

Laboratorijske analize potrebne za evaluaciju CO2-EOR procesa

Mrnjavčić, Domagoj

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:046068>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Preddiplomski studij naftnog rudarstva

LABORATORIJSKE ANALIZE POTREBNE ZA EVALUACIJU CO₂-EOR PROCESA

Završni rad

Domagoj Mrnjavčić

N4353

Zagreb, 2021.

LABORATORIJSKE ANALIZE POTREBNE ZA EVALUACIJU CO₂-EOR PROCESA

DOMAGOJ MRNJAVČIĆ

Završni rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Tercijarne metode koristi se za poboljšanje iscrpka ležišta nakon već korištenih primarnih i sekundarnih. Pored dodatnog profita u ležištima koja bi se napustila nakon zavodnjavanja, CO₂-EOR metode pružaju mogućnost zadržavanja utisnutog CO₂ u ležištu, čime ova metoda postaje po isplativosti najatraktivnija metoda trajnog skladištenja ugljičnog dioksida, s već iskušanom i provjerenom tehnologijom procjena. Tercijarnim postupcima može se povećati dodatni iscrpak iz ležišta do 30%. U radu su navedene karakteristike ležišta te svojstva nafte koja ukazu nam na koji način uspostaviti najučinkovitiji proces istiskivanja. Cilj CO₂-EOR metode je prvenstveno smanjiti viskoznost nafte, poboljšati njezinu relativnu propusnost, što će rezultirati većom mobilnosti nafte i većim iscrpkom. Međutim, potrebna razina poznavanja svojstava ležišta za EOR metode je višestruko veća od razine u periodima primarne i sekundarne proizvodnje. Stoga je napravljen pregled laboratorijskih analiza koje se provode za evaluaciju CO₂-EOR procesa.

Gljučne riječi: CO₂-EOR, slim-tube test, test bubrenja nafte, PVT, WAG

Završni rad sadrži: 21 stranica, 9 slika i 19 referenca

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Voditelj: dr. sc. Domagoj Vulin, redoviti profesor RGNF-a

Ocjenjivači: dr. sc. Domagoj Vulin, redoviti profesor RGNF-a

dr. sc. Karolina Novak Mavar, docentica RGNF-a

dr. sc. Nediljka Gaurina Međimurec, redoviti profesor RGNF-a

Datum obrane: 21.09.2021., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	i
POPIS OZNAKA I PRIPADAJUĆIH MJERNIH JEDINICA	ii
1. UVOD	1
2. TEORETSKA POZADINA	4
2.1. Kontinuirano utiskivanje CO ₂	4
2.2. Kontinuirano utiskivanje CO ₂ potisnutog vodom	5
2.3. Naizmjenično utiskivanje CO ₂ i vode uz potisnu vodu.....	5
2.4. Učinak zavodnjavanja CO ₂ WAG na močivost ležišta	5
2.5. Procjena taloženja asfaltena	7
2.6. Učinak zavodnjavanja CO ₂ i asfaltena na poroznost i propusnost	7
2.7. Primjena CO ₂ - EOR u prirodno frakturiranim ležištima.....	9
2.8. Učinak pora stijena na istiskivanje mješovitog CO ₂	11
3. METODE ANALIZE NAFTE I SMJESE NAFTE I CO₂	12
3.1. Istiskivanje u tankoj cijevi (<i>slim tube test</i>).....	13
3.2. Test istiskivanja nafte iz jezgre pomoću CO ₂ (coreflood).....	14
3.3. Test bubrenja (<i>swelling test</i>)	15
3.4. PVT svojstva smjese nafte i CO ₂	16
4. ZAKLJUČAK	18
5. POPIS LITERATURE	20

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Proces multikontaktog miješanja u CO ₂ -EOR procesu.....	3
Slika 2-2. Količina zarobljene nafte s WAG-om u naftomoćivoj jezgri (Berea uzorak).....	6
Slika 2-3. Količina zarobljene nafte s WAG-om u vodomogućivoj jezgri (Berea uzorak).....	6
Slika 2-4. Raspored pora i matriksa.....	9
Slika 2-5. Učinak huff i puff procesa na iscrpак.....	10
Slika 3-1. Promjena tlaka zasićenja s GOR-om.....	12
Slika 3-2. Određivanje minimalnog tlaka miješanja pomoću rezultata testa uskom cijevi.....	14
Slika 3-3. Shema PVT aparature za mjerenje testa bubrenja.....	16
Slika 3-4. Ovisnost koncentracije CO ₂ i pregiba.....	17

POPIS OZNAKA I PRIPADAJUĆIH MJERNIH JEDINICA

Oznaka	Mjerne jedinice	Opis oznake
S_o	% ili -	zasićenje naftom
S_g	% ili -	zasićenje plinom
S_w	% ili -	zasićenje naftom
GOR	m^3/m^3	omjer plina otopljenog u nafti
MMP	Pa	minimalni tlak miješanja
V_p	m^3	volumen pora
V_b	m^3	volumen stijene
q	m^3/s	obujamski protok
μ	Pas	viskoznost fluida
Δp	Pa	razlika tlaka na udaljenosti l
l	m	duljina uzorka
A	m^2	površina poprečnog presjeka uzorka
k	m^2	propusnost

1. UVOD

Metode poboljšano pridobivanja nafte (engl. *Enhanced oil recovery*, EOR) obuhvaćaju najviše korištene postupke za povećavanje iscrpka nafte iz ležišta. Nakon korištenja primarnih metoda pridobivanja i sekundarnih metoda istiskivanja nafte zavodnjavanjem, veliki dio i dalje ostaje u ležištu (oko 55-65 %). Tako primjerice CO₂-EOR metoda može povećati iscrpak 5% do 30% . Pored CO₂-EOR, intenzivno su iskušavane i druge metode, poput termičkih (mehanizam termičkih EOR metoda se sastoji u zagrijavanju nafte utisnutom vodom tj. parom visoke temperature, a time i smanjenjem viskoznosti nafte što rezultira njenom povećanom pokretljivošću), kemijskih (poput utiskivanja otopine surfaktanata u vodi, čime se mijenja moćivost vode u pornom prostoru koji okružuje zarobljenu naftu) ili pak metode kojima se utiskuju druge vrste plinova, koji ili potiskuju naftu (nemješiv proces) ili se s njom djelomično miješaju i smanjuju joj viskoznost, ali i gustoću. Promjena gustoće nafte uslijed takvog procesa, zove se efektom bubrenja (engl. *swelling effect*) i uslijed takvog bubrenja se povećava zasićenje nafte u odnosu na druge prisutne fluide u pornom prostoru (slojna voda, plin, jedn. 1-1).

$$S_o + S_g + S_w = 1 \quad (1-1)$$

gdje su:

S_o – zasićenje naftom, dio cijelog (ili %)

S_g – zasićenje plinom, dio cijelog (ili %)

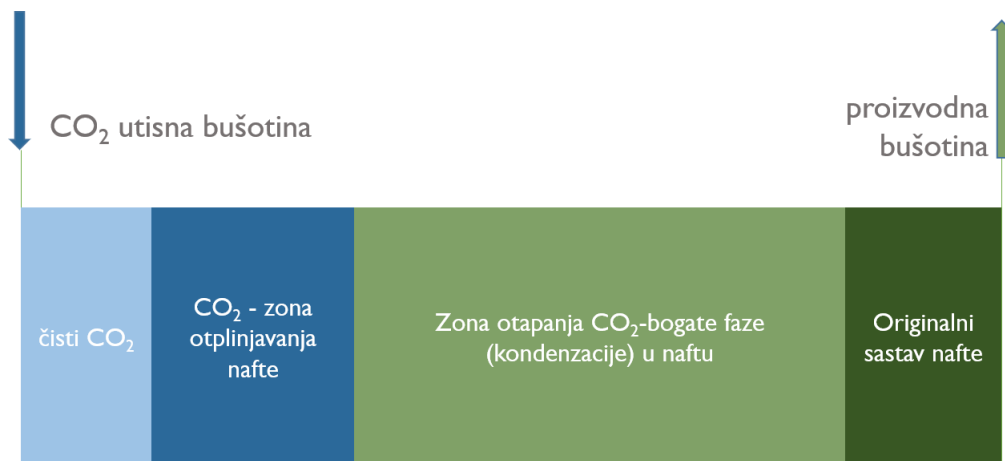
S_w – zasićenje vodom, do cijelog (ili %)

Povećanje zasićenja uvijek znači povećanje efektivne (tj. relativne) za naftu, pa se analogno (zbog smanjenja zasićenja, povećanjem zasićenja nafte) isto tako smanjuju propusnosti za vodu i/ili plin.

Primjena pojedinih EOR metoda ovisi ne samo o njihovoj efikasnosti, nego i o operativnom trošku i kapitalnim ulaganjima u infrastrukturu za pripremu fluida koji se utiskuju i njihovo samo utiskivanje, a često su potrebne i preinake u infrastrukturi oko proizvodnih bušotina (npr. sustavi praćenja sastava proizvedenog fluida, separacije fluida itd.).

U tom kontekstu, odluka o primjeni EOR se primjenjuje nakon više faza ispitivanja, počev od uzorkovanja fluida, analize do tada (u primarnoj i sekundarnoj fazi) prikupljenih proizvodnih podataka, zatim posebno (za svaku EOR metodu) prilagođenih laboratorijskih studija, preko kapitalne investicije u pilot projekt u sklopu kojeg se ispituju EOR-proizvodni parametri na terenu, tj. dotičnom naftnom polju, da bi se nakon svih tih koraka donijela odluka o daljem nastavku komercijalne i intenzivnije primjene EOR metode na istom tom polju.

Najčešća primjena je u poljima s teškom naftom i slabijom propusnošću, a mehanizam CO₂-EOR metode podrazumijeva promjenu svojstava nafte. Sekundarnim metodama (zavodnjavanjem) iscrpak se povećava tako da se naftu potiskuje vodom iz utisnih bušotina prema proizvodnim, no određena količina nafte i dalje ostaje u ležištu te tercijarnim metodama, utiskivanjem plinova, pare ili kemikalija (poput vodenih otopina polimera i/ili surfaktanata) utječe na različita svojstva nafte ili sustava voda-nafta-stijena. EOR metodama se može utjecati na gustoću nafte, njegovu mješivost s utisnutim plinom, međupovršinsku napetost, močivost vode i nafte sa stijenom, viskoznost vode i/ili nafte itd. Primjena utiskivanja CO₂ posljednjih desetljeća raste, zbog uklanjanja dijela CO₂ iz atmosfere, a zajedno s naftom, proizvest će se i stanovita količina CO₂ koji nije zaostao u ležištu. Dakle, utiskivanje CO₂ može biti pogodno, ali je i jedan od parametara analiza, počev od laboratorijskih, a zatim na nivou ležišta, i količina CO₂ koji će se proizvoditi s naftom i zatim povećati trošak pridobivanja zbog separacije, pročišćavanja i ponovnog utiskivanja u utisnoj bušotini. Razlog zbog kojeg je utiskivanje plina CO₂ više primjenjivano od drugih plinova je i taj što se mješivost postiže pri nižim temperaturama, nego kod ugljikovodičnog plina, dima ili zraka (dušika). Prirodni plin je i skuplji, dok CO₂ zbog bitno veće gustoće (na ležišnim uvjetima) od ostalih spomenutih plinova predstavlja i manje rizičan slučaj u smislu probijanja kroz krovinu.



Slika 2-1. Proces multikontaktnog miješanja u CO₂-EOR procesu (prema Vulin, 2019)

2. TEORETSKA POZADINA

U mnogim državama svijeta cilj je smanjiti emisije CO₂ u atmosferi kako bi se izbjeglo zagađenje i iniciranje klimatskih promjena. Služiti se metodom utiskivanja CO₂ svakako je poželjno i korisno, no da bi postigli maksimalan mogući iscrpak moramo poznavati određene parametre. Ponekad ih je u ležištu jako teško odrediti te su specifični za svako pojedinačno ležište. Zbog toga se EOR metoda ne može koristiti u svim naftnim ležištima, te karakteristike ležišta određuju i način utiskivanja plina. Također za provedbu EOR procesa veliku ulogu svakako igra i njegova ekonomska isplativost. U obzir moramo uzeti i omjer iskorištene količine CO₂ koje ćemo koristiti u procesu i proizvedene nafte na kraju procesa iz proizvodne bušotine. Svakako pri utiskivanju CO₂ bitno je postići smanjenje viskoznosti nafte, uzrokovanje bubrenja nafte je isto poželjna situacija i radi toga provodimo test bubrenja. Bitno je također da nemamo kanalno strujanje vode u ležištu te zaobilaženje nafte zbog heterogenosti jezgre. U svrhu većeg konačnog iscrpka koriste se i metode poput naizmjeničnog utiskivanja CO₂ i vode (WAG), također poželjno je postići multikontaktno miješanje.

EOR proces uključuje sve metode kojima možemo povećati iscrpak nafte. Osim CO₂, plin koji se utiskuje može biti i metan te dušik. Konačni iscrpak iz ležišta uvelike ovisi o ležišnim svojstvima i načinu na koji se utiskuje CO₂.

2.1. Kontinuirano utiskivanje CO₂

Metoda kojom se unaprijed određuje količina ugljikovog dioksida koja se utiskuje u ležište kako bi se smanjila viskoznost nafte i povećao iscrpak iz ležišta. Plin se utiskuje pomoću utisne bušotine, a konačni iscrpak pridobiva se pomoću proizvodnih bušotina. Utiskivanje plina ostvaruje se bez dodatne potisne tekućine koja se može koristiti zajedno sa CO₂ za poboljšanje iscrpka. Kontinuirano utiskivanje CO₂ najčešće se koristi kod vodo - nemoćivih ležišta neposredno nakon primarne metode povećanja iscrpka. Ukoliko se metoda koristi u heterogenim ležištima ili je omjer pokretljivosti utisnutog plina i istisnute nafte nepovoljan, metoda će imati slabiji učinak.

2.2. Kontinuirano utiskivanje CO₂ potisnutog vodom

Metoda se koristi na istom principu kao prethodna ali u ovom slučaju imamo plin potisnut vodom. Metoda je najveću primjenu pronašla u ležištima slabe heterogenosti.

2.3. Naizmjenično utiskivanje CO₂ i vode uz potisnu vodu

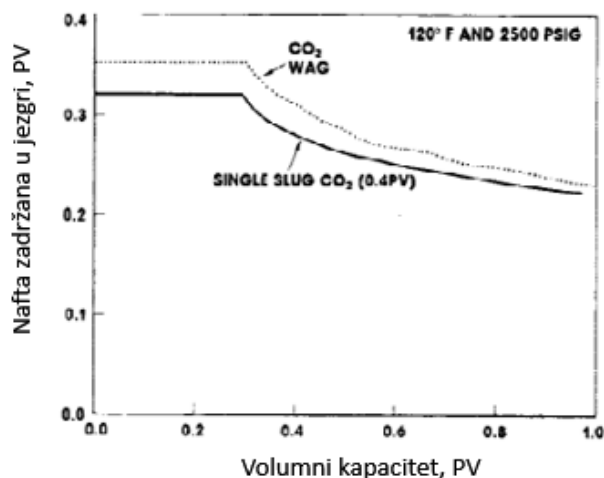
Ovaj proces se naziva WAG (engl. *Water Alternating Gas*) metodom. U laboratoriju se najčešće utiskuju unaprijed definirani omjeri volumena CO₂ i vode (volumeni su izraženi kao udio pornih volumena, PV). Na samim bušotinama, utiskuju se unaprijed određeni volumeni plina i vode u jednakim vremenskim intervalima. Smanjuje se brzina CO₂ te se povećava učinkovitost obuhvata i u konačnici iscrpak. Utisnuti plin smanjuje viskoznost nafte i povećava joj mobilnost, dok voda podržava tlak i sprječava prebrzi prodor slobodnog plina (CO₂) do proizvodnih bušotina. Trenutno se smatra najprikladnijom metodom utiskivanja.

Ukoliko se utiskuje promjenjivim obrokom, CO₂ se utiskuje dulje od vode, što se na mnogim poljima pokazalo učinkovitijim od obične WAG metode, ali rezultira ranijim povećanjem GOR-a jer se ubrizgava više plina u kraćem vremenu. Ghedan je laboratorijskim analizama utvrdio da što je veći obrok CO₂, veći je prirast nafte iz ležišta (Ghedan., 2009). Također došlo se do zaključka da je potiskivanje CO₂ slojnom vodom neisplativo, što je diskutabilno pošto nisu uzeti svi parametri (troškovi) CO₂-EOR u obzir.

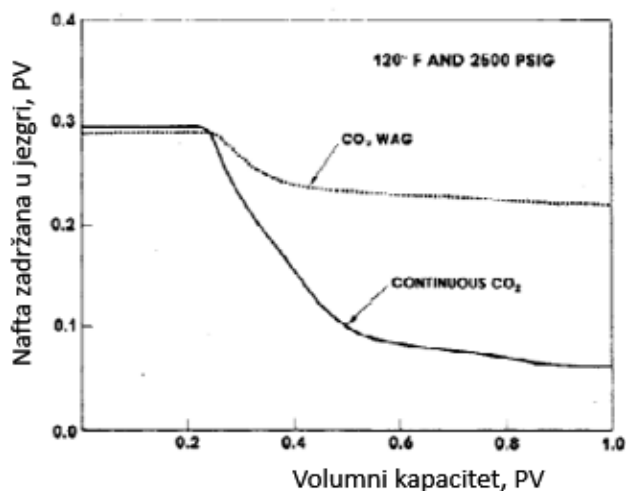
2.4. Učinak zavodnjavanja CO₂ WAG na moćivost ležišta

WAG metoda izvorno je bila zamišljena kao metoda kojom bi se trebao poboljšati obuhvat plina (Christensen et al., 2001). Jedan od najvećih problema korištenja CO₂ je mogućnost prstolikog probijanja što uzrokuje slab obuhvat oko nafte te smanjenu učinkovitost iscrpka. Usto metoda sa samim utiskivanjem CO₂ pokazala se i kao vrlo skupom metodom zbog cijene kompresije, te obrade ponovno proizvedenog CO₂. Nakon što metoda sa istodobnim utiskivanjem prirodnog plina i vode nije postala masovno primjenjivana, metoda s naizmjeničnim utiskivanjem vode i plina također se pokazala ne stopostotno sigurnom jer veliki dio nafte može ostati nepristupačan za CO₂ zbog velike zasićenosti vode. Usprkos tome, WAG metoda smatra se najprikladnijom metodom sa sadašnjom tehnologijom. Naizmjenično se utiskuje plin i vodu u ciklusima ovisno koliko je predviđeno za pojedini projekt. Laboratorijskim analizama utvrđeno je da konačan

iscrpak uvelike ovisi o močivosti stijene (Huang et al., 1988). Na slikama 2-2. i 2-3. Za uzorke Berea može se uočiti da je u naftomočivim stijenama iscrpak puno veći nego kod vodomočivih. Za uspješno korištenje WAG metode potrebno je dobro poznavanje ležišnih svojstava kako bi se proces proveo što uspješnije te kako korozija, asfalteni, hidrati te različite temperature utiskivanja faza ne bi stvarali probleme.



Slika 2-2. Količina zarobljene nafte s WAG-om u naftomočivoj jezgri (Berea uzorak), (Ghedan, 2009)



Slika 2-3. Količina zarobljene nafte s WAG-om u vodomočivoj jezgri (Berea uzorak), (Ghedan, 2009)

2.5. Procjena taloženja asfaltena

Asfaltenu su kompleksna mješavina velikih organskih molekula. U naftnoj industriji asfaltenu su sastavni dio nafte i bitumena. U naftnim ležištima nastaju tokom procesa dijageneze i metageneze. Svojim taloženjem mogu štetno utjecati na iscrpak i na svojstva stijena. Asfaltenu se lakše talože iz lakih nafte nego iz teških, iako teška nafta može sadržavati veću njihovu količinu, a razlog toga je što lake nafte imaju niži potencijal topivosti asfaltenu. Ukoliko je visoki udio smola to će uveliko doprinijeti ostanku asfaltenu u otopini. Asfaltenu mogu postati destabilizirani utiskivanjem plina pri čemu se mijenjaju tlak i /ili temperatura te destabilizirani asfaltenu se spajaju i uzrokuju flokulacije. Početak taloženja se može odrediti pomoću zvučne karotaže , gravimetrijski ili pomoću tehnike raspršenja svjetlosti. Metodama i analizama (Ghedan, 2009) ustanovljeno je da je koncentracija CO₂ najbitniji parametar o kojem ovisi taloženje/flokulacija asfaltenu. Također učinak nafte i slojne vode na taloženje asfaltenu je gotovo zanemariv. Ukoliko je prevelika koncentracija istaloženih asfaltenu, iscrpak će biti smanjen. Istraživanja su pokazala (Huang, 1992) da, ukoliko sadržaj asfaltenu u sirovoj nafti pređe određeni postotak, močivost stijene (jezgre) prelazi iz vodomočivih u naftomočive. Također je utvrđeno kako se početak naftomočivih uvjeta događa blizu početka taloženja asfaltenu.

2.6. Učinak zavodnjavanja CO₂ i asfaltenu na poroznost i propusnost

Poroznost je bitno svojstvo stijene jer ležišni fluidi se nalaze u ležišnim stijenama te ispunjavaju njihov prostor. Poroznost ovisi o veličini zrna u stijeni te njihovom obliku. Što je stijena poroznija moći će zadržati veću količinu ležišnog fluida. Poroznost je definirana kao omjer ukupnog volumena pora ϕ i u ukupnog volumena stijene (2-1):

$$\phi = \frac{V_p}{V_b} \quad (2-1)$$

Gdje je:

ϕ - poroznost

V_p - volumen pora

V_b - volumen stijene

U naftnoj industriji osim ukupne poroznosti postoji i efektivna koja predstavlja postotak (%) pora koje su međusobno povezane. Vrlo važno ju je odrediti jer samo kroz povezane pore je moguć protok fluida.

Propusnost stijene je svojstvo stijene kojim se određuje mogućnost protjecanja fluida kroz porni prostor. Određuje se pomoću Darcyjeve jednadžbe (2-2):

$$k = \frac{q \cdot \mu \cdot l}{A \cdot \Delta p} \quad (2-2)$$

Gdje je:

q - volumna brzina protjecanja (m^3/s)

μ - viskoznost fluida (Pas)

Δp - razlika tlaka na udaljenosti l (Pa)

l - duljina uzorka (m)

A - površina poprečnog presjeka uzorka (m^2)

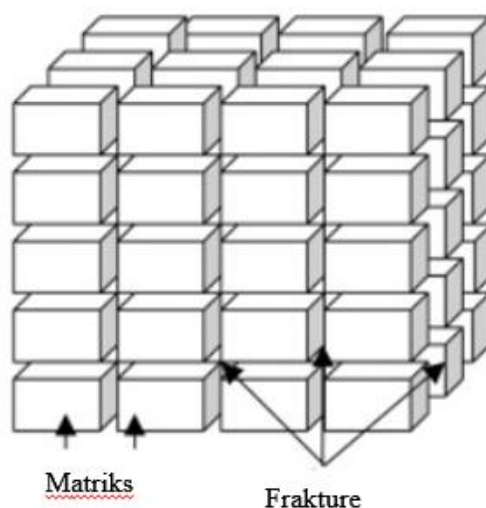
k – propusnost (m^2)

Relativna propusnost jedan je od najvažnijih petrofizikalnih parametara za razradu, projektiranje i predviđanje proizvodnje ugljikovodika (Vulin., 2016). Ona je odnos efektivne propusnosti za fluid i apsolutne propusnosti. Efektivna propusnost ukazuje na sposobnost protjecanja fluida kada je stijena zasićena s više faza koje se međusobno ne miješaju. Apsolutna propusnost je propusnost za fluid unutar stijene kada nema njegove reakcije s njom. Problem određivanja relativne propusnosti za slučajeve utiskivanja CO_2 u naftu je taj što se dio utisnutog CO_2 (ili sav CO_2) otapa u nafti. Jednostavno rečeno, dok za sustave nemješivog protjecanja (npr. zavodnjavanje) vrijedi jedinstvena krivulja relativnih propusnosti, kod utiskivanja CO_2 krivulja relativnih propusnosti se mijenja zbog otapanja CO_2 u nafti. Način promjene te krivulje praktički je nemoguće opisati, što predstavlja problem u simulacijskim modelima CO_2 -EOR procesa, a ovisi o promjenama međupovršinske napetosti između plinske (CO_2 i otpareni ugljikovodici) i naftne faze, te o promjenama moćivosti naftne faze.

Reakcije između ležišne nafte, stijene, te utisnutog CO_2 u većini slučajeva dovesti će i do otapanja minerala stijena što će uzrokovati povećanje propusnosti i efektivne poroznosti. Bitan utjecaj na to može imati taloženje asfaltna i čestica soli koje će uzrokovati suprotne utjecaje. Korištenjem tomografije u eksperimentima sa utiskivanjem CO_2 utvrđeno je da je smanjenje propusnosti i poroznosti slabije izraženo kod manjih koncentracija soli slojne vode što ukazuje na mogućnost začepjenja zbog taloženja soli. Laboratorijskim analizama utvrđeno je smanjenje propusnosti i poroznosti povećanjem udaljenosti otvora od jezgre tokom ubrizgavanja CO_2 . Ukoliko su čestice asfaltna znatno manje od grla pore ne bi trebale uzrokovati začepjenje. Tercijarnom metodom CO_2 je znatno u kontaktu sa vodom te se otapa u njoj tvoreći karbonatnu kiselinu koja sprječava smanjenje propusnosti i poroznosti zbog taloženja asfaltna.

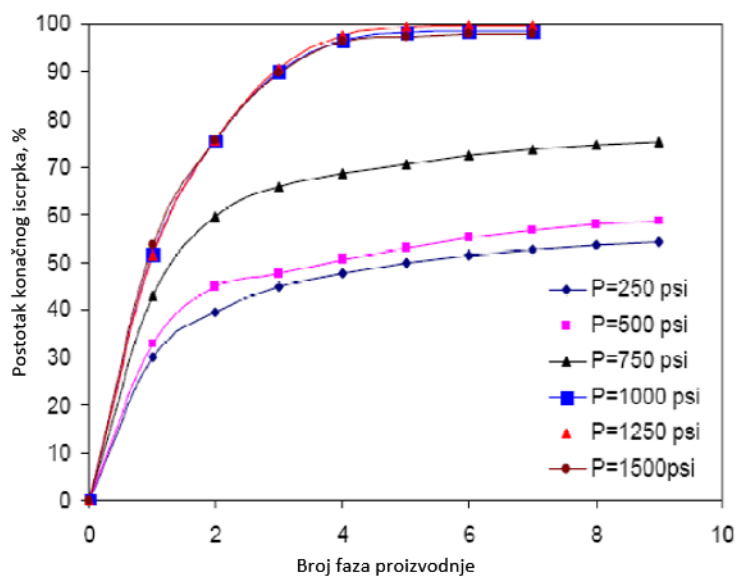
2.7. Primjena CO_2 - EOR u prirodno frakturiranim ležištima

Prirodno frakturirana ležišta postoje u cijelom svijetu i u njima se nalaze značajne količine plina, nafte i ostalih prirodnih resursa. To su heterogena ležišta te se sastoje od frakturama odvojenih matriksnih blokova. Kroz frakture protječe nafta i ide prema proizvodnim bušotinama. Ovisno o svojstvima i obliku matriksa postoji nekoliko mehanizama pomoću kojih možemo pridobiti naftu. Postoji mehanizam koji se temelji na gravitaciji koji se koristi kod velikih blokova matriksa. Blokovi matriksa su zasićeni naftom a u frakturama je plin. Zbog razlike u gustoći između plina u frakturama i nafte u matriksu, nafta izlazi iz matriksa.



Slika 2-4. Raspored pora i matriksa

Osim gore navedenog postoji i mehanizam molekularne difuzije koji je karakterističan za matriks male propusnosti. Često se smatra da je difuzija zanemariva, jer su koeficijenti difuzije mali, a difuzijski tokovi općenito spori u usporedbi s protokom. Međutim, difuzija u frakturiranim ležištima, za razliku od nefrakturiranih ležišta, može značajno utjecati na učinkovitost ubrizgavanja plina u ležišta nafte (Kazemi i Jamialahmadi, 2009).



Slika 2-5. Učinak huff i puff procesa na iscrpak (Ghedan, 2009)

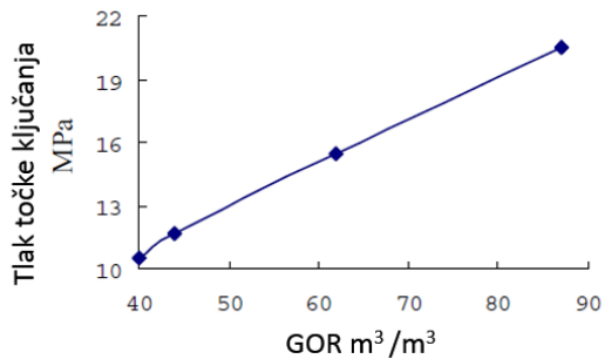
Utiskivanjem CO₂ u ranijim fazama dolazi do puno veće proizvodnje vode u odnosu na naftu. Korištenjem huff i puff procesa omogućujemo bolju difuziju CO₂ i nafte iz matriksa prema proizvodnoj bušotini. Koristi se samo jedna bušotina. Huff i puff proces sastoji se od tri faze. Za vrijeme prve faze (engl. *huff*) utiskuje se radni fluid (CO₂) koji ulazi u frakture te dolazi do matriksa stijene u kojem se nalazi nafta. Sljedeća faza je tzv. faza upijanja (engl. *soak*), u kojoj se zatvara bušotina na određeno vrijeme, nafta dolazi u kontakt s utisnutim fluidom te joj se smanjuje viskoznost. Zadnja faza je faza izbacivanja (engl. *puff*), u kojoj se ponovno otvara bušotinu i odvija se već spomenut proces difuzije utisnutog radnog fluida i nafte te imamo veći konačni iscrpak. Metoda je svoju primjenu najviše pronašla u slabo propusnim stijenama (npr. šejlovima).

2.8. Učinak pora stijena na istiskivanje mješivog CO₂

Sposobnost miješanja između CO₂ i fluida prisutnog u ležištu igra važnu ulogu u konačnom iscrpku nafte. U multikontaktним procesima prijenos komponenti između faza bitna je značajka. Zavodnjavanje s CO₂ je učinkovito jer je područje miješanja CO₂ i nafte uže te ukoliko je tlak dovoljno velik doći će do učinkovitog odvajanja ugljikovodika (Bretz et al., 1988). Istraživanjima je utvrđeno kako jezgre s velikim porama imaju znatno veće preostalo (zaostalo) zasićenje naftom (engl. *Residual Oil Saturation, S_{or}*) nakon istiskivanja pomoću CO₂ (Spence et al. 1980). Pješčenjaci su pogodni za utiskivanje CO₂ jer su homogeni i pri tome će doći do manjih količina zaostale nafte, dok su karbonati heterogeni i uzrokovat će veće količine.

3. METODE ANALIZE NAFTE I SMJESE NAFTE I CO₂

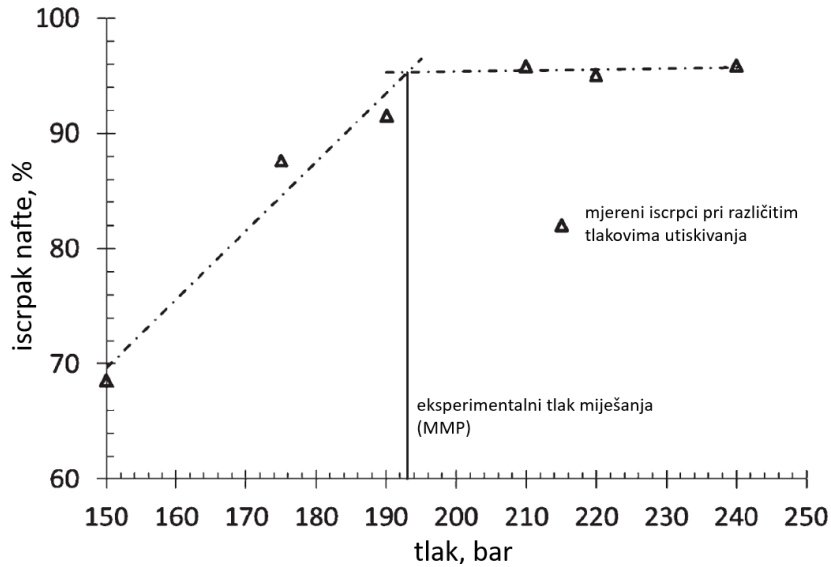
Tijekom razvijanja EOR procesa počeli su se dizajnirati i provoditi adekvatni laboratorijski eksperimenti. EOR proces se može primijeniti na mnoge tipove naftnih ležišta. Prije samog procesa utiskivanja na terenu, potrebne su određene laboratorijske analize kako bi se postigao maksimalan iscrpak, ili u posljednje vrijeme optimalan iscrpak i količina zadržanog CO₂. Tehnika utiskivanja CO₂ tijekom godina omogućila je i razne metode za povećanje iscrpka nafte. Najznačajnija zapažanja eksperimenata bila su visoka topljivost CO₂ u nafti pri tlakovima iznad 5 MPa te smanjenje viskoznosti nafte tokom utiskivanja. Laboratorijski eksperimenti koji se provode spadaju u tri kategorije: istiskivanje u tankoj cijevi (engl. *slim-tube test*), test istiskivanja nafte iz jezgre pomoću CO₂ (engl. *coreflood test*) i visokotlačni volumetrijski eksperimenti (PVT analiza) koji uključuju razmatranje ravnoteže para / kapljevine, uz praćenje tzv. efekta bubrenja (engl. *swelling effect*). Dobiti reprezentativni uzorak iz ležišta vrlo je teško. Za separatorske uzorke nafte i plina do pogreške može doći ukoliko se neispravno izvrše postupci uzorkovanja i rekonstrukcije Gas-Oil Ratio (GOR). No GOR izmjeren i dobiven iz naftnog ležišta je često različit te nije najbolji način za kombiniranje sa separatorskim uzorcima nafte i plina. Na nekim naftnim poljima se zbog ograničenih ležišnih uvjeta umjesto separatorskih uzoraka nafte i plina može koristiti mrtva nafta i plin zaštitnih cijevi. Njihovo kombiniranje u laboratoriju u svrhu dobivanja ležišnog fluida prema GOR-u daje nereprezentativne rezultate. Tlak zasićenja također je važno svojstvo nafte te raste porastom GOR-a (Slika 3-1.). Kao bolja metoda se pokazalo miješanje separatorskih uzoraka nafte i plina kako bi se dobio tlak zasićenja (Yongmao et al., 2004).



Slika 3-1. Promjena tlaka zasićenja s GOR-om

3.1. Istiskivanje u tankoj cijevi (*slim tube test*)

Istiskivanje u tankoj cijevi proces je kojim se istiskuje ležišna nafta te na temelju kojeg možemo odrediti povoljne tlakove za EOR proces. Tanka je cijev uska cijev od nehrđajućeg čelika unutarnjeg promjera oko 0.6 do 0.79 centimetara te duljine između 5 metara i 40 metara (Randall i Benion, 1989; Bui et al., 2010). Cijev je punjena staklenim zrcima ili pijeskom koji se nabiju (pakiraju, engl. *sand pack*) u cijevi kako bi se postigla što manja propusnost. Propusnost takvog sustava su najčešće nekoliko Darcy-a. Tlak se u cijevi održava protutlačnim regulatorom (engl. *back-pressure regulator*), kako bi se održala jako mala razlika tlaka na ulazu i izlazu. Brzina protjecanja je konstanta i također jako mala, oko 6 cm³/h, za što je potrebna precizna pumpa. Na izlazu mora postojati neka izvedba laboratorijskog separatora, gdje se mjere brzine protjecanja plinske i kapljevite faze. Na istiskivanje nafte iz ležišta utječe disperzija, heterogenost pornog sustava, propusnost te se pomoću tanke cijevi kontroliraju uvjeti, jednolikim istiskivanjem bez disperzije. Cilj ove analize je određivanje minimalnog tlaka miješanja (engl. *Minimum Miscibility Pressure*, MMP) koji prikazuje pri kojim će uvjetima nafta i CO₂ imati višekontaktnu mješivost (engl. *multi-contact miscibility*). Na MMP utječu mnogi faktori, a neki od najvažnijih su temperatura i sastav nafte. Također, MMP uvelike ovisi o količini otopljenog plina u nafti te o omjeru lakih do srednjih komponenti u otopljenom plinu. Laboratorijskim analizama ustanovljeno je kako u nafti s velikom količinom otopljenog plina (izražava se najčešće omjerom, engl. *solution gas to oil ratio* GOR ili R_s) MMP može pasti i do 30 % te ležišta s velikom količinom otopljenog plina i metana nemaju prednost u primjeni ove metode. Pri MMP u laboratoriju, tj. prilikom testa istiskivanja u tankoj cijevi, postiže se ukupna količina iscrpka nafte između 90 % i 95 % te iscrpak može biti jedan od kriterija određivanja MMP. Drugi kriterij može biti prema položaju pregiba na krivulji smjese CO₂-voda najprikladnije za odrediti MMP.



Slika 3-2. Određivanje minimalnog tlaka miješanja pomoću rezultata testa uskom cijevi (prema Vulin et al, 2018)

3.2. Test istiskivanja nafte iz jezgre pomoću CO₂ (coreflood)

Procesom istiskivanja nafte utiskuje se CO₂ na jezgru ležišne stijene čime se konačnici dobije povećani iscrpak. Sličan je kao prethodni proces sa istiskivanjem nafte kroz usku cijev samo što se u ovom slučaju umjesto cijevi koristi jezgra uzorkovana u bušotini koja je raskrila promatrano ležištu. Test istiskivanja vrlo je koristan i često se radi, no veliki problem predstavlja interpretacija rezultata. Na njegov rezultat utječu mnogi faktori koji se u ležištu neće podjednako pojavljivati kao što je pokretljivost vode, gravitacijska segregacija i mimoilaženje nafte zbog heterogenosti. Testom istiskivanja može se dobiti odgovore na razna pitanja kao što su: mijenja li utiskivanje CO₂ propusnost jezgre, kolika je zaostala zasićenost naftom u obuhvatnoj zoni istiskivanjem CO₂ te može li CO₂ mobilizirati tercijarnu naftu pod uvjetima koji su uvjetima istiskivanja polja od onih koji se javljaju u istiskivanju tankom cijevi. Također, jedan od problema je postizanje multikontaktne mješivosti u jezgrama koje su najčešće 5 do 10 cm dugačke. Zbog toga se radi mjerenje na kompozitu (serijski poredanim jezgrama) jezgre (Huppler, 1969). Također je bitno postići početnu močivost stijene koja može biti narušena

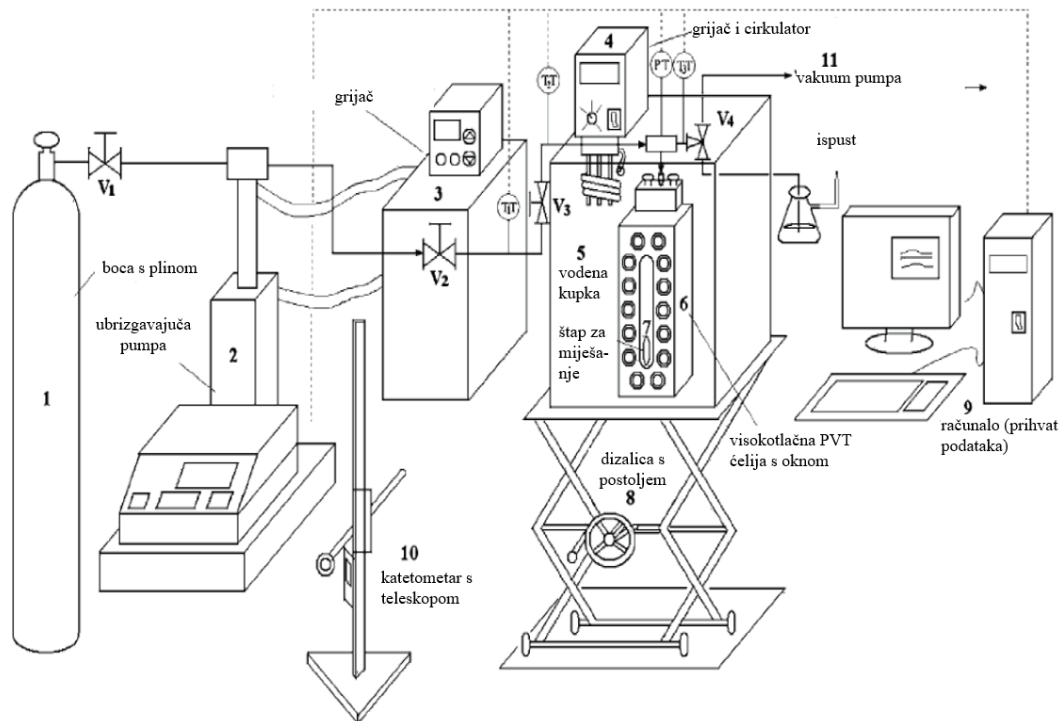
prilikom čišćenja jezgre od prvotno prisutne slojne vode i zadržavanja minerala i soli na jezgri. Na svakoj se jezgri provedu rutinske analize (propusnost, poroznost, i eventualno poroznost pri različitim efektivnim opterećenjima tlaka). Zatim se sve jezgre najčešće zasite modelom slojne vode (definiranom prema salinitetu vode) i mjeri se efektivna propusnost za vodu (k_w) pri 100 % zasićenju vodom (S_w). Zatim se postiže početna močivost zasićivanjem originalnim uzorkom mrtve nafte (engl. *dead oil*, *crude oil*) te „starenjem“ jezgre 4 do 6 tjedana pri povišenoj temperaturi i tlaku. Nakon tog procesa tlak i temperatura se dovode do ležišnih uvjeta. Zatim se utiskuje originalni uzorak nafte (engl. *live oil*) i mjeri se efektivna propusnost pri S_{wi} za što se može reći da je postignuto nakon utiskivanja jednog pornog volumena (PV) uzorka nafte. Posljednji korak je utiskivanje CO_2 , najčešće malim brzinama (npr. $1.5 \text{ cm}^3/\text{h}$), pri tlaku jednakom ili malo većem od prethodno izmjerenog tlaka miješanja, uz bilježenje protoka svih faza na laboratorijskom separatoru (Wenfeng et al., 2016). Podatci koji se na kraju mjere su:

- utisnuti volumen (PV) CO_2 do prodora CO_2 na izlazu iz kompozita
- efikasnost (iscrpak) istiskivanja nafte u trenutku prodora CO_2
- konačna efikasnost istiskivanja (tj. iscrpak)

3.3. Test bubrenja (*swelling test*)

Test bubrenja provodi se u PVT laboratoriju dodavanjem plina u naftu u PVT ćeliji. Testom bubrenja može se odrediti tlak zasićenja te gustoća i viskoznost smjese, a test se provodi u više koraka. Test se provodi dodavanjem plina pri ležišnoj temperaturi i tlaku jednakom tlaku zasićenja uzorka i nastavlja se sve dok se ne postigne određeni molni udjel plina.

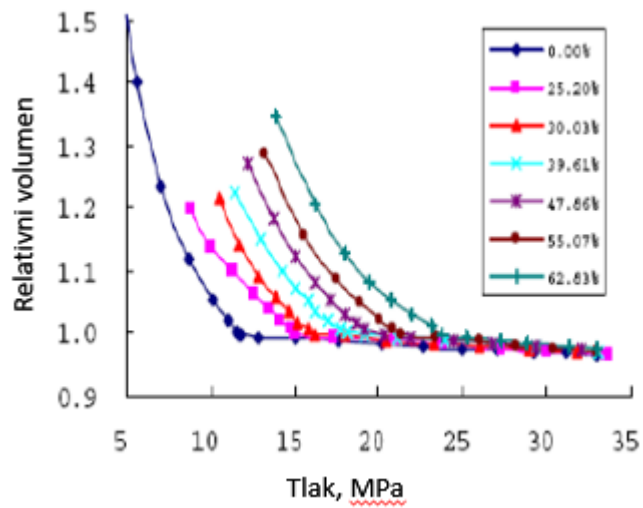
Utiskuje se poznata količina plina te se određeni dio CO_2 miješa u nafti i dolazi do povećavanja tlaka sve dok se sav plin ne otopi. Nakon što se sav plin otopio smjesa u ćeliji je smjesa nafte i CO_2 postigla je novi tlak zasićenja te joj se povećao volumen (nafta bubri). Taj postupak ponavlja se više puta s različitim količinama CO_2 , a pomoću njega se može vidjeti ponašanje nafte nakon što se utisne plin. Podaci koji se dobiju ispitivanjem bubrenja slojne nafte uključuju zavisnost tlaka zasićenja o volumenu injektiranog plina i odnos volumena zasićenog fluida i volumena originalne zasićene slojne nafte (Chen, 2019; Perić, 2007). Najveću ulogu u bubrenju nafte ima povećanje tlaka i smanjenje saliniteta.



Slika 3-3. Shema PVT aparature za mjerenje testa bubrenja (prema Tsau et al, 2010)

3.4. PVT svojstva smjese nafte i CO₂

Pri zavodnjavanju sa CO₂ bitno nam je poznavati tlak, volumen te temperaturu smjese CO₂ i ležišnog fluida i nastojati smanjiti njihovu viskoznost. Pri nižim koncentracijama CO₂ na svakoj krivulji postoji različita točka pregiba što govori da dolazi do oslobađanja plinske faze (Slika 3-4). Tlak na pregibu je tlak zasićenja (engl. *Bubble Pressure*) za tu smjesu. Kako se koncentracija CO₂ povećava tako je točka pregiba sve manje vidljiva. U slučajevima kada je tlak točke ključanja nevidljiv odnosno kada krivulja nema pregib to znači da fluid iz ležišta i CO₂ mogu dostići mješivo stanje u jednom kontaktu. Iz PVT podataka fluida (Yongmao et al. 2004) može se zaključiti kako smanjenje viskoznosti i bubrenje nafte su bitni čimbenici za povećanje iscrpka ležišta nafte. Viskoznost se gotovo pa linearno smanjuje sa povećanjem koncentracije CO₂. Utiskivanjem CO₂ viskoznost možemo smanjiti za od 10% - 70% (Ghedan., 2009).



Slika 3-4. Ovisnost koncentracije CO₂ i pregiba (Ghedan, 2009)

4. ZAKLJUČAK

Metode evaluacije različitih EOR procesa se sve više razvijaju i sve se veći broj čimbenika uzima u obzir, s ciljem smanjenja troškova i rizika utiskivanja, pomoću laboratorijskih analiza, koje više redova veličine jeftinije od utiskivanja na (pilot) bušotinama.

Ono zbog čega najčešće dolazi do diskusije da li su analize u laboratoriju potrebne jest vrijeme za te analize (jer se u projekte utiskivanja najčešće želi krenuti kad je ležište već pri kraju vijeka, što se u nekim državama, poput Kine u zadnje vrijeme premosti planiranjem CO₂-EOR odmah nakon primarne faze pridobivanja) i reprezentativnost modela (tj. uzoraka) u laboratoriju.

PVT analize su nezaobilazne za evaluaciju CO₂-EOR procesa, pošto kontinuirane promjene svojstava nafte prilikom utiskivanja CO₂ čine kompleksan sustav, kojeg je moguće jedino simulirati numeričkim simulatorom. Čak i u slučaju kad su dostupni ulazni podatci za ležišni simulator, postizanje njihove reprezentativne kvalitete, tj. „prevođenje“ svojstava mjerenih u laboratoriju na razinu cijelog ležišta (engl. *upscaling*) sa svim njegovim svojstvima heterogenosti i anizotropije je jako teško.

Test bubrenja nafte je vremenski zahtjevniji od standardnih PVT analiza, a također, postoje i tehničke prepreke jer mnoge PVT ćelije imaju limit tlaka. Iz tog razloga se taj test često ne provede do uvjeta u kojim se postigne potpuna topivost CO₂ u nafti.

Slim-tube test ne uzima u obzir svojstva stijena promatranog ležišta, nego se izvodi u cijevi u kojoj je komprimiran (pakiran, engl. sand-pack) pijesak, a daje vrijedan podatak o tlaku miješanja. Iako ovdje nije uzeta u obzir heterogenost stijena i u stvarnom ležištu može doći do prstolikog probijanja, slim-tube test je neophodan za procjenu minimalnog tlaka miješanja, kao optimalnog tlaka utiskivanja. Iznad tog tlaka, utiskivanje može biti preskupo zbog cijene kompresije, a ispod tog tlaka će većina CO₂ skoro sigurno prodirati do proizvodnih bušotina bez pozitivnih učinaka na viskoznost i gustoću (bubrenje) nafte. Međutim, takvi su testovi također dugotrajni, jer je nakon svakog utiskivanja (npr. utiskivanje u različitim WAG omjerima) potrebno pripremiti očišćenu cijev s novim pijeskom.

Testovi utiskivanja u serijski posloženi set jezgri su zbog pripreme uzoraka također dugotrajni, ali i skupi. Pored skupoće aparature kojom se može spojiti više držača jezgre, dolazi do

problema tzv. *end efekata* na rubovima jezgri, tj. na mjestu gdje se dodiruju dvije jezgre (ili mjestu gdje iz jedne jezgre fluid ulazi u drugu).

Pored ovih ispitivanja, spomenuti su parametri koje bi bilo dobro poznavati, poput promjene močivosti stijene i nafte te promjene međupovršinske napetosti između CO₂ i nafte. Močivost stijene (iako se radi o mjerenju koje nije skupo), se ispituje mjesecima, a u slučaju otapanja CO₂ u nafti, trebalo bi se mjeriti za niz koncentracija CO₂. Mjerenje međupovršinske napetosti je također relativno jeftino, ali postoje tehničke zapreke mjerenja pri traženim uvjetima temperature i tlaka. Ova dva parametra ne predstavljaju izravno ulazne podatke za ležišnu simulaciju i stoga se rijetko mjere.

Može se stoga zaključiti kako je evaluacija nekog ležišta za CO₂-EOR proces dugotrajan i skup postupak kojim se smanjuje rizik ulaganja. Iz tog razloga postupak se sastoji od tri koraka, tj. razine – laboratorijskih ispitivanja, pilot utiskivanja na samo nekoliko bušotina te, ukoliko se nakon pilot utiskivanja pokaže potencijal za CO₂-EOR, kreće se u ulaganje za površinski sustav, ulaganje u opremanje starih ili bušenje novih bušotina i općenito kreće priprema cijelog naftnog ležišta za masovno, tj. komercijalno utiskivanje CO₂. U tom smislu, evaluacija ležišta za primjenu CO₂-EOR sastoji se od niza kompromisa, koji se sastoje u procjeni vremena za mjerenje parametara, cijene mjerenja te odnosa svih ulaganja i rizika da će se postići ciljani iscrpak.

5. POPIS LITERATURE

1. BRETZ, R.E., SPECTER, R. M., i ORR, F. M., 1988. Effect of pore structure on miscible displacement in laboratory cores. *SPE reservoir engineering*, 3(03), 857-866.
2. BUI, L.H., TSAU, J.S. i WILLHITE, G.P., 2010, April. Laboratory investigations of CO₂ near-miscible application in Arbuckle reservoir. In *SPE Improved Oil Recovery Symposium*.
3. CHEN, P., SELVEINDRAN, A., KUMAR, C., SALOMA, Y., BOSE, S., BALASUBRAMANIAN, S. i THAKUR, G., 2019. CO₂-EOR and carbon storage in indian oilfields: from laboratory study to pilot design. In *SPE Western Regional Meeting*. OnePetro.
4. CHRISTENSEN, J. R., STENBY, E. H., i SKAUGE, A., 2001. Review of WAG field experience. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 4(02), 97-106.
5. GHEDAN, S. G., 2009. Global laboratory experience of CO₂-EOR flooding. *SPE/EAGE reservoir characterization and simulation conference*. OnePetro.
6. HUANG, E. T. S., 1992. The effect of oil composition and asphaltene content on CO₂ displacement. In *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium*. OnePetro.
7. HUANG, E. T. S., i HOLM, L. W., 1988. Effect of WAG injection and rock wettability on oil recovery during CO₂ flooding. *SPE reservoir engineering*, 3(01), 119-129.
8. HUPPLER, J.D., 1969. Waterflood relative permeabilities in composite cores. *Journal of Petroleum Technology*, 21(05), pp.539-540.
9. KAZEMI, A., i JAMIALAHMADI, M., 2009. The effect of oil and gas molecular diffusion in production of fractured reservoir during gravity drainage mechanism by CO₂ injection. In *EUROPEC/EAGE Conference and Exhibition*. OnePetro.
10. KHAN, M. Y., KOHATA, A., PATEL, H., SYED, F. I., i AL SOWAIDI, A. K., 2016. Water alternating gas WAG optimization using tapered WAG technique for a giant offshore Middle East Oil Field. In *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference*. OnePetro.
11. PERIĆ, M., 2007. Englesko-hrvatski enciklopedijski rječnik istraživanja i proizvodnje nafte i plina. Zagreb, INA Industrija nafte dd.

12. RANDALL, T.E. i BENNION, D.B., 1989. Laboratory factors influencing slim tube test results. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 28(04).
13. SPENCE, A. P., i WATKINS, R. W., 1980. The effect of microscopic core heterogeneity on miscible flood residual oil saturation. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. OnePetro.
14. TSAU, J.S., BUI, L.H. i WILLHITE, G.P., 2010, April. Swelling/extraction test of a small sample size for phase behavior study. In *SPE improved oil recovery symposium*. OnePetro.
15. VULIN, D., 2016. Višefazni protok u poroznoj stijeni. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, rudarsko geološko naftni fakultet.
16. VULIN, D., 2019. *E-lecture 6: CO2-EOR. ENOS project (H2020)*, dostupno online: <http://www.enos-project.eu/highlights/e-books/e-lecture-6-co2-eor/> (zadnji pristup, 28. srpnja, 2021.)
17. VULIN, D., GAĆINA, M. i BILIČIĆ, V., 2018. Slim-tube simulation model for CO2 injection EOR. *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 33(2), pp.37-49.
18. WENFENG et al., 2016, October. Produced Gas Utilisation Strategy Study on Low Permeability Reservoir CO2 Eor Process. In *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*.
19. YONGMAO, H., ZENGGUI, W., BINSHAN, J., YUEMING, C., i XIANGJIE, L., 2004. Laboratory investigation of CO2 flooding. *Nigeria Annual International Conference and Exhibition*. OnePetro.

IZJAVA

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

Domagoj Mrnjavčić

Domagoj Mrnjavčić



KLASA: 602-04/21-01/117
URBROJ: 251-70-12-21-2
U Zagrebu, 17.9.2021.

Domagoj Mrnjavčić, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/117, URBROJ: 251-70-12-21-1 od 26.4.2021. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

LABORATORIJSKE ANALIZE POTREBNE ZA EVALUACIJU CO₂-EOR PROCESA

Za voditelja ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada Prof.dr.sc. Domagoj Vulin nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Voditelj:

(potpis)

Prof.dr.sc. Domagoj Vulin

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Vladislav Brkić

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Dalibor
Kuhinek

(titula, ime i prezime)