

Problemi izdvajanja parafina, kamenca, soli i asfaltena na proizvodnoj opremi tijekom eksploatacije naftnih, plinskih i geotermalnih ležišta

Majer, Mateo

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:030907>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Prije diplomski studij naftnog rudarstva

**PROBLEMI IZDVAJANJA PARAFINA, KAMENCA, SOLI I ASFALTENA NA
PROIZVODNOJ OPREMI TIJEKOM EKSPLOATACIJE NAFTNIH, PLINSKIH I
GEOTERMALNIH LEŽIŠTA**

Završni rad

Mateo Majer

N4487

Zagreb, 2023.

**PROBLEMI IZDVAJANJA PARAFINA, KAMENCA, SOLI I ASFALTENA NA PROIZVODNOJ
OPREMI TIJEKOM EKSPLOATACIJE NAFTNIH, PLINSKIH I GEOTERMALNIH LEŽIŠTA**

Mateo Majer

Rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Tijekom eksploatacije naftnih, plinskih i geotermalnih ležišta može doći do izdvajanja parafina, kamenca, soli i asfaltena na proizvodnoj opremi ili površinskim dijelovima proizvodnog sustava. Bilo da se radi o taloženju kamenaca, soli, parafina ili asfaltena, sve naslage mogu negativno utjecati na neometan i učinkovit rad bušotine ili površinskih dijelova proizvodnog sustava. U cilju izbjegavanja svih ovih problema, koriste se razne metode smanjenja i sprečavanja nastajanja naslaga. U radu će detaljno biti pojašnjeni uzroci izdvajanja spomenutih naslaga, kao i preventivne metode za sprečavanje njihovog nastanka odnosno postupci za njihovo uklanjanje.

Ključne riječi: kamenac, karbonat, soli, asfalten, struktura, naslaga, parafin

Završni rad sadrži: 28 stranica, 3 tablice, 8 slika i 5 referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentori: Dr. sc. Borivoje Pašić, izvanredni profesor RGNF-a

Ocjenjivači: Dr. sc. Borivoje Pašić, izvanredni profesor RGNF-a.
Dr. sc. Vladislav Brkić, izvanredni profesor RGNF-a
Dr. sc. Sonja Koščak Kolin, docentica RGNF-

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	I
POPIS TABLICA	II
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA	III
1. UVOD	1
2. KAMENCI (MINERALNE NASLAGE)	2
2.1. Karbonatni kamenac	3
2.1.1. Uklanjanje karbonatnog kamenca	6
2.2. Sulfatni kamenac	6
2.2.1. Sprječavanje taloženja i uklanjanje naslaga sulfatnog kamenca	8
2.3. Sulfidi i druge naslage	12
2.4. Inhibicija kamenca i vrste inhibitora	12
3. SOLI	15
4. PARAFIN (VOSAK)	17
5. ASFALTENI	23
6. ZAKLJUČAK	27
7. LITERATURA	28

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Indeks zasićenja kamencem kao funkcije tlaka i temperature.....	4
Slika 2-2. Predviđanje indeksa zasićenja kamencem kao funkcije dubine	5
Slika 2-3. Primjer smanjenja protočne površine cijevi uzrokovane izdvajanjem barijevog sulfata	7
Slika 2-4. Primjer korištenja slojne vode iz vodonosnika.....	9
Slika 4-1. Parafin nakupljen oko klipnih šipki unutar tubinga.....	17
Slika 5-1. Primjer strukture molekule asfaltena.....	23
Slika 5-2. Područje taloženja asfaltena	24
Slika 5-3. Primjer okoline taloženja asfaltena	25

POPIS TABLICA

Tablica 2-1. Primjer sastava slojne vode	2
Tablica 2-2. Tipičan sastav morske vode	7
Tablica 4-1. Talište čistih alkana	17

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA

Oznaka	Jedinica	Opis
Δp	Pa	diferencijalni tlak
f	-	koeficijent otpora
L	m	duljina
ρ	kg/m ³	gustoća
O	m	opseg
A	m ²	površina
v	m/s	brzina
	ppm	koncentracija, dijelova na milijun (u prijevodu)
T	°C	temperatura
D	m	promjer

1. UVOD

Cilj ovog završnog rada jest dati kratki pregled problema koji se vežu uz kemijski sastav i svojstva slojnih fluida, te ostalih fluida koji se koriste i pojavljuju tijekom eksploatacije naftnih, plinski i geotermalnih ležišta. Poznavanje kemijskog sastava i svojstava fluida bitno je za osiguravanje nesmetanog protoka fluida kroz bušotinu i ležište, bilo da se radi o pridobivanju ili pak utiskivanju fluida. Ti se problemi i danas rješavaju različitim remontnim radovima (zahvatima) u bušotini, samo što se danas više pažnje posvećuje preventivnim aktivnostima kao što su npr. utiskivanje raznih inhibitora, utiskivanje dušika kao paker fluida i drugim intervencijskim tehnikama (Matanović i Moslavac, 2011). Zadaća je proizvodnog inženjera da već u fazi projektiranja opremanja bušotine povede računa o potencijalnim problemima koji se mogu pojaviti tijekom rada bušotine, te da njima prilagodi način opremanja bušotine uzevši u obzir i eventualne remontne radove koji će se povremeno u bušotini morati provoditi. Neodgovarajućim načinom tretiranja problema koji vode do sve većih problema, mogu izazvati probleme poput oštećenja ležišne stijene, blokiranja i ograničavanja protoka kroz cijevne alatke i cjevovode pa i do ugroze sigurnosti zaposlenika. Zato je potrebno koristiti metode predviđanja i ublažavanja nesigurnosti, a temelj za predviđanje potencijalnih problema koji se mogu pojaviti tijekom radnog vijeka bušotine vezani su uz kemizam slojnih fluida, te točan sastav slojnih fluida. Za definiranje točnog sastava slojnih fluida nužno je da se osigura više reprezentativnih uzoraka fluida iz ležišta, na kojima će se provoditi detaljne analize.

Stoga se proizvodni inženjer tijekom projektiranja opremanja bušotina treba usredotočiti i na kemijski sastav i svojstva slojnih fluida u bušotini, te potencijalne probleme koji se mogu pojaviti tijekom radnog vijeka jedne bušotine. U ovom završnom radu opisani su problemi vezani uz izdvajanje parafina, kamenca, soli i asfaltena na proizvodnoj opremi tijekom eksploatacije naftnih, plinskih i geotermalnih ležišta.

2. KAMENCI (MINERALNE NASLAGE)

Mineralne naslage (kamenci) su anorganske krute tvari koje se izdvajaju iz vode i potom talože na različitim dijelovima proizvodne opreme. Kamenci su uobičajeni oblik izdvajanja krutih tvari iz slojnog fluida koji uzrokuju oštećenja formacije, čepljenje perforacija, ograničavanje protoka kroz cijevne alatke i cjevovode te druge probleme (Matanović i Moslavac, 2011). Za predviđanje potencijalnog problema izdvajanja kamenca iz slojne vode na određenom ležištu potrebno je osigurati reprezentativni uzorak slojne vode iz ležišta te fluida koji sa slojnim fluidom dolaze u kontakt poput isplake koja se koristila tijekom izrade i opremanja bušotine. Ove kemijske analize neophodne su kako bi se uočili utjecaji isplake na kemijski sastav i svojstva slojnih fluida koji mogu uzrokovat smetnje.

Kemijski sastav vode u ležištima koja sadrže ugljikovodike je različit i varira od ležišta do ležišta, u rasponu od vrlo niske ionske jakosti do slanih otopina visokog saliniteta koje sadrže širok raspon različitih iona. Na početku sve tekućine u ležištu su u ravnoteži, a bilo koje potencijalne reakcije dogodile su se već tijekom tisuća ili milijuna godina nakon što su slojne vode migrirale u ležište. Te vrlo stare reakcije mogu biti uzrok određene čvrstoće stijena i gubitka poroznosti/propusnosti. Slojne vode sadrže otopljene soli jer su neka ležišta bila spojena s morem putem točke preljeva ležišta, a mnoge vrste sedimenata potječu iz marinskih i brakičnih sredina. Povišeni salinitet može potjecati od kristalizacije magme (mnoge mineralne rude nastaju ovim putem), te od kontakta sa evaporitnim naslagama (drevna mora su isparila ostavljajući razne vrste soli). Evaporiti su česta pojava u mnogim dijelovima svijeta npr. Sjeverno more, Meksički zaljev itd. Primjer sastava slojne vode je prikazan na Tablici 2-1.

Tablica 2-1. Primjer sastava slojne vode (Bellarby, 2009)

POLJA	MILLER	PENTLAND	ELGIN	BANFT	HERON	HASSI-MESSAOUD	GREOT	FORTIES	RAS BUDRAN
Ion (ppm)									
Natrij (Na)	26765	41590	86750	25210	113023	89000	121930	29364	31300
Kalij (K)	1100	345	7500	585	10106	7400	502	372	1195
Kalcij (Ca)	676	11790	17600	2600	40509	36400	2989	2809	20500
Magnezij (Mg)	65	955	3000	345	1710	1970	762	504	4330
Stroncij (Sr)	34	680	100	135	1,011	N/D	104	574	414
Barij (Ba)	650	1690	3900	13	1206	580	1	252	11
Željezo (Fe)	2	8	-	N/D	7	7500	48	N/D	400
Bikarbonat (HCO ₃)	2200	625	160	560	4	N/D	262	496	490
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	10	16	-	995	0	N/D	130	0	300
Klorid (Cl)	41500	91200	176500	44140	261370	227000	195900	52360	97400

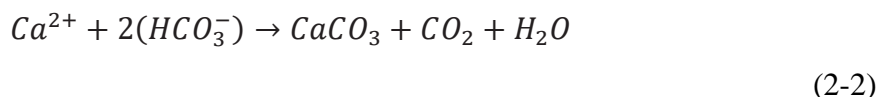
Glavni tipovi kamenca koji se mogu pojaviti kod eksploatacije naftnih, plinskih i geotermalnih ležišta su:

1. Karbonatni kamenac – uglavnom kalcijev karbonat (CaCO_3), ali također i željezni karbonat (FeCO_3);
2. Sulfatni kamenac – barij (Ba), stroncij (Sr) i kalcij (Ca);
3. Sulfidni kamenac – rjeđe se susreću, ali uključuju cink (Zn) i željezo (Fe);
4. Soli – uglavnom natrijev klorid (NaCl).

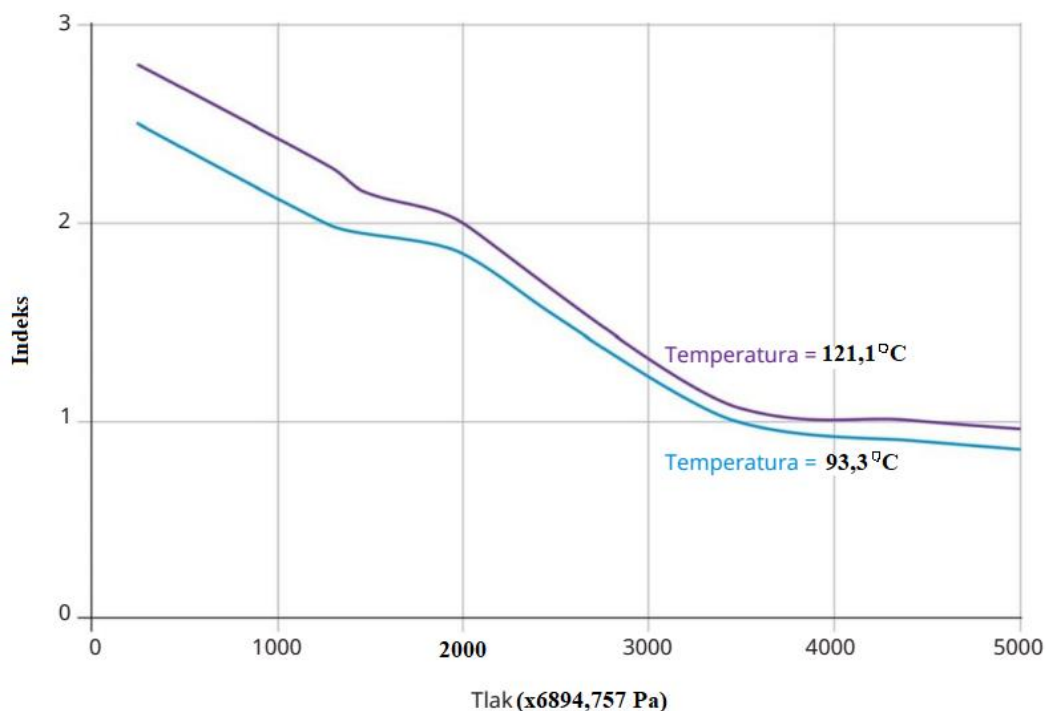
2.1. Karbonatni kamenac

Karbonatne naslage su česte i mogu brzo nastati, te zbog njih može doći do potpune blokade cijevnih alatki i cjevovoda unutar svega nekoliko dana. Samo stvaranje kalcijevog karbonata složena je proces koji ovisi o temperaturi, tlaku, sastavu slojne vode te prisutnosti ugljikovog dioksida (CO_2).

Kalcit ili kalcijev karbonat nastaje reakcijom kalcijevih iona (Ca^{2+}) s karbonatom (CO_3^{2-}) (Jednadžba 2-1) ili bikarbonatom (HCO_3^-) (Jednadžba 2-2).



Povećanjem temperature pospješuje se stvaranje kalcijevog karbonata, a sam primjer toga vidljiv je u današnjim kuhalima za vodu gdje se u području s tvrdom vodom stvaraju bijele naslage, jer tvrda voda sadrži ione poput kalcija i bikarbonata. Tlak također ima veliki utjecaj na tendenciju stvaranja kamenca kalcijevog karbonata. Smanjenje tlaka pogoduje reakciji s bikarbonatom (Jednadžba 2-2.) jer se CO_2 izdvaja iz otopine što pogoduje stvaranju kalcita. Utjecaj tlaka na indeks zasićenja kamencem prikazan je na Slici 2-1. Količina CO_2 koja se može otopiti u vodi ovisi i o parcijalnom tlaku koji predstavlja umnožak molarnog udjela CO_2 u plinu i ukupnog tlaka. Ovaj koncept je važan za mnoge reakcije uključujući i one korozije.



Slika 2-1. Indeks zasićenja kamencem kao funkcije tlaka i temperature (Bellarby, 2009.)

Koncentracija soli općenito povećava topljivost kalcijevog karbonata, pa je stoga važno poznavati sve koncentracije svih iona u uzorku slojne vode, odnosno potrebno je poznavati točan sastav slojne vode.

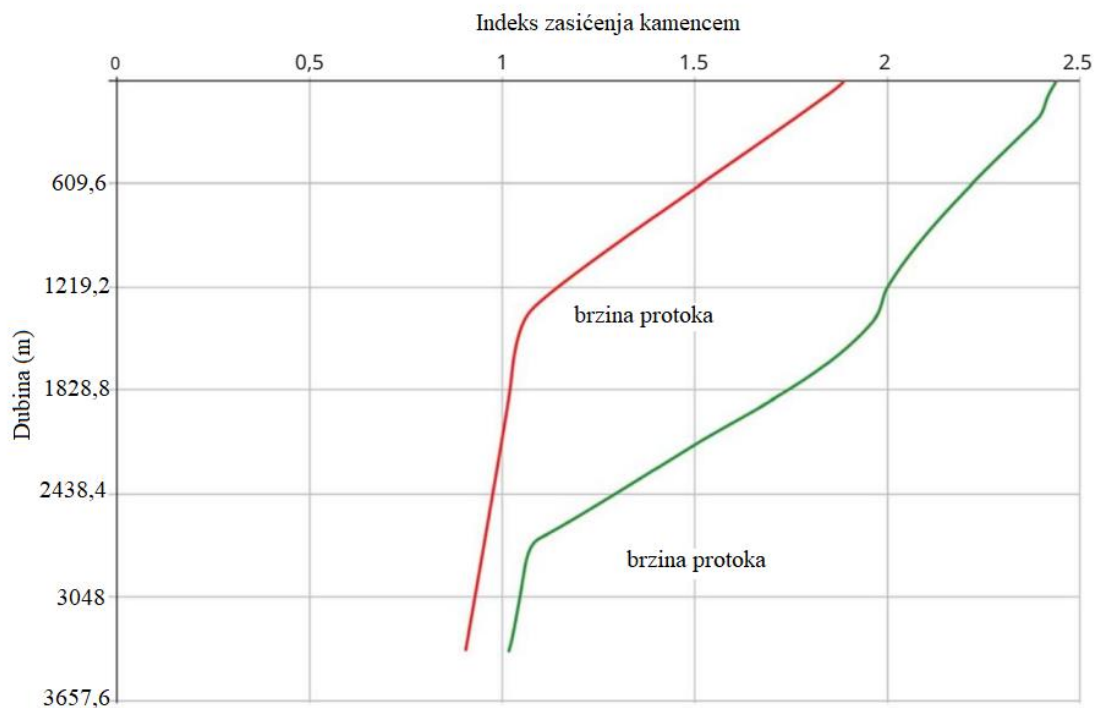
Za lakše predviđanje, postoji li vjerojatnost od stvaranja (izdvajanja) kamena definiran je indeks zasićenja (engl. *Saturation index*, SI) (Jednadžba 2-3) i superzasićenja (engl. *Supersaturation indeks*, SR) (Jednadžba 2-4). Navedeni indeksi iznimno su važni kod definiranja uvjeta kod kojih može doći do izdvajanja kamena iz otopine.

$$SI = \log \left(\frac{\text{ionski proizvod}}{\text{konstanta produkta topljivosti}} \right) = \log \left(\frac{(C_{Ca^{2+}})(C_{HCO_3^-})}{K_{sp}} \right) \quad (2-3)$$

$$SR = \frac{\text{ionski proizvod}}{\text{konstanta produkta topljivosti}} = \frac{IP}{K_{sp}} = \frac{(C_{Ca^{2+}})(C_{HCO_3^-})}{K_{sp}} \quad (2-4)$$

Indeks zasićenja veći od nule ukazuje na prezasićenu otopinu, a negativan ukazuje na podzasićenu otopinu, gdje prezasićena otopina sugerira na veću vjerojatnost nastajanja (izdvajanja) kamena iz otopine. Jasno je da ovisnost o tlaku sugerira da će se tendencija taloženja kamena intenzivirati s promjenom dubine ili naglim padom tlaka. Zato je korisno

kod projektiranja proizvodnog opremanja bušotine imati podatak o promjeni indeksa zasićenja kamencem s dubinom za više različitih scenarija kao što su rana proizvodnja i iscrpljivanje ležišta. Ovaj podatak iznimno je bitan jer ukazuje na mjesta gdje će doći do izdvajanja kamenca u pojedinim fazama radnog vijeka bušotine. Neka od područja gdje dolazi do izdvajanja kamenca je ležište, pribušotinska zona, niz uzlaznih cijevi ili ušće bušotine. To zatim omogućuje procjenu hoće li biti potrebne za intervencijom u bušotini kao što su tretmani fizičkog uklanjanja kamenca ili će biti dovoljno ubrizgavanje inhibitora kamenca kroz utisni (kapilarni) vod. Na Slici 2-2 prikazana je promjena indeksa zasićenja kamencem s promjenom uvjeta u kanalu bušotine i dubinom.

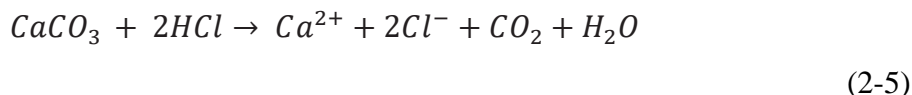


Slika 2-2. Predviđanje indeksa zasićenja kamencem kao funkcije dubine (Bellarby, 2009.)

Također je moguće da utisnuta voda (morska ili pitka voda) stvori probleme s kamencem unatoč tome što možda u ležištu ne postoji slojna voda. Ova reakcija posljedica je zagrijavanja utisnute vode s dubinom ili reakcijom iste s mineralima prisutnim u ležišnoj stijeni. Npr. iz vode u Sjevernom moru dolazi do izdvajanja kamenca već pri temperaturi ovećoj od 30 °C.

2.1.1. Uklanjanje karbonatnog kamenca

Za uklanjanje kamenca (kalcita) zbog njegovih fizikalnih svojstava i kemijskog sastava učestalo se koristi klorovodična kiselina (Jednadžba 2-5), zbog brze reakcije i niske cijene.



Druge kiseline kao što su organske kiseline mogu uz svoja svojstva za uklanjanje kamenca imati i dodatne prednosti kao što je manja korozivnost i sporija reakcija. Istaloženi kamenac u tubingu može se uspješno ukloniti potiskivanjem kiseline slojnom vodom uz istovremeno izoliranje utisne zone pakerima (engl. *Bullhead acid treatment*) ili namakanjem.

Kod korištenja kiselina pri uklanjanju kalcita bitno je osigurati da kiselina ne uzrokuje neke druge probleme kao što su taloženje asfaltena, koroziju, stvaranje emulzije i moguće pokretanje slojnog pijeska otapanjem cementnog kalcitnog veziva u stijeni. Pažnju je potrebno obratiti i na netopive tvari poput gipsa, koji nakon otapanja kamenca kiselinom mogu završiti u ležišnoj stijeni i uzrokovati njeno oštećenje.

Pri upotrebi kiseline potrebno je biti oprezan, jer prisutnost iste može uzrokovati koroziju i oštećenje ležišne stijene. Npr. ukoliko se kao inhibitor korozije koristi kationski amini, oni se po ulasku u ležište adsorbiraju na stijenu i uzrokuju oštećenje ležišne stijene čime se njihova koncentracija u kiselini smanjuje što dovodi do izraženijih korozivnih uvjeta pri povratku odreagirane kiseline na površinu. Da bi se spriječilo izdvajanje kamenca koriste se inhibitori karbonatnog kamenca, koji mogu biti utisnuti u formaciju, ubrizgani niz kapilarne vodove, raspršeni u plinu ili injektirani kroz erupcijski uređaj bušotine, ovisno o mjestu potencijalnog nastanka kamenca.

2.2. Sulfatni kamenac

Naslage sulfatnog kamenca sastoje se od sulfatnih soli uglavnom barija, stroncija i kalcija. Topivost ovih soli smanjuje se povećanjem atomskog broja. Većina slojnih voda ima jako nizak sadržaj sulfata, dok je kod morskih voda situacija obrnuta (Tablica 2-2). Kod miješanja morske vode sa slojnom vodom, može doći do stvaranja kalcijevog, stroncijevog ili barijevog sulfata. U slojnoj vodi može se pronaći i berilija te osobito magnezija u visokim

koncentracijama, ali oni ne sudjeluju u stvaranju sulfatnog kamenca zbog izrazite topivosti u vodi.

Tablica 2-2. Tipičan sastav morske vode (Bellarby, 2009)

Ion	Koncentracija (ppm, težinski)	Dio saliniteta %
Klorid (Cl^-)	19345	55,0
Natrij (Na^+)	10752	30,6
Sulfat (SO_4^{2-})	2701	7,7
Magnezij (Mg^{+2})	1295	3,7
Kalcij (Ca^{+2})	416	1,2
Kalij (K^+)	390	1,1
Bikarbonat (HCO_3^-)	145	0,4
Bromid (Br^-)	66	0,2

Barijev sulfat je najjednostavniji za objasniti, ali ujedno i najproblematičniji. Primjer cijevi s istaloženim barijevim sulfatom prikazan je na Slici 2-3.



Slika 2-3. Primjer smanjenja protočne površine cijevi uzrokovane izdvajanjem barijevog sulfata (Bellarby, 2009)

Sulfatni kamenac nastaje na mjestima miješanja slojne vode i morske vode odnosno fluida koji se koristi kod opremanja bušotine za čiju pripremu je korištena morska voda. Stvaranje naslaga kamenca barijeva sulfata ovisi o temperaturi, tlaku, miješanju različitih fluida, apsorpcijskom potencijalu i prezasićenju, odnosno složenom međudjelovanju svih ovih faktora.

Ne završava sav sulfatni kamenac koji se izdvaja iz otopine kao talog, određeni udio čvrstih čestica barijevog sulfata bit će iznesene iz bušotine strujom fluida, te će se taložiti u separatoru ili drugim spremnicima ili će biti odložene s vodom kao fino raspršene čvrste čestice.

Kod ostalih sulfata, taloženje je složenije. U prisutnosti dovoljne koncentracije barija u slojnoj vodi tendencija stvaranja kamenca kalcijevog i stroncijevog sulfata bit će praktički jednaka nuli. Nakon iscrpljivanja svih iona barija iz slojne vode, sljedeća naslaga koja se formira nakon barijeva sulfata jest stroncijev sulfat. Stroncij je točno iznad barija na periodnom sustavu elemenata. Topivost stroncijeva sulfata opada s temperaturom, stoga je moguće da se stroncijev sulfat nastavi taložiti dalje u cijevima kako se temperatura fluida smanjuje. Topivost stroncijevog sulfata također ovisi o salinitetu, te je općenito veća s povećanjem saliniteta.

Kalcijev sulfat je topiviji, odnosno gotovo sto puta topiviji od barijevog sulfata. Osim što je daleko zastupljeniji u slojnoj vodi od barija i stroncija, kalcij, velike koncentracije nalaze se i u morskoj vodi te fluidu za opremanje i održavanje bušotina. Kalcijev sulfat može stvarati gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i anhidrit (CaSO_4), iako se može naći i u obliku poluhidrata. Tehnike slične onima koje se koriste za procjenu tendencije stvaranja kalcitnog kamenca također se koriste i za kalcijev sulfat, odnosno pomoću indeksa zasićenja korištenjem empirijskih odnosa temeljenih na tlaku, temperaturi i salinitetu.

2.2.1. Sprječavanje taloženja i uklanjanje naslaga sulfatnog kamenca

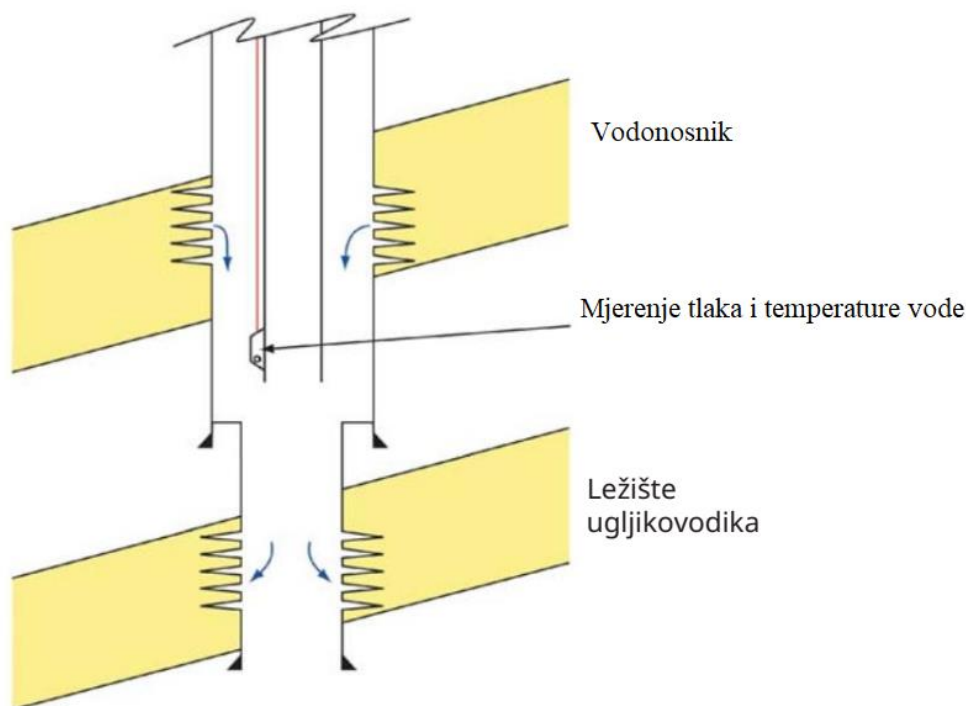
Jasno je da svaka tehnika kojom se izbjegava rad s fluidima koji sadrži sulfate, jest prvobitni oblik prevencije stvaranja sulfatnog kamenca, odnosno njegovih naslaga u pojedinim dijelovima kanala bušotine.

U nastavku su navedene metode kojima se preventivno sprječava izdvajanje sulfatnog kamenca.

Korištenje slojne (prirodne) vode umjesto morske vode

To može biti u obliku prirodnog zavodnjavanja ležišta, potiskivanjem nafte iz ležišta prema proizvodnim bušotinama prirodnim pritjecanjem vode iz drugog zasebnog vodonosnog sloja (Slika 2-4). Nakon perforiranja i uspostavljanja komunikacije s akviferom, te zbog iscrpljenosti ležišta ugljikovodika stvara se razlika tlaka, omogućujući vodi da teče iz vodonosnika prema naftonosnom sloju s manjim tlakom. Praćenje intenziteta utiskivanja slojne vode, može se provoditi povremeno opremom na žici ili kontinuirano prikupljanjem podataka u stvarnom vremenu. Dovođenje ove vode do površine može također stvoriti uvjete

za stvaranje kamenca uslijed smanjenja tlaka. Kod zavodnjavanja kao što je to slučaj na polju Ghawar, najvećem naftnom polju na svijetu, početno se koristila slojna voda koja je ubrzo zamijenjena morskom vodom jer je volumen vodonosnika bio nedovoljan za održavanje potrebnog intenziteta utiskivanja, te se stoga također mora voditi računa o raspoloživom volumenu slojne vode.



Slika 2-4. Primjer korištenja slojne vode iz vodonosnika (Bellarby, 2009)

Korištenje proizvedene slojne vode umjesto morske vode

U ranoj fazi proizvodnje ugljikovodika na određenom eksploatacijskom polju ugljikovodika, obično je udio slojne vode u pridobivenom slojnom fluidu mali. U tim situacijama potrebno je manjak vode za utiskivanje nadoknaditi miješanjem male količine pridobivene vode s morskom ili svježom vodom. Svakako u ovim situacijama potrebno je obratiti pažnju na moguće izdvajanje kamenca i drugih tvari koje nastaju kao posljedica mijenjanja fluida različitih sastava.

Korištenje slatke vode

Korištenje slatke vode na primjer iz jezera ili rijeka u blizini također može biti rješenje. U slučaju upotrebe svježe vode potrebno je voditi računa o njejoj kompatibilnosti s mineralima ležišne stijene, te osobito glinama kako bi se spriječili neželjeni problemi poput bubrenja gline

Uklanjanje sulfata

Postrojenja za uklanjanje sulfata (proces desulfatizacije) postaju sve primjenjivana, posebno za duboke odobalne podmorske bušotine i sa ugrađenom opremom za kontrolu pijeska. U ovom okruženju, upotreba inhibitora kamenca može biti tehnički teško primjenjiva, s problemima poput neučinkovitog preusmjeravanja i primjene kemikalija, te financijskim gubitcima uzrokovanim dugim i čestim zastojem bušotine. Kod razrade odobalnih eksploatacijskih polja, osobito u dubokom podmorju, izdvajanje sulfata je postao osnovni proces na sustavima za utiskivanje morske vode. Iz perspektive dizajna opremanja kanala bušotine, učinkovito postrojenje za uklanjanje sulfata prenosi problem izdvajanja sulfatnog kamenca u bušotini na samu jedinicu za izdvajanje sulfata. Postrojenja za izdvajanje sulfata rade pomoću nanofiltracijskih membrana ili starijeg procesa reverzne osmoze. Membrana ima standardni otvor pore od 1 nm i negativan naboj. To omogućuje manjim ionima kao što su kloridi da prođu kroz membranu zajedno s pozitivnim ionima kao što je natrij, ali istovremeno blokira prolaz većini negativno nabijenih i velikih sulfatnih iona (i sve fine čestice) zajedno s nekim pozitivno nabijenim ionima kako bi se uravnotežio naboj. Filtri su glomazni i nisu 100% učinkoviti (maksimalna učinkovitost je 99%), te obično smanjuju razine sulfata na razinu između 20 i 80 ppm-a, a fina filtracija može voditi ka začepljenju. Trošak se znatno povećava kako se smanjuje koncentracija sulfata preostalih u vodi za injektiranje. Optimalna strategija u borbi protiv izdvajanja sulfatnog kamenca uključivala bi ravnotežu između uklanjanja sulfata na površini i primjenu kemikalija za sprečavanje njihovog izdvajanja. U prošlosti se smatralo da desulfatizacija ima dodatnu prednost kroz smanjenje kiselosti ležišta, iako noviji radovi ne podržavaju tu teoriju.

Inhibicija kamenca na proizvodnoj bušotini

Osim utiskivanja inhibitora kamenca u samu formaciju, izdvajanje naslaga kamenca može se spriječiti ili usporiti utiskivanjem inhibitora kamenca u bušotinu pomoću utisnog voda. Primjenom ove tehnike u kombinaciji sa utiskivanjem vode sa smanjenom koncentracijom sulfata može u potpunosti ukloniti potrebu za utiskivanjem inhibitora kamenca u samo ležište (Jandroković, 2021).

Inhibiranje kamenca u bušotini za utiskivanje morske vode.

Konvencionalni inhibitori su korisni u zaštiti područja u blizini utisne bušotine i obično se koriste u prvih nekoliko dana od početka utiskivanja. Razvojem tehnologije inhibiranja kamenca, dizajnirane su mikroskopski male inkapsulirane čestice inhibitora kamenca koje

su potpuno raspršene u utiskivanoj vodi, slobodno prolaze kroz ležište i počinju djelovati tek kada dopiju do mjesta nastanka kamenca. Otpuštanje inhibitora ovisi o vremenu i temperaturi.

Uklanjanje naslaga sulfatnog kamenca

Naslage barijevog sulfata (barita) variraju od mekih do vrlo tvrdih, ovisno o kemijskom sastavu vode i okolini taloženja. Barit ima veliku gustoću i općenito ga je teško ukloniti. Naslage kalcijevog sulfata (gips i anhidrit) obično su tvrde, ali manje gustoće od barita. Kemijski, za razliku od kalcita, sulfatne naslage su netopljive u kiselini i samo kelirajuća sredstva nude određeni stupanj otapanja ovih tvari. Sulfatni kamenac može se uspješno ukloniti mehaničkim usitnjavanjem ili visokotlačnim mlazom fluida. Za mehaničko uklanjanje kamenca potreban je sustav koji uključuje savitljivi tubing, obroke viskoznog fluida, mali motor niskog momenta i glodač sa malim zubima. Drugi alati za uklanjanje kamenca uključuju fluidne oscilatore (u kombinaciji s tekućinama za uklanjanje kamenca) i opremu na žici s glodačem/četkom za uklanjanje malih sekcija naslaga kamenca. Ponovnim perforiranjem moguće je zaobići kamenac u pribušotinskoj zoni, dok se za uklanjanje barijevog sulfata iz pribušotinske zone ili filtra mogu koristiti kelirajući agensi kao što su etilendiamintetraoctena kiselina (engl. *ethylene diamine tetracidic acid, EDTA*) i dietilentriaminpentaoctena kiselina (engl. *diethylene triamine pentaacetic acid, DPTA*).

Kao i u svakoj kemijskoj reakciji, reaktanti moraju biti u direktnom kontaktu s materijalom koji treba otopiti – u ovom slučaju kamencem. Nažalost, i stehiometrija reakcije (relativni omjeri reaktanata) i stupanj izloženosti kamenca otapalu (tj. mala kontaktna površina) nepovoljni su za brzo uklanjanje, čak i pri visokim temperaturama i odgovarajućem vremenu izloženosti (potrebno vrijeme namakanja). Kelatni agensi predstavljaju rizik za okoliš, a trenutno su dostupne ekološki prihvatljivije alternative. Ako je kamenac obložen ugljikovodicima, otapala kao što je ksilen ili dvojna otapala moraju se dodati tijekom obrade kako bi se otapanje odvijalo u vodenom okruženju.

Općenito, prevencija (inhibiranje) svih sulfatnih naslaga to jest kamenaca je bolja od pokušaja uklanjanja samih.

2.3. Sulfidi i druge naslage

Naslage kamenca metalnih sulfida, iako manje uobičajene od karbonatnih i sulfatnih naslaga kamenca, također predstavljaju opasnost za opremu bušotine i ležište. Cink i olovo sulfid mogu biti prisutni u mineralima ležišne stijene, odnosno olovni sulfid kao mineral galenit te cinkov sulfid kao sfalerit. Sulfidni ioni obično dolaze iz otopljenog H_2S . Spomenuti minerali će se uravnotežiti sa slojnom vodom (i moguće vodom koja je utisnuta u ležište), generirajući ione cinka i olova u koncentracijama od 245 ppm odnosno 70 ppm (Bellarby, 2009). Fluid za opremanje i održavanje bušotina na bazi cinka (cink bromid) također može pospješiti stvaranje cinkovog sulfida. I cink i olovo su otrovni, pa čak i bez problema s kamencem, sigurno zbrinjavanje slojne vode zbog njihove prisutnosti predstavlja problem. Željezo može biti prisutno u ležištu u formi željezovog karbonata, a može se pojaviti i kao nusprodukt korozije. Željezni sulfid u malim količinama može biti od pomoći tako što stvara zaštitni sloj kamenca koji može ublažiti opću koroziju, ali pogoršati rupičastu koroziju. Moguće je inhibirati sulfidne naslage, no ne s inhibitorima koji su uspješni u borbi protiv sulfatnih i karbonatnih naslaga, jer se na njih ne može računati da će ublažiti izdvajanje sulfida.

Uklanjanje sulfida je moguće s kiselinom, pri čemu se željezni sulfid najlakše otapa, dok se olovni sulfid najteže otapa. Nusprodukt uklanjanja sulfida kiselinom je H_2S , koji može izazvati određene probleme, te je tijekom tretmana sulfidnog kamenca kiselinom potrebno koristiti čistače H_2S -a. Ukoliko nije osigurana dovoljna količina kiseline za uklanjanje sulfidnog kamenca može doći do ponovnog taloženja sulfida.

2.4. Inhibicija kamenca i vrste inhibitora

U posljednjih 30-ak godina provedeno je mnogo istraživanja kako bi se razvile kemikalije koje mogu spriječiti ili usporiti (inhibirati) stvaranje mineralnih naslaga kamenca. Ta istraživanja rezultirala su širokim rasponom kemikalija koje se mogu koristiti za kontrolu izdvajanja različitih vrsta kamenca u bušotini, ovisno o vrstama potencijalnih kamenaca koja se mogu pojaviti te o uvjetima u kojima oni nastaju. Dok je raspon kemijskih spojeva koji se koriste kao inhibitor velik, svi inhibitori kamenca djeluju tako da ometaju primarni proces izdvajanja prvog kristala te njegov naknadni rast. Postoje brojne vrste inhibitora kamenca, a u nastavku teksta bit će navedene neke od njih.

- **Anorganski fosfati** su prethodnici današnjih suvremenih inhibitora kamenca i relativno su jeftini, s različitom učinkovitošću pri niskim koncentracijama (manjim

od 20 ppm) u mnogim okruženjima taloženja naslaga kamenca. Danas su zamijenjeni s puno učinkovitijima kemikalijama.

- **Organofosforni spojevi** uključuju organske fosfatne estere i organofosfonate. Fosfatni esteri su relativno jeftini, ali su relativno nestabilni pri višim temperaturama i stoga je njihova upotreba kod inhibiranja kamenca ograničena. Organofosfonati su stabilniji i učinkovitiji u adsorbiranju na matriks stijene, te se koriste u tretmanima utiskivanja u ležište kako bi se spriječilo izdvajanje naslaga barijevog, stroncijevog i kalcijevog kamenca.
- **Organski polimeri** uključuju polikarboksilne kiseline, poliakrilate, polimalate, polisulfonate i poliakrilamide. Ovisno o uvjetima u bušotini učinkovitiji su protiv naslaga barijeva sulfata i kalcita.
- **Kopolimeri polivinil sulfonata** izvrsni inhibitori barijeva sulfata, ali slabo adsorbiranje na matriks stijene, stoga koristi se za kontinuirano injektiranje kemikalija u bušotinu, ali ne i za tretmane istiskivanja.
- **Mješavine fosfonata i polimera.** Koriste se za posebne uvjete u bušotini.

Učinkovitost inhibitora, a time i potrebne količine istih, ovise primarno o tlaku, temperaturi, sastavu vode kao i potencijalu za stvaranje kamenca. Postoje varijacije u učinkovitosti između inhibitora kalcitnog i sulfatnog kamenca, iako često postoji samo mala razlika. Inhibitor odabran za sprječavanje sulfatnog kamenca općenito će, uz neke iznimke, pružiti zaštitu i kod karbonatnog kamenca i obrnuto. Na mnoge inhibitore negativno utječe njihova reakcija s inhibitorima hidrata kao što su metanol ili glikol. Iako je većina inhibitora rađena za primjenu u vodenom okruženju, dostupni su inhibitori kamenca topivi u ulju koji mogu pružiti zaštitu od kamenca kada su količine slojne vode iznimno male.

Donedavno se za zaštitu od stvaranja kamenca u ležištu i na razini perforacija koristila isključivo jedna metoda, odnosno utiskivanje određene količine inhibitora kroz perforacije direktno u ležište. Metoda funkcionira da se inhibitor utiskuje direktno u ležište, zajedno s vodom, ili češće uljem, dušikom ili plinom, nakon čega se čeka određeno vrijeme nakon utiskivanja, da se inhibitor adsorbira na matriks ležišne stijene. Nakon što prođe period namakanja koji je nužan da se postigne optimalna adsorbcija i proizvodnja ugljikovodika ponovno uspostavi, adsorbirani inhibitor se polako otpušta i sprječava izdvajanje kamenca. Injektiranje kemikalija jest rutinska metoda i rješenje za mnoge bušotine na kojima dolazi do izdvajanja kamenca, posebno one s naslagama kamenca kalcijevog karbonata koje se

stvaraju u cijevima, ali ne i u ležištu. Čak i tamo gdje se kamenac formira u ležištu i cijevima, kontinuirano utiskivanje inhibitora u bušotinu može produžiti njen životni vijek.

Postoji također injektiranje inhibitora kroz plinski lift. Inhibitori u struji plina su stabilni za potencijalno duga putovanja kroz prstenasti prostor pri uvjetima u bušotini. Zatim, inkapsuliranje inhibitora u krutom stanju i utiskivanje u ležište, gdje inhibitor ostaje neaktivan sve do proizvodnje vode gdje se u kontaktu s vodom aktivira i sprječava taloženje kamenca. Zbog njegovog djelovanja, odgađa se nastajanje potencijalnih naslaga kamenaca te se produljuje vrijeme između dva postupka inhibiranja, ili između postupka inhibiranja i zahvata u bušotini čiji je cilj uklanjanje naslaga kamenca.

3. SOLI

Talog natrijevog klorida predstavlja vrstu naslaga koje se formiraju u trenutku prezasićenja vodene otopine, u konkretnom slučaju slojne vode. Za razliku od nekih drugih naslaga, taloženje soli javlja se brzo, čak i pri samo 5% prezasićenosti (Bellarby, 2009). Ovaj specifičan tip taloga češće se pojavljuje u plinskim bušotinama, ali zabilježen je i u izrazito podzasićenim naftnim ležištima. Njegova pojava može rezultirati drastičnim padom proizvodnosti, s dokumentiranim padovima od gotovo 50% unutar razdoblja od samo šest dana.

Višestruki faktori dovode do prezasićenja vode, prije svega promjene u tlaku, ali glavni čimbenik je promjena temperature. Smanjenje temperature i tlaka potiče kristalizaciju minerala soli, pri čemu je učinak tlaka zanemariv osim u slučaju niskih temperatura.

Nakupljanje natrijevog klorida unutar ležišta uglavnom proizlazi iz smanjenja tlaka, što je često povezano s proizvodnjom plina u kombinaciji s prisutnošću zasićene ili gotovo zasićene slane vode. Plin dehidrira (isparava) slojnu vodu, što rezultira povećanom koncentracijom soli i posljedično potencijalnim taloženjem natrijevog klorida.

U slučaju prisutnosti samo rezidualne vode, tj. vode koja ne struji kroz ležište već je vezana uz stijenke pora, rezultat će biti tek tanak sloj natrijevog klorida kojim se oblažu zrnca stijene. U ovakvim situacijama, utjecaj na produktivnost bušotine obično ostaje ograničen. Međutim, kada postoji kontinuirani slojne vode uslijed djelovanja tlaka unutar drenažnog radijusa bušotine, tada će se sol nakupljati sve dok pore ne budu potpuno začepljene. Slično kao i kod ranije spomenutih kamenaca, područje neposredno oko bušotine (pribušotinska zona) smatra se najugroženijim dijelom s tendencijom pogoršavanja problema budući da se zbog zapunjavanja pora izdvajanje soli počinje javljati i na većim teško dohvatljivim udaljenostima od kanala bušotine.

Ovakvi procesi stvaranja i nakupljanja soli natrijevog klorida zahtijevaju pažljivo upravljanje i kontrolu u naftnoj i plinskoj industriji, kako bi se očuvala produktivnost bušotina i osiguralo pouzdano eksploatiranje naftnih i plinskih ležišta.

Taloženje natrijevog klorida u bušotini može se otkriti putem praćenja smanjenja koncentracije natrijevog klorida u usporedbi s primjerice drugim topivim solima kao što je kalijev klorid. Pad omjera natrij-kalij ili natrij-litij, koji se može izmjeriti analizom pridobivene slojne vode, može ukazivati na prisutnost taloženja natrijevog klorida u bušotini. Ova metoda omogućuje identifikaciju problema s taloženjem soli i omogućava operatoru na naftnom polju da pravovremeno reagiraju kako bi očuvali proizvodnost na

bušotinama i spriječili potencijalne komplikacije uzrokovane prisutnošću natrijevog klorida u podzemnim vodama.

Do relativno nedavno, jedina metoda za inhibiranje (sprječavanje) taloženja soli bilo je razrjeđivanje taloga soli s vodom. Konvencionalni inhibitori koji se obično koriste za karbonatne i sulfatne naslage nisu imali učinka na taloženje natrijevog klorida. Kada je riječ pak o ispiranju soli, uobičajena metoda uključuje pumpu koja vodu usmjerava niz prstenasti prostor bušotine, što je najčešća praksa kod plinskih bušotina na kopnu (GeoscienceWorld, 2023).

Voda koja se utiskuje prolazi kroz proces obrade, uključujući postupke uklanjanja sulfata i kisika, posebno u slučaju ako se koristi morska voda. Ovim procesima postiže se kemijska struktura vode bez kisika i sulfata, čime se osigurava njena kompatibilnost s tekućinama prisutnim unutar tubinga, zaštitnih cijevi i ležišta. Morska voda iz koje je uklonjen kisik često se koristi za ispiranje soli putem voda za utiskivanje fluida u bušotinu, pri čemu koriste velike količine vode. Bitno je napomenuti da je morska voda obično 5 do 10 puta podzasićena s obzirom na natrijev klorid, što dodatno doprinosi efikasnosti ovog procesa.

4. PARAFIN (VOSAK)

Parafini predstavljaju smjesu alkana, konkretno zasićenih alifatskih (acikličnih) ugljikovodika koji sadrže između 18 i 45 ugljikovih atoma u molekuli, sa strukturnom kemijskom formulom $C_{(n)}H_{(2n+2)}$. Pri nižim do umjerenim temperaturama, osobito ispod temperature tališta od 45 °C, parafini se nalaze u čvrstom stanju i često se nazivaju „parafinskim voskovima“. Na Slici 4-1 može se vidjeti primjer čepljena proizvodnog niza (tubinga) parafinom na primjeru bušotine opremljene dubinskom sisaljkom s klipnim šipkama.



Slika 4-1. Parafin nakupljen oko klipnih šipki unutar tubinga (Bellarby, 2009)

Kako bi se lakše razumjelo pri kojim uvjetima dolazi do izdvajanja parafina u tablici su prikazani primjeri temperatura tališta za čiste alkane (Tablica 4-1).

Tablica 4-1. Talište čistih alkana (Bellarby, 2009)

Alkani	Temperatura tališta (°C)
C10	-30
C16	18,33
C18	27,78
C23	50
C32	70
C42	82,78
C60	99,45

Iako je koncentracija dugolančanih alkana značajna za promjenu agregatnog stanja (iz tekućeg u kruto), važan je i cjelokupan sastav tekućine. Precizna karakterizacija parafina moguća je samo ako je poznata raspodjela alkana unutar parafina. Ovo se postiže korištenjem visokotemperaturnog plinskog kromatografa.

Zanimljiva činjenica jest ta da količina parafina u nafti često raste s povećanjem njene gustoće, dok povećanje udjela parafina ne utječe na gustoću nafte.

Za definiranje uvjeta prelaska ugljikovodika iz tekućeg u kruto stanje potrebno je poznavanje pojedinih temperaturnih točaka, koje su detaljno opisane u nastavku:

- **Temperatura pojave parafina** (engl. *Wax appearance temperature*). Ova temperatura označava temperaturu na kojoj se parafin počinje vidljivo pojavljivati ili taložiti iz tekuće supstance, odnosno to je temperatura na kojoj se može primijetiti prisutnost parafina;
- **Temperatura zamućenja** (engl. *Cloud point*). Za sirovu naftu, temperatura zamućenja je temperatura pri kojoj nafta prvi put počinje izgledati mutno ili zamagljeno. Ovo se događa zbog formiranja čvrstih parafina ili drugih sličnih tvari u gorivima ili mazivima uslijed hlađenja, odnosno u konkretnom slučaju sirovoj nafti. Temperatura zamućenja ukazuje na početak procesa kristalizacije ili izdvajanja čvrstih komponenata iz tekućine (Perić, 2007.);
- **Temperatura stiništa** (engl. *Pour point*). Ova temperatura označava trenutak kada uzorak sirove nafte ili drugog materijala prestaje teći ili se gibati. U praktičnom smislu, to je temperatura pri kojoj supstanca postaje gusta ili čvrsta dovoljno da se više ne može lako pomicati. Ove temperature su važne za različite industrije, uključujući naftnu i kemijsku industriju, jer utječu na procese obrade i upotrebe sirovina (Perić, 2007.);
- **Granica tečenja (propuštanja) materijala ili čvrstoća gela** (engl. *Yield stress or gel strength*). Ova granica označava minimalni tlak potreban za ponovno pokretanje protoka materijala nakon što je bio u stacionarnom, nepokretnom stanju. Drugim riječima, predstavlja mjerenje otpora protoku ili viskoznosti materijala, pri čemu se viskoznost smanjuje s povećanjem temperature.

Granica tečenja obično se prvo određuje putem ispitivanja na modelu cjevovoda. Ovi testovi se često provode na temperaturi okoline površine (ili morskog dna), ali najbolje je ponoviti ih na nekoliko viših temperatura kako bi se dobili podaci koji se mogu koristiti u različitim uvjetima. Granica tečenja (τ_y) (Jednadžba 4-1) određuje se mjerenjem tlaka (p_y) potrebnog za pokretanje protoka fluida u modelu cjevovoda određenog promjera (D) i duljine (L).

$$\tau_y = \frac{p_y D}{4L} \quad (4-1)$$

- Gdje su:
- (τ_y) granica tečenja (Pa)
 - (p_y) tlak za ponovno pokretanje (Pa)
 - (L) duljina (m)
 - (D) promjer cjevovoda (m)

Iako niska temperatura predstavlja glavni faktor za taloženje ugljikovodika, tlak također igra značajnu ulogu. Pri niskim tlakovima, ugljikovodici niže molekularne težine koji obično pomažu u održavanju parafina u otopini mogu preći u plinovitu fazu, što rezultira povećanjem temperature kod koje će doći do pojave parafina. Obično, za svakih 6,9 MPa smanjenja tlaka ispod točke zasićenja (točka zasićenja je temperatura i tlak na kojima prvi mjehurići otopljenog plina počinju izlaziti iz slojne nafte u ležištu kao slobodna plinovita faza), temperatura pojave parafina povećava se za otprilike 7 do 10 °C. Ovaj fenomen ukazuje na važnost kontrole slojnog tlaka u sprječavanju taloženja parafina u naftnim bušotinama.

Parafini mogu značajno utjecati na opremanje bušotine i početak proizvodnje na nekoliko načina. Postoje dva glavna problema s parafinima koja se vežu uz opremanje bušotine. Prvi, kada sirova nafta protječe kroz tubing s temperaturom stijenke koja je ispod temperature pojave parafina, počinju se formirati parafini i taložiti na unutarnjim stijenkama tubinga. Ovo taloženje parafina stvara prepreke i sužava unutarnji promjer tubinga, što može ozbiljno ograničiti protok nafte ili drugih tekućina smanjujući proizvodnju. Ova situacija zahtijeva dodatne mjere za održavanje protoka i sprječavanje nakupljanja parafina. Također je važno napomenuti da se kontrola temperature i druge strategije za sprečavanje taloženja parafina često primjenjuju kako bi se minimizirali ti problemi tijekom eksploatacije naftnih bušotina. Talozenje parafina u tubing u može potencijalno uzrokovati potpunu blokadu unutarnjeg promjera tubinga, iako je vrlo vjerojatno da će se postići ravnoteža između protoka i nakupljanja naslaga parafina, čime se ograničava daljnje kontinuirano nakupljanje parafina. Važno je napomenuti da niske koncentracije parafina visoke molekularne mase (s visokom temperaturom tališta) mogu rezultirati tvrdim naslagama, dok visoke koncentracije parafina niske molekularne težine (s nižom točkom tališta) mogu rezultirati mekšim naslagama parafina.

Izbjegavanje taloženja parafina oko dubinske sigurnosne i kontrolne opreme, kao što su sigurnosni ventili u bušotinama, izuzetno je važno jer takve naslage mogu ometati normalno funkcioniranje i sigurnost bušotine kao rudarskog objekta. Stoga se primjenjuju posebne mjere i strategije kako bi se spriječilo ili minimiziralo taloženje parafina u kritičnim dijelovima proizvodnog sustava, prvenstveno bušotina.

Drugi problem se obično pojavljuje tijekom zatvaranja bušotine, odnosno obustave proizvodnje. Smanjenjem temperature fluida u tubingu parafin ima tendenciju kristalizirati unutar sirove nafte, stvarajući gel. Ovaj gel može biti dovoljno čvrst da spriječi ponovno pokretanje bušotine nakon duljeg vremena od zatvaranja. Važno je napomenuti da je općenito jačina ovog gela veća što je dublje u bušotini, što može predstavljati izazov prilikom ponovnog pokretanja proizvodnje nakon obustave. Rješavanje ovog problema zahtijeva dodatne strategije i mjere kako bi se omogućilo nesmetano ponovno pokretanje bušotine.

Usporedba temperature pojave parafina s minimalnom temperaturom protoka na ušću bušotine prvi je korak u provjeri i razumijevanju problema potencijalnog izdvajanja parafina na određenoj naftnoj bušotini. Ako postoje scenariji u kojima temperatura protoka padne ispod temperature pojave parafina, tada je važno detaljno proučiti dinamiku nakupljanja parafina, što je osobito bitno za odobalne bušotine, gdje se problem izdvajanja parafina često javlja, i stoga je suradnja s inženjerima na postrojenju od iznimne važnosti.

Da bi se točno definiralo nakupljanje parafina, potrebno je poznavati reološka svojstva sirove nafte pri određenom izdvajanju parafina, brzinu protoka sirove nafte te brzinu taloženja parafina.

Važno je napomenuti da se ne talože sve potencijalne molekule parafina koje prolaze kroz cijevi. Talože se samo one koje dolaze u kontakt s površinom cijevi unutar graničnog podsloja. Nataloženi parafin nije čisti parafin, već parafin s česticama sirove nafte na sebi, koji stvaraju kristalnu strukturu parafina s poroznošću između 50% i 90%. Ovo zarobljavanje čestica ima značajan utjecaj na prijenos topline i tvrdoću naslaga parafina.

Srećom, razdoblje hlađenja prije nego što čvrstoća gela u sirovoj nafti postane previsoka obično traje dugo (tjednima ili mjesecima). Međutim, u slučajevima dubokih odobalnih bušotina, ovaj proces može biti brži i stoga značajniji. Stoga se u određenim slučajevima dio slojne nafte potiskuje iz tubinga do točke za koju se pouzdano zna da na njoj ne postoje uvjeti za izdvajanje parafina. Ovaj postupak također smanjuje intenzitet hlađenja fluida u sustavu. Važno je provesti detaljne analize kako bi se razumjelo kako će parafin odvijati s obzirom na specifične uvjete.

Postoje različite tehnike za sprječavanje rizika od nakupljanja parafina u bušotinama:

Zagrijavanje bušotine vrućom naftom (engl. Hot oiling)

Ova metoda često se koristi u kopnenim bušotinama, posebno tijekom zimskih mjeseci i za bušotine koje nemaju instalirane pakere. U ovom postupku, vruća nafta, po mogućnosti otplinjena, cirkulira niz tubing ili niz prstenasti prostor. Ova cirkulacija pomaže u sprečavanju nakupljanja krutih tvari u cijevnim alatima i njihovom potiskivanju natrag u bušotinu. Iako je ova metoda učinkovita u sprečavanju taloženja parafina, nije energetski učinkovita jer većina topline gubi se na vanjski dio prstenastog prostora i naslage stijena.

Mehaničko uklanjanje opremom na žici (engl. mechanical removal by slickline)

Ovo je postupak u kojem se koristi oprema na žici (strugač), kako bi se uklonio izdvojeni parafin iz tubinga ili cjevovoda. Ova metoda se rutinski primjenjuje u mnogim kopnenim bušotinama. Međutim, svaka intervencija u bušotini nosi rizik od oštećenja opreme te eventualne potrebe za izvođenjem postupka instrumentacije opreme na žici.

Injektiranje razrjeđivača i otapala

Ova tehnika uključuje injektiranje posebnih kemikalija, razrjeđivača i otapala pomoću utisnog voda u proizvodni niz kako bi se spriječilo taloženje parafina ili otopilo postojeće naslage. Ova metoda može biti učinkovita u sprečavanju problema s parafinom i obnovi protoka u bušotini.

Postupak uključuje injektiranje površinskom pumpom niz prstenasti prostor obroka aromatičnih ugljikovodika, poput ksilena i toluena, koji su vrlo učinkoviti u otapanju parafina. Međutim, važno je napomenuti da su ovi spojevi otrovni i mogu oštetiti mnoge vrste elastomera od kojih su izgrađeni dijelovi proizvodne opreme. Kako bi se smanjila toksičnost, često se koriste nearomatski ciklički ugljikovodici i otapala na bazi alkohola kao manje toksične alternative.

Depresanti stiništa i inhibitori parafina

Kemikalije na bazi polimera i površinski aktivnih tvari koriste se kao sredstva za snižavanje točke stiništa i inhibiranje kristalizacije parafina. Ova sredstva se obično primjenjuju u koncentracijama od 100 do 1000 ppm i mogu značajno smanjiti temperaturu pri kojoj parafin počinje taložiti, često za 30 do 50 °C.

Zagrijavanje tekućina

Zagrijavanje tekućina je učinkovita metoda za sprečavanje taloženja parafina. Električno grijanje se često koristi za dijelove površinskog proizvodnog sustav, ali može se primijeniti i u bušotinama. Toplinska energija dobivena radom električne turbinske sisaljke također je učinkovita u sprječavanju taloženja parafina.

Obloženi tubing

Upotreba cijevi obloženih posebnim materijalima može smanjiti adheziju parafina na unutarnje površine cijevi. Iako ove obloge ne sprječavaju taloženje parafina, pomažu u održavanju protoka i smanjenju problema s taloženjem.

Magnetska polja.

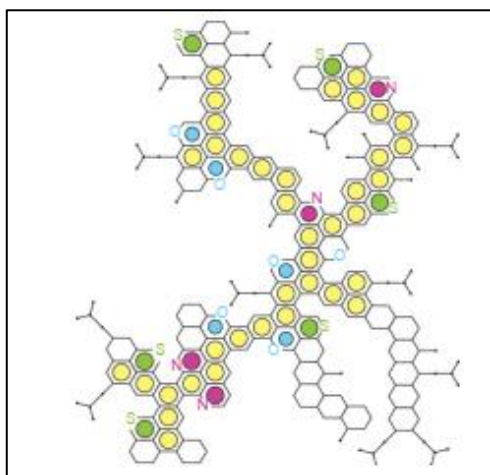
Jaka magnetska polja mogu ometati proces taloženja parafina. Međutim, ova tehnika nije uobičajena u površinskim objektima te dok njena primjena u bušotinama predstavlja pravi inženjerski izazov.

Svaka od ovih metoda i sredstava može se prilagoditi specifičnim uvjetima u bušotini kako bi se učinkovito upravljalo problemima povezanim s taloženjem parafina. Važno je odabrati pravi pristup koji će osigurati sigurnost, očuvanje opreme i kontinuiranu proizvodnju.

5. ASFALTENI

Asfaltene su tvari koje su povezane s izdvajanjem parafina iz sirove nafte. Ranije su mnogi problemi koji su se pripisivali asfaltenima zapravo bili uzrokovani parafinima. Ovi problemi se često grupiraju pod izrazom „SARA” (engl. *saturated hydrocarbons, aromatics, resins and asphaltenes*), što predstavlja skraćenicu za zasićene ugljikovodike, aromate, smole i asfaltene. Slično parafinima, asfaltene su organske tvari koje se talože iz sirove nafte. Njihova kemijska struktura je iznimno raznolika i složena u usporedbi s parafinima. Asfaltene se pojavljuju kao naslage koje mogu podsjećati na crni ugljen ili koks. Njihova svojstva definiraju se prema njihovoj topivosti u toluenu i netopivosti u heptanu. Asfaltene mogu varirati od mrvičastih do vrlo tvrdih i neotopivih naslaga u otapalu. Zbog njihovih složenih kemijskih svojstava i nepovratnog taloženja, prikupljanje dovoljno uzoraka za potpunu analizu može biti prilično izazovno. Međutim, sintetski uzorci asfaltena mogu se pripremiti iz otplinjene sirove nafte i istaloženih asfaltena. U većini slučajeva asfaltene ostaju u sirovoj nafti ili su fino raspršeni, što može predstavljati probleme kako za ležište tako i za ugrađenu proizvodnu opremu.

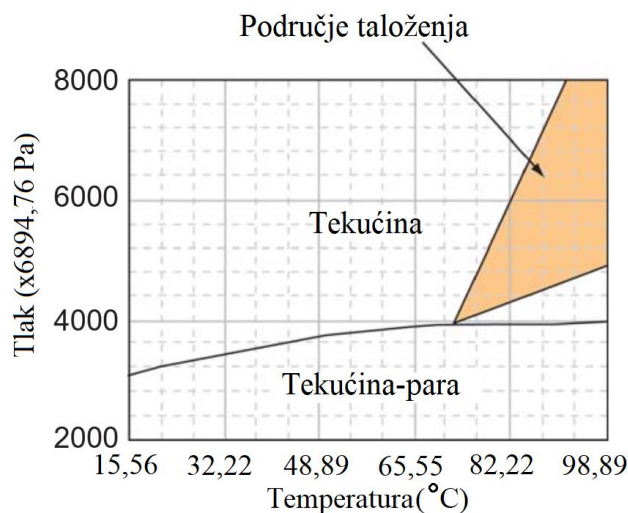
Za razliku od parafina, prisutnost asfaltena u sirovoj nafti smanjuje se s povećanjem gustoće i rijetko se nalaze u kondenzatima. Asfaltene karakterizira njihova složena molekularna struktura, zbog čega varijacije u njihovom sastavu gotovo su beskonačne. Osim toga, asfaltene su također visoko polarni spojevi. Primjer molekule asfaltena prikazan je na Slici 5-1.



Slika 5-1. Primjer strukture molekule asfaltena (Bellarby, 2009)

Oni su jedni od najtežih sastojaka u sirovoj nafti, s molekularnom težinom u rasponu od 500 do 1000 ili više, te gustoćom oko 1,3 g/cm³. Iako su njihova fizikalno-kemijska svojstva još uvijek slabo poznata, u posljednjim godinama došlo je do značajnih poboljšanja u modeliranju njihovog taloženja.

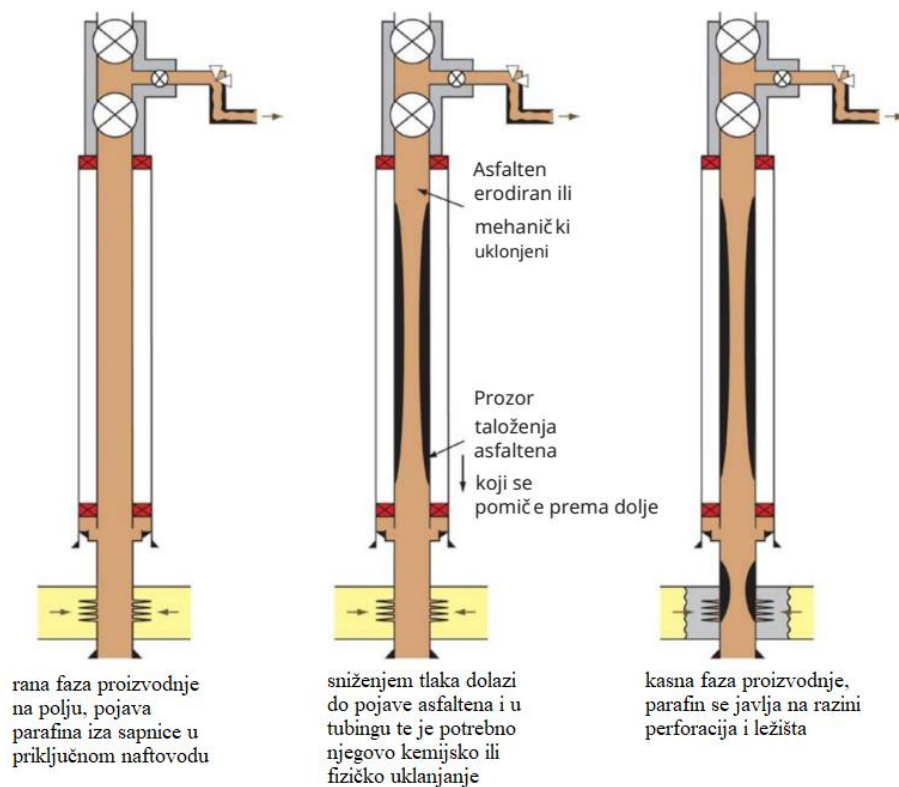
Ispitivanje stabilnosti asfaltena u sirovoj nafti može se provesti kontinuiranim dodavanjem alifatskog titranta u naftu. Pojava asfaltena može se detektirati mjerenjem povećane optičke gustoće nafte, promjenom bliskog infracrvenog zračenja, varijacijama u indeksu loma, značajnim promjenama u električnoj vodljivosti ili pretraživanjem prisutnosti čvrstih tvari. Ovi isti testovi također se mogu koristiti i za praćenje povoljnog djelovanja inhibitora ili stabilnosti sirove nafte kao funkcije tlaka, temperature i prisutnosti aditiva kao što su kiseline. Tipično taloženje asfaltena prikazano je na Slici 5-2.



Slika 5-2. Područje taloženja asfaltena (Bellarby, 2009)

U nekim eksperimentima uočeno je proširenje područja taloženja asfaltena ispod točke zasićenja. Izvan granica taloženja, asfalteni se pojavljuju kao koloidne čestice, što predstavlja vrlo finu disperziju čvrstih čestica, koje su dijelom otopljene. Te fine čestice asfaltena zaštićene su od flokulacije i agregacije zahvaljujući adsorbiranim smolama i ugljikovodicima. Smole igraju ključnu ulogu u održavanju čestica asfaltena "na površini" i sprječavaju njihovo taloženje. Površinska napetost također igra značajnu ulogu u održavanju ili razaranju suspenzije čestica asfaltena.

Taloženje asfaltena ima najveću vjerojatnost oko točke zasićenja. Stoga je moguće planirati gdje će se naslage asfaltena pojaviti u odnosu na predviđanje promjene tlaka i temperature, što je prikazano na Slici 5-3.



Slika 5-3. Primjer okoline taloženja asfaltna (Bellarby, 2009)

Brze promjene tlaka mogu uzrokovati brzu koagulaciju i stvaranje krutih tvari, što može dovesti do premošćivanja i daljnjeg taloženja. Važno je napomenuti da taloženje asfaltna često nije povezano s njihovim sastavom. Na primjer, polje Clyde u Sjevernom moru imalo je ozbiljne probleme u bušotini sa samo 0,5% sadržaja asfaltna, dok mnoga polja u Venezueli sadrže do 5% ili čak 10% asfaltna i proizvode bez ikakvih stvarnih problema (Bellarby, 2009). Ovdje, prisutnost aromatskih spojeva u sirovoj nafti sprječava taloženje molekula asfaltna.

Jedna od strategija za upravljanje asfaltnima je osigurati da se taloženje asfaltna ne pojavi u ležištu. To zahtijeva održavanje i upravljanje tlakom u kanalu bušotine. Za uklanjanje asfaltna postoje različite metode:

- **Stimulacija kiselinom** koristi se, ali s oprezom jer kiselina može poticati taloženje asfaltna. Stoga je potrebno koristiti površinsko aktivne tvari za uklanjanje asfaltnih naslaga koje se formiraju i djeluju kao pufer između kiseline i ugljikovodika.
- **Mehaničko uklanjanje** asfaltna u cijevima zahtjevan je posao, ali često se koristi u bušotinama na kopnu i moru.
- **Kemijska otapala** mogu biti učinkovita za uklanjanje naslaga asfaltna, npr. aromatska otapala poput ksilena i toluena mogu biti vrlo učinkovita, ali su otrovna i

imaju nisko plamište. Stoga se obično koriste u mješavinama s drugim aromataima kako bi se poboljšala sigurnost. Otapala visoke molekularne težine za naftu također su učinkovita. Neka otapala će se adsorbirati na naslage asfaltena, povećavajući njihov volumen i omekšavajući ih, što olakšava njihovo uklanjanje. Treba imati na umu da sposobnost otapala i njihova disperzijska moć obično rastu s porastom temperature.

Ako se taloženje asfaltena ne može izbjeći, asfalteni se mogu inhibirati pomoću kemijskih inhibitora koji se ubrizgavaju i adsorbiraju u strukturu stijene. Inhibitori mogu uključivati smolaste aditive za održavanje asfaltena u otopini ili u obliku koloida.

Postoji nekoliko mogućih scenarija kod kojih može doći do taloženja asfaltena, uključujući miješanje različitih ležišnih fluida iz različitih međusobno povezanih bušotina:

- **Plinski lift**, posebno tamo gdje se koristi iznad točke zasićenja tlaka, može biti koristan za poboljšanje produktivnosti u bušotinama, ali također može potaknuti probleme s taloženjem asfaltena. Naslage asfaltena mogu uzrokovati probleme s radom dubinske proizvodne opreme na bušotinama opremljenim za proizvodnju pomoću plinskog lifta. Također, nije poznato jesu li inhibitori asfaltena uspješno raspoređeni u struji utiskivanog plina u obliku maglice.
- **Utiskivanje mješivog fluida**. Plin koji se može miješati s naftom, kao što je metan, otapa se u nafti, što dovodi do smanjenja viskoznosti. Dugolančani ugljikovodični spojevi se uklanjaju na površini, a lakši plin se reciklira. Utiskivanje mješivog fluida poput metana neće uzrokovati taloženje asfaltena s obzirom na veličinu ležišta, ali svakako se može očekivati pojava oštećenja u pribušotinskoj zoni.
- **Ugljikov dioksid** se također koristi kao mješivi fluid u mnogim ležištima, a njegovo utiskivanje često se koristi kao metoda za poboljšanje iscrpka nafte. Međutim, ugljikov dioksid može biti vrlo učinkovit u poticanju taloženja asfaltena, čak i više od n-heptana. Osim samog izdvajanja asfaltena dodatan problem predstavlja i promjena močivosti stijene.

6. ZAKLJUČAK

Zaključak ovog rada ukazuje na nužnost primjene učinkovitih rješenja od strane proizvodnog inženjera kako bi se osigurao uspješan završetak projektiranja opremanja bušotine te njen kontinuirani rad. To zahtjeva odgovorno djelovanje s ciljem ublažavanja ili sprječavanja potencijalnih problema. Upozorenja o potencijalnim problemima u budućnosti pružaju priliku za poduzimanje preventivnih mjera, uključujući proces uklanjanja sulfata, primjenu različitih kemikalija i inhibitora, te pažljivo praćenje promjene temperature i tlaka od ležišta do površine.

Za osiguranje nesmetanog i produktivnog funkcioniranja naftnih, plinskih i geotermalnih bušotina, iznimno je važno da proizvodni inženjer proširi svoja znanja o kemijskom sastavu i svojstvima slojnih fluida i stijena. U situacijama gdje je potrebna stručna pomoć, potrebno je zatražiti konzultacije kako bi se izbjegli problemi kao što su stvaranje naslaga kamenca, parafina, asfaltena i soli te sagledali ostali čimbenici koji mogu ometati besprijekoran i efikasan rad bušotina.

7. LITERATURA

1. BELLARBY, J., SPE (*Society of Petroleum Engineers*), NACE, TRACS, 2009. *Well completion design*. Elsevier, Radarweg29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK
2. PERIĆ, M., 2007. *Englesko-hrvatski enciklopedijski rječnik istraživanja i proizvodnje nafte i plina*. Zagreb: INA Industrija nafte d.o.o
3. MATANOVIĆ, D, MOSLAVAC, B., 2011. *Opremanje i održavanje bušotina*, Zagreb : Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu
4. GEOSCIENCEWORLD, 2023. Review on Mechanism, Prediction, and Remediation of Salt Deposition in Gas Production Wells. URL: <https://pubs.geoscienceworld.org/gsa/lithosphere/article/2022/Special%2012/3718513/624004/Review-on-Mechanism-Prediction-and-Remediation-of>, (9.9.2023.)
5. JANDROKOVIĆ, M., 2021. *Opremanje geotermalnih bušotina*. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet. URL: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:429326>

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu služeći se navedenom literaturom.

Mateo Majer

Mateo Majer



KLASA: 602-01/23-01/67
URBROJ: 251-70-12-23-2
U Zagrebu, 15.09.2023.

Mateo Majer, student

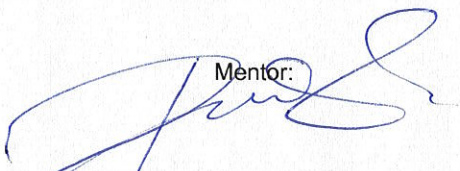
RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/67, URBROJ: 251-70-12-23-1 od 23.05.2023. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

PROBLEMI IZDVAJANJA PARAFINA, KAMENCA, SOLI I ASFALTENA NA PROIZVODNOJ OPREMI TIJEKOM EKSPLOATACIJE NAFTNIH, PLINSKIH I GEOTERMALNIH LEŽIŠTA

Za mentora ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada izv. prof. dr. sc. Borivoje Pašić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor:




(potpis)

izv. prof. dr. sc. Borivoje Pašić

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

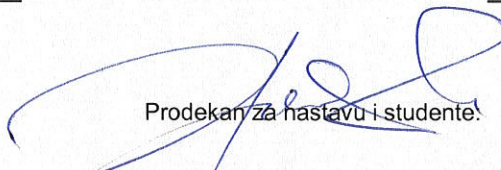


(potpis)

izv. prof. dr. sc. Luka
Perković

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:



(potpis)

izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)