, l'abbassamento del pH, dovuto al rilascio progressivo di acido, consente il passaggio da un'emulsione inversa ad una diretta, rendendo il carbonato di calcio bagnabile all'acqua e dunque aggredibile dall'acido stesso.

In definitiva, le caratteristiche che un tale sistema per la rimozione del pannello deve esibire sono:

- Spiazzamento del fluido di perforazione reversibile mediante l'attrezzatura già presente sulla torre di perforazione (pompe, aste ecc.).
- Mantenimento di una pressione idrostatica superiore a quella dei fluidi di strato, evitando però perdite in formazione e il ricorso a materiali intasanti.
- Azione ritardata, tale da consentire che le operazioni di completamento dei tratti superiori possano proseguire senza perdite incontrollate.
- Eliminazione di lavaggi con solventi e tensioattivi e/o di attrezzature meccaniche per la rimozione del pannello.
- Formulazione con la minima quantità di acqua possibile.

In [50] sono esposti sia i risultati dei test di laboratorio sia gli esiti dell'applicazione sul campo di un breaker preparato a partire da un precursore dell'acido glicolico. Esso può essere formulato sia come fluido a base acquosa sia come emulsione inversa. Quando viene utilizzato come emulsione inversa, questo breaker presenta le seguenti proprietà:

- Facilità di applicazione mediante le aste di perforazione.

- Proprietà reologiche favorevoli. La viscosità dell'emulsione inversa consente al breaker di essere impiegato come spacer per spiazzare direttamente il fluido di perforazione reversibile.
- Ridotta interazione con gli strati produttivi, data la presenza di olio come fase continua.
- Velocità di reazione ridotta, grazie al lento rilascio di acido.
- Separazione in due fasi distinte, relativamente "pulite", quando scaldato per tempo prolungato. Le due fasi distinte esibiscono una viscosità inferiore a quella originale, facilitando il flowback e semplificando lo smaltimento in superficie.
- Abilità di degradare e dissolvere il carbonato di calcio presente nel pannello.

Quando il breaker è invece formulato come fluido a base acquosa, esso agisce nella stessa maniera dell'emulsione inversa, ma le proprietà reologiche desiderate sono ottenute mediante l'impiego degli stessi viscosizzanti comunemente utilizzati nei fanghi di perforazione. La formulazione a base acquosa è inoltre maggiormente indicata per i pozzi iniettori in quanto eventuali perdite in formazione sono di tipo acquoso. Ciò è particolarmente vero soprattutto se non è possibile avere una fase preliminare di flow-back prima dell'inizio del periodo di iniezione.

La **Figura 3.28** mostra l'efficacia dell'emulsione inversa contenente il precursore dell'acido glicolico nel rimuovere il pannello depositato da un fluido di perforazione reversibile. Il filter cake è stato depositato in 4 ore alla temperatura di 55°C su setti porosi di aloxite. Successivamente il breaker è stato posto a contatto con il pannello per 16 h, sempre a 55°C.

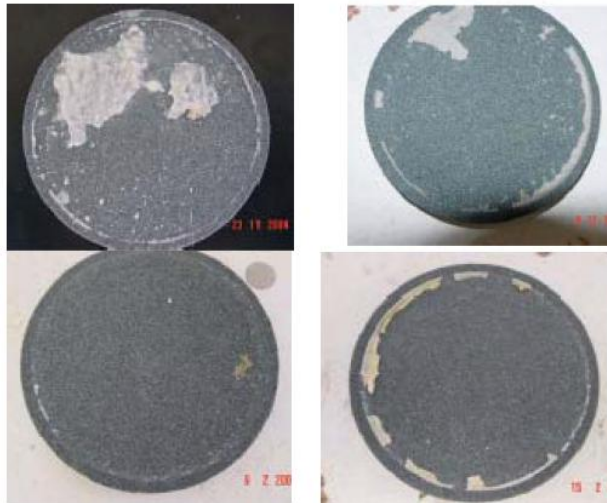


Figura 3.28 - Confronto tra diversi breaker per il pannello di un fango reversibile. Dall'angolo in alto a sinistra, in senso orario: acido cloridrico, precursore + diesel e due formulazioni dell'emulsione inversa contenente il precursore.

Successivi test in cui è stato simulato il flusso radiale del fluido di perforazione durante la deposizione del pannello e l'effettivo spiazzamento da parte del breaker hanno confermato l'efficacia di questo sistema. La differenza di pressione attraverso il campione per avere una data portata di fluido circolante è stata misurata prima e dopo la rimozione del pannello, ottenendo il 92% di ritorno di permeabilità (Figura 3.29).

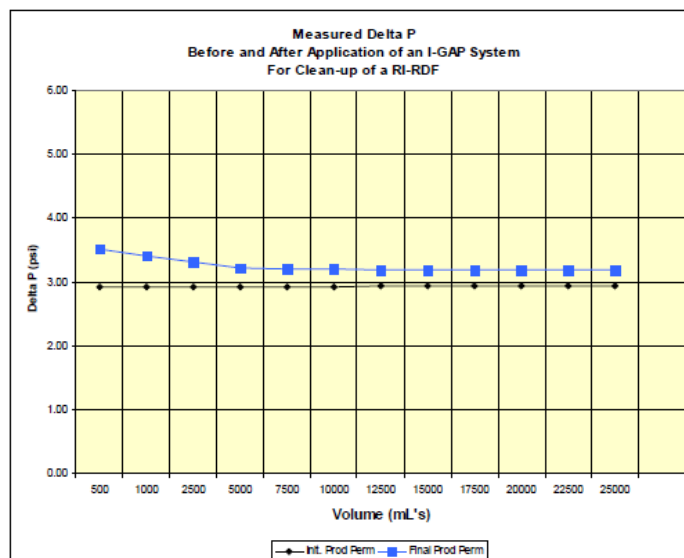


Figura 3.29 - Differenza di pressione attraverso il campione prima e dopo l'azione del breaker su un pannello di un fango reversibile

I medesimi test sono stati condotti anche con il breaker preparato come fluido a base acquosa, dando gli stessi risultati positivi. In questo caso è stata simulata l'iniezione di acqua di mare, ottenendo il 74% di ritorno di permeabilità.

Entrambe le formulazioni del breaker sono state adoperate in pozzi multilaterali in Angola, in una formazione mista di arenaria e calcare, con una temperatura di 57-68°C. L'emulsione inversa contenente il precursore dell'acido glicolico è stata impiegata nei pozzi produttori, direttamente come spacer e lasciata poi agire per 27 ore per rimuovere il pannello. Per i pozzi iniettori, invece, il breaker a base acquosa è stato fatto precedere da due spacer viscosi separati tra loro da uno spacer a base di brine, per consentire una transizione accettabile dal fango al breaker stesso. Il dimensionamento dello spacer si è dimostrato un fattore critico in quanto al suo passaggio si sono osservate perdite in formazione piuttosto consistenti, anche se non preoccupanti.

I pozzi trattati con questi sistemi hanno mostrato di riuscire a raggiungere i livelli produttivi previsti, talvolta superandoli. Uno dei pozzi iniettori ha raggiunto un massimo di 15.000 bbl/d di acqua iniettata contro una previsione di 10.000 bbl/d, mentre uno dei pozzi produttori ha iniziato a produrre oltre le aspettative prima di un inaspettato aumento del water cut, derivante probabilmente dall'interferenza con un altro pozzo iniettore posto nelle vicinanze.

In [51] è riportata un'applicazione Eni con questo stesso tipo di breaker nel campo di Nikaitchuq. Si tratta di una formazione di arenaria a bassa temperatura (circa 30°C) con olio piuttosto viscoso (100-180 cP) localizzata nel Nord dell'Alaska. Il campo è operato da Eni al 100% e si è deciso di installare due pozzi iniettori da completare mediante sensori di temperatura a fibra ottica distribuiti lungo l'intero sviluppo orizzontale del pozzo insieme con misuratori di pressioni all'inizio e alla fine del tratto orizzontale stesso. La sezione orizzontale presenta uno slotted liner da 5,5 in. con un asta tubolare da 3,5 in. al suo interno per convogliare le attrezzature di monitoraggio, i packer di isolamento e i dispositivi per il controllo dell'iniezione (**Figura 3.30**).

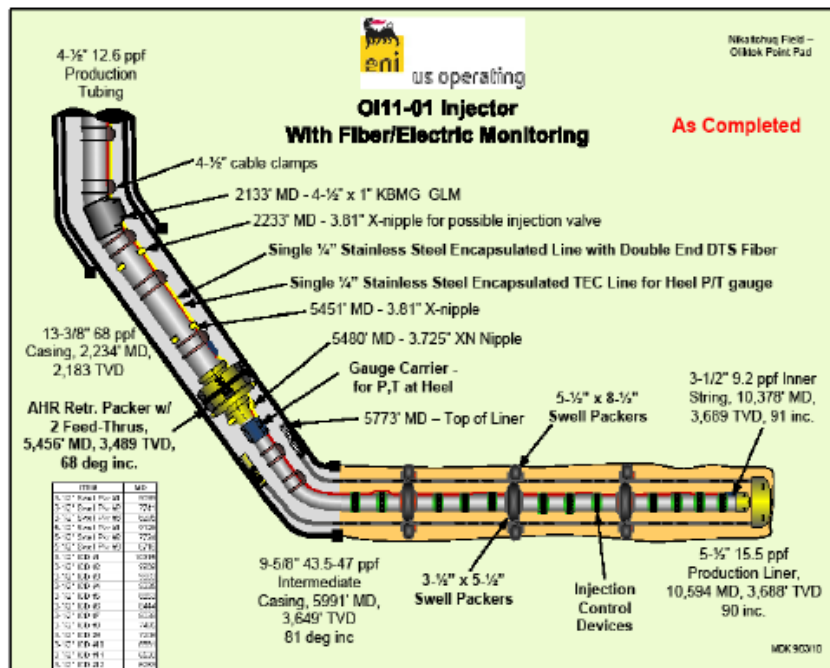


Figura 3.30 - Pozzo iniettore orizzontale in Alaska

A causa della complessità di questi pozzi iniettori, specialmente per la presenza dei sensori di temperatura e dei dispositivi per il controllo dell'iniezione, la possibilità di sfruttare una fase di flow-back a fine perforazione come metodo di rimozione del pannello è stata esclusa.

Pertanto la scelta di un appropriato fluido di perforazione, il cui pannello potesse essere rimosso senza andare a danneggiare il completamento e/o compromettere l'iniezione di acqua ha giocato un ruolo fondamentale nel processo di sviluppo del campo petrolifero. Inoltre, la scelta del tipo di sistema più adatto per la rimozione del filter cake ad una temperatura piuttosto ridotta ha rappresentato un altro aspetto prioritario. Dato il rilevante sviluppo orizzontale di questi pozzi (3000-3600m), è stato scelto un fluido di perforazione a base olio in modo da ridurre gli attriti e aumentare la velocità di penetrazione. Dopo numerosi test comparativi⁸ è stato selezionato un fluido di perforazioni reversibile.

⁸ Si rimanda alla bibliografia per i test eseguiti sul fluido di perforazione, la cui presentazione va oltre lo scopo di questa tesi.

La necessità di rimuovere il pannello in tempi piuttosto lunghi (14 giorni), in modo da consentire la discesa in pozzo delle attrezzature di completamento senza avere eccessive perdite, ha portato a scegliere i breaker basati sul precursore dell'acido glicolico, analoghi a quelli sin qui descritti. Considerato l'ampio periodo di tempo durante il quale il pannello doveva essere rimosso, il breaker formulato come emulsione inversa è stato preferito a quello a base acqua (diversamente da quanto accaduto in Angola [50]), anche nel tentativo di prevenire possibili incompatibilità con la roccia serbatoio e di ridurre gli attriti durante la discesa in pozzo del completamento. Test di laboratorio hanno dimostrato la capacità del breaker di disgregare il pannello, rendendo possibile l'iniezione diretta di acqua attraverso i setti porosi, usati per simulare la formazione, su cui era stato depositato il filter cake.

Il primo pozzo iniettore è stato completato senza particolari problemi. Dopo aver raggiunto la profondità finale, il foro è stato testato mediante un *hole opener* per preparare la discesa dell'attrezzatura di completamento. Il pannello iniziale è stato pertanto rimosso e poi ridepositato. Una batteria di aste pesanti priva di scalpello ("dummy" BHA) è stata fatta scendere nel foro per assicurarne la stabilità e verificare che non vi fossero cedimenti o restringimenti pericolosi. Il breaker è stato pompato a fondo pozzo sino a 61m sopra la scarpa del casing, agendo come spacer nei confronti del fango. Le perdite, inizialmente dell'ordine dei 4-5 bbl/min, si sono stabilizzate sui 2-4 bbl/min dopo circa 10 ore. Considerando tali perdite e lo spiazzamento del fluido dovuto alla discesa in pozzo del completamento, si è arrivati ad una copertura di circa il 90% del volume del foro.

L'altro pozzo iniettore è stato sottoposto alla medesima procedura, senza però l'ausilio del hole opener, ritenuto questa volta superfluo. Tenendo conto delle perdite (simili al caso precedente) e dello spiazzamento del fluido dovuto alla discesa in pozzo del completamento, la copertura del foro è stata di circa il 100%.

I dati di iniezione non sono ancora disponibili al momento di stesura del presente lavoro. Tuttavia è evidente come l'utilizzo congiunto di un fluido di perforazione reversibile insieme ad un breaker in grado di rilasciare progressivamente acido ha reso possibile il completamento dei pozzi senza inconvenienti. La procedura seguita per l'applicazione del trattamento non ha richiesto il ricorso ad attrezzature particolari oltre a quelle normalmente adoperate durante le fasi di perforazione e si è inoltre dimostrata intrinsecamente sicura per il personale addetto, in quanto l'acido è stato rilasciato solo a fondo pozzo.

CAPITOLO 4

Attrezzature e procedure di laboratorio per l'analisi di diversi filter cake breaker

I diversi sistemi di filter cake breaker esposti nei capitoli 2 e 3 (enzimi, precursori acidi, microemulsioni e fluidi reversibili) possono essere applicati nelle più svariate condizioni di pozzo. L'attività di laboratorio rappresenta dunque un passo irrinunciabile nel processo di selezione del trattamento più adatto alla rimozione del pannello in funzione delle condizioni operative di volta in volta riscontrate sul campo.

Lo scopo della sperimentazione di laboratorio è quello di portare ad una corretta formulazione del breaker ed ad una verifica delle sue prestazioni nel rispetto dei vincoli imposti dalla tipologia di completamento, prima di una sua effettiva applicazione in pozzo. Generalmente è lo stesso contrattista, cui la compagnia petrolifera si appoggia durante le operazioni di perforazione e completamento, a fornire la composizione del fluido per il caso in esame. Compito dell'oil company è quello di verificarne le effettive prestazioni e, se possibile, ottimizzarle dal punto di vista tecnico-economico. In quest'ottica, il confronto tra tecnologie differenti (provenienti anche da service company diverse) assume un'importanza primaria, consentendo la scelta del prodotto più efficace ed efficiente per l'applicazione considerata.

Come in tutte le attività economiche, il tempo gioca un ruolo fondamentale nel processo di scelta del breaker. La possibilità di eseguire test piuttosto semplici e veloci, ma allo stesso tempo sufficientemente indicativi delle prestazioni del prodotto rappresenta dunque un fattore rilevante.

In questo capitolo sono descritti i prodotti, le attrezzature e le procedure di laboratorio impiegati nel corso dell'attività sperimentale. Per quanto riguarda il fluido di perforazione e i breaker utilizzati, essi sono stati forniti da diverse service company che rappresentano ad oggi le maggiori contrattiste ENI e costituiscono buoni esempi dei sistemi descritti nei capitoli precedenti. L'attrezzatura e le procedure seguite per la caratterizzazione del fluido di perforazione sono quelle previste delle norme API e ISO, mentre il test condotto sui breaker, sebbene non rientri in alcuna norma di livello internazionale, è pensato per fornire in tempi ragionevoli e con un

procedimento piuttosto semplice e ripetibile risultati utili ad una scelta preliminare tra le diverse tecnologie ad oggi disponibili sul mercato.

Nello studio presentato in questa tesi si è scelto di non focalizzarsi su casi specifici, ma di condurre una serie di test in grado di fornire una conoscenza generale più approfondita su questi sistemi per la rimozione del pannello, in modo da avere una base più solida per scelte applicative future.

4.1 Composizione dei fluidi di perforazione

Data la recente esperienza positiva in Alaska (**paragrafo 3.3.1**), si è scelto di utilizzare il medesimo fluido di perforazione reversibile. Questo fango a base olio ha infatti dimostrato di essere adatto alla perforazione di lunghi tratti orizzontali, assicurando un buon mantenimento delle proprietà nel tempo e depositando un pannello sottile e impermeabile adeguato alla rimozione mediante breaker acidi. Esso possiede tutte le caratteristiche descritte nel **paragrafo 3.3**. Inoltre, il ridotto numero di componenti rende questo fango di facile preparazione.

Di seguito viene fornita la composizione del fluido di perforazione reversibile utilizzato.

Tabella 4.1 - Composizione del fluido di perforazione reversibile (quantità per litro di prodotto finale)

Componenti	Quantità	Unità di misura
Olio base	510	ml/l
Argilla organofila	5,71	g/l
Calce	11,41	g/l
Emulsionante reversibile	34,24	g/l
Agente bagnante reversibile	11,41	g/l
1,39 kg/l CaCl ₂ Brine	353,57	g/l
Acqua	124,85	g/l
CaCO ₃ 20	166,62	g/l
CaCO ₃ 40	81,88	g/l

I prodotti sono stati aggiunti nell'ordine indicato ad intervalli di 15-20 minuti e mixati complessivamente per 60 minuti in un agitatore Silverson ad alta

velocità. Il brine e l'acqua sono stati mixati insieme prima dell'aggiunta al fango.

Di seguito è fornita una breve descrizione dei componenti con la relativa funzione.

Olio base. Rappresenta la fase continua al cui interno è emulsionato il brine e sono contenuti i solidi. Si tratta di un olio a bassa tossicità, dal ridotto contenuto di aromatici e dall'elevato flash point. Previene efficacemente le interazioni con le formazioni reattive e assicura una buona lubrificazione durante la perforazione.

Argilla organofila. Si tratta di smectiti (fillosilicati) in cui il catione inorganico è stato sostituito da un'ammina quaternaria, come il dimetil-benzil-ammonio cloruro, assicurando la bagnabilità all'olio del composto. La funzione principale è quella di impartire la viscosità e soprattutto le proprietà tissotropiche essenziali durante la perforazione.

Calce. L'idrossido di calcio viene utilizzato per mantenere basico il fango. In questo modo le interazioni con formazioni reattive sono ulteriormente inibite e viene mantenuta la stabilità dell'emulsione inversa.

Emulsionante e agente bagnante reversibili. Si tratta di tensioattivi amminici in grado di protonarsi e deprotonarsi in seguito all'aggiunta di un acido o di una base come descritto nel **paragrafo 3.3**, consentendo il passaggio da un'emulsione inversa ad una diretta e viceversa. La loro azione è essenziale nel processo di rimozione del pannello.

CaCl₂ brine. Il brine contribuisce alle proprietà reologiche non-newtoniane e di filtrazione del fango. Un importante aspetto del brine è quella che viene chiamata "attività bilanciata". Il termine descrive la tendenza del vapor d'acqua a muoversi da una soluzione a bassa concentrazione di sale ad una con alta salinità. In un fango ad emulsione inversa, il brine non è completamente isolato dalla formazione rocciosa dall'olio, per cui del vapor d'acqua può passare dal fango nella roccia. La condizione ideale sarebbe quella di avere equilibrio tra passaggio di acqua dalla formazione al fango e viceversa, ma questa condizione è difficilmente raggiungibile in pratica, perché non è sempre nota l'attività dell'acqua di formazione (si ricorda che l'acqua di formazione contiene sempre dei sali anche se in quantità e tipo variabili). È quindi più opportuno assicurarsi condizioni tali per cui l'attività dell'acqua nel fango sia maggiore di quella

dell'acqua di formazione. L'attività del brine si regola efficacemente utilizzando CaCl_2 .

CaCO_3 . Il carbonato di calcio è utilizzato sia come materiale di appesantimento sia come materiale intasante. Oltre a contribuire, insieme al brine, ad impartire la densità desiderata al fango, le particelle di carbonato di calcio vanno ad ostruire i pori degli strati di roccia superficiale attraversati durante la perforazione. In questo modo è possibile la formazione di un pannello impermeabile che stabilizza il foro e riduce l'invasione di filtrato in formazione. Reagendo con l'acido, il carbonato di calcio presente nel filter cake è facilmente rimuovibile attraverso l'uso dei breaker. I due numeri, 20 e 40, fanno riferimento al diametro medio (in μm) dei solidi aggiunti al fango. La scelta della granulometria dei carbonati dipende dalla dimensione dei pori della formazione attraversata. Il diametro medio scelto in questo caso è legato alla dimensione media dei pori dei setti ceramici utilizzati durante i test sui breaker.

Il secondo fluido di perforazione utilizzato per la deposizione del pannello proviene da una delle service company che ha fornito anche uno dei breaker. Non si tratta di un fango reversibile, ma di un comune DIF a base olio utilizzato per la perforazione dei tratti orizzontali.

Di seguito ne viene fornita la composizione.

Tabella 4.2 - Composizione DIF commerciale (quantità per litro di prodotto finale)

Componenti	Quantità	Unità di misura
Olio base	508,72	g/l
Emulsionante	22,82	g/l
Argilla organofila	21,40	g/l
Viscosizzante secondario	9,99	g/l
Riduttore di filtrato	8,56	g/l
Acqua	218,40	g/l
$\text{CaCl}_2@97\%$	71,18	g/l
Barite	190,07	g/l
CaCO_3 5	42,80	g/l
CaCO_3 10	42,80	g/l

I prodotti sono stati aggiunti nell'ordine indicato ad intervalli di 15-20 minuti e mixati complessivamente per 60 minuti. Poiché il fango proviene da

un produttore esterno non è nota la natura chimica dei composti utilizzati per il suo confezionamento, pur conoscendo la funzione di ognuno di essi.

4.2 Caratterizzazione dei fluidi di perforazione

I test di laboratorio da condursi sui fluidi di perforazione sia a base acqua che a base olio sono normati da standard internazionali come quelli inizialmente indicati dall'American Petroleum Institute (API) e poi verificati e fatti propri dall'International Organization for Standardization (ISO), che, in stretta cooperazione con la stessa API, ha assicurato la loro emissione ed applicazione in tutto il mondo.

Gli standard riguardanti i fluidi di perforazione sono contenuti nei documenti:

- **ISO 10414 "Petroleum and natural gas industries – Field Testing of Drilling Fluids"**, che consiste delle seguenti parti:
 - Part 1: "Water-based fluids", ISO 10414-1: 2008, Second Edition, 2008-03-15, ISO 10414-1: 2008 (E).
 - Part 2: "Oil-based fluids", ISO 10414-2: 2002, First Edition, 2002-07-15, ISO 414-2: 2002(E).
- **ISO 10416 "Petroleum and natural gas industries -Drilling fluids - Laboratory testing"**, Second Edition, 2008-06-01, ISO 10416: 2008(E).
- **ISO 13500: 2008 "Petroleum and natural gas industries – Drilling Fluid Materials – Specifications and tests"**, che è stata approvata dal CEN come EN ISO 13500:2008 senza alcuna modifica, Third Edition, 2008-11-01. Sostituisce le ISO 13500:2006.

Poiché le prove sono state originariamente standardizzate da un ente statunitense, nel seguito i valori indicati tra parentesi sono quelli prescritti nelle norme e si riferiscono al sistema di unità di misura anglosassone.

4.2.1 Densità

Le norme prescrivono l'uso dell'apposita bilancia per fango⁹ (**Figura 4.1**), ma esse fanno esplicito riferimento all'attività di cantiere.

⁹ Si rimanda alla norma, ISO 10414-1:2008 CLAUSE 4 per l'esatta procedura di calibrazione e utilizzo della bilancia per fango.

Nell'attività di laboratorio presentata in questo lavoro la densità è stata misurata rilevando la massa di un volume noto (100 ml) di fluido mediante l'uso di una bilancia digitale avente una risoluzione di 0,01g.

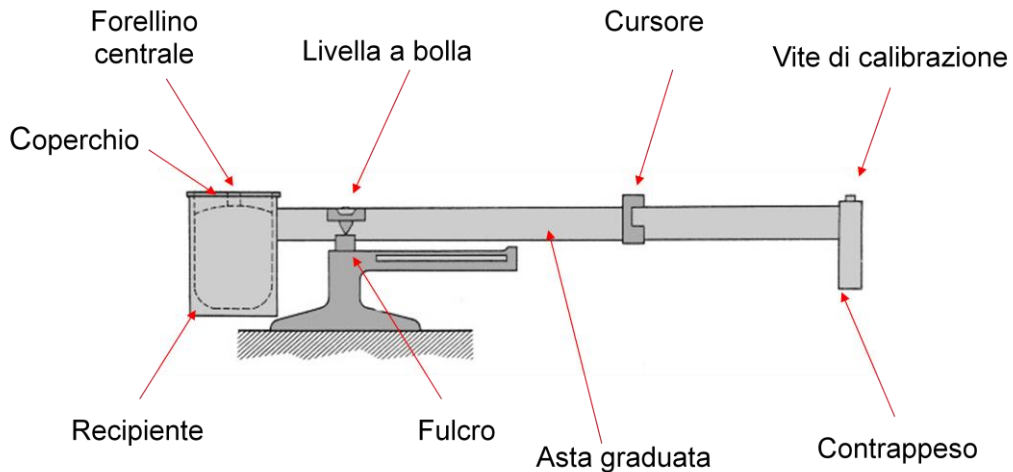


Figura 4.1 - Bilancia per fango

4.2.2 Viscosità e forza di gel

Mediante i viscosimetri rotazionali è possibile ottenere una caratterizzazione reologica completa (determinazione di: viscosità apparente, viscosità plastica, yield point e forza di gel) dei fluidi di perforazione.

Attrezzatura. Questo tipo di viscosimetro è uno strumento rotazionale messo in movimento da un motore. Il fluido di perforazione è contenuto nello spazio anulare tra due cilindri concentrici. Il cilindro esterno o rotore è fatto ruotare a velocità costante e produce una torsione sul cilindro interno o bob. Una molla di torsione frena il movimento del bob ed un quadrante graduato, solidale col bob, indica il suo movimento rispetto alla posizione iniziale. Le costanti dello strumento sono state scelte in modo tale che la viscosità plastica e lo yield point possono essere ricavati utilizzando semplicemente le misure condotte a 300 rpm and 600 rpm del rotore.

In particolare, si è fatto uso di un viscosimetro rotazionale a 6 velocità (600, 300, 200, 100, 6 e 3 rpm) con motore elettrico (Fann V.G. Meter Mod. 35). Le velocità di rotazione coprono un intervallo di *shear rate* che va da 5 s^{-1} (a 3 rpm) fino a 1022 s^{-1} (a 600 rpm), come mostrato in **Tabella 4.3**.

Tabella 4.3 - Relazione tra velocità di rotazione e shear rate di un viscosimetro

ROTAZIONI AL MINUTO (rpm)	SHEAR RATE (s ⁻¹)
3	5,1
6	10,2
30	51
60	102
100	170
200	340
300	511
600	1022

Le caratteristiche costruttive di un viscosimetro rotazionale sono le seguenti (Figura 4.2):

Cilindro esterno (Rotore)

- Diametro interno 36,83 mm (1,450 in.)
- Lunghezza totale 87,00 mm (3,425 in.)
- Linea di riferimento 58,4 mm (2,30 in.) sopra il fondo del cilindro.
- Due file di fori disposti a 120 gradi (2,09 radianti) attorno al rotore appena sotto la linea di riferimento e aventi diametro di 3,18 mm (1,8 in.)

Cilindro interno (Bob)

- Diametro 34,49 mm (1,358 in.)
- Lunghezza cilindro 38,00 mm (1,496 in.)
- Il bob è chiuso in basso con una base piana e in alto ha una forma conica.

Lo strumento è inoltre dotato di una tazza termostatica che consente di eseguire le misure alla temperatura desiderata.

Procedura di misura. Il contenitore è riempito col campione di fango da esaminare e il rotore è immerso esattamente fino all'altezza della tacca di riferimento. Con il rotore che ruota a 600 rpm, si attende finché la lettura sul quadrante graduato risulta stabile; questo valore viene, quindi, registrato. La velocità del rotore viene diminuita a 300 rpm e quando la nuova lettura si è stabilizzata, anche questo nuovo valore viene registrato. I due valori consentiranno di calcolare la viscosità plastica del fluido in esame.

Se ritenuto opportuno si effettuano le misurazioni anche ad altre velocità, ad esempio a 200 rpm, 100 rpm, 6 rpm, ecc. A questo punto, se non sono

previste altre misure, il campione di fango viene agitato per 10 s a 600 rpm e poi lasciato in condizioni statiche per 10 s. Il motore del viscosimetro viene impostato a 3 rpm ed il valore massimo che si legge sul quadrante graduato rappresenta la forza di gel a 10 s. Lo strumento utilizzato è impostato per fornire la misura direttamente in $\text{lb}/100 \text{ ft}^2$.

Il campione di fango viene di nuovo agitato alla velocità di 600 rpm per altri 10 s e poi lasciato in riposo per 10 min. Si ripete la misura come sopra ed il valore massimo che si registra va inteso come la forza di gel a 10 min. Come prima, la lettura indica direttamente la forza di gel in $\text{lb}/100 \text{ ft}^2$.

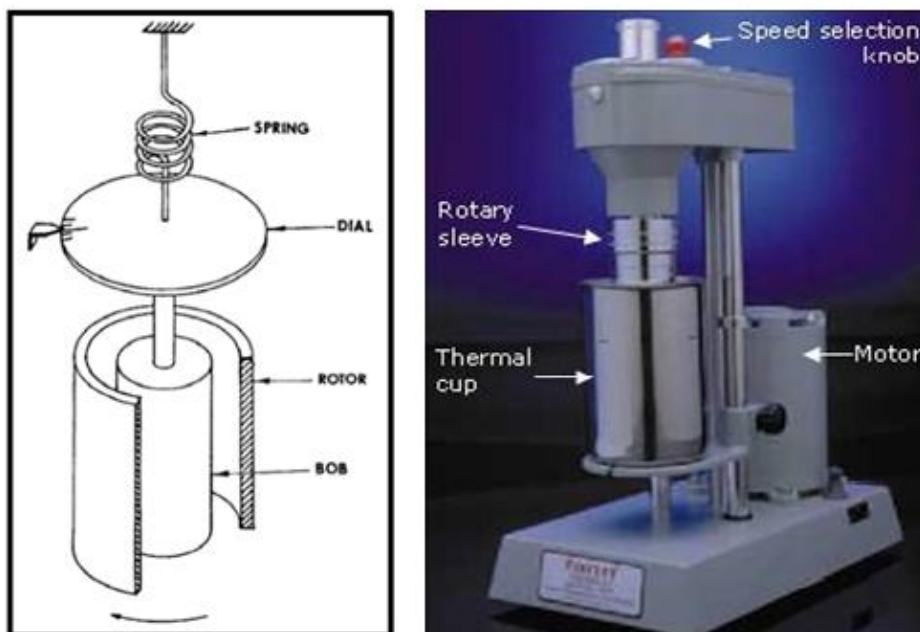


Figura 4.2 - Viscosimetro rotazionale

Calcolo delle grandezze reologiche. Il modello reologico scelto è quello di fluido di Bingham, il cui comportamento è rappresentato dall'equazione:

$$\tau = \tau_o + \mu_p \gamma \text{ con } \tau > \tau_o \quad (4.1)$$

in cui:

τ è lo sforzo di taglio

τ_o è lo yield point

μ_p è la viscosità plastica
 γ è lo shear rate

Lo strumento è tarato in modo da poter calcolare la viscosità plastica, μ_p o PV, espressa in centipoise (10^{-3} Pa·s), come:

$$\mu_p = R_{600} - R_{300} \quad (4.2)$$

dove:

R_{600} = lettura a 600 rpm

R_{300} = lettura a 300 rpm

Lo yield point, τ_o o YP, espresso in Pascal, è dato da:

$$\tau_o = 0,4788 \cdot (R_{300} - \mu_p) \quad (4.3)$$

I valori della forza di gel a 10 s e 10 min espressi in $g/100cm^2$ (unità di misura normalmente usata in Eni) si ottengono secondo la seguente conversione:

$$Gel [g/100cm^2] = Gel [lb/100ft^2]/2 \quad (4.4)$$

4.2.3 Filtrazione HPHT (high pressure-high temperature)

La misura del filtrato e conseguentemente del pannello formato dal fango sono informazioni importanti per il controllo e trattamento dei fluidi di perforazione; esse consentono di determinare il grado d'invasione del fluido nelle formazioni porose e permeabili e la quantità e tipo di solidi che si depositano sulle pareti del foro.

Da un punto di vista della perforazione questi dati forniscono un'idea sul grado di variazione di bagnabilità all'acqua o all'olio che possono aver luogo in formazioni sensibili all'azione del filtrato e i rischi di presa di batteria per pressione differenziale o restringimento del foro.

Per quanto riguarda gli aspetti della messa in produzione del pozzo le informazioni sul filtrato e sul pannello danno un'idea dell'entità di invasione del filtrato e gli effetti negativi sulla permeabilità che ne possono derivare.

Attrezzatura. La filtropressa HPHT consiste:

- in una sorgente controllata di pressione (cartuccia di CO₂ o Azoto), che serve a dare pressione all'insieme operando su un regolatore a forma di T che si trova sulla parte superiore dell'apparecchiatura;
- una cella capace di sostenere pressioni da 4000 a 8900 kPa (600-1300 psi) in cui viene alloggiata una carta da filtro Whatman No.50 o S&S No.576 dal diametro di 90mm;
- un sistema di riscaldamento della cella;
- un contenitore pressurizzato dove viene raccolto il filtrato in cui si può applicare una contropressione di 690 kPa, in funzione della pressione e temperatura di prova, per prevenire l'esplosione o l'evaporazione del filtrato;
- un adeguato supporto.

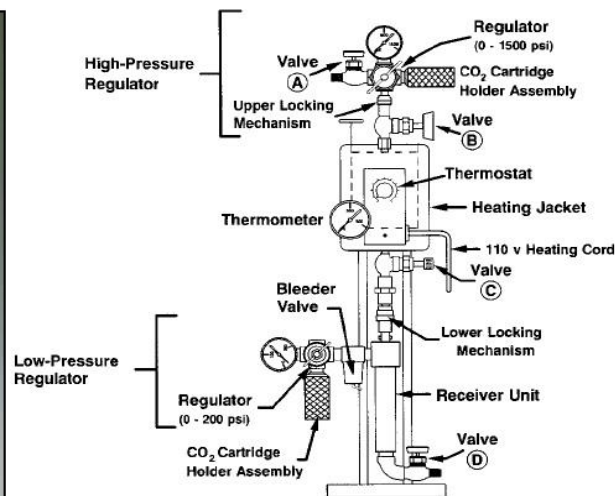


Figura 4.3 - Filtropressa HPHT

Procedura.

- Preriscaldare la camicia interna a circa 6°C (10°F) al di sopra della temperatura di prova programmata – generalmente 149°C (300°F) - .
- Agitare il fango ad alta velocità per 10 min.

- Riempire la cella fino a 1,5 cm al di sotto del bordo superiore per consentire l'espansione termica del fluido durante il riscaldamento.
- Installare la carta da filtro nella sua sede.
- Terminare l'assemblaggio della cella.
- Sistemare la cella nella camicia di riscaldamento e collegare la cella pressurizzabile per la raccolta del filtrato alla valvola di fondo, che deve essere in posizione chiusa.
- Mantenendo le due valvole (quella superiore e quella inferiore) chiuse, aggiustare la pressione sia sopra che sotto la cella a 690 kPa (100 psi) .
- Aprire la valvola di testa in modo che la pressione di 690 kPa si trasmetta al fluido contenuto nella cella. Se durante questo periodo la temperatura non ha raggiunto il valore programmato, la prova va ripetuta, altrimenti aumentare la pressione di testa a 4140 kPa (600 psi), aprendo la valvola inferiore dando così inizio alla prova di filtrazione.
- Raccogliere il filtrato, che passa attraverso il tubo di drenaggio, per 30 min ed esprimere il suo valore in ml/30 min.
- Alla fine del test, scaricare la pressione prima dai regolatori di pressione e poi dalla cella, dopo averla rimossa dal supporto.
- Prestando grande attenzione, rimuovere la carta da filtro dalla cella e misurare lo spessore del pannello in mm (1/32 in.).

4.2.4 Contenuto in olio, acqua e solidi

Per determinare quantità e tipo di solidi e liquidi presenti in un fango si utilizza un minidistillatore (retort). Il fango viene posto in un contenitore in acciaio e poi scaldato fino a che la porzione di liquidi è completamente evaporata. I vapori passano attraverso un condensatore nel quale vengono raffreddati e poi raccolti in un cilindro graduato. I volumi di acqua ed olio vengono misurati come frazione del volume totale di fango introdotto nel minidistillatore.

Il volume totale di solidi (sospesi e disciolti) si ottiene per differenza tra il volume totale di campione e i volumi di acqua ed olio misurati in precedenza¹⁰.

Attrezzatura. Il retort è costituito da:

- un contenitore contenente il campione con capacità di 50 mL;
- un condensatore per raffreddare i vapori d'acqua e di olio;
- un elemento riscaldante capace di portare la temperatura del campione al di sopra del punto di vaporizzazione dei suoi componenti liquidi in 15 min;
- un sistema di controllo della temperatura in grado di limitare la temperatura del minidistillatore a $500^{\circ}\text{C} \pm 40^{\circ}\text{C}$;
- un cilindro di raccolta dei vapori condensati aventi capacità di 50 mL;
- paglietta d'acciaio.

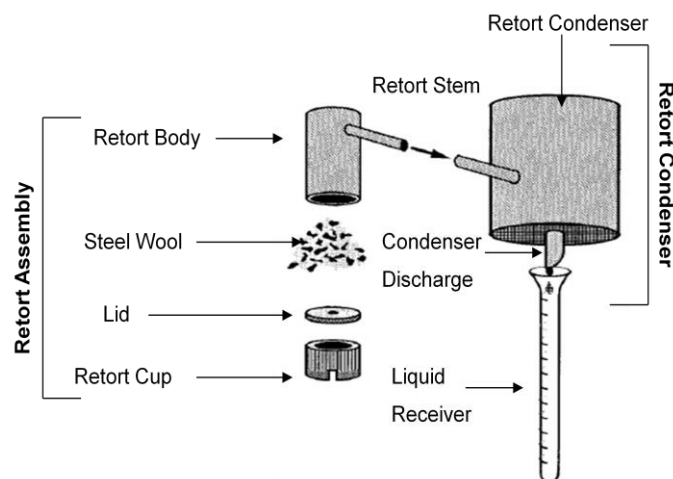


Figura 4.4 - Retort per la distillazione del fango

Procedura.

- Raccogliere un campione del fango in esame e lasciarlo raffreddare fino alla temperatura ambiente;

¹⁰ In realtà, poiché i fluidi di perforazione utilizzati non provengono da un pozzo, questa prova non sarebbe strettamente necessaria. Tuttavia si è scelto comunque di eseguirla per verificare il corretto confezionamento del fango.

- Smontare il distillatore e ungere il filetto della tazza con grassi per alta temperatura. Riempire la tazza con fango, quasi fino all'orlo. Porre il coperchio ed effettuare una energica rotazione, lasciando fuoriuscire il fluido in eccesso.
- Riempire la camera d'espansione superiore con paglietta d'acciaio, che dovrà poi trattenere i solidi di bollitura.
- Inserire, o avvitare, il tubo di scarico nell'apposito foro situato all'estremità del condensatore.
- Raggiungere e mantenere una temperatura di 500°C fino a distillazione completata.
- Prolungare la distillazione per 10 min dopo l'ultimo recupero di filtrato (il distillato deve essere privo di solidi, altrimenti la prova va ripetuta).
- Lasciare raffreddare il distillato fino a temperature ambiente.
- Leggere i volumi di acqua e olio sul cilindro di scarico graduato.

Calcoli.

La frazione di volume dell'acqua, ϕ_w , espressa come percentuale rispetto al volume totale di campione, è data da:

$$\phi_w = 100 \cdot \left(\frac{V_w}{V_{df}} \right) \quad (4.5)$$

dove:

V_w = volume d'acqua come misurato nel ricevitore del distillato

V_{df} = volume originale del campione di fango

La frazione di volume dell'olio, ϕ_o , espressa come percentuale rispetto al volume totale di campione, è data da:

$$\phi_o = 100 \cdot \left(\frac{V_o}{V_{df}} \right) \quad (4.6)$$

dove:

V_o = volume di olio come misurato nel ricevitore del distillato

V_{df} = volume originale del campione di fango

Il volume della frazione di solidi da retort, ϕ_s , si ottiene con la semplice relazione:

$$\phi_s = 100 - (\phi_w + \phi_o) \quad (4.7)$$

4.2.5 Stabilità elettrica

La stabilità elettrica, ES, di un fluido a base olio è una proprietà che è messa in relazione con la stabilità dell'emulsione e con le sue capacità di rendere le superfici bagnabili all'olio. Essa si determina applicando un segnale elettrico sinusoidale con incrementi di voltaggio stabiliti attraverso un paio di elettrodi paralleli e piatti immersi nel fluido. La corrente che ne risulta rimane bassa fino a che si raggiunge un valore di voltaggio limite, al di sopra del quale la corrente aumenta rapidamente come conseguenza della rottura dell'emulsione. Questo valore limite viene riportato come la stabilità elettrica del fluido di perforazione a base d'olio ed è definito come la tensione (in volt) misurata quando la corrente raggiunge un valore di 61 μ A.

Attrezzatura.

- Misuratore di stabilità elettrica ("emulsion tester": OFI Mod.131-50 o Fann Mod.23D) avente le seguenti specifiche:
 - 3-2000 volt di intervallo con rampa di 150 \pm 10 V/s
 - frequenza operativa: 330-350 Hz a 1500 V e 61 μ A di corrente
- elettrodi fatti da materiale resistente all'azione dei componenti del fango a base d'olio fino a 105°C e resistenti alla corrosione;
- due resistori/diodi di calibrazione;
- termometro da 0-105°C;
- tazza termostatica;
- beaker.

Procedura.

- Dopo aver calibrato l'attrezzatura, il campione di fango, è posto nella tazza termostatica mantenuta a 50 $^{\circ}\pm$ 2°C (120 $^{\circ}\pm$ 5°F). Il campione di fango ad olio a 50°C è mescolato con la sonda per 10 s; essa è posizionata in modo tale da non toccare né il fondo né le pareti del recipiente e deve essere completamente ricoperta dal fluido.
- Si inizia il test di incremento del voltaggio. Alla fine del "ramp test", si prende nota del valore di ES riportato sul display dell'attrezzo.

- Tale procedura viene ripetuta da due a cinque volte usando sempre lo stesso campione. I valori di ES ottenuti non dovrebbero differire più del 5%.
- Il valore di stabilità elettrica è dato dalla media dei valori registrati.

4.3 Composizione dei breaker

Di seguito è riportata la composizione dei filter cake breaker utilizzati nei test. Essi sono stati forniti dalle maggiori contrattiste Eni. La natura chimica dei componenti con cui questi fluidi sono preparati non è sempre nota (essendo coperti da brevetto), pur conoscendone la funzione svolta.

Breaker basato sul precursore dell'acido formico (PAF)

Tabella 4.4 - Composizione breaker PAF (quantità per litro di prodotto finale)

	Componenti	Quantità	Unità di misura	Funzione
1	1,2 kg/l NaBr brine	880	ml/l	Fluido base
2	Tensioattivo	20	ml/l	Tensioattivo attivato dall'acido
3	PAF	100	ml/l	Estere in grado di rilasciare acido formico
4	NaHCO ₃	2,4	g/l	Neutralizza la lieve acidità iniziale del breaker

Il componente 3 è stato aggiunto solamente prima dell'effettivo utilizzo nei test per evitare che l'estere iniziasse a rilasciare l'acido prima di essere a contatto con il pannello.

Questo fluido rientra nella categoria dei breaker descritti al **paragrafo 2.7**. Sebbene sia stato originariamente pensato per agire su pannelli di fanghi a base acquosa, l'aggiunta di uno specifico tensioattivo (componente 2) in grado di ripristinare la bagnabilità all'acqua dei solidi, secondo un meccanismo simile a quello dei fluidi di perforazione reversibili, lo rende adatto anche ad applicazioni su pannelli di fanghi a base olio.

Breaker basato sul precursore dell'acido glicolico (PAG)

Tabella 4.5 - Composizione del breaker PAG (quantità per litro di prodotto finale)

	Componenti	Quantità	Unità di misura	Funzione
1	Olio base	210	ml/l	Fase esterna
2	Tensioattivo	5,71	g/l	Creazione dell'emulsione inversa
3	Argilla organofila	2,85	g/l	Viscosizzante, in modo da poter usare il breaker come spacer
4	Agente chelante	40	ml/l	Complessa gli ioni calcio e previene la formazione di depositi
5	1,25 kg/l CaCl ₂ brine	440	ml/l	Fase interna
6	PAG	300	ml/l	Estere in grado di rilasciare acido glicolico

I componenti 1, 2 e 3 sono stati mixati insieme separatamente, così come i componenti 4 e 5. Essi sono stati uniti, insieme al componente 6, solamente prima dell'effettivo utilizzo nel test. Questa procedura è necessaria per impedire l'idrolisi del precursore acido prima di essere in contatto con il pannello.

Questo fluido rientra nella categoria dei breaker descritti al **paragrafo 3.3.1.**

Breaker basato sul GLUCOPON™

Tabella 4.6 - Composizione breaker GLUCOPON™ (quantità per litro di prodotto finale)

	Componenti	Quantità	Unità di misura	Funzione
1	1,13 kg/l CaCl ₂ brine	(900-x) ¹¹	ml/l	Fluido base
2	GLUCOPON™	x ¹¹	ml/l	Tensioattivo per la risoluzione di emulsioni W/O
3	Acido acetico	100 ¹¹	ml/l	Acido per dissolvere i carbonati

Una descrizione delle proprietà di questo breaker è data nel **paragrafo 3.1.1**.

Breaker basato su una microemulsione

Tabella 4.7 - Composizione breaker microemulsione (quantità per litro di prodotto finale)

	Componenti	Quantità	Unità di misura	Funzione
1	1,7 kg/l NaCl brine	640	ml/l	Fluido base
2	Miscela di tensioattivi	250	ml/l	Solubilizzazione dell'olio del pannello all'interno della ME
3	Acido acetico glaciale	100	ml/l	Acido organico in grado di dissolvere i carbonati
4	Inibitore della corrosione	10	ml/l	Previene l'aggressione delle attrezzature metalliche presenti in pozzo

I componenti 1 e 2 sono stati forniti già mixati insieme. I componenti 3 e 4 sono stati aggiunti subito prima dell'utilizzo nei test.

Questo fluido rientra nella categoria dei breaker descritti al **paragrafo 3.2**.

¹¹ La scelta della quantità di tensioattivo è frutto del processo di valutazione la cui procedura è esposta al paragrafo 4.4.1. La quantità di acido è stata mantenuta costante. I risultati sono esposti nel capitolo 5.

4.4 Test sui filter cake breaker

I test condotti sui filter cake breaker hanno lo scopo di verificare l'efficacia di rimozione del pannello alle condizioni assegnate, consentendo di scegliere la tipologia di fluido che meglio si adatta al caso in esame.

I parametri (temperatura, pressione, tempo, porosità del setto, ecc.) scelti per l'esecuzione dei test presentati in questo lavoro mirano a ricreare le condizioni di un pozzo a media temperatura (80°C) perforato mediante un fluido a base olio. Il processo di perforazione, con la conseguente deposizione del pannello, viene simulato attraverso la filtrazione del fango operata mediante una filtropressa HPHT debitamente modificata per ospitare un setto poroso (**Figura 4.5**).

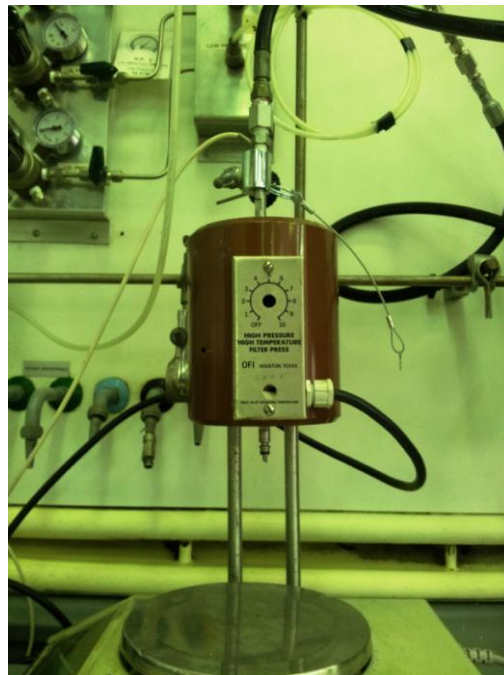


Figura 4.5 - Filtropressa HPHT modificata

Sostituendo il fango con il breaker all'interno della cella e mettendo il sistema in pressione e in temperatura è possibile riprodurre le condizioni di fondo pozzo in cui il breaker è chiamato a funzionare.

La formazione esposta al fluido di perforazione viene simulata mediante setti ceramici, la cui porosità e permeabilità viene selezionata in base al caso considerato. La struttura interna dei setti ceramici consiste in un insieme di pori, intimamente connessi, tali da formare un percorso tortuoso per il fluido

che li attraversa. I materiali più comunemente usati per la loro fabbricazione sono la silice o l'aloxite (ossido di alluminio), ma esiste una varietà pressoché illimitata di sostanze, forme e configurazioni con cui questi setti sono prodotti. I setti ceramici sono normalmente classificati per mezzo del diametro medio dei pori (espresso in μm) e/o attraverso la loro permeabilità. Nei test presentati in questa tesi sono stati utilizzati setti porosi di aloxite dal diametro medio di 40 μm e 20 μm , rispettivamente per il fluido di perforazione reversibile e per il DIF commerciale. La granulometria dei carbonati aggiunti ai fluidi di perforazione è stata ottimizzata proprio in base a questi valori, consentendo di limitare l'invasione di solidi all'interno del setto durante la filtrazione del fango, proprio come accade durante il reale processo di perforazione.

4.4.1 Test preliminari

Per quanto riguarda il breaker contenente il GLUCOPON™, la concentrazione di tensioattivo è stata scelta utilizzando la seguente procedura.

Procedura.

- In diversi contenitori di vetro ermetici sono stati versati 5ml di fluido di perforazione.
- Negli stessi contenitori sono stati aggiunti 50ml di breaker. In ogni contenitore è stato versato un breaker con una diversa concentrazione di tensioattivo, in presenza o meno di acido.
- I campioni così preparati sono stati agitati per 15 min. per mezzo di un agitatore magnetico.
- I contenitori sono stati mantenuti a temperatura e pressione ambiente per 24h.
- I campioni sono stati controllati visivamente.

Attraverso la medesima procedura (portando la temperatura anche a 80°C) è stato condotto il confronto tra il breaker a base di GLUCOPON™ e la microemulsione.

I test preliminari successivi eseguiti sui breaker sono stati rivolti alla verifica della capacità di questi fluidi di rimuovere il pannello a pressione atmosferica, prescindendo quindi dalla simulazione delle condizioni di pozzo.

Attrezzatura.

- Filtropressa HPHT modificata per alloggiare setto poroso;
- setto poroso di aloxite dal diametro di 6,35 cm (2,5 in.) e dallo spessore di 0,635 cm (0,25 in.);
- stufa con termostato regolabile;
- contenitori in vetro ermetici resistenti alle alte temperature.

Procedura.

- Il pannello viene depositato sul setto poroso secondo quanto descritto al **paragrafo 4.4.2** .
- Il setto poroso viene estratto dalla cella e alloggiato nei contenitori di vetro.
- Il breaker viene versato sopra il setto con cura, in modo da non danneggiare il pannello.
- Il contenitore di vetro viene chiuso ermeticamente e lasciato in condizioni statiche in stufa a 80°C per 24h.
- I campioni vengono controllati visivamente per verificare che il pannello sia stato rimosso.

4.4.2 Test per la rimozione del pannello in condizioni di fondo pozzo

Questo test simula il collocamento del breaker a fondo pozzo e l'immediato isolamento del foro dalla colonna idrostatica di fango soprastante (generalmente ottenuto mediante apposite valvole). In questo modo si può procedere alla discesa in pozzo del completamento senza eccessive perdite in formazione, lasciando al breaker il tempo necessario per agire.

È inoltre possibile valutare il ritorno di permeabilità conseguibile attraverso il trattamento, confrontando il tempo necessario a fluire un volume noto di acqua attraverso il setto prima della deposizione del pannello (ossia a setto pulito) e dopo l'azione del breaker. La valutazione del ritorno di permeabilità mediante l'iniezione di acqua rappresenta una condizione particolarmente severa in quanto non consente ai residui del pannello di essere asportati da una corrente di fluido in direzione opposta a quella di deposizione del filter cake. In questo modo i breaker in grado di rimuovere una maggiore porzione del pannello sono quelli che raggiungono un ritorno di permeabilità più alto, chiaro indice di una maggior efficacia. Inoltre, data la configurazione della filtropressa, l'iniezione di acqua rappresenta la modalità più veloce e sicura

(non necessita di manipolare il setto, prevenendo i rischi di una sua possibile rottura) per ottenere risultati significativi sull'azione del breaker.

Attrezzatura.

- Filtropressa HPHT modificata per alloggiare setto poroso, collegata ad una linea di azoto in pressione;
- setto poroso di aloxite dal diametro di 6,35 cm (2,5 in.) e dallo spessore di 0,635 cm (0,25 in.);
- beaker;
- bilancia digitale con acquisizione dati in continuo posta sotto la valvola inferiore della filtropressa.

Procedura.

1. Bagnare il setto in acqua per almeno 10 min.
2. Inserire il setto nella cella HPHT con entrambe le valvole chiuse.

Rilevamento permeabilità iniziale

3. Pesare 100g di acqua
4. Riempire la cella con acqua.
5. Applicare una pressione di 3 bar al sistema aprendo la valvola superiore.
6. Aprire la valvola inferiore.
7. Rilevare il tempo necessario a fluire 100g di acqua. I dati vengono acquisiti in continuo dalla bilancia digitale ad intervalli di 0,5 s in modo da poter costruire la curva filtrato vs tempo.

Deposizione del pannello

8. Rilasciare la pressione dalla cella.
9. Chiudere entrambe le valvole.
10. Riempire la cella con il fango sino a 1,5 cm dal bordo superiore per consentire l'espansione termica del fluido durante il riscaldamento.
11. Applicare superiormente solo 7 bar di pressione, mantenendo chiusa la valvola inferiore.
12. Portare il sistema a 80°C mediante riscaldamento elettrico dell'involucro esterno della filtropressa.
13. Aumentare superiormente la pressione sino a 35 bar.
14. Aprire la valvola inferiore.
15. Monitorare il filtrato per 30 min.

16. Scaricare la pressione della cella.
17. Aprire la cella e rilevare lo spessore del pannello.
18. Fotografare il pannello.

Utilizzo del breaker

19. Preparare il breaker e misurarne il pH iniziale.¹²
20. Versare il breaker nella cella, avendo cura di non danneggiare il pannello.
21. Applicare 7 bar aprendo la valvola superiore (si simula in questo modo l'isolamento immediato della sezione da trattare, esponendo in fluido ad una pressione ridotta anziché ai 35 bar utilizzati durante la deposizione del pannello) e mantenendo chiusa quella inferiore.
22. Portare a 80°C.
23. Tenere a temperatura per il tempo stabilito.
24. Lasciare raffreddare e scaricare la pressione dalla cella.
25. Svuotare la cella dal breaker e misurarne il pH finale.
26. Fotografare i residui del pannello.

Rilevamento permeabilità finale

27. Pesare 100g di acqua.
28. Riempire la cella con acqua.
29. Applicare una pressione di 3 bar al sistema aprendo la valvola superiore.
30. Aprire la valvola inferiore.
31. Rilevare il tempo necessario a fluire 100g di acqua. I dati vengono acquisiti in continuo dalla bilancia digitale ad intervalli di 0,5 s in modo da poter costruire la curva filtrato vs tempo.
32. Fotografare il pannello.

¹² Il pH viene misurato mediante un pH-metro digitale.

CAPITOLO 5

Risultati della sperimentazione

Il presente capitolo illustra i risultati dei test condotti sui filter cake breaker mediante le procedure descritte nel capitolo 4. La sperimentazione mira a selezionare la tecnologia più adatta in relazione al tipo di fluido di perforazione utilizzato e alle condizioni assegnate (80°C, simulando l'isolamento immediato della zona da trattare).

La valutazione della rimozione del pannello è stata condotta attraverso il confronto dei tempi necessari a flussare una data quantità di acqua prima e dopo l'applicazione del trattamento.

A seguito della caratterizzazione dei due fanghi utilizzati, si è scelto di applicare i breaker basati sui precursori acidi al solo pannello depositato dal fluido di perforazione reversibile, in modo da verificare l'efficacia del processo di ripristino della bagnabilità dei solidi all'acqua e la capacità dei breaker di dissolvere il carbonato di calcio. Il GLUCOPON™ e la microemulsione sono stati invece testati sul secondo drill-in fluid di uso commerciale, così da rilevare la capacità dei due sistemi di risolvere l'emulsione W/O e di attaccare il carbonato di calcio mediante l'aggiunta di acido acetico.

5.1 Proprietà dei fluidi di perforazione

La conoscenza della reologia di un fango è di fondamentale importanza per valutarne l'impiego durante la perforazione. La caratterizzazione dei fluidi di perforazione è considerata imprescindibile, soprattutto in un'ottica di una loro possibile applicazione in un contesto simile a quello simulato in laboratorio.

Di seguito sono esposte le proprietà dei fluidi di perforazione ottenute secondo quanto descritto al **paragrafo 4.2**. I fluidi sono stati sottoposti ad un processo di invecchiamento in stufa a 80°C per 16 ore, prima della loro caratterizzazione.

Tabella 5.1- Letture da viscosimetro rotazionale

Letture da viscosimetro	
Lettura a 600 rpm	44
Lettura a 300 rpm	28
Lettura a 200 rpm	22
Lettura a 100 rpm	15
Lettura a 6 rpm	6
Lettura a 3 rpm	5
Lettura a 10 sec	7
Lettura a 10 min	7

Tabella 5.2 - Reologia del fluido di perforazione reversibile

Caratteristiche chimico-fisiche@50°C¹³	Unità di misura	
Densità	kg/l	1,13
Viscosità plastica	cP	16
Yield Point	g/100cm ²	6
Gel 10 sec	g/100cm ²	3,5
Gel 10 min	g/100cm ²	3,5
Filtrato HPHT 15min/30min	ml	1,8/2,8
Acqua	% v/v	36
Olio	% v/v	54
Solidi	% v/v	10
O/W ratio		60/40
Stabilità elettrica	volt	441

¹³ La temperatura a cui sono rilevate le proprietà reologiche è quella prescritta dalle norme ISO.

Tabella 5.3 – Letture da viscosimetro rotazionale

Letture da viscosimetro	
Lettura a 600 rpm	59
Lettura a 300 rpm	38
Lettura a 200 rpm	31
Lettura a 100 rpm	21
Lettura a 6 rpm	8
Lettura a 3 rpm	7
Lettura a 10 sec	7
Lettura a 10 min	9

Tabella 5.4 - Reologia del DIF commerciale

Caratteristiche chimico-fisiche @50°C¹³	Unità di misura	
Densità	kg/l	1,14
Viscosità plastica	cP	21
Yield Point	g/100cm ²	8,5
Gel 10 sec	g/100cm ²	3,5
Gel 10 min	g/100cm ²	4,5
O/W ratio		75/25
Stabilità elettrica	volt	444

5.2 Breaker per il fluido di perforazione reversibile

Data la particolare capacità del fluido di perforazione reversibile di ripristinare la bagnabilità dei solidi all'acqua in corrispondenza di un abbassamento del pH, il suo pannello è stato sottoposto all'azione dei due breaker basati sui precursori dell'acido glicolico (PAG) e dell'acido formico (PAF).

5.2.1 Test preliminari

I test preliminari condotti secondo la procedura riportata nel **paragrafo 4.4.1** hanno dato esito positivo. A pressione atmosferica, entrambi i breaker sono in grado di rilasciare l'acido a partire dal proprio precursore come dimostra l'abbassamento del pH. (**Tabella 5.5**). Il breaker basato sul precursore

dell'acido glicolico è già in partenza piuttosto acido, mentre quello basato sul precursore dell'acido formico è inizialmente quasi neutro. Ciò dipende dai diversi componenti con cui i due fluidi sono preparati.

In ogni caso, dopo 24 h a 80°C, il pannello appare completamente disgregato. La parte meno densa (quella a base olio) del filter cake si separa dal resto del breaker, indice che l'emulsione W/O è stata risolta (**Figura 5.3**). Dopo la rimozione dei breaker, i due setti appaiono sostanzialmente puliti (**Figura 5.4**). Il buon esito delle prove si deve soprattutto al fatto di aver operato a pressione atmosferica. Infatti in questo modo l'anidride carbonica sviluppata dalla reazione tra acido e carbonato di calcio non rimane in soluzione, ma è libera di allontanarsi dal sistema. Di conseguenza l'equilibrio chimico non è spostato verso i reagenti e la reazione può andare a completamento.

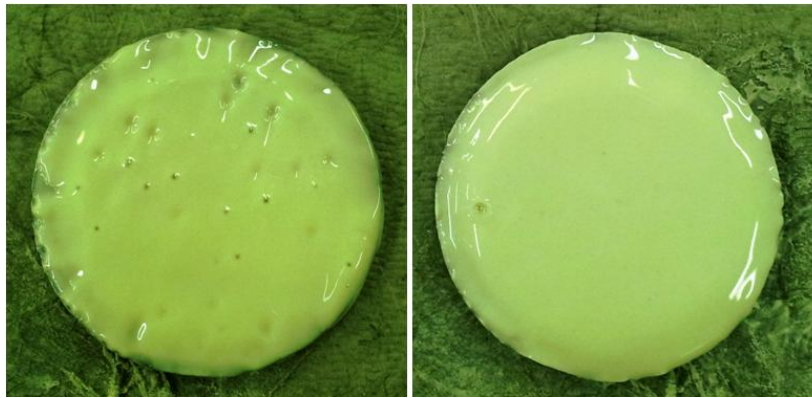


Figura 5.1 - Pannelli del fluido di perforazione reversibile su setti porosi da 40 μm . A sinistra quello usato per PAG, a destra quello usato per PAF



Figura 5.2 - Pannello e breaker a inizio test. PAG a sinistra, PAF a destra



Figura 5.3 - Pannello e breaker dopo 24h a 80°C. PAG a sinistra, PAF a destra

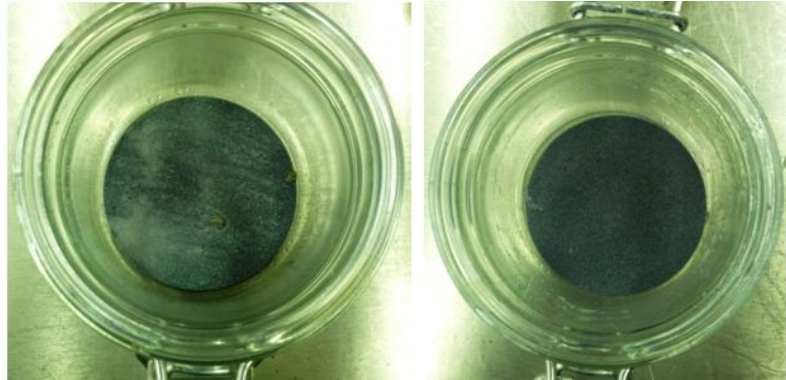


Figura 5.4 - Setti porosi a fine test. PAG a sinistra, PAF a destra

Tabella 5.5 - pH a inizio e fine test per PAG e PAF

	PAG	PAF
pH iniziale	3	6,6
pH finale	2,45	3,5

5.2.2 Test in condizioni di fondo pozzo

L'applicazione di questi sistemi a fondo pozzo non avviene a pressione atmosferica, ma sotto pressione. L'anidride carbonica liberata dalla reazione fra acido e carbonato di calcio non può pertanto essere liberata in ambiente e ciò sfavorisce l'azione di questi fluidi sul pannello.

I test condotti mediante la procedura esposta nel **paragrafo 4.4.2** simulano l'immediato isolamento della zona da trattare. Pertanto, anziché sottoporre i breaker ad una pressione di 35 bar (quella utilizzata per la deposizione del pannello), si è scelto di ridurne il valore a 7 bar.

I tempi lasciati ai breaker per agire sono stati di 24h, 48h e 96h, mantenendo la temperatura sempre a 80°C. Tempi inferiori a 24h non hanno interesse applicativo in quanto le operazioni connesse con lo spiazamento del fango in pozzo, il pompaggio del breaker e la discesa dell'attrezzatura di completamento raramente richiedono meno di un giorno di lavoro. Inoltre questi sistemi sono formulati proprio per rimuovere il pannello in maniera uniforme e graduale e 24h è stato scelto come tempo minimo per verificare che ciò abbia luogo.

Per assicurare che il pannello mantenesse uno spessore simile in ogni test in modo da non influire sull'azione dei breaker (un pannello più spesso è più difficile da rimuovere a parità di quantità di fluido utilizzato), è stata rilevata ogni volta la massa di filtrato del fango dopo 30 minuti. Il valore si è sempre mantenuto nell'intervallo di 3,0-4,0 g.

I due breaker hanno esibito un comportamento molto differente l'uno dall'altro. Sebbene in tutti i casi il pannello sia stato sufficientemente degradato da consentire il flusso di acqua attraverso il setto, il fluido basato sul precursore dell'acido glicolico richiede un tempo quattro volte superiore per una rimozione completa del pannello rispetto a quello basato sul precursore dell'acido formico.

La **Figura 5.5** mostra il tipico aspetto del pannello depositato dal fluido di perforazione reversibile a inizio test, prima dell'azione dei breaker.

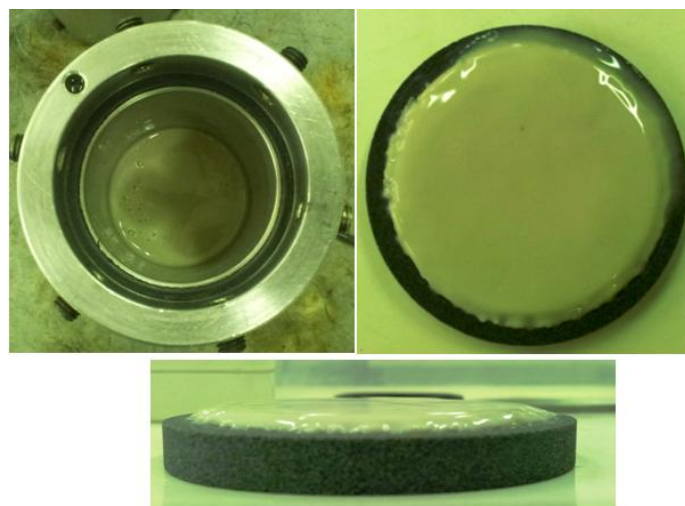


Figura 5.5 - Pannello del fluido di perforazione reversibile a inizio test

La **Figura 5.6** mostra il pannello dopo l'esposizione al breaker contenente il precursore dell'acido glicolico. Il pannello appare degradato già dopo 24 ore, ma solo dopo 96 ore viene completamente rimosso. Durante il flussaggio finale con l'acqua i residui del pannello vengono compattati sul setto ostacolando il flusso (**Figura 5.7**). Sfruttando la diffrazione ai raggi X, il residuo del pannello dopo 24 ore (l'unico in quantità tale da permetterne il campionamento) è stato analizzato per determinarne la composizione. I risultati sono riportati nella **Tabella 5.6**. Si vede chiaramente come ciò che rimane del filter cake sia sostanzialmente il carbonato di calcio proveniente dal fluido di perforazione che non ha reagito con l'acido glicolico liberato dal precursore.

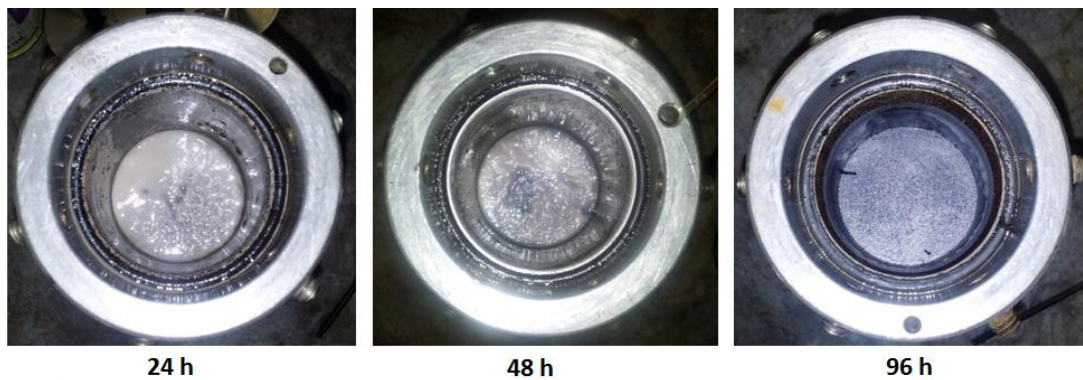


Figura 5.6 - Pannello dopo l'esposizione a PAG

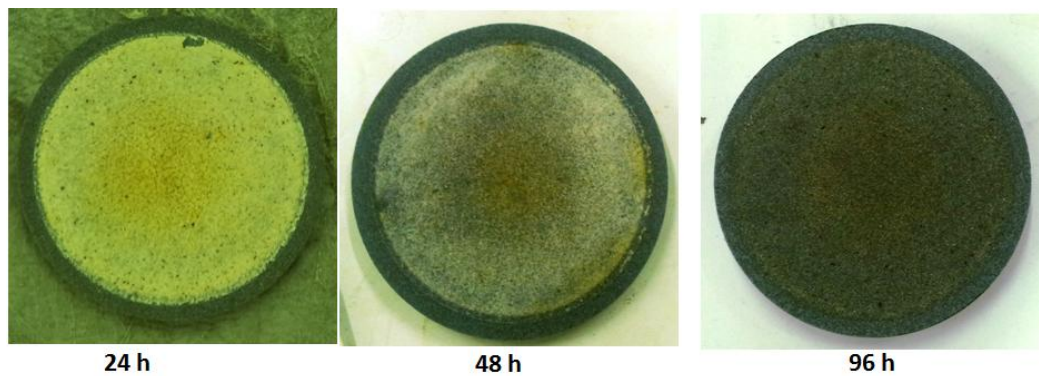


Figura 5.7 - Pannello dopo l'esposizione a PAG e flussaggio finale con acqua

Tabella 5.6 - Analisi XRD sul residuo del pannello dopo un'esposizione di 24 ore a PAG (% in peso)

	Calcite	Dolomite	Quarzo	NaCl	Altro ¹⁴
Residuo pannello PAG	91,6%	4,9%	1,4%	0,4%	1,7%

La **Figura 5.8** mostra il pannello dopo l'esposizione al breaker contenete il precursore dell'acido formico. Già dopo 24 ore il setto appare sostanzialmente pulito e nessun residuo rilevante permane sulla sue superficie dopo il flussaggio finale con l'acqua (**Figura 5.9**).

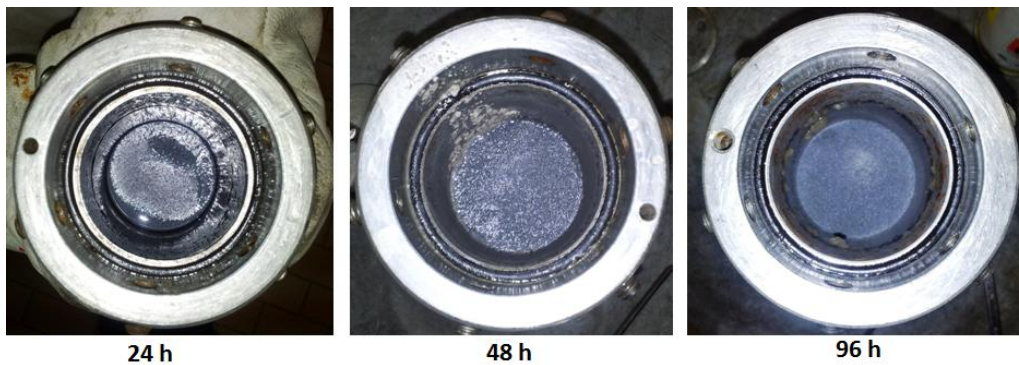


Figura 5.8 - Pannello dopo esposizione a PAF

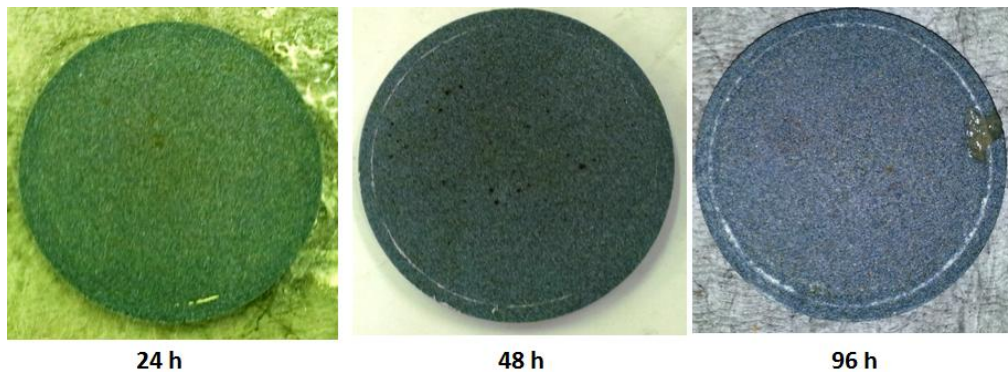


Figura 5.9 - Pannello dopo esposizione a PAF e flussaggio finale con acqua

¹⁴ Probabile fase silicatica tipo leucite $KAlSi_2O_6$

Il differente comportamento dei due breaker è evidenziato anche dai diversi valori di pH rilevati a fine test (**Tabella 5.7**). Quando la reazione con il carbonato di calcio è ormai completa, il pH del sistema dovrebbe assestarsi su valori compresi tra 3 e 4. Ciò è possibile grazie all'instaurarsi di un sistema tampone costituito dall'acido, non ancora dissociatosi, e il sale prodotto dalla reazione con il carbonato. Valori più bassi del pH indicano un eccesso di acido nel sistema, segno che l'idrolisi del precursore è ancora in corso e il carbonato di calcio presente nel pannello non ha ancora reagito completamente. È questo il caso del precursore dell'acido glicolico in cui il pH ritorna a valori vicino a 3 solo dopo 4 giorni di trattamento. Il precursore dell'acido formico, invece, riesce a idrolizzarsi completamente entro le prime 24, liberando acido sufficiente a rimuovere il pannello.

Tabella 5.7 - pH iniziale e finale dei breaker contenenti i precursori acidi

pH iniziale			
PAG	3	3,1	3,1
PAF	6,6	6,7	6,8
pH finale			
	dopo 24 ore	dopo 48 ore	dopo 96 ore
PAG	2,6	2,6	3
PAF	3,6	3,4	3,5

Le differenze tra i due breaker rilevate visivamente e mediante la misura del pH sono confermate dal diverso andamento della filtrazione finale di acqua attraverso il setto poroso. Il caso base, rappresentato dal setto pulito, è stato ottenuto mediando i valori rilevati in ogni singolo test, in modo da poter confrontare fra loro i risultati ottenuti variando i tempi di trattamento. Così facendo, è possibile riferirsi ad un'unica curva che rappresenti la massa d'acqua flussata attraverso il setto pulito in funzione del tempo.

La **Figura 5.10** mostra il flussaggio di acqua dopo l'azione del breaker contenente il precursore dell'acido glicolico. Si osserva un sostanziale ritardo nell'inizio della filtrazione, ritardo che si riduce all'aumentare del tempo di trattamento. Questo è un chiaro indice di come la permanenza del pannello sulla superficie del setto poroso ostacoli il flusso dell'acqua. Le curve si avvicinano progressivamente a quella relativa al setto pulito all'aumentare del tempo di trattamento, a conferma che solo dopo 96 ore la rimozione del pannello può essere considerata soddisfacente.

Analogamente, nella **Figura 5.11** sono presentate le curve di filtrazione dopo

l'azione del breaker contenente il precursore dell'acido formico. In questo caso non si assiste ad alcun ritardo nell'inizio del flussaggio di acqua attraverso il setto, segno che già dopo 24 ore non vi sono residui del pannello in grado di ostacolarne il flusso. Le curve appaiono maggiormente vicine tra loro e a quella relativa al caso base. L'estensione dei tempi di trattamento migliora il flusso d'acqua attraverso il pannello, che comunque può essere considerato soddisfacente già dopo 24 ore.

Le **Figure 5.12, 5.13 e 5.14** confrontano tra loro i due breaker in funzione del tempo. Il sistema basato sul precursore dell'acido glicolico raggiunge prestazioni simili a quelle del precursore dell'acido formico solo dopo 96 ore, come mostrano le curve di filtrazione molto più vicine tra loro.

Due sono i fattori principali che consentono di spiegare i diversi risultati ottenuti:

- il breaker contenente il precursore dell'acido glicolico è preparato come un'emulsione inversa in quanto può essere utilizzato direttamente come spacer nei confronti del fluido di perforazione. La presenza di una fase olio continua rallenta la diffusione dell'acido liberato dal precursore verso la superficie del pannello. Ciò contribuisce a ritardare il passaggio ad emulsione diretta e dunque anche il ripristino della bagnabilità all'acqua dei solidi del pannello.
- Il breaker contenente il precursore dell'acido formico presenta nella sua formulazione uno speciale tensioattivo che, esattamente come quelli presenti nel fluido di perforazione, consente il passaggio da un'emulsione W/O ad una O/W in corrispondenza di un abbassamento del pH. Grazie alla maggiore concentrazione di surfactante, la bagnabilità all'acqua dei solidi viene ripristinata in maniera più veloce, consentendo all'acido formico di aggredire il carbonato di calcio.

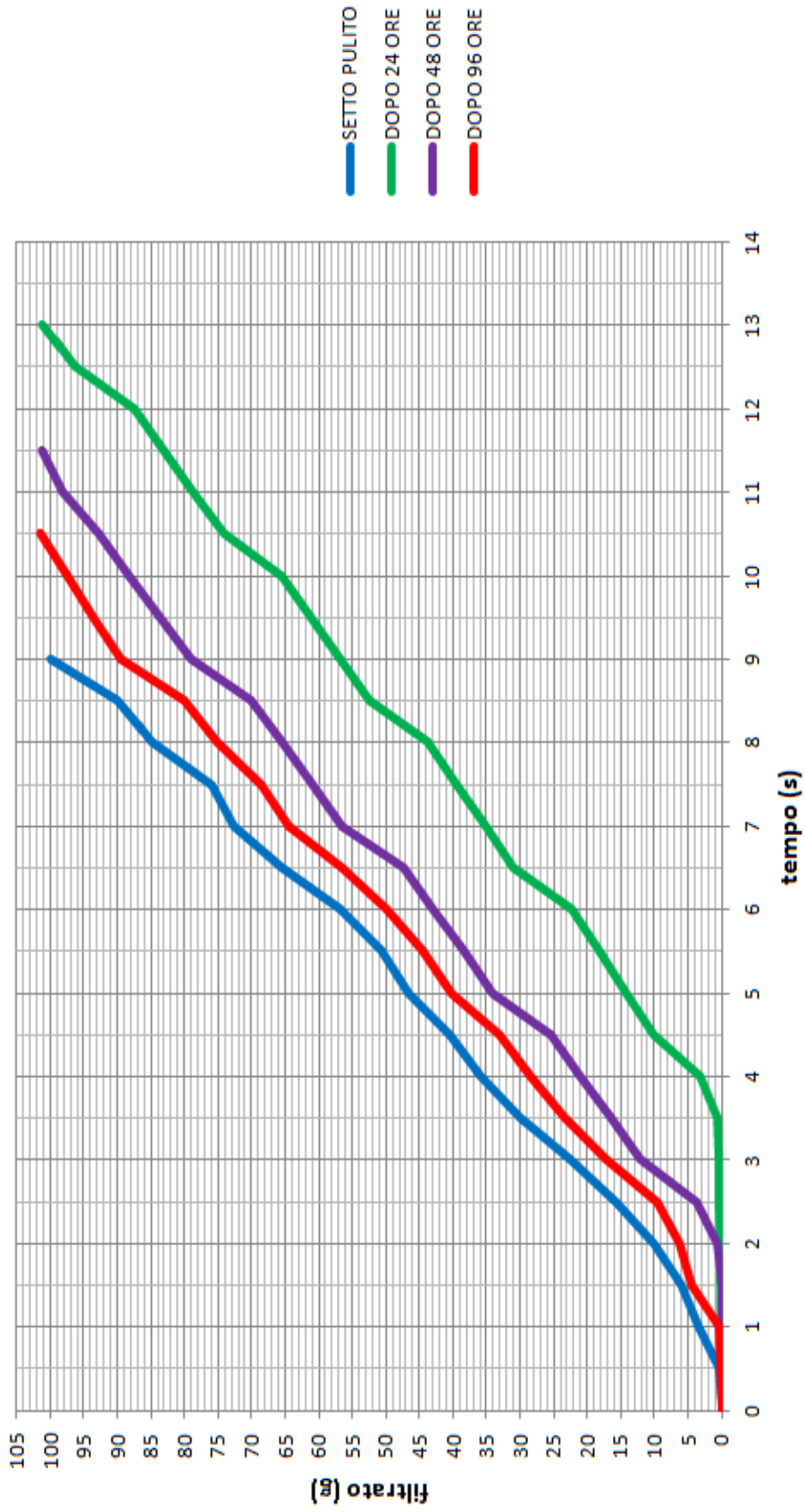


Figura 5.10 - Flussaggio con acqua attraverso il setto prima e dopo esposizione a PAG

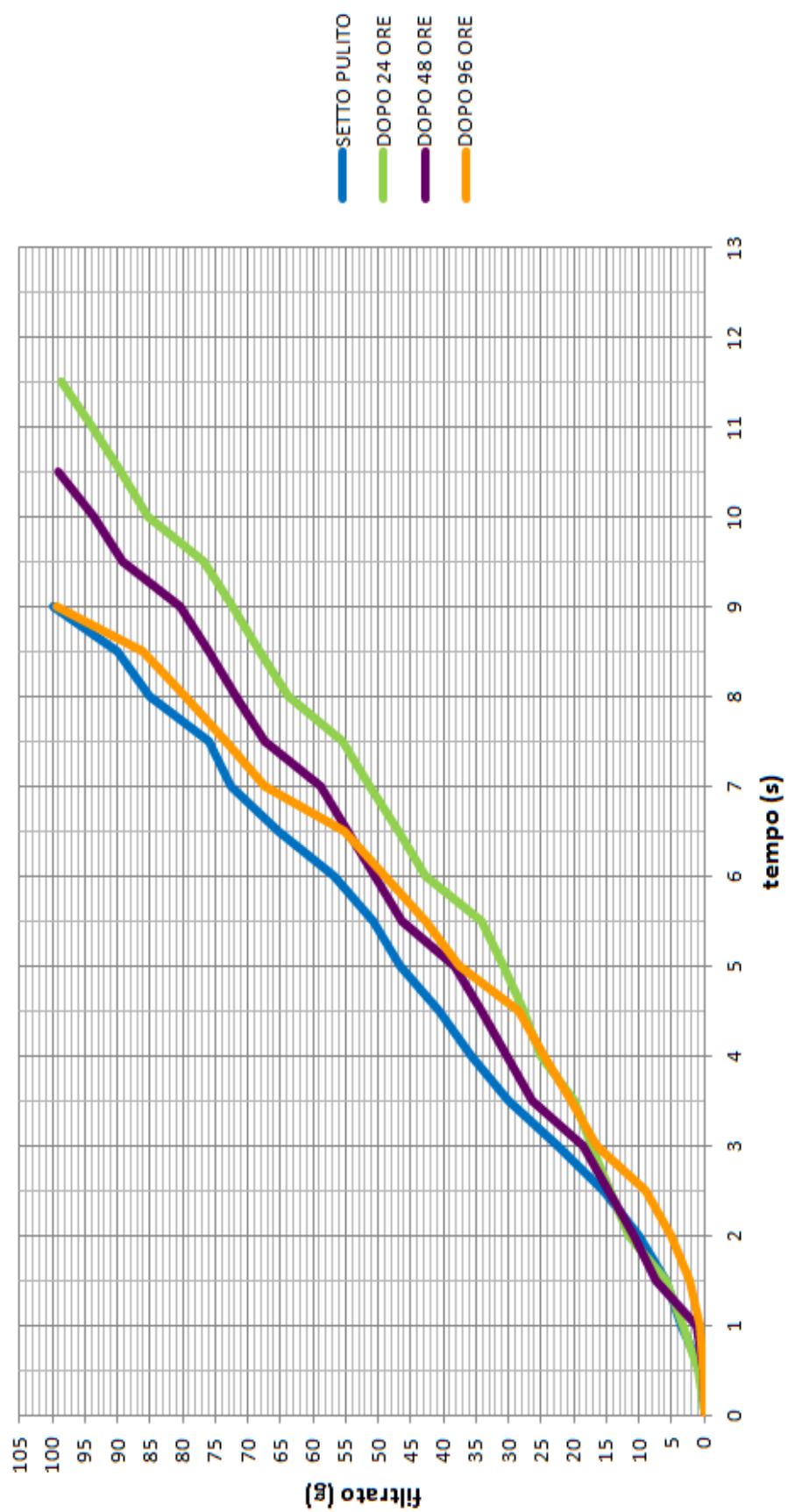


Figura 5.11 - Flussaggio con acqua prima e dopo esposizione a PAF

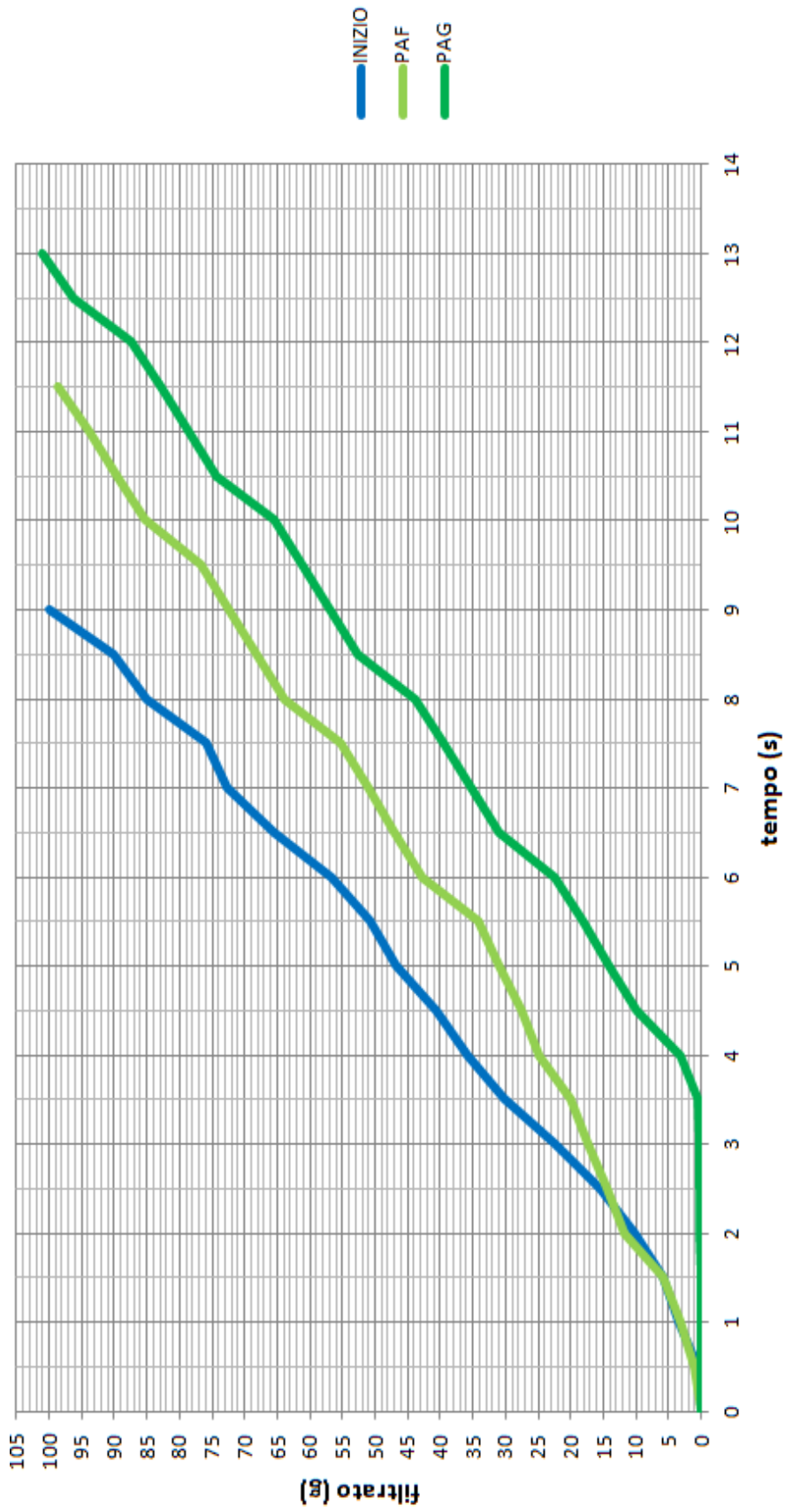


Figura 5.12 - Confronto tra PAG e PAF dopo 24 ore

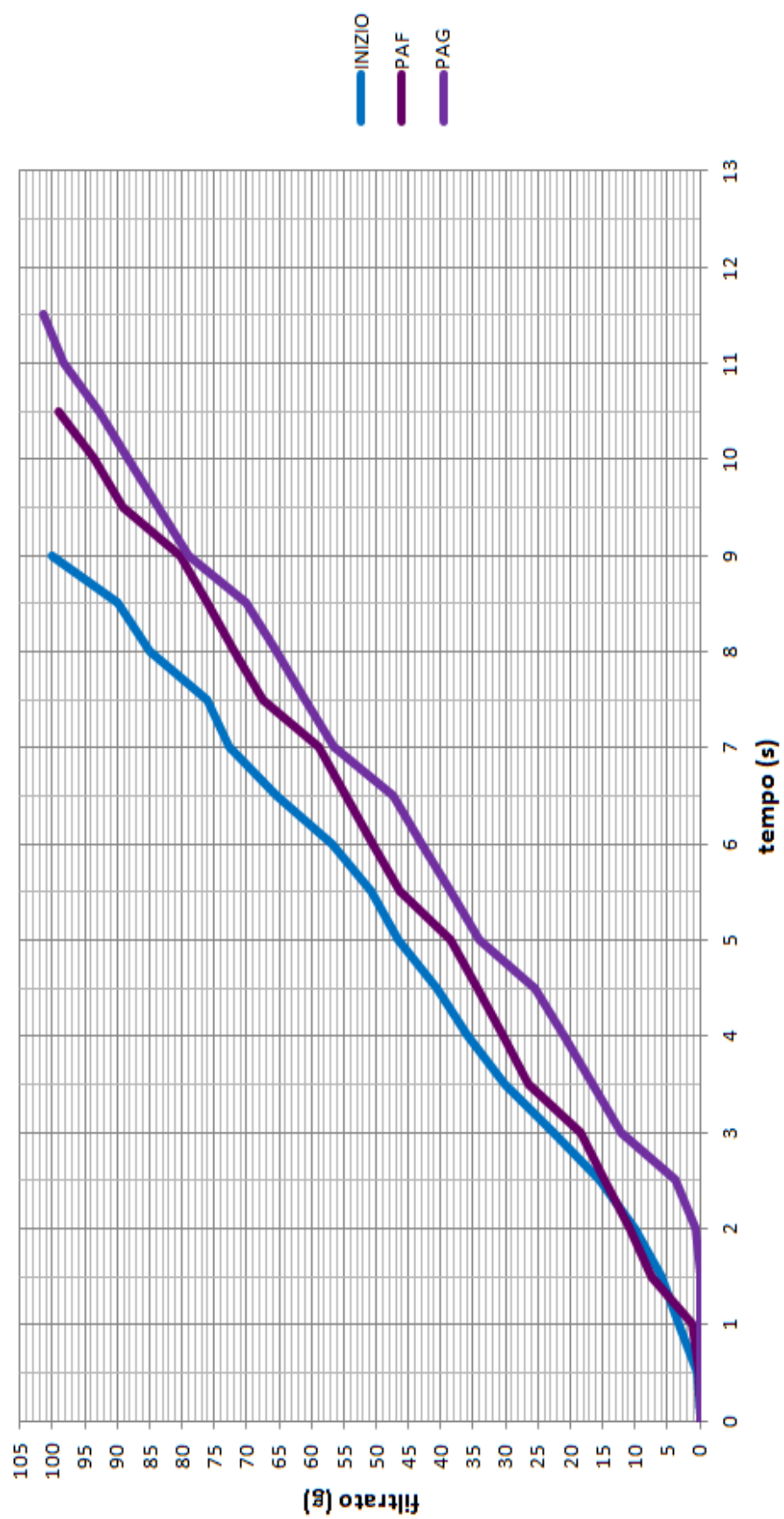


Figura 5.13 - Confronto tra PAG e PAF dopo 48 ore

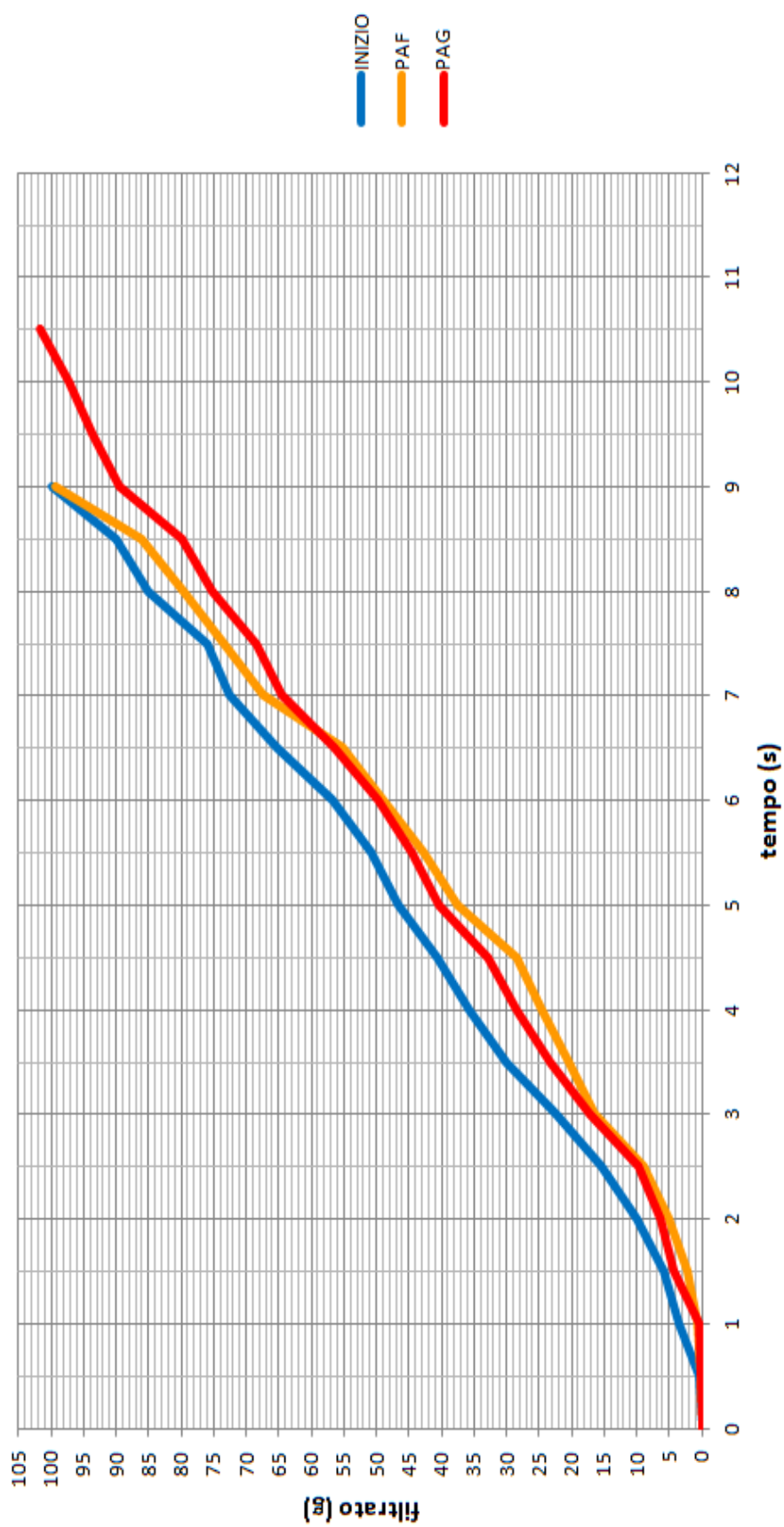


Figura 5.14 - Confronto tra PAG e PAF dopo 96 ore

5.3 Breaker per il drill-in fluid commerciale

Essendo privo dei particolari tensioattivi che consentono il ripristino della bagnabilità dei solidi all'acqua in corrispondenza di un abbassamento del pH, il pannello del drill-in fluid commerciale è stato sottoposto all'azione di quei breaker in grado di risolvere l'emulsione W/O e di solubilizzare al loro interno l'olio del filter cake. Il GLUCOPON™ e la microemulsione sono i candidati ideali per questa funzione; l'aggiunta di acido acetico consente inoltre di aggredire i carbonati presenti nel pannello, dissolvendone i residui solidi.

5.3.1 Test preliminari

I test preliminari condotti sul GLUCOPON™ secondo la procedura descritta nel **paragrafo 4.4.1** hanno avuto come scopo quello di identificare l'opportuna concentrazione del tensioattivo in grado di rompere l'emulsione W/O e rendere i solidi water-wet.

La **Figura 5.15** mostra come, incrementando progressivamente la concentrazione volumetrica di GLUCOPON™, l'olio in superficie via via diminuisca e il sistema intorbidisca sempre più. Ciò indica che il tensioattivo è in grado di promuovere la formazione di un'emulsione O/W, inglobando l'olio del fango all'interno del breaker (l'olio in eccesso permane in superficie). A partire da una concentrazione del 5% v/v appare sul fondo del contenitore un residuo solido. L'olio ormai emulsionato non è infatti più in grado di mantenere in sospensione al suo interno tutti i carbonati, che divengono potenzialmente aggredibili mediante acido (assente in questa prima formulazione del breaker). Una concentrazione del 10% v/v è stata inizialmente ritenuta sufficiente ad ottenere l'effetto desiderato.

La **Figura 5.16** mostra come il solo acido acetico, in assenza di GLUCOPON™ non sia in grado di aggredire il fango (contenitore al centro), mentre l'azione sinergica del tensioattivo (10% v/v) e dell'acido (10% v/v) consente di inglobare parzialmente l'olio nel breaker e di dissolvere i solidi presenti sia sul fondo sia in sospensione, come è testimoniato dall'aumento della limpidezza del sistema.

La **Figura 5.17** mette a confronto, sempre in condizioni ambiente, la microemulsione con il breaker contenente il GLUCOPON™ a due differenti concentrazioni volumetriche. A fianco del sistema con il 10% v/v di tensioattivo, si è scelto di valutarne un secondo che ne contenesse solo il 2,5% v/v (secondo contenitore da sinistra). Questo valore è esattamente dieci volte inferiore alla concentrazione volumetrica di tensioattivi presenti nella

microemulsione. Quest'ultima appare maggiormente in grado di inglobare al suo interno l'olio presente nel fango rispetto ai sistemi formulati con il GLUCOPON™. Il residuo solido sul fondo del contenitore contenente la microemulsione conferma che questo breaker è in grado di ripristinare la bagnabilità all'acqua dei solidi, i quali, ormai non più ricoperti da un film di olio, decantano. Il fatto che i carbonati non siano stati dissolti dall'acido acetico dipende dalle condizioni operative a cui è stato condotto il test. A temperatura ambiente la reazione chimica procede infatti molto lentamente. I due breaker basati sul GLUCOPON™ non presentano il medesimo deposito solido se confrontati con la microemulsione. Questo è dovuto alla minore capacità del tensioattivo di inglobare l'olio all'interno di un'emulsione O/W, olio che continua dunque a mantenere al suo interno il carbonato di calcio, rendendolo inattaccabile dall'acido acetico. Non si notano differenze rilevanti aumentando la concentrazione di GLUCOPON dal 2,5% v/v al 10% v/v. Pertanto si è scelto di continuare ad utilizzare la concentrazione inferiore per il successivo test in condizioni di temperatura.

La **Figura 5.18** mostra i risultati del confronto tra la microemulsione e il breaker contenente il GLUCOPON™ dopo 24 ore a 80°C a pressione atmosferica. L'olio appare maggiormente inglobato all'interno di entrambi i sistemi rispetto ai test effettuati a temperatura ambiente. Il residuo sul fondo del contenitore contenente la microemulsione presenta un aspetto quasi poroso. Ciò è dovuto allo sviluppo di anidride carbonica come prodotto della reazione tra acido acetico e carbonato di calcio e indica dunque che è stato possibile dissolvere i solidi presenti nel fango una volta che l'olio è stato solubilizzato all'interno del sistema. Il breaker contenente il GLUCOPON™ presenta l'olio in eccesso in superficie. Esso appare come formato da tanti piccoli agglomerati, segno che il tensioattivo non è riuscito a ridurre sufficientemente la tensione superficiale tra acqua e olio.

Tutto ciò è stato confermato nei test condotti sui setti porosi, come illustrato nel prossimo paragrafo.

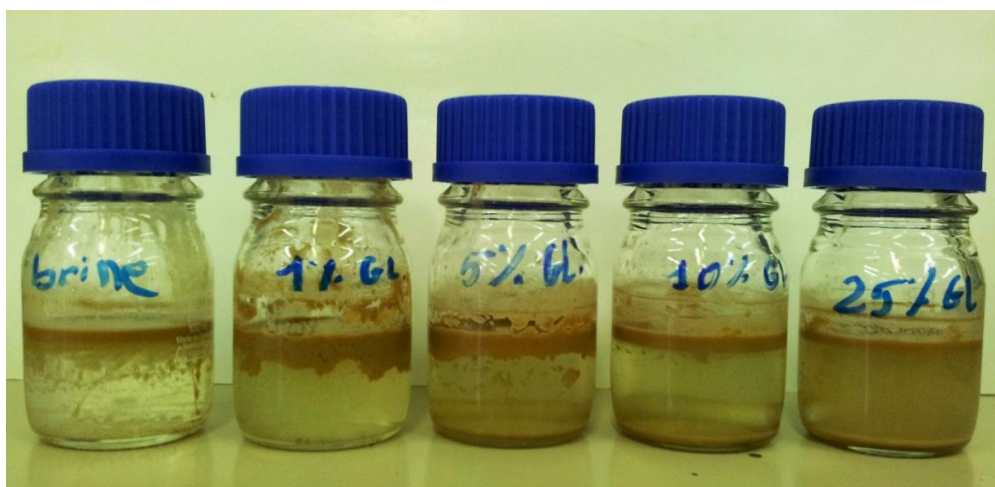


Figura 5.15 - DIF commerciale e GLUCOPON™. La concentrazione del tensioattivo passa dallo 0% al 25%v/v

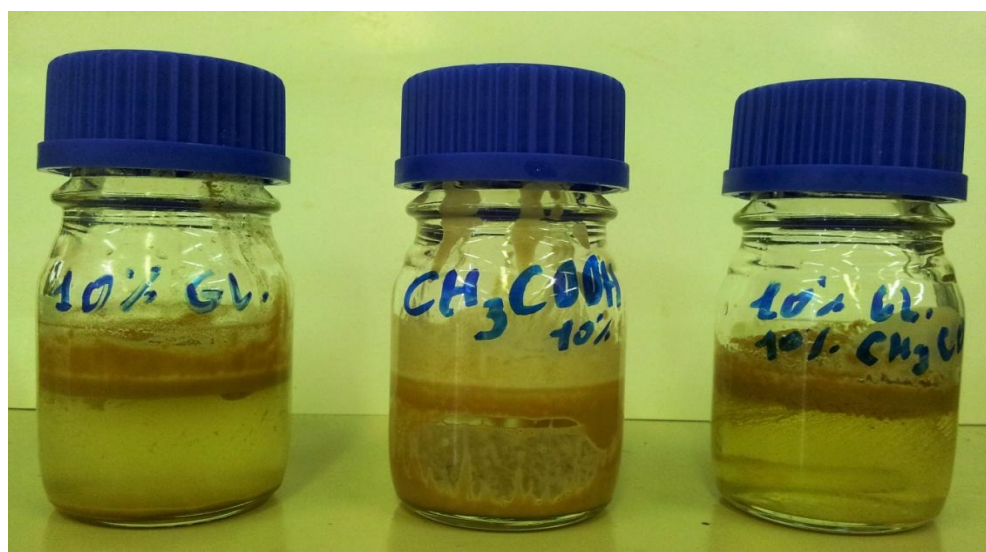


Figura 5.16 - Aggiunta di acido acetico al breaker contenente GLUCOPON™

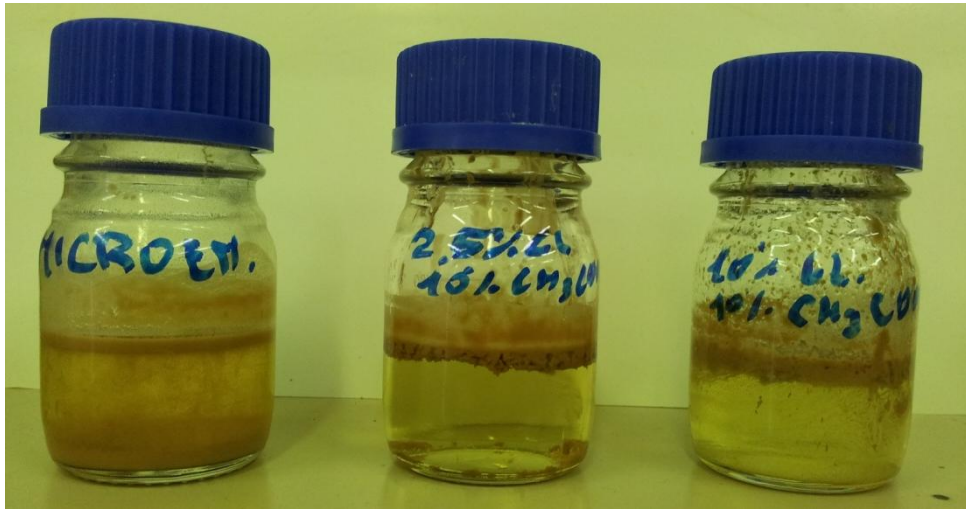


Figura 5.17 - Confronto tra la microemulsione e il GLUCOPON™ dopo 24 ore in condizioni ambiente

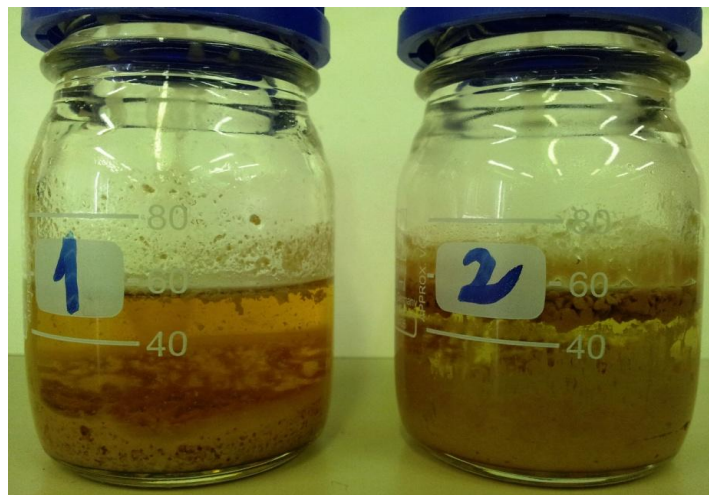


Figura 5.18 - Confronto tra la microemulsione (1) e il GLUCOPON™ (2) dopo 24 ore a 80°C

5.3.2 Test in condizioni di fondo pozzo

Dopo la valutazione preliminare, i due breaker sono stati testati ricreando le condizioni di fondo pozzo secondo la procedura esposta nel **paragrafo 4.4.2**.

In questo caso è stato condotto un unico test con un tempo di trattamento di 24 ore. Questi sistemi, a differenza dei precursori acidi, non sono pensati per

rimuovere il filter cake in tempi più lunghi di un giorno. Il loro punto di forza è quello di risolvere l'emulsione W/O, rendere water-wet i solidi e consentire all'acido di dissolverli. 24 ore è stato ritenuto un tempo sufficiente per valutare la capacità dei breaker di adempiere al loro scopo.

Dopo aver rimosso i breaker dalle celle a fine test, i residui del pannello appaiono simili nei due casi (**Figura 5.20**). Solo dopo il flussaggio finale con acqua si apprezza la superiorità della microemulsione rispetto al GLUCOPON™ (**Figura 5.21**). Infatti la microemulsione è in grado di ripristinare la bagnabilità all'acqua dei solidi e della superficie del setto, consentendo alla gran parte dei residui di venire asportati insieme alla portata d'acqua. Il breaker contenente il GLUCOPON™ ha invece un'azione molto più ridotta sul pannello. La maggior parte del residuo permane sulla superficie del setto e non è in grado di essere rimossa mediante il flussaggio finale di acqua. Questo indica che i solidi non hanno completamente assunto uno stato water-wet e che l'acido acetico non è stato quindi in grado di dissolverli ad un punto tale da poterli far passare attraverso i pori del setto (**Figura 5.22**).

Il diverso comportamento dei due breaker si riflette nell'andamento delle curve di filtrazione (**Figura 5.23**). Inizialmente le curve mostrano un andamento sostanzialmente parallelo, con quella relativa alla microemulsione comunque sempre più vicina alla curva del setto pulito. Dopo che è stata flussata circa metà dell'acqua, la filtrazione sul setto sottoposto al trattamento con GLUCOPON™ rallenta. Ciò è probabilmente causato dall'ostruzione dei pori ad opera dei residui più grossolani, che non riescono ad essere asportati dal flusso d'acqua.



Figura 5.19 - Pannelli del DIF commerciale. A sinistra quello trattato con la microemulsione, a destra quello trattato con il GLUCOPON™

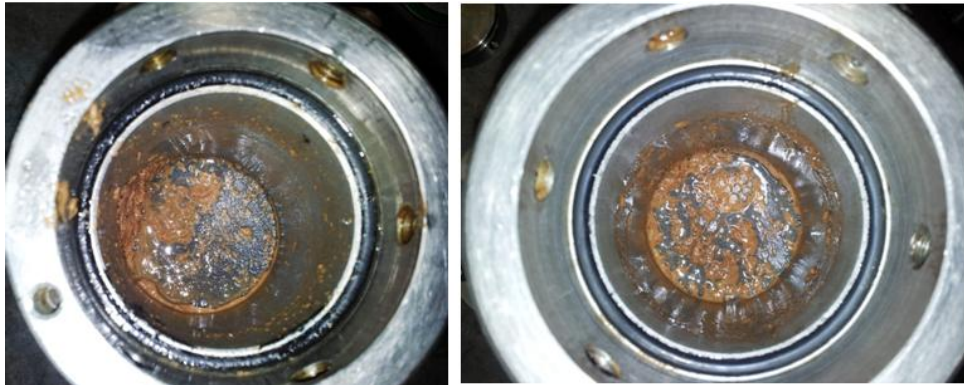


Figura 5.20 - Pannelli dopo 24 ore di trattamento con la microemulsione (a sinistra) e con il GLUCOPON™ (a destra)



Figura 5.21 - Setti dopo flussaggio finale con acqua. A sinistra quello trattato con la microemulsione, a destra quello trattato con il GLUCOPON™

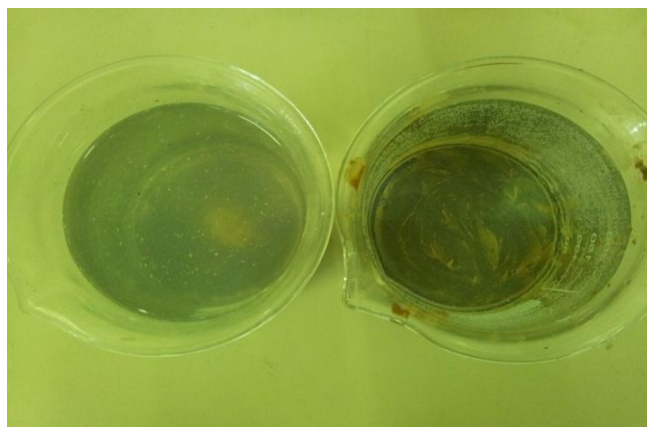


Figura 5.22 - Setti immersi in acqua. A sinistra quello trattato con la microemulsione, a destra quello trattato con il GLUCOPON™

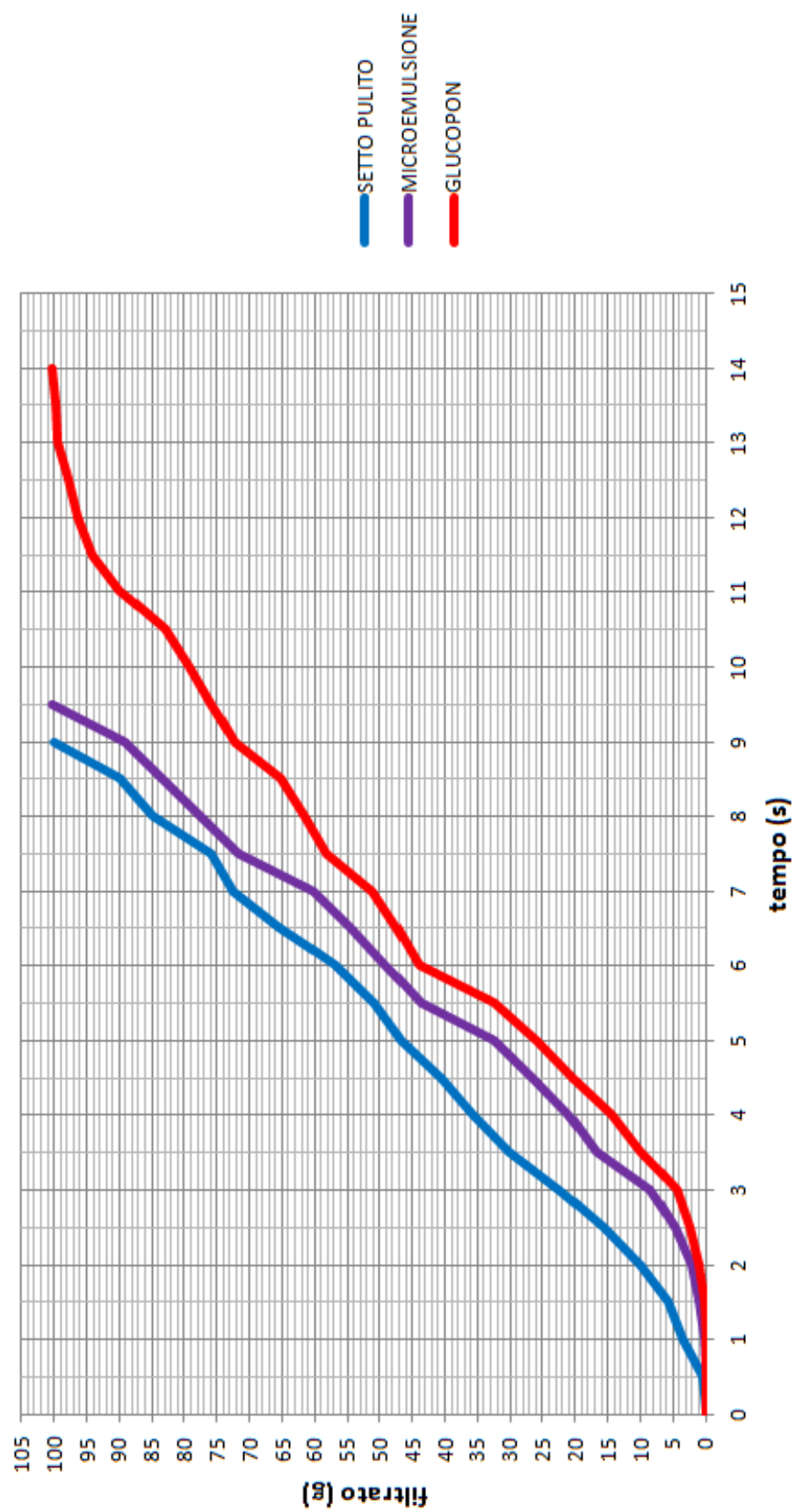


Figura 5.23 - Flussaggio con acqua dopo 24 ore

Conclusioni

In questa tesi sono stati analizzati diversi sistemi di filter cake breaker ad oggi disponibili sul mercato in modo da approfondirne la conoscenza ed essere in grado di valutarne, almeno in via preliminare, la possibile applicazione futura.

E' stato inizialmente chiarito come un pannello sottile e impermeabile renda il foro più stabile durante la perforazione, limitando inoltre l'invasione del filtrato all'interno della formazione così da ridurre il danneggiamento. Una volta che il pozzo viene completato, però, la presenza del pannello può ostacolare l'entrata in produzione (o l'iniezione di acqua) e, ove presenti, ostruire i filtri per il controllo del trasporto solido. Ciò è vero soprattutto per i lunghi tratti orizzontali che rimangono a contatto per un intervallo di tempo prolungato con il fluido di perforazione. La ridotta caduta di pressione tra il giacimento e il pozzo in erogazione, tipica dei segmenti orizzontali, non è sempre sufficiente a rimuovere il pannello durante la fase di spurgo, ove questa sia attuabile. In tutti quei casi poi in cui le attrezzature di completamento rischierebbero di venire danneggiate o intasate dai residui del pannello, il flow-back non è una opzione tecnicamente perseguibile. Pertanto, la necessità di rimuovere il filter cake con sistemi appositamente studiati diviene spesso l'unica soluzione adottabile. La rimozione del pannello deve avvenire nella maniera più uniforme possibile in modo da evitare che si creino punti lungo il tratto orizzontale il cui si concentri l'intero flusso di idrocarburi, con il conseguente rischio di formazione di coni di acqua o gas o, più in generale, un forte deperimento dell'indice di produttività. Inoltre il filter cake deve essere rimosso gradualmente per evitare che lo stesso fluido con cui viene eseguito il trattamento subisca eccessive perdite in formazione, con un chiaro effetto controproducente.

Tutto ciò fa sì che i metodi tradizionali non siano spesso efficaci. L'acido cloridrico utilizzato per attaccare il pannello depositato dai fluidi di perforazione a base acqua ha una velocità di reazione eccessiva e viene velocemente perso in formazione appena entra in contatto con la zona da trattare. I lavaggi mediante solventi organici impiegati per asportare il filter cake lasciato dai fanghi a base olio presentano un impatto ambientale non trascurabile quando filtrano all'interno del mezzo poroso oltre ad avere un costo non indifferente. Ciò giustifica il ricorso a sistemi capaci di rilasciare progressivamente un acido organico quando pompato a fondo pozzo oppure in grado di solubilizzare al loro interno l'olio residuo del pannello, consentendo poi all'acido di rimuovere i solidi che rimangono sulla parete del foro.

L'eliminazione del pannello può essere ulteriormente ottimizzata adottando speciali fluidi di perforazione in grado di interagire con l'acido presente in questi sistemi.

Il lento rilascio di acido è possibile grazie all'utilizzo di specifici precursori che, a contatto con l'acqua, sono in grado di idrolizzarsi e liberare acido acetico, formico, lattico o glicolico. Poiché la cinetica di idrolisi è fortemente influenzata dalla temperatura, la scelta del precursore dipende essenzialmente dalle condizioni presenti a fondo pozzo. Dai numerosi casi applicativi disponibili in letteratura appare chiaro come i precursori dell'acido formico siano i più efficaci fino a temperature di 80-90°C, mentre quelli dell'acido lattico siano adatti ad applicazioni a temperature più elevate. L'impiego di questi sistemi ha avuto esito positivo sia in formazioni calcaree sia in formazioni di arenaria, con le prime anche in grado di essere leggermente stimolate dal trattamento. La chiave del successo di questi filter cake breaker risiede nella loro capacità di riuscire ad ottenere un contatto uniforme con il pannello e rimuoverlo gradualmente, senza eccessive perdite in formazione. Questi sistemi nascono per essere impiegati su pannelli di fluidi di perforazione a base acqua, ma sono in grado di funzionare anche in abbinamento ai cosiddetti fluidi di perforazione reversibili.

Questi particolari fanghi, costituiti da un'emulsione inversa W/O, sono in grado di ripristinare la bagnabilità all'acqua dei solidi del pannello attraverso il passaggio ad un'emulsione diretta in corrispondenza di un abbassamento del pH. In letteratura sono riportate applicazioni di successo di sistemi basati su un precursore dell'acido glicolico in abbinamento a questa tipologia di fluidi di perforazione.

Quando il fluido di perforazione non possiede queste caratteristiche di reversibilità, il principale problema nella rimozione del pannello mediante acidi è rappresentato dallo stato oil-wet dei solidi contenuti nel filter cake. Ciò impedisce all'acido di attaccare il carbonato di calcio, essendo ricoperto da un sottile film di olio. L'impiego di sistemi contenenti tensioattivi appare molto efficace nel solubilizzare l'olio del pannello e ripristinare la bagnabilità all'acqua. In letteratura numerosi sono i casi in cui sono state utilizzate a questo scopo le microemulsioni. Inoltre, in passato presso i laboratori Eni è stata studiata l'applicazione di un tensioattivo commerciale in grado di prevenire la formazione di emulsioni inverse tra il filtrato del fluido di perforazione e il brine di completamento. Sebbene questo tensioattivo non sia mai stato utilizzato all'interno di nessun breaker, non si è esclusa a priori la possibilità che esso possa funzionare.

L'analisi dei numerosi studi disponibili in letteratura ha condotto alla scelta di quattro filter cake breaker ritenuti validi per un'applicazione in uno dei siti

Eni. Si tratta di un breaker basato su un precursore dell'acido glicolico, formulato come un'emulsione inversa; di un sistema a base acqua contenente un precursore dell'acido formico; del tensioattivo commerciale GLUCOPON™, già studiato presso i laboratori Eni, utilizzato insieme all'acido acetico e di una microemulsione, anch'essa contenente acido acetico. I primi due sono stati testati sul pannello di un fluido di perforazione reversibile, mentre gli altri sono stati applicati sul filter cake di un normale fango di uso commerciale.

I test condotti presso i laboratori Eni per mezzo di una filtropressa hanno cercato di simulare un pozzo con una temperatura di 80°C in cui la zona da trattare venga isolata immediatamente dopo l'applicazione del breaker. Il tempo minimo di rimozione del pannello è stato scelto pari a 24 ore.

Il sistema basato sul precursore dell'acido glicolico ha mostrato di essere in grado di disgregare il pannello già dopo 24 ore, ma una sua rimozione completa ha richiesto un tempo di trattamento di 96 ore. Il breaker contenente il precursore dell'acido formico è stato invece in grado di rimuovere il pannello già dopo 24 ore. Entrambi i sistemi, in abbinamento al fluido di perforazione reversibile, si sono dimostrati validi. I diversi tempi di trattamento li rendono però adatti ad impieghi differenti. Saranno dunque le tempistiche delle operazioni di completamento, valutate caso per caso, a determinare quale dei due sistemi utilizzare.

Per quanto riguarda il pannello del fluido di perforazione di uso commerciale, esso è stato efficacemente rimosso solo attraverso l'uso della microemulsione. Dopo un trattamento di 24 ore, l'olio del filter cake è stato inglobato nel breaker, consentendo all'acido acetico di aggredire il carbonato di calcio e lasciando i residui solidi water-wet. Il GLUCOPON™ non si è dimostrato altrettanto efficiente nel ripristinare la bagnabilità all'acqua e, allo stato attuale, sono necessari ulteriori test in modo da ottimizzarne la concentrazione e valutarne l'efficacia in abbinamento anche ad altri acidi o precursori.

I test condotti hanno dunque consentito di selezionare, almeno in via preliminare, la coppia fluido di perforazione-breaker più adatta ad ogni situazione. Tuttavia appare chiaro che questo tipo di prove sperimentali costituisce solo il primo passo nel processo di scelta del breaker. Il vantaggio di poter disporre di un test semplice e facilmente ripetibile viene controbilanciato dall'impossibilità di simulare in maniera dettagliata il processo di perforazione nel suo complesso. La valutazione di questi sistemi dovrebbe essere approfondita mediante test su carote anziché su setti porosi, prevedendo la possibilità di mantenere il fango in agitazione durante la deposizione del pannello in modo da conseguire una filtrazione in condizioni dinamiche. Pertanto, partendo dalle valutazioni emerse da questo lavoro, ulteriori test più approfonditi saranno condotti in relazione alle specifiche esigenze Eni.

Le caratteristiche di questi sistemi emerse dal presente studio hanno in ogni caso permesso di rilevare i vantaggi ottenibili da una loro applicazione. Essendo fluidi facilmente maneggiabili, questi breaker non richiedono procedure particolarmente complicate per la loro preparazione e possono inoltre essere pompati a fondo pozzo sfruttando le aste di perforazione. Non è infatti necessario il ricorso a pompe, serbatoi ed attrezzature ad hoc. Inoltre essi, contrariamente all'acido cloridrico; non pongono problemi legati alla corrosione e non hanno un marcato impatto ambientale come i solventi organici. Tutto questo si traduce in una migliore gestione dei tempi e dei costi durante la fase di completamento del pozzo. Sebbene sia necessaria la loro effettiva applicazione prima di poter valutare l'aumento degli indici produttivi, le premesse per una riduzione del fattore di skin e, più in generale, per un'ottimizzazione della produzione appaiono incoraggianti.

Bibliografia

- [1] Macini, Paolo. Impianti e tecnologie di perforazione. *Enciclopedia degli idrocarburi*. Roma : Istituto dell'Enciclopedia Italiana Fondata da Giovanni Treccani, 2005, Vol. I, 3, p. 326-329.
- [2] Eni, Exploration and Production Division. *Drilling Fluid Engineering Book*. San Donato Milanese : Eni S.p.A, 2009. p. 183-191.
- [3] *Formation Damage and Skin Factor Due to Filter Cake Formation and Fines Migration in the Near-Wellbore Region*. Liu, Xinghui e Civan, Faruk. Lafayette, Louisiana, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 1994. Formation Damage Control Symposium. SPE 27364.
- [4] *Formation Damage During Drilling and Completion Practices - A Review*. Md. Yassin, Abu Azam. 2, s.l. : Buletin FKKSA, 1988, Vol. I, p. 41-50. ISSN 0128-0740.
- [5] Houwen, Otto, et al. A New Slogan for Drilling Fluids Engineers. *Oilfield Review*. Spring, 1997, p. 3-16.
- [6] *Mud Cleanup in Horizontal Wells: A Major Industry Study*. Ryan, D. F., Browne, S. V. e Burnham, M. P. Dallas, Texas, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 1995. Annual Technical Conference and Exhibition. SPE 30528.
- [7] *Mudcake Cleanup to Enhance Productivity of High-Angle Wells*. Browne, S. V. e Smith, P. S. Lafayette, Louisiana, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 1994. Symposium on Formation Damage Control. SPE 27350.
- [8] *Inflow Performance of Partially Open Horizontal Wells*. Goode, P. A. e Wilkinson, D. J. Morgantown, West Virginia, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 1989. Eastern Regional Meeting. SPE 19341.
- [9] Bamforth, S., et al. Revitalizing Production Logging. *Oilfield Review*. Winter, 1996, 4, p. 44-61.

- [10] *Influence of Formation Damage on the Flow Efficiency of Horizontal Wells*. Renard, G. e Dupuy, J. G. Lafayette, Louisiana, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 1990. 9th Formation Damage Control Symposium. SPE 19414.
- [11] *Simple Approach to the Cleanup of Horizontal Wells with Prepacked Screen Completions*. Browne, S. V., et al. The Hague, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers, 1995. European Formation Damage Conference. SPE 30116.
- [12] *Mechanisms of Mud Cake Removal During Flow Back*. Zain, Zulkeffeli M., Suri, Ajay e Sharma, Mukul M. Lafayette, Louisiana, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 2000. International Symposium on Formation Damage Control. SPE 58797.
- [13] *Filtercake Integrity and Reservoir Damage*. Bailey, L., et al. Lafayette, Louisiana, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 1998. International Symposium on Formation Damage Control. SPE 39429.
- [14] *Laboraty Studies of In-Situ Generated Acid to Remove Filter Cake in Gas Wells*. Nasr-El-Din, H. A., et al. Dallas, Texas, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 2005. Annual Technical Conference and Exhibition. SPE 96965.
- [15] Eni, Exploration and Production Division. *Drilling Fluid Engineering Book*. San Donato Milanese : Eni S.p.A., 2009. p. 159-161.
- [16] *Novel Fluid Formulations to Remove Mud Filter-Cake without Affecting Rock Minerology*. Fakhreldin, Y. e Sharji, H. Tunis, Tunisia : Society of Petroleum Engineers Inc., 2010. Production and Operations Conference and Exhibition. SPE 136093.
- [17] *A Step Change in Openhole Gravelpacking Methodology:Drilling Fluid Desing and Filter-Cake Removal Method*. Law, Matthew, et al. Bahrein : Society of Petroleum Engineers Inc., 2007. Middle East Oil & Gas Show and Conference. SPE 105758.

- [18] *Successful Deployment of a New Stimulation Chemical, Post Horizontal Open-Hole Gravel Pack in Wells Drilled with both Water-Based and Oil-Based Drill-In Fluid.* Davidson, Eric, et al. Mumbai, India : Society of Petroleum Engineers Inc., 2006. Indian Drilling Technology Conference and Exhibition. SPE/IADC 101964.
- [19] *Chemical Treatment for Removal of Drill-In Fluid Damage in Horizontal-Multilateral Gas Wells: Lab Studies and Case Histories.* Al-Otaibi, M. B. e Nasr-El-Din, H. A. Madrid, Spain : Society of Petroleum Engineers Inc., 2005. SPE 94043.
- [20] Materiale riservato Eni.
- [21] *New and Effective Filter Cake Removal Optimizes Water Injectivity.* Davidson, E., et al. Lafayette, Louisiana, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 2012. International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. SPE 151683.
- [22] *Utilization of Biologically Generated Acid for Drilling Fluid Damage Removal and Uniform Acid Placement Across Long Formation Intervals.* Almond, Stephen W., Harris, Ralph E. e Penny, Glenn S. The Hague, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers Inc., 1995. European Formation Damage Conference. SPE 30123.
- [23] *Organic Acids in Carbonate Acidizing.* Buijse, Marten, et al. The Hague, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers Inc., 2003. European Formation Damage. SPE 82211.
- [24] *A Sistematic Study of Different Delayed Systems for Mudcake Removal in High-Temperature Horizontal and Multilateral Wells.* Najeeb, P. P., Alkhalidi, M. H. e AlFaifi, M. G. Lafayette, Louisiana, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 2012. International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. SPE 151073.
- [25] Materiale riservato Baroid-Halliburton.
- [26] *An Optimized Method to Remove Filter Cake Formed by Formate-Based Drill-In Fluid in Extended Reach Wells.* Al-Otaibi, M. B., et al. Jakarta,

- Indonesia : Society of Petroleum Engineers Inc., 2010. Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. SPE 109754.
- [27] *Delayed-Release Acid System for Cleanup of Al Khalij Horizontal Openhole Drains*. Leschi, P, et al. Lafayette, Louisiana, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 2006. International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. SPE 98164.
- [28] *Characteristic and Removal of Filter Cake Formed by Formate-Based Drilling Mud*. Al-Otaibi, M. B., Nasr-El-Din, H. A. e Hill, A. D. Lafayette, Louisiana, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 2008. International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. SPE 112427.
- [29] Larson, Richard A. e Weber, Eric J. *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*. USA : Lewis Publishers, 2004. p. 103-107. ISBN 0-87371-258-7.
- [30] *A Chemical "Trigger" Useful for Oilfield Applications*. Todd, B. e Frost, K. The Woodlands, Texas, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 2005. International Symposium on Oilfield Chemistry. SPE 92709.
- [31] *Carefully Designed Water Based Drill-In Fluid and Filter Cake Removal System Improve Reservoir Producibility and Reduce Well Completion Costs*. Al-Mehailani, M., et al. Scheveningen, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers Inc., 2009. European Formation Damage Conference. SPE 122327.
- [32] *In-Situ Acid System To Clean Up Drill-In Fluid Damage in High-Temperature Gas Wells*. Al-Otaibi, M. B., Al-Moajil, A. M. e Nasr-El-Din, H. A. Bangkok, Thailand : Society of Petroleum Engineers Inc./IADC, 2006. Asian Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition. IADC/SPE 103846.
- [33] *Evaluation of Acid Precursor-Enzyme System for Filter-Cake Removal by a Single-Stage Treatment*. Siddiqui, M. A., et al. Vienna, Austria : Society of Petroleum Engineers, Inc., 2006. Europe/EAGE Conference and Exhibition. SPE 99799.

- [34] *Evaluation of In-Situ Generated Acids for Filter-Cake Cleanup*. Al Moajil, A. M., Nasr-El-Din, H. A. e Al-Aamri, A. D. Scheveningen, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers, Inc., 2007. European Formation Damage Conference. SPE 107537.
- [35] *Reversible Invert Emulsion Drilling Fluids - A Quantum Leap in Technology*. Patel, Arvind D. Jakarta, Indonesia : IADC/SPE, 1998. Asia Pacific Drilling Technology. IADC/SPE 47772.
- [36] Griffin, W. C. Classification of Surface-Active Agents by "HLB". *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*. 1949, 1, p. 311-236.
- [37] *New Opportunities for the Drilling Industry Through Innovative Emulsifier Chemistry*. Patel, Arvind e Ali, Syed. Houston, Texas, USA : Society of Petroleum Engineers Inc., 2003. International Symposium on Oilfield Chemistry. SPE 80247.
- [38] Materiale riservato Eni.
- [39] Santanna, Vanessa Cristina, de Castro Dantas, Tereza Neuma e Dantas Neto, Afonso Avelino. The Use of Microemulsion Systems in Oil Industry. [aut. libro] Reza Naiiar. *Microemulsions - An Introduction to Properties and Applications*. USA : InTech, 2012, 8.
- [40] Mehta, S. K. e Kaur, Gurpreet. Microemulsions: Thermodynamic and Dynamic Properties. [aut. libro] Mizutani Tadashi. *Thermodynamics*. USA : InTech, 2011, 18.
- [41] Winsor, P. A. Hydrotrophy, solubilization, and related emulsification processes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1948, Vol. I, 44, p. 376-382. ISSN 0956-5000.
- [42] *NAF Filtercake Removal Using Microemulsion Technology*. Quintero, Lirio, et al. Scheveningen, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers Inc., 2007. European Formation Damage Conference. SPE 107499.
- [43] *First Application of Novel Microemulsion Technology for Sand Control Remediation Operations- A Successful Case History from the Rosa Field*,

- a Deepwater Development Project in Angola.* Lavoix, F., et al. Scheveningen, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers Inc., 2007. European Formation Damage Conference. SPE 107341.
- [44] *Phase Boundaries of Microemulsion Systems Help to Increase Productivity.* Quintero, Lirio, Jones, Thomas A. e Pietrangeli, Gianna. Noordwijk, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers Inc., 2011. European Formation Damage Conference. SPE 144209.
- [45] *One-Step Acid Removal of an Invert Emulsion.* Quintero, L., Jones, T. e Clark, D. E. Scheveningen, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers Inc., 2005. SPE 94604.
- [46] *Single-Stage Chemical Treatment for Oil-Based Mudcake Cleanup: Field Case and Laboratory Study.* Al-Otaibi, M. A., et al. Lafayette, Louisiana, USA : Society of Petroleum Engineer, Inc., 2010. International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. SPE 127795.
- [47] Patel, Arvin D. *Oil Based Drilling Fluid.* US6790811B2 USA, 14 Settembre 2004. Drilling Fluid.
- [48] *Reversible Invert Emulsion Drilling Fluids: Controlling Wettability and Minimizing Formation Damage.* Patel, Arvind D. e Growcock, Frederick B. The Hague, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers Inc., 1999. European Formation Damage. SPE 54764.
- [49] Ali, Syed, et al. Reversible Drilling-Fluid Emulsions for Improved Well Performance. *Oilfield Review.* Autumn, 2004, 3, p. 62-68.
- [50] *Novel Chemistry Eliminates Post-Cleanup of OBM Filter Cakes From Openhole Laterals.* Jones, A. G., et al. Scheveningen, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers Inc., 2007. Europea Formation Damage Conference. SPE 106703.
- [51] *Specially Formulated Delayed-Breaker System for Extended-Reach Injectors in a Viscous Oil Waterflood Application.* Kim, L. S., et al. Noordwijk, The Netherlands : Society of Petroleum Engineers Inc., 2011. European Formation Damage Conference. SPE 144136.