

# Pribušotinska oštećenja ležišnih stijena i njihovo uklanjanje kiselinskim obradama na primjeru pješčenjaka i karbonata

---

Hudin, Filip

Master's thesis / Diplomski 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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:014196>

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

Diplomski studij naftnog rudarstva

**PRIBUŠOTINSKA OŠTEĆENJA LEŽIŠNIH STIJENA I NJIHOVO  
UKLANJANJE KISELINSKIM OBRADAMA NA PRIMJERU PJEŠČENJAKA I  
KARBONATA**

Diplomski rad

Filip Hudin

N388

Zagreb, 2023.

**PRIBUŠOTINSKA OŠTEĆENJA LEŽIŠNIH STIJENA I NJIHOVO UKLANJANJE KISELINSKIM OBRADAMA NA PRIMJERU PJEŠČENJAKA I KARBONATA**

Filip Hudin

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

Sažetak

Kiselinske obrade ležišnih stijena jedna su od metoda stimulacije ležišta. Najjeftinija i najčešće korištena među njima je kiselinska obrada skeleta ležišne stijene, koja se temelji na utiskivanju kiseline u ležište, pri tlaku manjem od tlaka frakturiranja stijena. Kroz ovaj diplomski rad opisani su mehanizmi oštećenja ležišnih stijena te načini na koji se ta oštećenja manifestiraju, poput skin faktora. Također se u radu opisuju osnovni principi uklanjanja oštećenja ležišnih stijena hidrauličkim frakturiranjem kiselinom i kiselinskom obradom skeleta ležišne stijene. Dalje se opisuju kiseline korištene u takvim obradama te aditivi koji se dodaju u kiseline s ciljem prilagođavanja svake obrade specifičnim uvjetima u kojima se izvodi. U radu se stavlja naglasak na kiselinske obrade skeleta ležišne stijene zbog njihove ekonomičnosti i široke primjene. Detaljno su opisani postupci dizajniranja kiselinskih obrada skeleta ležišnih stijena karbonata i pješčenjaka. Ti postupci nisu samo opisani, već su i prikazani na primjerima kiselinske obrade skeleta izvedenih u Republici Hrvatskoj.

Ključne riječi: kiselinske obrade, kiselinske obrade skeleta ležišne stijene, oštećenja ležišne stijene, karbonati, pješčenjaci

Završni rad sadrži: 58 stranica, 16 tablica, 11 slika i 18 referenci.

Jezik izvornika: Hrvatski

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

Mentor: Dr. sc. Vladislav Brkić, izvanredni profesor RGNF-a

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

**NEAR WELLBORE DAMAGE OF RESERVOIR ROCKS AND THE REMOVAL OF THE  
DAMAGE THROUGH THE PROCEDURE OF ACIDIZING, ON THE EXAMPLE OF SANDSTONE  
AND CARBONATE RESERVOIRS**

Filip Hudin

Thesis completed at: University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering  
The Department of Oil and Gas Engineering and Energetics  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Acidizing oil wells is a way of stimulating hydrocarbon reservoirs. The cheapest and most frequently used method of acidizing is matrix acidizing, which relies on pumping acid into the reservoir, at pressure rates which won't cause reservoir fracturing. This thesis defines wellbore damage, the mechanisms which cause it and how the damage is manifested, such as skin factor. Furthermore it describes the principles of damage removal through the procedures of fracture acidization and matrix acidizing. It also describes the acids used in the procedures, as well as the additives used to design the acid for the specific conditions of every procedure. The thesis focuses on matrix acidizing, because of its cost-effectiveness and wide spread usage. It describes in detail the procedures of matrix acidizing of both sandstones and carbonates. These procedures are not only described, but also show using two real time examples.

Keywords: Oil well acidizing, matrix acidizing, wellbore damage, sandstones, carbonates

Thesis contains: 58 pages, 16 tables, 11 figures and 18 references.

Original in: Croatian

Deposited at: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisors: PhD Vladislav Brkić, associate professor

Reviewers: PhD Vladislav Brkić, associate professor  
PhD Sonja Koščak Kolin, assistant professor  
PhD Borivoje Pašić, associate professor

## SADRŽAJ

<b>POPIS SLIKA .....</b>	<b>I</b>
<b>POPIS TABLICA .....</b>	<b>II</b>
<b>POPIS KORIŠTENIH KRATICA.....</b>	<b>III</b>
<b>POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA.....</b>	<b>V</b>
<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OŠTEĆENJE LEŽIŠNIH STIJENA.....</b>	<b>3</b>
2.1. Skin faktor i pseudo skinovi .....	8
2.2. Mehanizmi oštećenja ležišnih stijena.....	11
2.2.1. <i>Mehanički mehanizmi oštećenja ležišnih stijena</i> .....	12
2.2.2. <i>Kemijski mehanizmi oštećenja ležišnih stijena</i> .....	12
2.2.3. <i>Biološki mehanizmi oštećenja ležišnih stijena</i> .....	16
2.2.4. <i>Termički mehanizmi oštećenja ležišnih stijena</i> .....	16
<b>3. KISELINSKE OBRADJE LEŽIŠNIH STIJENA.....</b>	<b>17</b>
3.1. Kiseline u kiselinskim obradama ležišnih stijena .....	21
3.1.1. <i>Klorovodična kiselina</i> .....	22
3.1.2. <i>Fluorovodična kiselina</i> .....	23
3.1.3. <i>Octena kiselina</i> .....	23
3.1.4. <i>Mravlja kiselina</i> .....	24
3.2. Dodaci kiselinama.....	24
3.2.1. <i>Inhibitori korozije</i> .....	25
3.2.2. <i>Otapala dvojne topivosti</i> .....	27
3.2.3. <i>Surfaktanti</i> .....	27
3.2.4. <i>Smanjivači trenja</i> .....	28
3.2.5. <i>Aditivi za sprječavanje gubitka fluida</i> .....	28
3.2.6. <i>Skretači toka kiseline</i> .....	29
3.2.7. <i>Sredstva za kontrolu željeza</i> .....	31
3.2.8. <i>Aditivi za čišćenje</i> .....	31

3.3.	Kiselinska obrada skeleta ležišne stijene .....	31
3.4.	Hidrauličko frakturiranje kiselinom.....	33
<b>4.</b>	<b>KISELINSKA OBRADA SKELETA PJEŠČENJAKA I KARBONATA.....</b>	<b>35</b>
4.1.	Kiselinska obrada skeleta pješčenjaka .....	35
4.1.1.	<i>Prethodnica.....</i>	<i>36</i>
4.1.2.	<i>Glavna radna kapljevina.....</i>	<i>37</i>
4.1.3.	<i>Nahodnica.....</i>	<i>39</i>
4.2.	Kiselinska obrada skeleta karbonata .....	39
4.2.1.	<i>Prethodnica.....</i>	<i>41</i>
4.2.2.	<i>Glavna radna kiselina.....</i>	<i>41</i>
4.2.3.	<i>Nahodnica.....</i>	<i>41</i>
<b>5.</b>	<b>USPOREDBA KISELINSKE OBRADE SKELETA KARBONATA I PJEŠČENJAKA NA PRIMJERIMA U REPUBLICI HRVATSKOJ .....</b>	<b>42</b>
5.1.	Primjer kiselinske obrade pješčenjaka .....	42
5.1.1.	<i>Temeljni podaci o bušotini x.....</i>	<i>42</i>
5.1.2.	<i>Postupak kiselinske obrade sloja.....</i>	<i>44</i>
5.1.3.	<i>Receptura i cijena kemikalija potrebnih za kiselinsku obradu .....</i>	<i>44</i>
5.1.4.	<i>Vrijeme izvođenja radova .....</i>	<i>47</i>
5.1.5.	<i>Ukupni predviđeni troškovi za provedbu kiselinske obrade bušotine x.....</i>	<i>48</i>
5.2.	Primjer kiselinske obrade karbonata .....	48
5.2.1.	<i>Temeljni podaci o bušotini y.....</i>	<i>48</i>
5.2.2.	<i>Postupak kiselinske obrade sloja.....</i>	<i>49</i>
5.2.3.	<i>Receptura i cijena kemikalija potrebnih za kiselinsku obradu .....</i>	<i>50</i>
5.3.	Usporedba kiselinskih obrada bušotine x i bušotine y.....	52
<b>6.</b>	<b>ZAKLJUČAK.....</b>	<b>55</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>57</b>

## POPIS SLIKA

<b>Slika 2-1.</b> Shematski prikaz oštećene pribušotinske zone.....	4
<b>Slika 2-2.</b> Krivulje raspodjele tlakova u stijenama uokolo kanala bušotine, prilikom proizvodnje iz oštećenog i neoštećenog ležišta .....	6
<b>Slika 2-3.</b> Raspored pada tlakova prilikom proizvodnje .....	9
<b>Slika 2-4.</b> Točke gubitka tlaka u proizvodnom sustavu tijekom pridobivanja ugljikovodika .....	10
<b>Slika 2-5.</b> Čestice minerala glina, pričvršćene na zrna pijeska prije prodora filtrata radnog fluida.....	13
<b>Slika 2-6.</b> Bubrenje glina, kao posljedica prodora filtrata radnog fluida u porni prostor ležišne stijene.....	14
<b>Slika 2-7.</b> Tok vode u situaciji kada su zrna pijeska naftomočiva .....	15
<b>Slika 3-1.</b> Utjecaj djelovanja temperature na djelovanje inhibitora korozije.....	26
<b>Slika 3-2.</b> Ponašanje aditiva za sprječavanje gubljenja fluida .....	29
<b>Slika 3-3.</b> Prodiranje kiseline u ležišnu stijenu u slučaju bez i u slučaju sa skretačima toka kiseline.....	30
<b>Slika 4-1.</b> Potrebni volumen <i>Mud Acid-a</i> kao funkcija specifičnog protoka i radijusa kemijske reakcije pri temperaturi od 120 °C .....	38

## POPIS TABLICA

<b>Tablica 5-1.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 16,0 m <sup>3</sup> mješavine NaOH i NaOCl (glavni fluid) .....	45
<b>Tablica 5-2.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 10,0 m <sup>3</sup> otopine NaOH (nahodnica 1).....	45
<b>Tablica 5-3.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 10,0 m <sup>3</sup> vode s dodatkom površinski aktivnih tvari (nahodnica 2) .....	45
<b>Tablica 5-4.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu organskog otapala u svrhu kiselinske obrade bušotine x .....	45
<b>Tablica 5-5.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 15,0 m <sup>3</sup> 15%-tne HCl s dodacima (prethodnica) .....	46
<b>Tablica 5-6.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 20,0 m <sup>3</sup> 12%-tne HCl i 3%-tne HF (glavni fluid).....	46
<b>Tablica 5-7.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 10,0 m <sup>3</sup> 7,5%-tne HCl s dodacima (nahodnica) .....	46
<b>Tablica 5-8.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 30,0 m <sup>3</sup> vode s dodatkom površinski aktivnih tvari (fluid za protiskivanje i probe primanja) .....	47
<b>Tablica 5-9.</b> Tablica količina i cijena kemikalija potrebnih za pripremu anorganskog otapala u svrhu kiselinske obrade bušotine x .....	47
<b>Tablica 5-10.</b> Vremenski raspored obavljanja kiselinske obrade .....	47
<b>Tablica 5-11.</b> Ukupna cijena kiselinske obrade u bušotini x .....	48
<b>Tablica 5-12.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 24,0 m <sup>3</sup> obrađene vode (prethodnica i nahodnica) .....	50
<b>Tablica 5-13.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 15,0 m <sup>3</sup> 13%-tne octene i 9%-tne mravlje kiseline (glavni fluid) .....	51
<b>Tablica 5-14.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 35,0 m <sup>3</sup> 13%-tne octene i 9%-tne mravlje kiseline (glavni fluid) .....	51
<b>Tablica 5-15.</b> Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu radnih fluida u svrhu kiselinske obrade bušotine y .....	51
<b>Tablica 5-16.</b> Ukupna cijena kiselinske obrade bušotine y .....	52



## POPIS KORIŠTENIH KRATICA

API (engl. *American Petroleum Institute*) – američki naftni institut

API RP 24 (engl. *American Petroleum Institute Recommended Practices 24*) – preporučene prakse američkog naftnog instuta 24

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  – kalcijev acetat

$\text{Ca}(\text{HCOO})_2$  – kalcijev format

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  – kalcijev bikarbonat

$\text{CaCO}_3$  – vapnenac

$\text{CaCl}_2$  – kalcijev klorid

$\text{CaF}_2$  – kalcijev fluorid

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  – dolomit

$\text{CH}_3\text{COO}^-$  - acetatni ion

$\text{CH}_3\text{COOH}$  – octena kiselina

$\text{CO}_2$  – ugljikov dioksid

-COOH – karbksilna skupina

EGMBE- etilen glikol monobutileter

EIA (engl. *U.S. Energy Information Administration*) - Američka agencija za informacije o energetici

EUE – external-upset-end

H – vodik

$\text{H}^+$  - vodikov ion

HCl – klorovodična kiselina

HCN – cijanovodična kiselina

HF – fluorovodična kiselina

$\text{HNO}_3$  – dušična kiselina

HCOOH – mravlja kiselina  
H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – ugljična kiselina  
H<sub>2</sub>O – voda  
H<sub>2</sub>S – sumporovodik  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – sumporna kiselina  
H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – fluorosilicijska kiselina  
H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – sumporasta kiselina  
H<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> – fluoroalumijska kiselina  
H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> - hidronijev ion  
H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – fosforna kiselina  
ID – izdašnost dotoka fluida u kanal bušotine  
IP – stvarni indeks proizvodnosti  
IP' – idealni indeks proizvodnosti  
KCl – kalijev klorid  
Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – magnezijev acetat  
Mg(HCOO)<sub>2</sub> – magnezijev format  
MgCl<sub>2</sub> – magnezijev klorid  
NaCl – natrijev klorid  
NaOH – natrijev hidroksid  
NaOCl – natrijev hipoklorit  
NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> – amonijev bifluorid  
NH<sub>4</sub>Cl – amonijev klorid  
SiF<sub>4</sub> – silicijev tetrafluorid  
SiO<sub>2</sub> – silicijev dioksid

**POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA**

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
a	m	a koordinata bušotine
B	$m^3/m^3$	Volumni faktor
b	m	b koordinata bušotine
c	m	c koordinata bušotine
h	m	Debljina ležišta
$I_{x/y}$	-	XY anizotropski indeks formacije
$I_{x/z}$	-	XZ nizotropski indeks formacije
IP	-	Indeks proizvodnosti
$k_s$	$m^2$	Efektivna propusnost oštećene zone
$k_x$	$m^2$	Propusnosti u x smjeru u anizotropnom poroznom mediju
$k_y$	$m^2$	Propusnosti u y smjeru u anizotropnom poroznom mediju
$k_z$	$m^2$	Propusnosti u z smjeru u anizotropnom poroznom mediju
k	$m^2$	Propusnost
l	m	Linearna udaljenost u smjeru protoka
m	-	Nagib pravocrtnog dijela krivulje porasta tlaka
MD	m	Mjerena dubina
$p_d$	Pa	Dinamički tlak na dnu oštećene bušotine
$p_d'$	Pa	Dinamički tlak na dnu neoštećene bušotine
$p_s$	Pa	Statički tlak na dnu bušotine
$p_u$	Pa	Tlak utiskivanja slojne vode u bušotinu x
$\Delta p$	Pa	Depresija statičkog i dinamičkog tlaka na dnu oštećene bušotine
$\Delta p_{skin}$	Pa	Razlika između depresija u oštećenoj i neoštećenoj bušotini
$\Delta p'$	Pa	Depresija statičkog i dinamičkog tlaka na dnu neoštećene bušotine
$r_b$	m	Radijus bušotine
$r_e$	m	Radijus crpljenja
$r_s$	m	Radijus oštećene zone
$\Delta r$	m	Radijus kemijske reakcije

s	-	Skin faktor
$V_{\text{HCl}}$	$\text{m}^3/\text{m}$	Potreban volumen klorovodične kiseline za otapanje svih, u kiselini topivih materijala do radijalne udaljenosti $r_s$
$V_p$	$\text{m}^3/\text{m}$	Volumen pora ležišne stijene
q	$\text{m}^3/\text{d}$	Proizvodnja
$X_{\text{HCl}}$	-	Maseni udio stijenskog materijala topivog u HCl
$\beta$	$\text{m}^3/\text{m}^3$	Snaga otapanja kiseline
$\Phi$	-	Šupljikavost
$\mu$	$\text{Pa} \times \text{s}$	Viskoznost fluida

## 1. UVOD

Potražnja za svim oblicima energije na globalnoj razini u konstantom je porastu. Nastavak takvih trendova predviđa se sve do 2050. godine te se također predviđa da će najveći izvor energije ostati nafta (United States Energy Information Administration, 2021). Američka agencija za informacije o energetici (engl. *U.S. Energy Information Administration-EIA*), očekuje porast potražnje za energijom u visini od 46% unutar sljedećih 30 godina, uzrokovan porastom populacije te ekonomskim rastom, ponajviše Azijskih država u razvoju. To će prirodno rezultirati potrebom za porastom proizvodnje nafte i plina, tehnološkim inovacijama te političkim prilagodbama uz sve veću primjenu obnovljivih izvora energije.

Sukladno ovim predviđanjima postoji potreba za povećanjem proizvodnje nafte i plina, koju je moguće postići na dva načina: pronalaženjem novih rezervi, ili optimizacijom proizvodnje iz već postojećih ležišta. Optimizacija rada postojećih ležišta može se postići na razne načine, a jedan od tih načina optimizacije su kiselinske obrade stijena. Kiselinskim obradama povećava se prirodno mala propusnost stijena ili se njima uklanjaju oštećenja nastala tijekom raznih operacija u bušotini, poput izrade ili opremanja bušotine.

Pronalaženje novih rezervi ugljikovodika zahtjeva velika kapitalna ulaganja te podrazumijeva dugi proces za povrat ulaganja te je proizvodnja iz novijih nalazišta uglavnom skuplja zbog manje pristupačnih uvjeta u kojima se ta nova nalazišta nalaze. Kompanije se, s obzirom na navedene razloge, sve više koncentriraju na optimizaciju proizvodnih parametara iz već postojećih bušotina i ležišta.

Proizvodnja nafte i plina u današnjici nezamisliva je bez kiselinske obrade stijena, a takve obrade postale su uobičajena praksa na naftno-plinskim ležištima. Najčešći načini izvedbe kiselinske obrade su: hidrauličko frakturiranje stijena kiselinom, kiselinska obrada skeleta ležišne stijene te kiselinsko pranje perforacija (Čikeš, 1985).

Hidrauličko frakturiranje kiselinom provodi se utiskivanjem kiseline, pri tlaku koji izaziva lomljenje stijena ili otvaranje postojećih pukotina. Kiselina reagira u kontaktu sa stijenkama pukotine, što rezultira urezivanjem neravnina, kroz koje će kasnije slojni fluid dotjecati u kanal bušotine.

Kiselinsko pranje perforacija provodi se s ciljem uklanjanja taloga, topivih u kiselini, iz perforacija zaštitnih cijevi ili taloga sa stijenci kanala bušotine. Kako bi se postiglo što efikasnije uklanjanje taloga, kiselinu se postavi na određeni razmak u bušotini te ju se ostavi

da određeno vrijeme reagira s talozima. Nakon toga produkti reakcije i preostala kiselina istiskuju se iz bušotine.

Kiselinska obrada skeleta ležišne stijene temelji se na zaobilaženju, ili čak uklanjanju oštećenja nastalog djelovanjem kamenca, glina, isplake ili naslaga ugljikovodika, s ciljem vraćanja prirodne propusnosti ležišta. Tri najčešće izvedbe kiselinskih obrada skeleta ležišnih stijena su: namakanje, ispiranje mlazom ili cirkuliranje ispod tlaka frakturiranja.

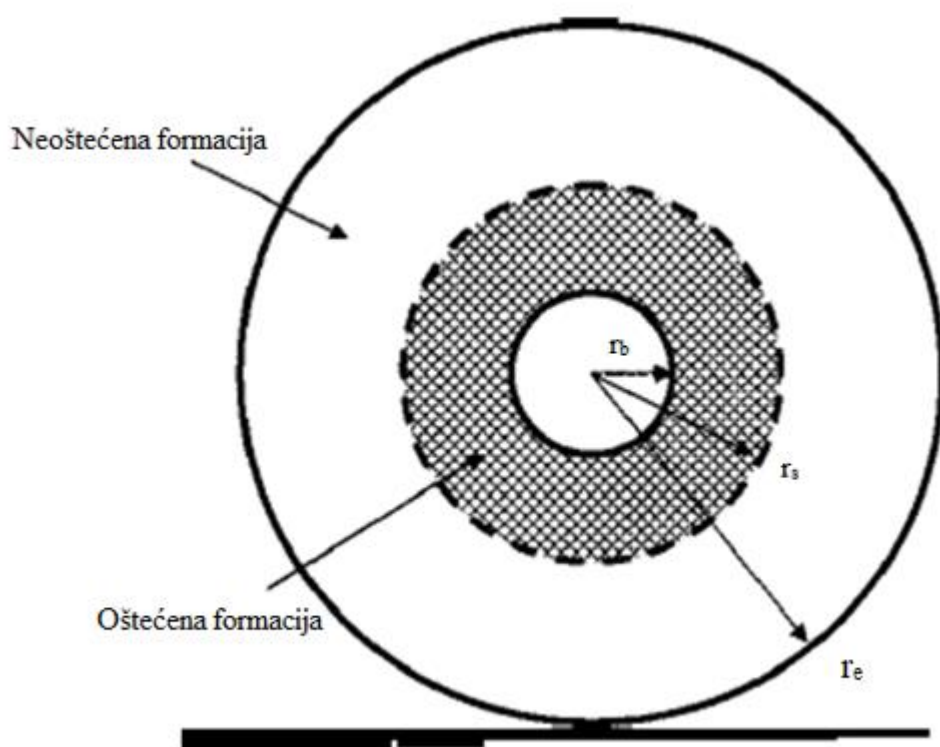
U ovom diplomskom radu obrađuju se oštećenja ležišnih stijena te načini njihovog uklanjanja kiselinskim obradama u pješčenjacima i karbonatima. Kvalitetno odrađene kiselinske obrade dovode do povećanja proizvodnosti bušotina, što produljuje njihov radni vijek i povećava njihovu ekonomičnost. Takve obrade od velikog su značaja jer se njima pokušava optimizirati proizvodnju ugljikovodika iz postojećih bušotina te povećati iscrpak.

## 2. OŠTEĆENJE LEŽIŠNIH STIJENA

Oštećenje ležišnih stijena je pojam koji se koristi kako bi se opisalo smanjenje propusnosti ležišta zasićenih ugljikovodicima, koje je uzrokovano različitim postupcima i uzrocima. Takvo oštećenje može predstavljati značajnu operativnu te ekonomsku prepreku tijekom proizvodnje ugljikovodika. Oštećenja mogu nastati prilikom različitih radnih zahvata u bušotinama, točnije prilikom izvođenja: bušenja, cementiranja, perforiranja, opremanja i održavanja bušotine, postavljanja pješčanih zasipa, proizvodnje, stimulacijskih radova ili utiskivanja u bušotinu. Procjena oštećenja, kontrola te uklanjanje oštećenja ležišne stijene spadaju u probleme koje je potrebno ukloniti kako bi se postiglo što efikasnije iskorištavanje rezerva ugljikovodika. Oštećenja ležišta uzrokovana su mnogobrojnim faktorima, kao što su primjerice fizikalno-kemijske, kemijske, hidrodinamičke, termičke i biološke interakcije fluida, čestica i porozne formacije. Također uzrok oštećenjima mogu biti naprezanja unutar formacije i trošenje stijene uzrokovano djelovanjem fluida. U uobičajenim okolnostima, slojna voda i sitne čestice privržene na površinu poroznog medija i pora, nalaze se u ravnoteži s pornim fluidima. No promjene u naprezanjima te kemijskim i termodinamičkim uvjetima mogu stvoriti uvjete neravnoteže, uzrokujući promjene saliniteta, brzine protjecanja fluida u pornom prostoru, termičke šokove i odvajanje čvrstih čestica. Kada se postojeći uvjeti ravnoteže poremete prilikom proizvodnje iz ležišta primarnim ili sekundarnim metodama podizanja kapljevine, razni minerali se otapaju te tom prilikom stvaraju različite ione u tekućoj fazi. To uzrokuje oslobađanje finih čestica s površine porozne formacije u fluid, pri čemu te čestice postaju mobilne. U takvim uvjetima stvara se situacija u kojoj pokretni ioni i fine čestice mogu međusobno reagirati na razne načine, u pornom prostoru ležišta, pri čemu može doći do značajnih poteškoća u vidu oštećenja samog ležišta.

Oštećenje ležišnih stijena očituje se u smanjenju propusnosti, skin efektu te smanjenju proizvodnosti bušotine. S obzirom na činjenicu da nije moguće ukloniti sva oštećenja ležišnih stijena, najbolja praksa je prevencija, odnosno izbjegavanje nastanka oštećenja. Sprječavanje nastajanja oštećenja ležišnih stijena uglavnom nije moguće ostvariti, no svakako ga je moguće svesti na nekakav minimum. Smanjenje oštećenja na minimum moguće je ostvariti korištenjem odgovarajućih modela predviđanja oštećenja formacije te pažljivo planiranih laboratorijskih testiranja i testiranja sa samoga polja, koja omogućuju usmjeravanje i pomoć prilikom razvoja strategija za sprečavanje, odnosno minimiziranje oštećenja ležišnih stijena (Civan, 2007).

Bez obzira na uzrok oštećenja ležišnih stijena, to oštećenje uvijek se očituje kao smanjenje propusnosti stijene, odnosno proizvodnosti bušotine. Glavni razlog oštećenja najčešće je djelomično čepljenje pornog prostora pribušotinske zone, zbog čega dolazi do smanjenja početne propusnosti u oštećenoj zoni. Svako oštećenje ležišnih stijena kvantificira se skin-faktorom. Skin faktor je bezdimenzionalan parametar, koji se odnosi na prividan, odnosno efektivan i stvarni radijus bušotine, ovisno o parametrima oštećenog područja (Hawkins, 1956). Na Slici 2-1 prikazane su pribušotinske zone, na kojem su označeni i prividni te efektivni radijus bušotine. Oznaka  $r_b$  predstavlja radijus bušotine, dok oznaka  $r_s$  označava radijus oštećene zone, a oznaka  $r_e$  stoji za radijus crpljenja.



**Slika 2-1.** Shematski prikaz oštećene pribušotinske zone (Civan, 2007)

$$(r_b)_{\text{prividni}} = e^{-s}(r_b)_{\text{stvarni}} \quad (2-1.)$$

U jednadžbi 2-1 slovo  $s$  označava skin faktor. Skin faktor je parametar koji u sebi sadrži utjecaj jačine i dubine oštećenja u pribušotinskoj zoni. On se zbog svoje jednostavnosti i praktičnosti često koristi u analizama ležišta te pri interpretaciji testiranja bušotina. S toga postoji potreba za izražavanjem skin faktora na temelju analitičkih rješenja pojednostavljenih modela, koji povezuju uvjete formacije i fluida s protokom fluida u bušotini. Popularan pristup rješavanju tog problema je postavljanje formule za



jednodimenzionalan protok u homogenom poroznom mediju. U drugim slučajevima poput anizotropnog eliptičnog i izotropnog radijalnog protoka, ti protoci se mogu svesti na izraz jednodimenzionalnog protoka, koristeći sljedeće jednadžbe:

$$\frac{r^2}{k_x k_y k_z} = \frac{(x-a)^2}{k_x} + \frac{(y-b)^2}{k_y} + \frac{(z-c)^2}{k_z} \quad (2-2.)$$

$$l = \ln r \quad (2-3.)$$

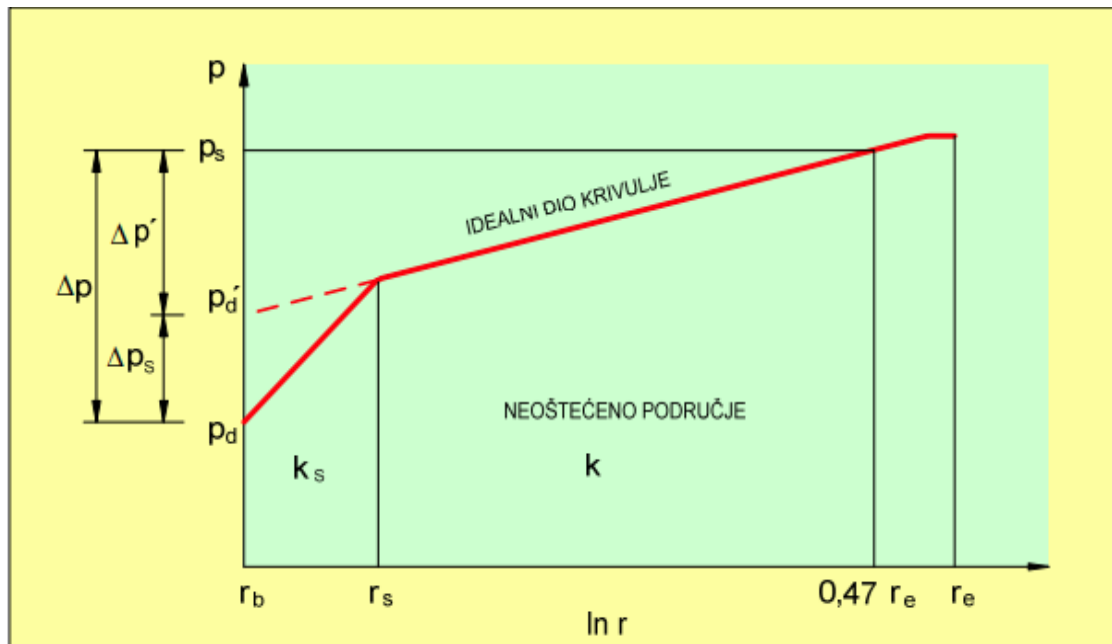
U jednadžbi 2-2 faktori  $K_x$ ,  $K_y$  i  $K_z$  predstavljaju propusnosti u x, y i z smjerovima u anizotropnom poroznom mediju, dok a, b i c predstavljaju koordinate bušotine. Faktori r i l, u jednadžbi 2-3, predstavljaju radijalne i linearne udaljenosti u smjeru protoka. Anizotropni indeksi formacije  $I_{x/y}$  i  $I_{x/z}$ , prema Muskatu (1937), definirani su kao :

$$I_{x/y} = \sqrt{\frac{k_x}{k_y}} \quad (2-4.)$$

$$I_{x/z} = \sqrt{\frac{k_x}{k_z}} \quad (2-5.)$$

Izrazi iz jednadžba 2-4 i 2-5 koriste se u svrhu skaliranja. Iako primjena takve transformacije podrazumijeva aproksimaciju oblika ležišta na sferu, i dalje se koristi radi svoje praktičnosti i dovoljne razine preciznosti (Civan, 2007).

Glavna posljedica oštećenja ležišnih stijena je smanjenje dotoka fluida iz ležišta u kanal bušotine, u odnosu na dotok pri početku proizvodnje, odnosno na dotok iz neoštećenog dijela ležišta. Do smanjenja proizvodnje dolazi zbog dodatnog pada dinamičkog tlaka u bušotini prilikom proizvodnje iz oštećenog ležišta. Na Slici 2-2 prikazane su krivulje koje opisuju raspodjelu tlakova prilikom proizvodnje ugljikovodika iz iste bušotine, no jedna krivulja opisuje tlakove prilikom proizvodnje iz neoštećenog ležišta, dok druga opisuje raspodjelu tlakova kod proizvodnje iz oštećenog ležišta (Gaurina-Međimurec, 2004).



**Slika 2-2.** Krivulje raspodjele tlakova u stijenama ukolo kanala bušotine, prilikom proizvodnje iz oštećenog i neoštećenog ležišta (Gaurina-Međimurec, 2004)

S obzirom na to da je izdašnost dotoka fluida u kanal bušotine (ID) bitan faktor za promatranje oštećenja stijena, potrebno je odrediti odnose proizvodnje iz bušotine u slučaju proizvodnje iz neoštećenih te slučaju proizvodnje iz oštećenih stijena. Te odnose je potrebno odrediti, zato što je izdašnost dotoka fluida u kanal bušotine zapravo odnos između stvarnog (IP) i idealnog indeksa proizvodnosti (IP').

Na Slici 2-2 uočljivo je kako je za neku proizvodnju slojnog fluida ( $q$ ) potrebno ostvariti točno određenu razliku statičkog i dinamičkog tlaka na dnu bušotine, odnosno potrebno je ostvariti određenu depresiju ( $\Delta p$ ). U slučaju u kojem se promatra idealnu krivulju, odnosno u slučaju kada nema oštećenja ležišnih stijena, ta depresija može se izraziti kao:

$$\Delta p' = p_s - p'_d \quad (2-6.)$$

U jednadžbi 2-6,  $\Delta p'$  predstavlja razliku statičkog i dinamičkog tlaka na dnu bušotine, što znači da  $p_s$  predstavlja statički tlak na dnu bušotine, dok  $p'_d$  predstavlja dinamički tlak na dnu bušotine u uvjetima u kojima nema oštećenja ležišnih stijena. No na Slici 2-2 također je prikazana i krivulja koja pripada bušotini u kojoj je došlo do oštećenja ležišne stijene, te se iz grafa, odnosno krivulje, može iščitati kako je u takvim uvjetima za ostvarenje iste proizvodnje ( $q$ ) potrebno ostvariti veću depresiju na dnu bušotine. Ta depresija izražena je kao:

$$\Delta p = p_s - p_d \quad (2-7.)$$

U toj jednadžbi  $\Delta p$  i  $p_s$  označavaju istu depresiju te isti statički tlak kao i u jednadžbi 2-6, dok  $p_d$  u ovom slučaju označava dinamički tlak na dnu bušotine, kada je došlo do oštećenja ležišne stijene. Takav odnos može se izraziti sljedećom jednadžbom:

$$\Delta p = \Delta p' + \Delta p_{skin} \quad (2-8.)$$

Jednadžbom 2-8 izraženo je kako je u slučaju oštećenja ležišne stijene potrebno povećati depresiju za iznos  $\Delta p_{skin}$ . Iz takvog odnosa postaje jasno kako  $\Delta p_{skin}$  zapravo predstavlja povećanje depresije koje je potrebno ostvariti u slučaju oštećenja ležišnih stijena, kako bi se postigla proizvodnja slojnog fluida  $q$ , koja je bila ostvarena u neoštećenim ležišnim stijenama, pri vrijednosti depresije  $\Delta p'$ . S obzirom na navedeno, moguće je definirati izdašnost dotoka za ovaj slučaj kao:

$$ID = \frac{IP}{IP} = \frac{\frac{q}{\Delta p}}{\frac{q}{\Delta p'}} = \frac{\Delta p'}{\Delta p} = \frac{p_s - p_d - \Delta p_{skin}}{p_s - p_d} \quad (2-9.)$$

U slučajevima u kojima vrijedi  $ID \leq 1$ ,  $\Delta p_{skin}$  definiran je jednadžbom:

$$\Delta p_{skin} = 0,87 \times m \times s \quad (2-10.)$$

Faktor  $m$  u jednadžbi 2-10 predstavlja nagib pravocrnog dijela krivulje porasta tlaka, a faktor  $s$  je zapravo faktor oštećenja ležišne stijene. Iz krivulje porasta tlaka, moguće je izraziti:

$$\Delta p_{skin} = s \frac{qB\mu}{2\pi kh} \quad (2-11.)$$

$$s = \left( \frac{k}{k_s} - 1 \right) \ln \frac{r_s}{r_b} \quad (2-12.)$$

Iz grafa na Slici 2-2, te iz prethodnih jednadžbi može se zaključiti kako pozitivna vrijednost skin faktora podrazumijeva oštećenje ležišnih stijena, odnosno smanjenje proizvodnosti. Negativna vrijednost skin faktora pak znači da je došlo do povećanja propusnosti ležišne stijene, a to povećanje propusnosti uvjetovano je obradama ležišne stijene. Proizvodne karakteristike na koje je moguće utjecati s ciljem održavanja ili povećanja izdašnosti dotoka su efektivna propusnost oštećene zone ( $k_s$ ), te radijus oštećene zone ( $r_s$ ). Promjena i održavanje tih parametara mogući su kontrolom samog procesa bušenja te obradom stijena. Kako bi se krenulo s obradom stijena, potrebno je prvo odrediti je li ležišna stijena uopće kandidat za obavljanje stimulacijskih radova. To se određuje procjenom karakteristika ležišnih stijena te raznim testiranjima. Svrha tih testiranja je određivanje može

li se proizvoditi više fluida iz bušotine, nego što se trenutno proizvodi. Ako je bušotina kandidat za stimulacijske radove, potrebno je odrediti kojoj vrsti stimulacija treba pristupiti. Dvije su glavne vrste stimulacijskih radova ležišnih stijena, jedna vrsta su kiselinske obrade kojima se uklanja ili smanjuje prisutno oštećenje. Druga vrsta je frakturiranje u svrhu stvaranja novih protočnih kanalića unutar ležišta (Gaurina- Međimurec, 2004).

Propusnost ležišta može se smanjiti tijekom procesa povezanih s izradom bušotine ili proizvodnjom, u tom slučaju došlo je do oštećenja ležišne stijene. U takvim slučajevima pristupa se kiselinskoj obradi matriksa stijene utiskivanjem kiseline u porni prostor ležišne stijene. To utiskivanje odvija se pri protocima i tlakovima čije su vrijednosti manje od tlaka frakturiranja, takvom obradom moguće je ukloniti oštećenja koja se nalaze u blizini kanala bušotine. U slučaju da je prirodna propusnost ležišta mala, pristupa se stimulaciji frakturiranjem.

Radi povećanja ekonomičnosti ovih zahvata koriste se lako dostupne, jeftine, anorganske kiseline, a one najčešće korištene su klorovodična (HCl) ili fluorovodična kiselina (HF). No da bi se uopće pristupilo obradama bušotina prvo je potrebno odrediti stvaran uzrok prirodno male ili smanjenje proizvodnosti bušotine, jer u suprotnome može doći i do smanjenja ili čak potpune obustave proizvodnje slojnog fluida iz ležišne stijene.

## 2.1. Skin faktor i pseudo skinovi

Oštećenja ležišnih stijena predstavljaju veliki problem u naftnoj industriji, ona mogu biti uzrokovana djelovanjem raznih faktora, koji mogu prouzročiti vrlo kompleksne prepreke. Amaefule et al. (1988), grupirali su sve te faktore u samo dvije kategorije:

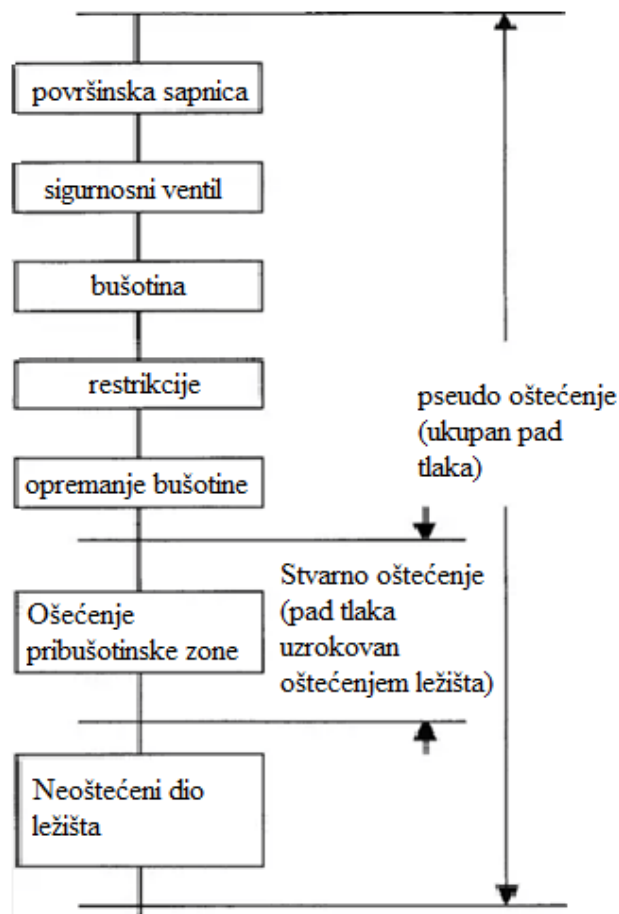
1. promjena svojstva formacija djelovanjem raznih procesa, uključujući smanjenje propusnosti, promjenu močivosti, taloženje produkata reakcije u formaciji, stvaranje organskih i anorganskih taloga te otpuštanje mineralnih čestica;
2. promjena svojstva fluida djelovanjem raznih procesa, uključujući i promjenu viskoznosti stvaranjem emulzija te promjene efektivne mobilnosti.

Analiza podataka povezanih s proizvodnjom može biti značajno komplicirana zbog nekoliko faktora:

1. mehanički problemi povezani s tubingom, sigurnosnim ventilima, opremom za podizanje kapljevine te problemi uzrokovani taloženjem parafina, organskih i anorganskih taloga;

2. oštećenje ležišne stijene uzrokovano migracijom finih čestica, povećanjem skin faktora i mnogim drugim faktorima;
3. promjene u uvjetima unutar ležišta, poput promjene udjela vode u proizvedenom slojnom fluidu, promjene indeksa produktivnosti te drugi povezani faktori.

Produktivnost ili injektivnost bušotine ovisi, između ostalog, i o padu tlakova koji nastaju pri protjecanju proizvodnog ili injektiranog fluida kroz ležište i bušotinu. Ti padovi tlaka nastaju na različitim lokacijama duž bušotine te unutar ležišta. Zbog toga se ukupan skin faktor bušotine izražava kao suma pseudo skinova od lica formacije do cjevovoda i pravog skina, koji je nastao kao posljedica oštećenja formacije. Raspored pada tlakova shematski je prikazan na Slici 2-3 (Civan, 2007).

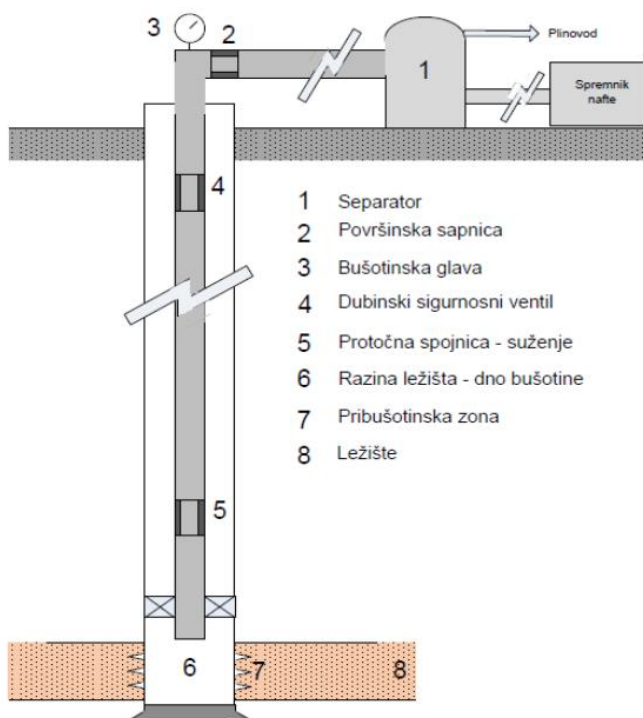


**Slika 2-3.** Raspored pada tlakova prilikom proizvodnje (Civan, 2007)

Zbog tih padova tlaka koji nastaju duž proizvodne bušotine, nije ispravno pripisivati cjelokupan skin faktor samo oštećenju ležišne stijene, što se može vidjeti i na Slici 2-3 gdje je uočljivo koliko je zapravo mali udio pada tlaka uzrokovanog oštećenjem ležišta, naspram ukupnog pada tlaka u koji se pribrojavaju i sva pseudoštećenja. U cjelokupan skin faktor

spadaju i drugi čimbenici, koji su opisani kao pseudo skinovi, koje treba oduzeti od cjelokupnog skin faktora, kako bi mogli dobiti vrijednost pravog skin faktora uzrokovanog oštećenjem ležišne stijene.

Kako bi se analizirao sustav proizvodnje, u naftnom inženjerstvu koristi se sistemska analiza, poznata pod nazivom Nodal™ analiza, koja se temelji na reviziji pojedinačnih komponenta unutar proizvodnog sustava te povezivanju tih komponenti u zavisnu cjelinu, kako bi se donio zaključak na razini cjelokupnog sustava (Brkić i Hudin, 2020). Iz perspektive skin faktora, Nodal™ analiza služi kako bi se za bilo koji dio sustava protjecanja mogao izračunati pad tlaka, odnosno skin faktor povezan s tim padom tlaka. Na Slici 2-4 prikazane su točke gubitka (pada) tlaka u proizvodnom sustavu tijekom pridobivanja ugljikovodika, koje se najčešće koriste prilikom Nodal™ analize kao čvorišta za analizu sustava.



**Slika 2-4.** Točke gubitka tlaka u proizvodnom sustavu tijekom pridobivanja ugljikovodika (Čikeš, 2015)

Nakon određivanja i odstranjivanja pseudo skinova koji su uzrokovani opremanjem i dalje nije točno određen skin efekt koji je uzrokovan samo oštećenjem ležišta. Preostaju također pseudo skinovi koji se mogu povezati sa samom bušotinom, takvi skinovi mogu imati mehaničko ili fizičko podrijetlo. Oni mogu biti pozitivnog ili negativnog predznaka, pri čemu su pozitivni pseudo skinovi povezani sa samom bušotinom, te su uzrokovani nekim

od sljedećih čimbenika: nepravilan presjek kanala bušotine, ograničen ulaz protoku fluida, mala gustoća perforacija ili premala duljina perforacija. Dok se s druge strane negativni pseudo skin uvijek nalazi u otklonjenom kanalu bušotine te ovisi o kutu otklona kanala bušotine i debljini ležišnih stijena (Gaurina- Međimurec, 2004).

Osim same bušotine, na preostali skin faktor također mogu utjecati i uvjeti proizvodnje poput stupnja iskorištenja ležišta ili uvjeta protjecanja fluida.

Economides i Nolte (1989), definiraju moguće dodatne čimbenike koji utječu na skin faktor:

- a) zgnječeni tubing;
- b) zgnječene perforacije u stijenama zbog precijenjene čvrstoće tih stijena;
- c) neadekvatna cementacija, koja dovodi do komunikacije između zona, koja rezultira s:
  - 1) prodiranjem vode u naftonosnu zonu, što smanjuje relativnu propusnost za naftu zbog stvaranja vodene blokade, uzrokuje pojavu problema s kamencima i glinama, te potpomaže stvaranje emulzija,
  - 2) miješanjem različitih nafti iz različitih zona, zbog čega može doći do stvaranja taloga asfaltna i parafina,
  - 3) prodiranjem nafte u plinsku kapu, što zauzvrat dovodi do smanjenja relativne propusnosti za plin;
- d) loš dizajn opreme:
  - 1) premali promjer tubinga,
  - 2) neadekvatan radni tlak plinskog lifta,
  - 3) loš izbor dizajna ventila,
  - 4) preveliki protutlak s površine.

## 2.2. Mehanizmi oštećenja ležišnih stijena

Oštećenje formacije može utjecati samo na područje pribušotinske zone, dosežući samo nekoliko centimetara od lica stijene, no može se prožeti i duboko u formaciju. Uzroci oštećenja su razni, od čestica koje migriraju i blokiraju pore, do radnih fluida koji mijenjaju svojstva ležišnih fluida. Ležišni inženjeri moraju biti svjesni mogućnosti nastanka problema uzrokovanih oštećenjem formacije te zbog toga moraju shvaćati mehanizme oštećenja i kako različiti tipovi oštećenja mogu utjecati na proizvodnost dane bušotine. Procjena,

kontrola i umanjivanje posljedica oštećenja ležišnih stijena, od velike su važnosti kako bi se osiguralo što efikasnije iskorištavanje svjetskih zaliha ugljikovodika.

Mehanizmi oštećenja ležišnih stijena mogu se podijeliti u 4 glavne kategorije, koje su: mehanički, kemijski, biološki i termički mehanizmi oštećenja. Sva oštećenja koja uzrokuju smanjenu propusnost zbog izravnog, ne kemijskog djelovanja između opreme ili fluida s ležištem, nazivaju se mehaničkim oštećenjima.

### *2.2.1. Mehanički mehanizmi oštećenja ležišnih stijena*

Najčešći primjeri mehaničkih oštećenja ležišnih stijena (Schlumberger, 2016) su:

1. migracija čestica - vjerojatno najčešći mehanizam oštećenja, koji podrazumijeva sva kretanja sitnih čestica kvarca i gline u pornom prostoru ležišne stijene, nastaje kao posljedica visokih smičnih brzina;
2. čepljenje pornog prostora- kada čestice iz radnih fluida ulaze u ležište i čepe porni prostor u ležištu;
3. oštećenje perforacija- eksplozije puške za perforiranje uzrokuju usitnjavanje frakturiranih zrna stijene u fine čestice;
4. drobljenje propanta- zbog dodatnog naprezanja u stijenama i propantu, tijekom hidrauličkog frakturiranja dolazi do ugrađivanja propanta u stijenke fraktura, što uzrokuje gnječenje propanta. U tom procesu nastaju fine čestice koje smanjuju efikasnost fraktura;
5. kontakt radnih fluida s ležištem, koji uzrokuje smanjenje zasićenja vodom;
6. oštećenje lica ležišne stijene djelovanjem bušaćeg dlijeta.

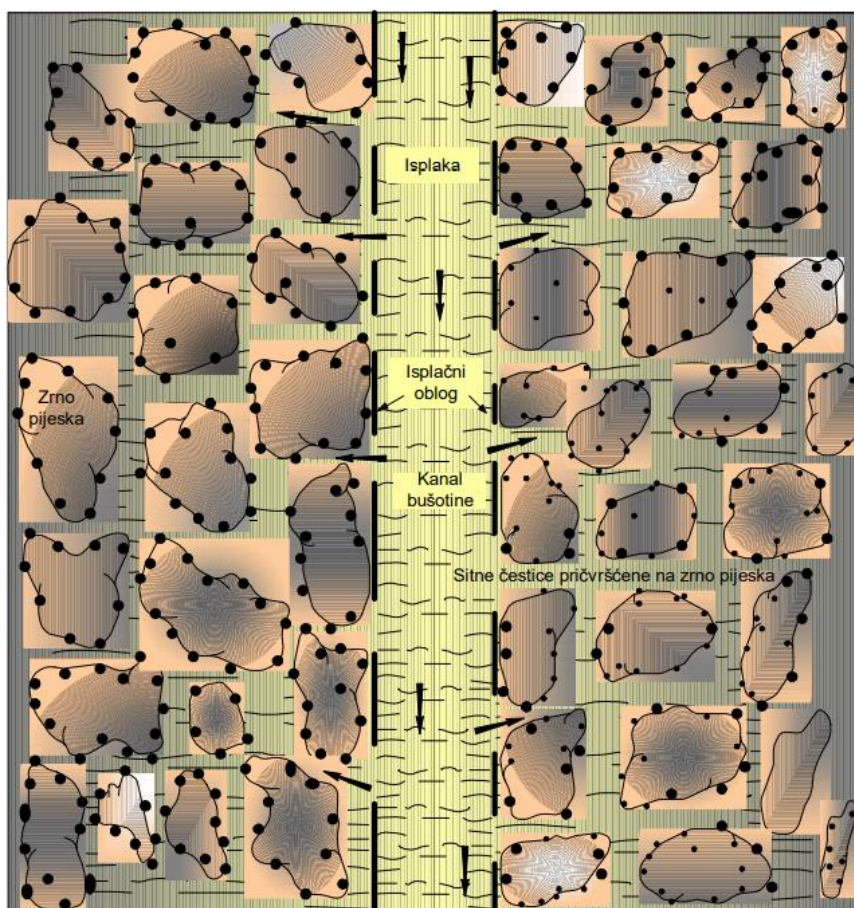
Migracija sitnih čestica javlja su uglavnom u klastičnim formacijama, jer se u njima nalazi visok postotak materijala koji se mogu transportirati. Uobičajeni postupci smanjenja i sprječavanja migracije sitnih čestica su smanjenje proizvodnje, povećanje protočnih površina dodavanjem novih perforacija ili korištenje dodatne opreme u otvorenom kanalu bušotine. Također se mogu utiskivati i kemijski stabilizatori koji se vežu na površinu sitnih čestica, smanjujući im tako mobilnost.

### *2.2.2. Kemijski mehanizmi oštećenja ležišnih stijena*

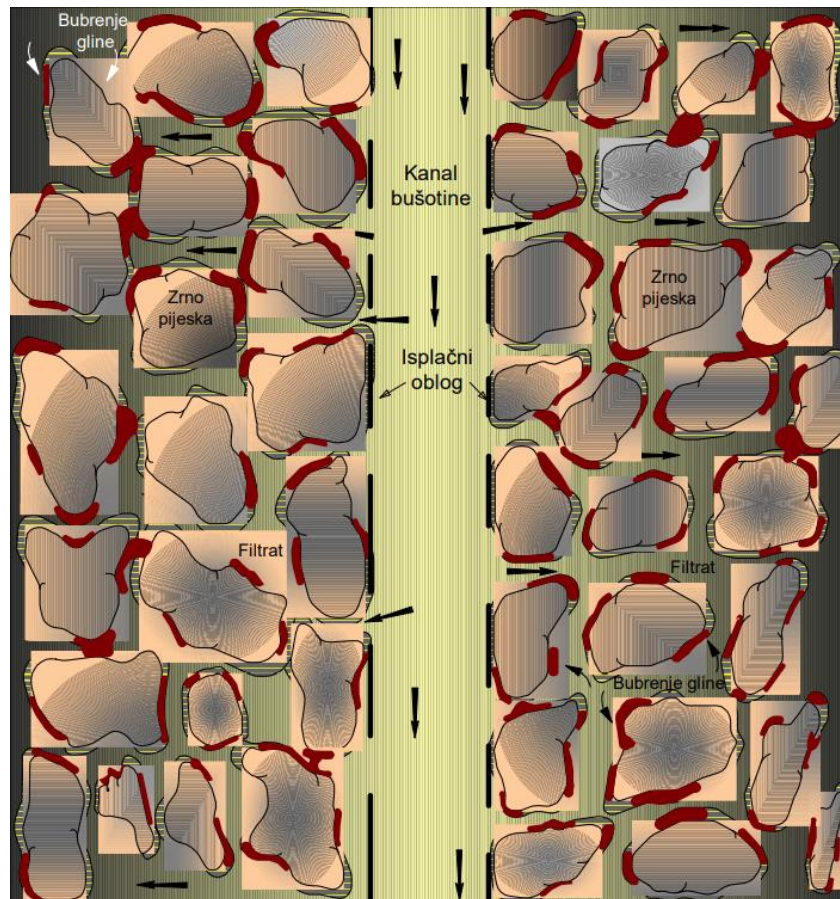
Kemijski mehanizmi oštećenja ležišnih stijena generalno se dijele u: interakcije stijene i fluida, interakcije između fluida i fluida te na promjene močivosti u pribušotinskoj zoni. Čest mehanizam kemijskog oštećenja je bubrenje glina, kod kojeg se hidrofilni materijali u



formaciji, poput reaktivnog smektita i mješovitih slojnih minerala glina, hidratiziraju i šire se prilikom interakcije sa svježom vodom ili vodom niskog saliniteta. Slika 2-5 prikazuje prodor filtrata fluida na bazi vode, u ležišnu stijenu, prilikom čega dolazi do narušavanja ravnoteže među mineralima glina, koji se nalaze unutar pora ležišne stijene, i slojnih voda. Do prodora filtrata radnog fluida može doći tijekom bušenja, opremanja, održavanja ili kemijskih obrada ležišta. Razlikama u salinitetu između slojnog fluida i filtrata radnog fluida dolazi do promjena kapilarnih tlakova i osmotskih sila, što zauzvrat uzrokuje razdvajanje glinenih pločica. To dovodi do hidratacije smektitnih glina, čime se povećava njihov volumen. Bubrenje može značajno smanjiti propusnost ležišne stijene, kada glina počinje popunjavati porne kanale u ležištu. Proces bubrenja glina i popunjavanja pornog prostora, prikazan je na Slici 2-6. U ležištima u kojima postoji opasnost od bubrenja gline, potrebno je koristiti bušaće fluide visokog saliniteta ili treba dodati glikole i druge kemijske inhibitore, kako bi se spriječilo hidratiziranje reaktivnih glina.



**Slika 2-5.** Čestice minerala glina, pričvršćene na zrna pijeska prije prodora filtrata radnog fluida (Gaurina-Međimurec, 2004)



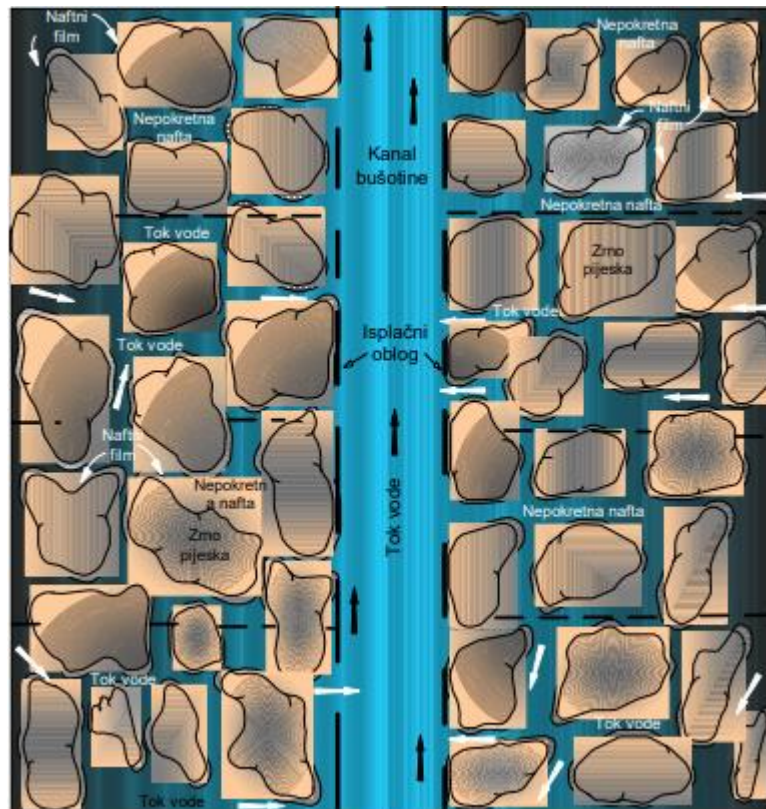
**Slika 2-6.** Bubrenje gline, kao posljedica prodora filtrata radnog fluida u porni prostor ležišne stijene (Gaurina- Međimurec, 2004)

Deflokulacija gline je još jedan čest mehanizam kemijskog oštećenja ležišne stijene, koji je uzrokovan naglim promjenama pH vrijednosti ili saliniteta. Glinene čestice nalaze se u flokulirajućem stanju- stanje u kojem se gline, polimeri ili male nabijene čestice pričvrste jedne za drugu kako bi oformile krhku strukturu. Deflokulacija nastupa kada se elektrostatičke sile, koje drže zajedno površine pojedinih glinenih pločica, poremete (Schlumberger, 2016).

Još jedan u nizu mehanizama kemijskog oštećenja je otapanje formacije, koje se javlja u situacijama kada ležišna stijena sadrži komponente topive u fluidima na bazi vode. Takva pojava može dovesti do urušavanja ležišnog lica u kanalu bušotine.

Nekompatibilnost između radnih fluida i fluida u ležišnoj stijeni može rezultirati nastankom emulzija i taloga koji čepe porni prostor u ležištu i samim time smanjuju propusnost ležišta. Čvrste čestice koje se nalaze u fluidima za bušenje i opremanje bušotine, također mogu biti kemijski nekompatibilne s ležišnim fluidima, što također uzrokuje oštećenje ležišne stijene.

Promjena močivosti predstavlja još jedan značajan razlog za zabrinutost u vidu potencijalnih oštećenja ležišnih stijena. Mnogi uobičajeni aditivi, poput recimo inhibitora korozije, mogu ući u pribušotinsku zonu i tamo uzrokovati promjenu močivosti ležišne stijene iz vodomochive u naftomochivu. Rezultat takve promjene je povećanje propusnosti za vodu te smanjenje propusnosti za naftu unutar ležišne stijene, što je ilustrirano i na Slici 2-7. To se očituje u neželjenom povećanju proizvedene vode te u padu omjera proizvedene nafte i vode.



**Slika 2-7.** Tok vode u situaciji kada su zrna pijeska naftomochiva (Gaurina-Međimurec, 2004)

Uvjeti močivosti najčešće se kontroliraju dodavanjem surfaktanata i otapala dvojne topivosti, i to na način da se prvotno utiskuju otapala dvojne topivosti, nakon čega slijedi utiskivanje izrazito vodomochivih surfaktanata. Utiskivanje samo surfaktanta neće donijeti zadovoljavajuće rezultate. Potrebno je prvo otapalima ukloniti naftnu fazu koja uzrokuje naftomochivost pornog prostora, da bi se nakon toga utisnulo izrazito vodomochivi surfaktant čiji je zadatak adsorpcija na minerale stijena. Takvim postupkom osigurava se smanjena tendencija lijepljenja i/ili taloženja novih ugljikovodika na površinu minerala, što bi rezultiralo ponovnim naftomochenjem tih minerala.

### *2.2.3. Biološki mehanizmi oštećenja ležišnih stijena*

Biološko oštećenje ležišne stijene nastaje kada bakterije i nutrijenti prodiru u ležište. Zagađenje ležišta bakterijama najčešće je povezano s postupcima pri kojima se utiskuje voda, poput stimuliranja fraktura, no do zagađenja bakterijama može doći i prilikom bušenja u kojem se primjenjuje isplaka na bazi vode. Mehanizmi biološkog oštećenja mogu se podijeliti u tri glavne kategorije: čepljenje, korozija i toksičnost. Polimeri otpušteni od strane bakterija mogu adsorbirati na površinu pora u ležišnoj stijeni, te ih s vremenom mogu u potpunosti začepiti. Neke bakterije pak izazivaju reakcije redukcije vodika, što rezultira korozijom površinske opreme, kao i opreme ispod površine, a u najgorem slučaju može doći do pucanja opreme pri visokim naprezanjima. Također u ležištu mogu biti prisutne i bakterije koje reduciraju sulfate u formaciji ili utisnoj vodi, prilikom čega nastaje sumporovodik ( $H_2S$ ). Za sprječavanje bakterijskih mehanizama oštećenja, u fluide za bušenje ili hidrauličko frakturiranje dodajemo biocide ili adsorbere kisika.

### *2.2.4. Termički mehanizmi oštećenja ležišnih stijena*

Termički mehanizmi nastaju provođenjem operacija pri izrazito visokim temperaturama, kao što je utiskivanje pare ili in-situ spaljivanje. Termalna degradacija nafte i materijala u stijeni koji sadrže sulfate, na temperaturama iznad 200 °C (Schlumberger, 2016), može proizvesti nepoželjne nusproizvode poput sumporovodika ( $H_2S$ ) ili ugljikovog dioksida ( $CO_2$ ). Temperature više od toga mogu dovesti do otapanja minerala ili transformacije minerala, koji kataliziraju i transformiraju se iz ne reaktivnih glina u reaktivne produkte koji bubre, povezuju se te na takav način smanjuju propusnost formacije. Takvi problemi su češći pri temperaturama višim od 250 °C.

### 3. KISELINSKE OBRADJE LEŽIŠNIH STIJENA

Operateri već dulje od 120 godina koriste kiselinske obrade u svrhu povećanja proizvodnosti naftnih i plinskih bušotina. Zapravo su kiselinske obrade najstarija tehnika stimulacije bušotina, uključujući i hidrauličko frakturiranje koje se nije razvilo do kasnih 40-tih godina prošlog stoljeća. No kiselinske obrade imale su vrlo limitiranu primjenu do ranih 30-tih godina prošlog stoljeća, a razlog tome je bio manjak djelotvornih inhibitora korozije, pomoću kojih bi se zaštitila čelična oprema u bušotini. Nakon razvoja efikasnih inhibitora korozije, dolazi i do značajnog razvoja i rasta u primjeni kiselinskih obrada u toliko velikom razmjeru, da je to dovelo do otvaranja kompanija specijaliziranih za stimulaciju bušotina. Kiselinska obrada ležišnih stijena jedna je od najčešćih tehnika koja se primjenjuje s ciljem stimuliranja (povećanja proizvodnosti) naftnih ili plinskih bušotina (American Petroleum Institute [API], 2014). Mogu se primjenjivati na novim bušotinama s ciljem povećanja njihove inicijalne proizvodnosti ili pak na starijim bušotinama kako bi se održavala ili povratila njihova prijašnja proizvodnost te kako bi se maksimizirala proizvodnja energetskih resursa u određenom vremenskom razdoblju.

Kiselinske obrade podrazumijevaju utiskivanje kiseline u bušotinu ili geološku formaciju iz koje se očekuje pridobivanje nafte i/ili plina. Svrha te obrade je poboljšanje proizvodnosti ili injektivnosti bušotine koja se obrađuje. Kiselinske obrade dijele se u 3 kategorije: kiselinsko pranje perforacija, kiselinska obrada skeleta stijene (matriksa) i frakturiranje kiselinom.

Kiselinsko pranje je vrsta obrade čiji je cilj čišćenje opreme i same bušotine, odnosno perforacija koje se nalaze na opremi i u bušotini. Obrada formacije nije predviđena u ovom postupku. Najčešće korištene kiseline za kiselinsko pranje su mješavine klorovodične kiseline (HCl), koje služe za ispiranje taloga (npr. kalcijevog karbonata), hrđe i ostalih krhotina i nakupina koje stvaraju prepreku slojnom fluidu pri protjecanju do kanala bušotine.

S druge strane, frakturiranje kiselinom i kiselinska obrada skeleta stijene, su postupci koji podrazumijevaju obradu same formacije, odnosno ležišta. Prilikom kiselinske obrade skeleta stijene, kiselina se utiskuje pri tlaku ispod tlaka frakturiranja formacije koja se obrađuje, dok se kod frakturiranja kiselinom, kiselina utiskuje tlakom većim od tlaka frakturiranja obrađivane formacije.

Odabir radne kiseline uvjetovan je tipom, odnosno mineralogijom formacije, dok tlak utiskivanja ovisi o propusnosti formacije za slojni fluid.

Poznavanje tipa formacije koji obrađujemo kiselinom te detaljno poznavanje njegove mineralogije ključni su za postizanje željenih rezultata prilikom obrade. Tako je dizajn kiseline u karbonatima uglavnom temeljen na korištenju klorovodične kiseline. Najčešći cilj obrada karbonatnih formacija je otapanje karbonatnih materijala, kako bi se očistili postojeći ili kreirali novi kanali za protjecanje slojnog fluida (voda, nafta, plin) u kanal bušotine. Temelj dizajna kiseline za obradu pješčenjaka najčešće je fluorovodična kiselina, koja se često koristi u kombinaciji s klorovodičnom kiselinom. Razlog kombiniranja ove dvije kiseline je taj da minerali pješčenjaka nisu dovoljno topivi u čistoj klorovodičnoj kiselini, pa se dodavanjem fluorovodične kiseline pospješuje njihova topivost u radnoj kiselini, dok se čista klorovodična kiselina koristi u pješčenjacima u kojima postoji značajno prisustvo karbonatnih minerala. Glavni zadatak radne kiseline kod obrade pješčenjaka je otapanje finih čestica pijeska, feldspata i gline, koje u potpunosti ili djelomično blokiraju porni prostor ležišta. Otapanjem tih finih čestica omogućuje se ili dodatno pospješuje, protok slojnih fluida u kanal bušotine. Dizajniranje efikasne radne kiseline i postupka obrade vrlo je kompleksan zadatak zbog činjenice da većina geoloških formacija nije homogena, one uglavnom sadrže razne nečistoće, a njihova kompozicija se značajno razlikuje. Najjednostavniji primjeri kiselinskih obrada ležišnih stijena koriste mješavine klorovodične i fluorovodične kiseline, kako bi se izazvala reakcija s kompletnim, heterogenim mineraloškim sastavom stijene. U takvim, ali i svim ostalim slučajevima u kojima se pristupa kiselinskoj obradi, bitno je detaljno poznavati mineraloški sastav ležišne stijene koju se planira obraditi, kako bi se moglo odrediti volumetrijske odnose klorovodične i fluorovodične kiseline potrebne za pripremu radne kiseline. U radnu kiselinu se također dodaju i aditivi poput inhibitora korozije, koji se dodaju radi zaštite bušaće opreme u kanalu bušotine, blokator emulzija (surfaktant), koji se dodaje radi sprječavanja nastanka emulzija te sredstva za kontrolu željeza s ciljem zadržavanja otopljenih željeznih iona u suspenziji. Osim ova 3 standardna aditiva, kiselini se također dodaju specijalizirani aditivi te različite vrste kiselina, kako bi se prilagodilo njeno djelovanje određenom ležištu i uvjetima, te ciljevima unutar ležišta i bušotine.

Tlak utiskivanja kiseline u ležište ovisi o propusnosti samog ležišta, u pravilu su tlak utiskivanja i propusnost ležišta u obrnuto proporcionalnom odnosu. Visoka propusnost ležišta znači niži tlak utiskivanja kiseline u odnosu na ležište niske propusnosti. Ako je tlak utiskivanja ispod razine tlaka frakturiranja, takva obrada naziva se kiselinskom obradom skeleta stijene, dok se s druge strane kiselinska obrada iznad tlaka frakturiranja naziva

frakturiranjem kiselinom. Ne postoji apsolutna vrijednost propusnosti formacije koja bi predstavljala granicu između obrade matriksa i kiselinskog frakturiranja, no raspon vrijednosti unutar kojih se nalazi ta granica iznosi između 0,1 mD i 10 mD (API, 2014), ovisno o specifičnoj situaciji svakog pojedinog slučaja. Postoje dvije vrste primjene kiselina prilikom frakturiranja, prva vrsta je preliminarni korak u operaciji hidrauličkog frakturiranja u šejlovima te pješčenjacima ili karbonatima izrazito niske propusnosti. U takvim slučajevima, kiselina se utiskuje ispred fluida koji sadrži propant, čiji je zadatak zadržavanje otvorenih fraktura nakon što se otpusti tlak utiskivanja. Zadaća kiseline u ovom slučaju je čišćenje lica stijenki, kako bi se omogućilo lakše frakturiranje i kako bi se maksimizirao učinak utisnutog propanta. Druga vrsta je frakturiranje kiselinom, uglavnom korišteno u karbonatnim ležištima, gdje se kiselina utiskuje samostalno ili nakon fluida za frakturiranje, s ciljem stvaranja novih ili otvaranja postojećih fraktura te otapanja materijala, kako bi se stvorile nepravilne površine fraktura koje čine nove protočne puteve ili se povezuju s već postojećim protočnim putevima koji vode do kanala bušotine.

Kao što je ranije navedeno, kiselinske obrade naftnih i plinskih bušotina su standardna praksa koja se koristi već dulje vrijeme kako bi se optimizirala proizvodnost neke bušotine. S toga su operatori i servisne kompanije stekli značajno iskustvo pomoću kojeg taj posao obavljaju s visokom efikasnošću i sigurnošću. Također je i razvijen kvalitetan plan kontrole i nadzora nad kiselinskim obradama, da bi se zaštitio okoliš, kao i ljudsko zdravlje i sigurnost. Volumen kiseline koji se koristi u obradi kiselinom ovisi o debljini ležišne stijene koju se želi obraditi, a volumen kiseline po metru duljine varira s obzirom na željene rezultate dizajna obrade i specifikacijama pojedinog ležišta. Prosječne vrijednosti volumena kiseline nalaze se u rasponu od 38 L do 1900 L po 30 cm (API, 2014). Prilikom kiselinske obrade kiselina kemijski reagira te se neutralizira zbog reakcije s ciljanim materijalima.

U karbonatnim formacijama te su reakcije poprilično jednostavne, jer se odvijaju u jednom koraku. Kod takvih reakcija klorovodična kiselina reagira s karbonatima, a kao rezultat te reakcije nastaju sol, ugljikov dioksid i voda. S druge strane reakcije kiseline s pješčenjacima znatno su kompliciranije te se odvijaju u 3 koraka. U prvom koraku fluorovodična kiselina reagira s kvarcom i glinama i tom prilikom tvori fluorosilicijsku ( $H_2SiF_6$ ) i fluoroaluminjsku ( $H_3AlF_6$ ) kiselinu. U drugom koraku nastale kiseline mogu reagirati s natrijevim kloridom (NaCl) ili kalijevevim kloridom (KCl), što rezultira stvaranjem netopivih taloga, no stvaranje tih taloga moguće je izbjeći ukoliko se napravi dobar dizajn kiseline za obradu ležišne stijene. U posljednjem koraku fluoroaluminjska kiselina reagira

tako dugo dok se ne potroši sva preostala radna kiselina. U radnoj kiselini prilikom obrade pješčenjaka može se nalaziti i klorovodična kiselina, koja može otapati karbonate koji su potencijalno prisutni u pješčenjacima. U tom slučaju fluorovodična kiselina reagira s vapnencem i taloži kalcijev fluorid ( $\text{CaF}_2$ ).

Geološke formacije rijetko su homogene, uglavnom su mješavina karbonata, pješčenjaka i glinenih minerala. Rezultat toga je činjenica da se većina kiselinskih obrada provodi korištenjem kombinacija fluorovodične i klorovodične kiseline, čiji omjeri i koncentracije ovise o mineralogiji ležišta i uvjetima, odnosno temperaturi na kojoj se ležište nalazi. Postoje i neke specifične situacije u kojima se koriste specijalizirane kiseline poput mravlje ili octene kiseline, a također se mogu dodavati i specijalizirani aditivi u slučajevima kada se želi spriječiti ili kontrolirati određene kemijske reakcije ili migraciju finih čestica.

Jedan od izazova prilikom izvođenja kiselinskih obrada ležišnih stijena, je osiguravanje da kiselina dospije u područje gdje može učiniti najviše koristi. Kako bi se osiguralo raspoređivanje kiseline duž cjelokupnog ciljanog intervala, operatori često koriste postrojenja za rad sa savitljivim tubingom, koji se spušta u bušotinu koncentrično unutar proizvodnog tubinga. Takvo opremanje omogućuje precizno raspoređivanje i utiskivanje kiseline te k tome služi i za izbjegavanje izlaganja proizvodnog tubinga djelovanju kiseline.

Kod utiskivanja bilo kojeg fluida u bušotinu, taj fluid posjeduje tendenciju kretanja po putu najmanjeg otpora te će zbog toga protjecati u dijelove formacije s najvećom propusnošću. Ta tendencija nikako nije poželjna prilikom kiselinskih obrada ležišta, jer je cilj takvih obrada zapravo poboljšanje propusnosti bušotine i to na način da se u kiselinama topi materijal iz područja manjih propusnosti ili iz potpuno začepljenih dijelova ležišta. Kako bi se usmjerilo kiselinu u područja niske propusnosti u ležištu, potrebno je koristiti kemijske ili fizičke skretače toka kiseline, koji usmjeravaju tok kiseline u područja niže propusnosti s ciljem postizanja što boljih rezultata kiselinskih obrada. Osim skretača toka kiseline, za usmjeravanje toka mogu se koristiti i mehaničke pregrade, odnosno pakeri.

U svim slučajevima, bušotina se nakon kiselinske obrade ponovo pušta u proizvodnju, na taj način se iz ležišta istiskuje neutralizirana kiselina zajedno s naftom, plinom i vodom. S obzirom na to da se je ta kiselina neutralizirala prilikom kontakta sa stijenkama ležišta, fluid koji se istiskuje na površinu je relativno bezopasan (API, 2014).

S obzirom na prije spomenutu činjenicu da se u industriji nafte i plina već dugo koristi kiselinska obrada ležišta, za istu se je razvio i plan očuvanja okoliša i zdravlja te način



rukovanja kiselinama prije i nakon njihovog korištenja. Drugim riječima operatori, servisne kompanije i regulatorne agencije imaju propisane procedure koje služe za zaštitu zdravlja ljudi i zaštite okoliša.

Nakon što je kiselinska obrada uspješno obavljena, a bušotina je puštena u proizvodnju, operator bi trebao razmotriti upotrebu posebnih spremnika kako bi izolirao inicijalno proizvedeni fluid, koji se sastoji od neutralizirane kiseline i vode. Taj fluid uglavnom ima pH vrijednost između 2 i 3 ili više, približavajući se neutralnoj pH vrijednosti. Te fluide treba neutralizirati na pH vrijednost koja je veća od 4,5 prije nego što ga se usmjeri u opremu za obrađivanje vode, ako postoji potreba za time. Većina proizvedene vode, uključujući i neutraliziranu kiselinu, obrađuje se i utiskuje u utisne bušotine.

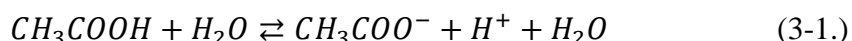
### 3.1. Kiseline u kiselinskim obradama ležišnih stijena

Kiseline su: „prema prvotnim definicijama, kemijski spojevi koji sadrže vodikove atome zamjenljive atomima metala, odn. koji elektrolitskom disocijacijom u vodenim otopinama daju hidronijev ion,  $H_3O^+$ . Prema suvremenim definicijama, kiselina je tvar koja drugoj tvari može predati proton, tj. vodikov ion  $H^+$ , odn., općenitije, kiselina je tvar koja može primiti slobodni elektronski par druge tvari“ (Liebig, 1838; Arrhenius, 1887; J. N. Brønsted i Lowry, 1923; Lewis, 1923 prema Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021). U pravilu kiseline mijenjaju boju indikatora, u vodenoj otopini imaju kiseli okus, pri reakcijama s većinom metala oslobađaju vodik (H), dok u reakciji kiselina s bazama kao produkt nastaju soli, a taj proces naziva se neutralizacijom. Kiseline imaju mjeru jakosti, koja se određuje stupnjem disocijacije kiseline u otopini, ta mjera jakosti naziva se pH vrijednost. Što je kiselina jača, to više njenih molekula disocira u otopini. S obzirom na jakost, kiseline dijelimo u 3 skupine:

- 1) vrlo slabe kiseline koje djelomično disociraju u vodenim otopinama: cijanovodična (HCN), sumporasta ( $H_2SO_3$ );
- 2) slabe kiseline koje također samo djelomično disociraju: octena ( $CH_3COOH$ ), fosforna ( $H_3PO_4$ );
- 3) jake kiseline koje u potpunosti disociraju u vodenim otopinama: klorovodična (HCL), sumporna ( $H_2SO_4$ ), dušična ( $HNO_3$ ).

Mnoge vrste kiselina koje se koriste pri obradama ležišnih stijena, mogu se podijeliti u jednu od dvije kategorije: organske i anorganske kiseline (Harp i Dobbs, 1967). Organske kiseline su derivati ugljikovodika koji sadrže jednu ili više karboksilnih skupina (-COOH)

(Chilingarian et al., 1989). Takvi spojevi su kiseli zbog ionizacijskog potencijala vodika i karboksilne skupine, što je prikazano jednadžbom 3-1:



Organske kiseline u pravilu ioniziraju sporije, stoga se smatra kako imaju manju jačinu. Jačina kiseline, odnosno sposobnost reagiranja kao kiseline, mjeri se ionizacijskom konstantom. Što je veća ionizacijska konstanta, to će intenzivnije kiselina ionizirati. Organske kiseline koje se uobičajeno koriste za kiselinske obrade ležišnih stijena su:

- 1) octena kiselina (CH<sub>3</sub>COOH);
- 2) mravlja kiselina (HCOOH).

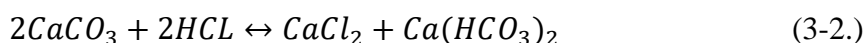
Anorganske kiseline su derivirane iz mineralnih izvora. Generalno imaju veću jačinu te su jeftinije od organskih kiselina sličnih svojstva. Većina mineralnih kiselina ima sposobnost da brzo i intenzivno ionizira te ih se prema definiciji smatra jakim kiselinama. Najčešće korištene anorganske kiseline u kiselinskim obradama ležišnih stijena su:

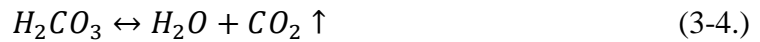
- 1) klorovodična kiselina (HCL);
- 2) fluorovodična kiselina (HF);
- 3) fosforna kiselina (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>);
- 4) sumporasta kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>);
- 5) dušična kiselina (HNO<sub>3</sub>).

### 3.1.1. Klorovodična kiselina

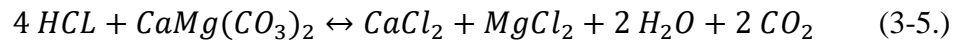
Koristi se u kiselinskim obradama radi svog svojstva da otapa dolomit, vapnenac i druge karbonate. Za obradu ležišnih stijena se koriste razne vrste klorovodične kiseline, no najčešća je 15%-tna HCL (Gaurina-Međimurec, 2004). Ovisno o uvjetima može postojati potreba za uporabom jače ili slabije klorovodične kiseline, u uvjetima u kojima se iziskuje jača HCL, poput 30%-tne HCL, potrebno je koristiti efikasnije inhibitore korozije i opremu otporniju na korozivno djelovanje. Sljedeće jednadžbe opisuju otapanje vapnenca i dolomita HCL kiselinom:

- 1) otapanje vapnenca HCL kiselinom:





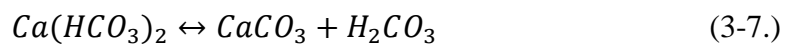
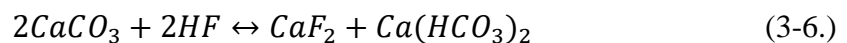
2) otapanje dolomita HCL kiselinom:



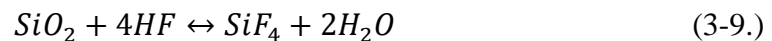
### 3.1.2. Fluorovodična kiselina

U pravilu se koristi zajedno klorovodičnom kiselinom za obradu pješčenjaka, i to najčešće u kombinaciji 12%-tne klorovodična i 3%-tne fluorovodične kiseline. Takvu mješavinu kiselina popularno se naziva *mud acid*. Tri mineralne komponente pješčenjaka reagiraju s fluorovodičnim kiselinama, pri čemu karbonati najbrže reagiraju, zatim silikati, a najsporije reagira kvarc s fluorovodičnom kiselinom. Jednadžbe u nastavku opisuju reakcije fluorovodične kiseline sa silicijevim dioksidom i vapnencom:

1) reakcija fluorovodične kiseline s vapnencom:



2) reakcija fluorovodične kiseline sa silicijevim dioksidom:



Reakciju fluorovodične kiseline nije moguće prikazati stehiometrijskim izrazom zbog njenog visokog stupnja složenosti.

### 3.1.3. Octena kiselina

Octena kiselina ima nekolicinu svojstva koja ju razlikuju od klorovodične kiseline, a neka od njih su:

- 1) lako se inhibira od korozije;
- 2) ne korodira aluminij;
- 3) ne napada površine presvučene kromom, na temperaturama nižim od 93,3 °C;
- 4) prirodno je izolirana od taloženja željeza;
- 5) ne uzrokuje lomove čelika visoke čvrstoće.

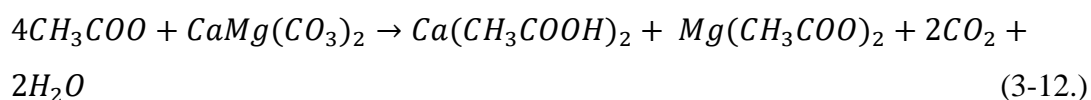
S obzirom na navedena svojstva, octena kiselina se često koristi za kiselinske obrade pri temperaturama višim od 150 °C te pri perforiranju vapnenca.

Kemijske reakcije octene kiseline s dolomitom i vapnencom, opisane su jednadžbama:

- 1) reakcija octene kiseline s vapnencom:



- 2) reakcija octene kiseline s dolomitom:



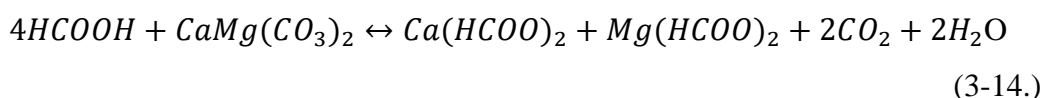
#### 3.1.4. Mravlja kiselina

Mravlja kiselina najčešće se koristi zajedno s drugim kiselinama kao što su klorovodična ili octena kiselina. Svojim svojstvima je slična octenoj, no teže inhibira protiv korozije u uvjetima rada pri visokim temperaturama (iznad 150 °C). Osnovne kemijske reakcije mravlje kiseline s karbonatnim stijenama opisane su jednadžbama u nastavku:

- 1) reakcija mravlje kiseline s vapnencom:



- 2) reakcija mravlje kiseline s dolomitom:



#### 3.2. Dodaci kiselinama

Komercijalnim kiselinama dodaju se razni aditivi kako bi one postigle određena svojstva ili kako bi se spriječile određene reakcije kiseline s okolinom. Zbog tog razloga u komercijalnim kiselinama možemo pronaći aditive koji služe za:

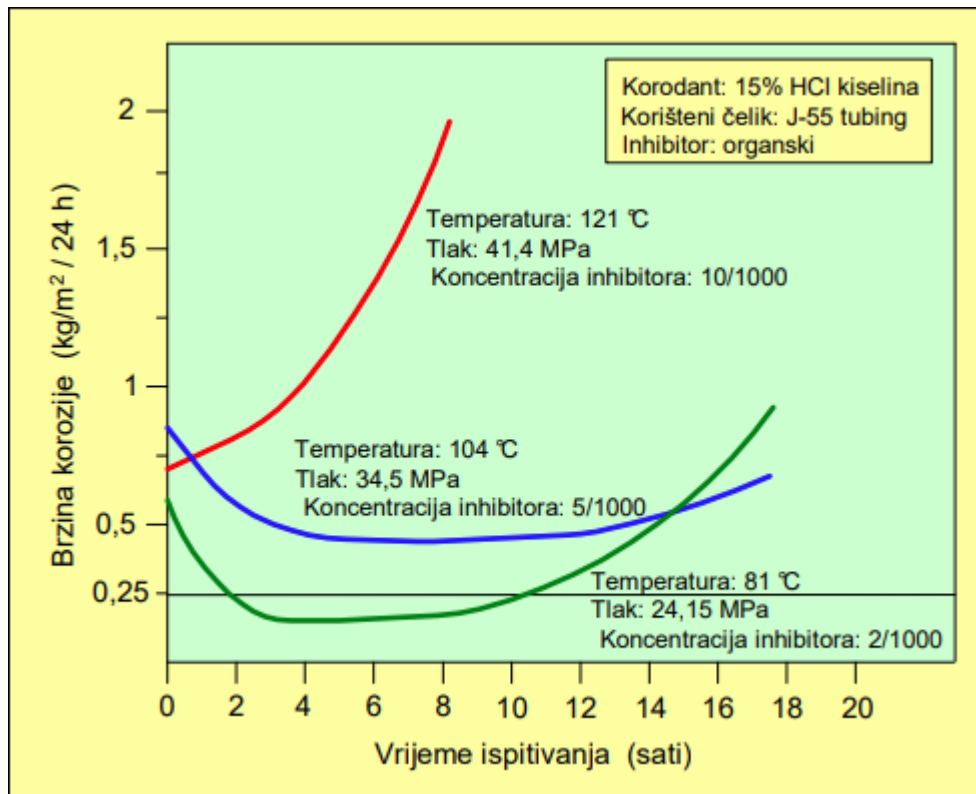
- 1) sprječavanje emulzificiranja kiselina i drugih fluida unutar ležišne stijene;
- 2) promjenu močivosti ležišta;
- 3) smanjenje pada tlaka uzrokovanog trenjem pri protjecanju fluida kroz tubing i drugu bušotinsku opremu;
- 4) usmjeravanje protoka iz jedne zone u drugu;
- 5) smanjenje korozivnog djelovanja kiselina na metalnu opremu u sustavu;
- 6) smanjenje gubitka fluida iz fraktura u skelet ležišne stijene;

- 7) sprječavanje taloženja asfaltnih nafta;
- 8) vezanje iona u topive ionske spojeve, kako ne bi došlo do njihovog kristaliziranja i stvaranja ne topivih soli.

U najčešće korištene aditive u kiselinskim obradama tako primjerice spadaju: surfaktanti, suspendirajući agensi, sredstva za kontrolu željeza, stabilizatori glina i drugi.

### *3.2.1. Inhibitori korozije*

Prilikom kiselinskih obrada dolazi do elektrokemijske korozije, koja je uzrokovana djelovanjem korozivskih galvanskih članaka. Ti članci nastaju na površinama metala koji su izloženi djelovanju elektrolita. Dijelovi površine koji su manje plemeniti u toj reakciji postaju anode, dok plemenitiji dijelovi površine čine katode. Metal se troši na anodama ionizacijom, odnosno otapa se u elektrolitu dok se istovremeno oslobađa viška elektrona, tako oslobođeni elektroni putuju kroz metal u smjeru katoda, taj proces je poznat pod nazivom elektrokemijska oksidacija. Jednom kada ti oslobođeni elektroni stignu do katoda, tamo se vežu s oksidansima iz okoline, taj proces poznat je još pod nazivom elektrokemijska redukcija. Na primarne reakcije koje se odvijaju na elektrodama galvanskih članaka, nadovezuju se također i sekundarne reakcije. Produkti tih reakcija su često čvrsti, najčešći i najpoznatiji produkt tih reakcija jest hrđa. Inhibitori korozije smanjuju reakcije kiseline na anodi, na katodi ili na objema istovremeno. Inhibitori na anodi djeluju tako da dijele elektrone svojih molekula s anodama na metalnoj površini. To zauzvrat rezultira time da su te površine plemenitije. S druge strane katodski inhibitori korozije djeluju tako da formiraju zaštitni sloj na metalnoj površini, koji se povezuje s katodnom površinom zbog elektrostatičke privlačnosti. Efikasnost inhibitora korozije ovisi o njihovoj sposobnosti da stvore i zadrže zaštitni sloj na metalnoj površini (Chilingarian et al., 1989). Williams et al. (1979) ukazali su na važnost temperature kao faktora koji utječe na efikasnost inhibitora korozije. Prilikom visokih temperatura dolazi do povećanja korozivnog djelovanja kiselina, dok se istovremeno smanjuje sposobnost adsorpcije inhibitora na metalne površine. U pravilu je teško i skupo doći do inhibitora korozije za jake kiseline, koji su učinkoviti na temperaturama iznad 120 °C. Na Slici 3-1 prikazan je utjecaj temperature na koroziju tubinga izrađenog od čelika kvalitete J-55 pod djelovanjem 15%-tne HCL kiseline u kojoj se nalaze organski inhibitori korozije. Iz grafa na Slici 3-1 postaje jasno kako se djelovanje inhibitora korozije značajno smanjuje s porastom temperature.



**Slika 3-1.** Utjecaj djelovanja temperature na djelovanje inhibitora korozije (Gaurina-Međimurec, 2004)

Klorovodična kiselina je najkorozivnija kiselina koja se koristi u kiselinskim obradama ležišnih stijena (Harp i Dobbs, 1967). Williams et al. (1979) ustvrđuju kako nije moguće odabrati vrstu inhibitora i njegovu koncentraciju tako dugo dok se ne utvrde sve potrebne informacije vezane uz obradu i uvjete bušotine, a u te informacije spadaju:

- 1) vrsta, odnosno tip čelika od kojeg je izrađen tubing;
- 2) trajanje kontakta kiseline i opreme;
- 3) maksimalna temperatura u opremi;
- 4) vrsta kiseline i njena koncentracija

Inhibitore korozije potrebno je dodavati u sve bušotinske fluide u kojima se nalazi kiselina, no treba paziti na količinu koja se koristi, kako ne bi došlo do raznih poteškoća i komplikacija u bušotini. Inhibitor korozije nikad u potpunosti ne štiti od korozije, već ju samo regulira i usporava, u skladu s time donesena je granica do koje se može tolerirati gubitak metala opreme. Gubitak težine metala ograničen je na 0,01 kg na površini od 1 m<sup>2</sup> unutar jednog sata reakcije (Economides i Nolte, 1989).

### 3.2.2. *Otapala dvojne topivosti*

Materijale topive u vodi kao i u ulju smatramo otapalima dvojne topivosti. U otapala dvojne topivosti spadaju aldehidi, eteri, ketoni i alkoholi. Mogu se primjenjivati i u plinskim i u naftnim bušotinama, no češće se primjenjuju u naftnim bušotinama. U naftnim bušotinama najčešće se koristi etilen glikol monobutyleter (EGMBE) i to za kiselinske obrade pješčenjaka. Osim što djeluje kao otapalo dvojne topivosti, istovremeno smanjuje međupovršinsku napetost između nafte i vode. Utvrđeno je da primjenom otapala dvojne topivosti u kiselini, surfaktanti dublje penetriraju ležište, te se smanjuje adsorpcija površinskih aktivnih tvari na čestice formacije. No otapala dvojne topivosti najčešće se koriste tako da se dodaju u nahodnicu, što povećava učinkovitost kiselinskih obrada, zato što ona djeluju tako da čiste formaciju, pospješuju uklanjanje kiseline, sprječavaju nastanak emulzija i kiseline i služe za zadržavanje vodomogućnosti ležišne stijene.

### 3.2.3. *Surfaktanti*

Surfaktanti se u pravilu koriste u svim kiselinskim obradama, a prema Williams et al. (1979), razlozi njihovog korištenja su sljedeći:

- 1) smanjenje međupovršinske napetosti;
- 2) sprječavanje stvaranja emulzija kiselina-nafta;
- 3) promjena mogućnosti ležišne stijene;
- 4) sprječavanje nastanka taloga u ležišnim stijenama, koji nastaje prilikom kontakta teške asfaltne nafte prisutne u ležištu i kiselina namijenjenih kiselinskim obradama ležišne stijene;
- 5) pospješivanje uklanjanja kiseline.

Dizajn, odnosno vrsta surfaktanata i njihova koncentracija, određuju se na temelju standardiziranih laboratorijskih testiranja, opisanih API RP 42 preporukama. Kationski i ne ionski surfaktanti dodaju se kao sredstva za sprječavanje nastanka blokada u ležišnim stijenama, uzrokovanim emulzijama odreagirane kiseline i nafte. Anionski i ne ionski surfaktanti se koriste kako bi se smanjila međupovršinska napetost između kiseline ili odreagirane kiseline i nafte. Ta smanjena međupovršinska napetost dovodi do povećanja bržeg širenja kiseline po vodomogućnim i naftomogućnim površinama, a također pridonosi lakšem uklanjanju kiseline nakon kiselinske obrade. Uočeno je kako adsorpcija surfaktanta na površinu ležišta u pribušotinskoj zoni, značajno smanjuje njihovu učinkovitost prilikom kiselinske obrade ležišne stijene.

#### 3.2.4. *Smanjivači trenja*

U pravilu su smanjivači trenja polimeri koji pretvaraju newtonov fluid, sa stalnom viskoznošću pri svim smičnim brzinama, u ne-newtonov fluid, kojem viskoznost ovisi o smičnoj brzini. Dodavanje polimera u mješavinu kiseline pomaže smanjenju pada tlaka uzrokovanog trenjem pri protjecanju fluida kroz tubing i opremu. Smanjenje pada tlaka smanjuje potrebnu snagu za protiskivanje kiselinske mješavine pri konstantnom protoku ili omogućava utiskivanje kiseline maksimalnim protokom, pri uvjetima u kojima se površinski tlak drži ispod određene granične vrijednosti. Odnos pada tlaka uzrokovanog trenjem i protoka kroz tubing, pri različitim koncentracijama polimera, takav je da se s porastom koncentracije polimera smanjuje pad tlaka uzrokovan trenjem (Chilingarian et al., 1989).

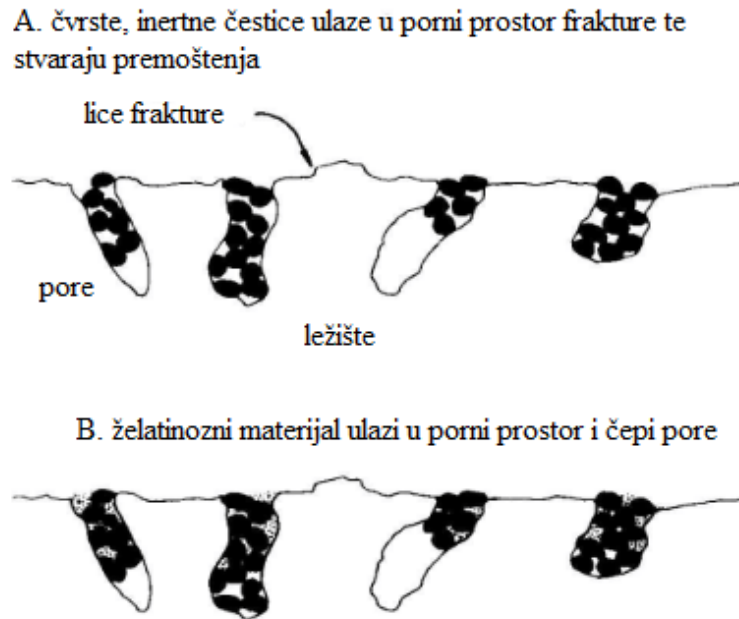
#### 3.2.5. *Aditivi za sprječavanje gubitka fluida*

Aditivi za sprječavanje gubitka fluida dodaju se u kiseline kako bi se smanjio gubitak fluida iz kiselinske mješavine u frakturama unutar formacije. Dulje i šire frakture rezultiraju smanjenjem gubitaka fluida prilikom stvaranja hidrauličkih fraktura. Takvi aditivi sastoje se od dvije glavne komponente (Williams et al., 1979):

- 1) inertne, čvrste čestice koje ulaze u porni prostor ležišne stijene, stvarajući premoštenja u blizini lica frakture;
- 2) želatinozni materijal koji ulazi u porni prostor ležišne stijene i čepi ga

Djelovanje te dvije komponente ilustrirano je Slikom 3-3, gdje možemo vidjeti premoštenje čvrstim česticama te čepljenje pora.





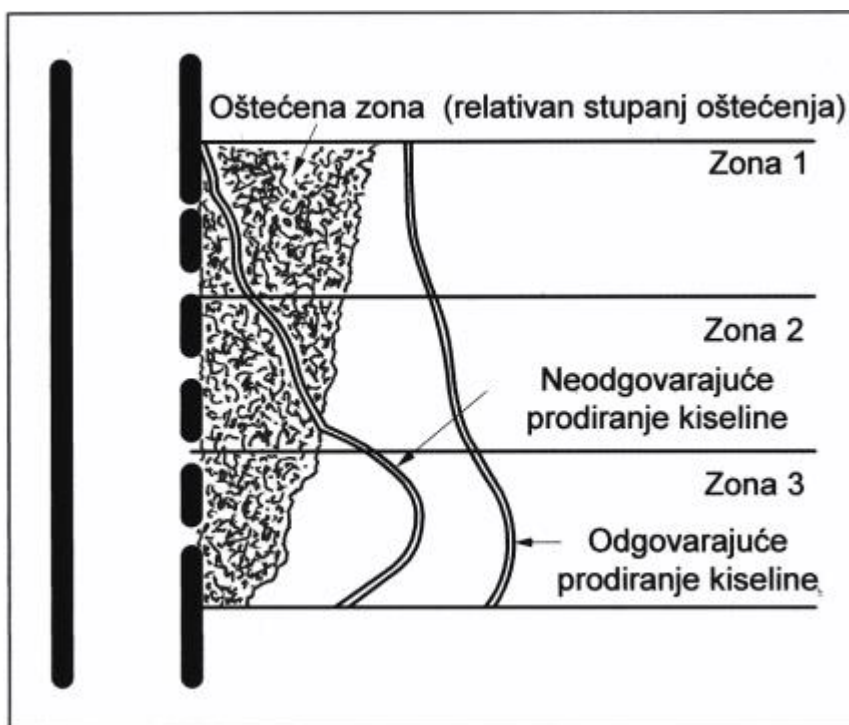
**Slika 3-2.** Ponašanje aditiva za sprječavanje gubljenja fluida (Williams et al., 1979)

Prilikom korištenja aditiva za sprječavanje gubljenja fluida treba uzeti u obzir i poteškoće do kojih može doći. Tako nije moguće postići isti stupanj kontrole gubitka fluida s kiselinom, kao što je moguće s inertnim fluidom, zato što se matriks ležišne stijene troši u reakciji s kiselinom. Kiselina također reagira sa svim polimerima koji služe za sprječavanje gubitka fluida, pogotovo pri visokim temperaturama (Chilingarian et al., 1989). Prilikom dizajna aditiva za sprječavanje gubitka fluida, potrebno je uzeti u obzir da taj aditiv mora biti razgradiv ili sporo topiv u otopini koja se koristi u obradi ili pak u slojnoj nafti ili slojnoj vodi.

### 3.2.6. Skretači toka kiseline

Skretači toka kiseline koriste se kako bi se povećala efektivnost kiselinske obrade ležišne stijene, na način da se utisnuti fluidi usmjeravaju iz intervala nižeg tlaka u interval pod višim tlakom, tako da se privremeno čepi interval nižeg tlaka. Skretači toka su dizajnirani tako da stvaraju premoštenja na licu ležišne stijene čepi prvo pore intervala nižih tlakova, nakon čega počinju postepeno čepiti pore intervala viših tlakova nakon što oni počinju primati fluide. Prirodna propusnost ležišta i veličina oštećenja pribušotinske zone definiraju prodor kiseline u ležišnu stijenu. U skladu s time kiselina će težiti ulasku u propusnije dijelove stijene, što manjih oštećenja. S obzirom na to da je svrha kiselinskih obrada ležišnih stijena zapravo uklanjanje oštećenja ili povećanje prirodno male propusnosti, može se zaključiti

kako bi za podizanje efektivnosti obrade bilo potrebno usmjeriti utisnute fluide u područja manje propusnosti i većeg oštećenja ležišnih stijena. Odnosno potrebno je postići što jednoličniju kiselinsku obradu, koja se postiže dodavanjem skretača toka kiseline. Slikom 3-4 prikazana je tendencija kiselina da prilikom utiskivanja u ležište odabiru stazu najmanjeg otpora, ako se ne koriste skretači toka.



**Slika 3-3.** Prodiranje kiseline u ležišnu stijenu u slučaju bez i u slučaju sa skretačima toka kiseline (Gaurina-Međimurec, 2004)

Idealna količina skretača toka bi bila količina koja smanji tok kiseline u zone veće propusnosti u tolikoj mjeri da je taj tok jednak toku fluida u zonu manje propusnosti. Korištenje prevelike količine skretača toka kiseline dovodi do drastičnog smanjenja injektivnosti u sve zone (Williams et al., 1979). Kvalitetno dizajnirani skretač toka stvara premoštenje odmah nakon ulaska u frakturu, to premoštenje mora imati izrazito nisku propusnost te mora biti u stanju izdržati diferencijalne tlakove do 100 bar-a, odnosno do 10 000 000 Pa. Nakon što završi kiselinska obrada ležišta potrebno je u potpunosti ukloniti skretače toka, kako bi se ponovo uspostavila prirodna propusnost. Zbog toga se koriste skretači koji su u potpunosti topivi u slojnom fluidu ili u fluidu koji se utiskuje u stijenu poslije kiseline.

### 3.2.7. Sredstva za kontrolu željeza

Izvori željeza u bušotinama su:

- 1) produkti korozivnog djelovanja na stijenama zaštitnih cijevi, tubinga i ostale opreme;
- 2) željezo iz slojnih minerala;
- 3) talozi na cijevima.

Od ovih izvora željeza najčešći i najintenzivniji je željezo koje se izdvaja na cijevnoj opremi, dok željezo iz otopljenih minerala izaziva najveće poteškoće iz pogleda oštećenja ležišne stijene. Ova sredstva djeluju tako da sprječavaju, odnosno inhibiraju taloženje željeza koje se u suprotnome taloži trošenjem kiseline u stijenama. Najčešći aditivi koji se primjenjuju u tu svrhu su: limunska, octena i mliječna kiselina (Gaurina-Međimurec, 2004).

### 3.2.8. Aditivi za čišćenje

U ležištima niskog tlaka treba razmotriti dodavanje plinovitog dušika, alkohola ili surfaktanata, kako bi se izbjegli potencijalni problemi s uklanjanjem odreagirane kiseline. Dušik se dodaje kako bi se smanjio tlak u bušotini nakon kiselinske obrade, taj dušik se širi i pritom potiskuje odreagiranu kiselinu iz protočnih kanala zajedno sa slojnim fluidom. Dodavanje alkohola je najefikasnije kada ga se dodaje u plinska ležišta u kojima je teško ukloniti vodu iz formacije. Alkoholi se također dodaju za smanjenje međupovršinske napetosti između odreagirane kiseline i slojnih fluida.

## 3.3. Kiselinska obrada skeleta ležišne stijene

Kao što je već rečeno, kiselinska obrada skeleta ležišne stijene temelji se na utiskivanju reaktivne kiseline u porni prostor matriksa ležišne stijene pri tlaku manjem od tlaka frakturiranja te stijene. Na taj način dolazi do čišćenja i povećanja pornog sustava obrađivane stijene, što zauzvrat rezultira povećanjem propusnosti. Bitno je utiskivati kiselinu pri tlakovima manjim od tlaka frakturiranja, kako ne bi došlo do otvaranja fraktura u ležištu jer novootvorene frakture mogu spriječiti efikasnu i potpunu obradu intervala kojeg se obrađuje. Osim na tlak utiskivanja potrebno je obratiti pozornost i na protok kojim se utiskuje kiselinu. Veliki postotak kiselinskih obrada skeleta ležišne stijene odvija se pri prevelikim protocima kiseline, koji bi se trebali prilagoditi pojedinom ležištu s obzirom na njegovu propusnost i debljinu (Chilingarian et al., 1989). Najtočniji način određivanja optimalnog protoka je provođenje laboratorijskih testiranja na uzorcima ležišne stijene, na taj način može se

odrediti niski protok za utiskivanje, koji će zadržati reakciju kiseline s ležišnom stijenom u području pribušotinske zone, te će tako osigurati najefikasniju kiselinsku obradu ležišta, odnosno najveće povećanje proizvodnosti ili injektivnosti ležišta.

Vrijeme reakcije kiseline s ležišnom stijenom određuje dubinu kiselinske obrade, a količina kiseline koja reagira u jedinici vremena opada s trošenjem kiseline. Dubina prodora kiseline koja nije još odreagirala sa stijenom ovisi o brzini kretanja kiseline ležištem te o vremenu reakcije kiseline s ležištem. Vrijeme reakcije kiseline s ležištem ovisi o mnogim faktorima poput specifične površine ležišta, temperature i tlaka u ležištu te propusnosti. Povećanjem volumena utisnute kiseline neće doći do značajnih promjena u dubini kiselinske obrade ukoliko protok utiskivanja kiseline i vrijeme reakcije ostanu isti. U tom slučaju dolazi do povećanja postojećih protočnih puteva i smanjenja brzine kiseline u ležištu.

Prilikom kiselinskih obrada skeleta ležišnih stijena potrebno je definirati nekoliko pretpostavka kako bi se moglo jednostavnije pristupiti dizajnu obrade (Craft et al., 1962):

- 1) ležište je u potpunosti homogeno;
- 2) kiselina se širi radijalno i ujednačeno kroz ležište;
- 3) sve pore su jednakih veličina;
- 4) jačina reakcije ublažava se proporcionalno sa smanjenjem koncentracije kiseline koja još nije reagirala;
- 5) postepeno smanjivanje mase ležišne stijene, koja se otapa po jedinici duljine, tako dugo dok ne izreagira sva kiselina utisnuta u ležište;
- 6) volumen utisnute kiseline jednak je obrađenom volumenu ležišne stijene.

Najbitniji faktor kod dizajniranja kiselinskih obrada skeleta je volumen kiseline koji je potrebno utisnuti u ležište kako bi obrada rezultirala što većim povećanjem proizvodnosti. U slučaju da se tijekom obrade koristi previše ili premalo kiseline, doći će do oštećenja ležišta koja će izazvati znatno veće troškove i probleme u odnosu na stanje prije obrade. Kako bi se to izbjeglo potrebno je uzeti u obzir niz faktora koji utječu na potreban volumen kiseline:

- 1) poroznost;
- 2) kemijski sastav ležišne stijene;
- 3) mineralogija i mineraloški sastav stijene;
- 4) specifična površina stijene;
- 5) vrsta i jačina oštećenja;

- 6) čvrstoća stijene;
- 7) vrsta kiseline;
- 8) koncentracija kiseline;
- 9) temperatura ležišta;
- 10) tlak u ležištu;
- 11) protok utiskivane kiseline.

Najbolji način određivanja volumena kiseline su laboratorijski testovi na uzorcima jezgra u kombinaciji s podacima kiselinskih obrada sličnih formacija u obližnjem području, ako ih ima. Ukoliko ne postoji mogućnost laboratorijskih ispitivanja i ako nema podataka o kiselinskim obradama u blizini, pristupa se iskustvenom pravilu koje kaže da se utiskuje od oko 1490 L do oko 2980 L po m intervala koji se obrađuje.

#### 3.4. Hidrauličko frakturiranje kiselinom

Bitan korak prilikom pristupanja hidrauličkom frakturiranju kiselinom je određivanje prve bušotine u ležištu koju će se obraditi, ta bi bušotina trebala imati najveće povećanje proizvodnosti s minimiziranim rizikom neuspješne obrade. Kako bi se odredilo najboljeg kandidata među bušotinama za prvo hidrauličko frakturiranje kiselinom, potrebno je provesti istraživanje ležišta te testove porasta tlaka, tek se nakon toga može pristupiti dizajnu frakturiranja. Dizajniranje hidrauličkog frakturiranja stijene kiselinom sastoji se od 7 koraka (Chilingarian et al., 1989):

- 1) odabir fluida za frakturiranje i protoka utiskivanja fluida;
- 2) određivanje svojstva fluida i ležišne stijene;
- 3) određivanje geometrije fraktura koje će nastati;
- 4) predviđanje dubine prodora kiseline i fluida za frakturiranje;
- 5) predviđanje vodljivosti fraktura;
- 6) predviđanje stupnja stimulacije;
- 7) provođenje ekonomske studije.

Hidrauličko frakturiranje kiselinom smatra se uspješnim ako ono izazove porast proizvodnosti koji je ekonomski isplativ u prihvatljivom vremenskom roku.

Hidrauličko frakturiranje kiselinom temelji se na izradi novih protočnih kanala od ležišta do kanala bušotine, koji nastaju kada kiselina nagriza stijenu i nastalih hidrauličkim frakturiranjem. Takvi kanali ostaju otvoreni nakon što se iz ležišta otkloni fluid za

frakturiranje i oslobodi tlak, razlog tome je heterogenost ležišta koja uzrokuje neregularnosti na licu frakture obrađene kiselinom. Homogenost ležišta značajno otežava hidrauličko frakturiranje kiselinom.

#### 4. KISELINSKA OBRADA SKELETA PJEŠČENJAKA I KARBONATA

Kiselinska obrada skeleta ležišne stijene je najstarija tehnika stimulacije ležišta, koja se nastavlja koristiti i razvijati i u današnjici. Može se koristiti umjesto hidrauličkog frakturiranja u raznim ležišnim uvjetima poput prirodno frakturiranih ležišta ili u slabo vezanim ležištima niske propusnosti. Porast stimulacijskih zahvata na bušotinama porastao je za duplo u usporedbi s brojem istih zahvata u 1990-im godinama. Čak 79% stimulacijskih zahvata obavljenih 1994. godine, otpadalo je na obrade skeleta ležišta, no zbog svojih niskih troškova obuhvaćali su samo 20% budžeta potrošenog na stimulacije bušotina (Shafiq i Mahmud, 2017). Zbog tog razloga daje se prednost kiselinskoj obradi skeleta ležišta nad hidrauličkim frakturiranjem kiselinom, a iz tog razloga u ovom radu su obrađene kiselinske obrade skeleta ležišnih stijena pješčenjaka i karbonata.

##### 4.1. Kiselinska obrada skeleta pješčenjaka

U obradama pješčenjaka najčešće se koristi kiselinska mješavina, uglavnom se radi o mješavini klorovodične i fluorovodične kiseline, čije koncentracije mogu varirati. Mješavina koja je najpopularnija za obradu pješčenjaka je 3% fluorovodične+ 12% klorovodične kiseline, (Gaurina-Međimurec, 2004) no ona može biti i manjih ili većih koncentracija, ovisno o vrsti i izvoru oštećenja te uvjetima u bušotini i ležištu. Mješavina s 3% fluorovodične i 12% HCl klorovodične kiseline, popularno se naziva *Mud Acid*. S obzirom na to da je najčešći uzrok oštećenja pješčenjaka čepljenje pornog prostora pribušotinske zone glinama, kiselinske obrade pješčenjaka uglavnom se temelje na otapanju glinenih komponenta u pješčenjacima. Te glinovite komponente nalaze se u pješčenjacima prirodno ili su u njih unesene radnim fluidima. *Mud acid* sadrži fluorovodičnu kiselinu koja ima sposobnost otapanja kalcijevog karbonata, gline, feldspata, šejlova i pijeska, no ona se zapravo koristi samo ako je potrebno ukloniti oštećenja nastala glinama. Fluorovodična kiselinu koristi se u takvim slučajevima zato što je ona jedina kiselina u primjeni na kiselinskim obradama ležišnih stijena koja u značajnijim količinama otapa silikatne minerale. Posebnu pozornost, pri upotrebi fluorovodične kiseline u kiselinskim obradama pješčenjaka, treba obratiti također na njeno svojstvo da otapa karbonate. Zbog toga se fluorovodičnu kiselinu ne smije koristiti prilikom obrade pješčenjaka sa sadržajem karbonata većim od 15%, s obzirom na to da su karbonati u pješčenjacima prisutni u vidu veziva zrna. Prilikom obrade takvih ležišnih stijena koristi se klorovodična kiselina samostalno ili se pak koriste druge organske kiseline kao što su octena ili mravlja kiselina. Osim karbonata i glina, odnosno silikata, fluorovodična kiselina također otapa i silicijске tvari poput kvarca.

Klorovodična kiselina koristi se sa svrhom otapanja produkata reakcije minerala glina i fluorovodične kiseline, kako ne bi došlo do ponovnog oštećenja ležišne stijene.

J.L.Gidley patentirao je proces kiselinske obrade pješčenjaka, u kojem se tri kapljevine utiskuju u točno određenom redosljedju u porni prostor ležišne stijene, pod tlakom pri kojem ne dolazi do loma ležišne stijene. Kapljevine se utiskuju sljedećim redosljedom (Čikeš, 1985):

- 1) prethodnica- služi za ispiranje prije utiskivanja glavne radne kapljevine;
- 2) glavna radna kapljevinina- *Mud Acid*;
- 3) nahodnica- služi za ispiranje.

#### 4.1.1. Prethodnica

Jedan od potencijalnih problema prilikom korištenja *Mud Acid-a* u pješčenjacima je reakcija do koje dolazi prilikom kontakta natrijevih i kalijevih iona, koji se nalaze u slojnoj vodi, s ionima fluorosilikata prisutnim u neutraliziranoj fluorovodičnoj kiselini. Ta reakcija rezultira stvaranjem netopivih soli fluorosilikata, koje uzrokuju ponovno oštećenje ležišnih stijena i značajno smanjuju njihovu propusnost. Kako bi se spriječilo ovu reakciju, u ležište se utiskuje 15%-tna klorovodična kiselina u koju su dodani potrebni aditivi te se njome istiskuje vezanu vodu iz pribušotinske zone. Prethodnica također služi za efikasniju obradu pješčenjaka s visokim prisustvom karbonata, naime klorovodična kiselina reagira s karbonatima i na taj način omogućava veću reakciju fluorovodične kiseline s mineralima glina. Fluorovodična kiselina bi bez prisustva prethodnice najprije reagirala s karbonatima, pa tek onda sa silikatima i silicijevim dioksidom, što bi rezultiralo potrebom za većom količinom fluorovodične kiseline, koja je znatno skuplja od klorovodične. Prilikom dizajna obujma prethodnice u obzir se uzima iskustveno pravilo koje kaže da obujam prethodnice ne smije biti manji od polovice obujma tubinga. Takav obujam je dostatan za istiskivanje vezane vode i otapanje svih karbonata u zoni obrade unutar pješčenjaka, što uvelike podiže efikasnost same obrade. Osim iskustvenim pravilima, volumen prethodnice moguće je izračunati i matematičkim izrazima. Tako je volumen prethodnice potreban za potiskivanje slojnih fluida do određene radijalne udaljenosti  $r_s$ , izražen jednadžbom:

$$V_p = \pi(r_s^2 - r_b^2) \times \phi \quad (4-1.)$$

U jednadžbi 4-1  $V_p$  označava volumen pora u  $m^3/m$  debljine ležišne stijene,  $r_b$  je radijus bušotine u m,  $r_s$  radijus oštećenja u m, a  $\Phi$  predstavlja šupljikavost koja je bezdimenzionalna.



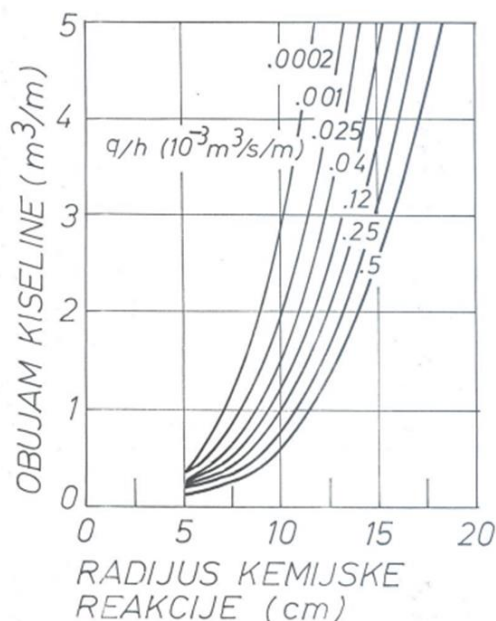
Nakon što se odredi volumen prethodnice, moguće je odrediti i volumen klorovodične kiseline potreban za otapanje svih u kiselini topivih materijala. Tu količinu klorovodične kiseline moguće je odrediti jednadžbom:

$$V_{HCl} = \frac{\pi(1-\phi)X_{HCl}(r_s^2 - r_b^2)}{\beta} \quad (4-2.)$$

$X_{HCl}$  je izraz za maseni udio stijenskog materijala topivog u klorovodičnoj kiselini, a  $\beta$  označava snagu otapanja kiseline izraženu u  $m^3$  otopljene stijene po  $m^3$  kiseline.  $V_{HCl}$  predstavlja volumen klorovodične kiseline potreban za otapanje svih u kiselini topivih materijala u  $m^3/m$  debljine ležišne stijene.

#### 4.1.2. Glavna radna kapljevina

U ležište se nakon prethodnice utiskuje glavna radna kapljevina, koja je najčešće mješavina klorovodične i fluorovodične kiseline sa svim potrebnim aditivima za optimizaciju kiselinske obrade. Najčešće korištena mješavina je *Mud Acid*, mogu se koristiti i druge koncentracije klorovodične i fluorovodične kiseline, no *Mud Acid* se smatra optimalnim izborom u velikoj većini uvjeta (Čikeš, 1985). Kristalični amonijev bifluorid ( $NH_4HF_2$ ) dodaje se u 15%-tnu klorovodičnu kiselinu tijekom čega dolazi do njihove reakcije iz koje nastaje fluorovodična kiselina, a koncentracija klorovodične kiseline počinje opadati. Obujam glavne radne kapljevine uvjetovan je radijusom željene kemijske reakcije, koji ovisi u pravilu o dubini oštećenja ležišne stijene. Dubina oštećenja može se određivati na različite načine iskustveno ili pomoću jednadžbi, no najtočniji pristup je metoda pogrešaka i pokušaja na svakom pojedinom ležištu. Radijus kemijske reakcije mora biti veći od određenog radijusa oštećenja, jer je potrebno uzeti u obzir i početno smanjenje propusnosti ležišne stijene. Na taj način se smanjuje utjecaj početnog oštećenja propusnosti na proizvodnost iz danog ležišta. Osim o radiju oštećenja, volumen glavne radne kapljevine ovisi i o temperaturi te se pri izboru volumena mješavine klorovodične i fluorovodične kiseline koriste tipske krivulje unutar točno definiranih temperaturnih područja. Na Slici 3-5 prikazane su tipske krivulje kojima se određuje potreban volumen *Mud Acid-a* pri temperaturi od 120 °C, s obzirom na specifični protok (q/h) i radijus kemijske reakcije.



**Slika 4-1.** Potrebni volumen *Mud Acid*-a kao funkcija specifičnog protoka i radijusa kemijske reakcije pri temperaturi od 120 °C (Čikeš, 1985)

Kiselina se utiskuje u ležište pri najvećem mogućem protoku koji još uvijek ne izaziva lom stijene, zbog toga što je reakcija fluorovodične kiseline sa silikatima trenutna. Maksimalan protok proračunava se jednadžbom za radijalni protok u stacionarnim uvjetima te se radi sigurnosti umanjuje za 10%. Kako bi dobili specifičan protok potreban za određivanje tipske krivulje sa Slike 4-1, potrebno je taj umanjeni protok podijeliti s debljinom intervala koju se obrađuje. Na Slici su prikazane samo tipske krivulje za *Mud Acid*, no u kiselinskim obradama mogu se koristiti i mješavine klorovodične i fluorovodične kiseline drugih koncentracija. U tom slučaju potrebno je obujam smanjiti ili povećati, ovisno o koncentraciji klorovodične kiseline, pa tako ako se koristi manja koncentracija klorovodične kiseline, obujam kiseline se proporcionalno povećava. Takvo pravilo vrijedi za bušotine promjera manjeg od 15 cm, a ako je promjer bušotine veći, obujam se određuje pomoću matematičkog izraza 4-3:

$$V = V_0 \frac{(r_b + \Delta r)^2 - r_b^2}{(7,5 + \Delta r)^2 - 56,25} \quad (4-3.)$$

$V_0$  označava obujam očit na Slici 4-1, dok je  $\Delta r$  radijus kemijske reakcije kojeg se želi postići.

Volumen glavne radne kapljavine varira s promjenama: propusnosti ležišne stijene, tipu i jačini oštećenja te osjetljivosti ležišta na kiselinu. U pravilu se taj volumen nalazi u rasponu od 0,31 do 2,48 m<sup>3</sup>/m (Gaurina-Međimurec, 2004).

#### 4.1.3. Nahodnica

Svrha upotrebe nahodnice je minimiziranje i uklanjanje oštećenja koja mogu nastati reakcijom neutralizirane kiseline i stijene. Nahodnica se prvenstveno koristi kako bi se smanjilo taloženje silicija u pribušotinskoj zoni, odnosno kako ne bi došlo do naknadnog smanjenja propusnosti ležišne stijene. To je moguće postići na 2 načina, prvi je čišćenje ležišta od produkata reakcije, dok je drugi protiskivanje produkata dublje u samu ležišnu stijenu. Uglavnom se tom problemu pristupa protiskivanjem kiseline dublje u ležišnu stijenu, zbog toga što je brzina taloženja silicija ovisna o brzini reakcije kiseline, koja je u većini bušotinskih uvjeta trenutna, što znači da se silicij također taloži u vrlo kratkom roku. U tom slučaju kao nahodnica koristi se 2 do 8%-tna otopina amonijeva klorida ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 15%-tna klorovodična kiselina ili 3 do 5%-tna octena kiselina. Vodene otopine čest su izbor u vodoutisnim bušotinama, no njihova primjena nije praktična u slučaju obrade naftne ili plinske bušotine, zato što njihova uporaba može dovesti do smanjenja relativne propusnosti za naftu ili plin. Zbog toga se u plinskim bušotinama za nahodnicu koriste razne vrste plinova poput dušika, prirodnog plina ili ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ), dok se u naftnim bušotinama koriste nahodnice na bazi nafte, poput dizel ulja. U nahodnicu također treba dodati aditive kako bi se spriječilo stvaranje emulzije i kako bi se obnovila vodomogućnost ležišne stijene. Zbog tog razloga u nahodnicu se dodaje EGMBE, osim ako se radi o obradi plinske bušotine, u tom slučaju se EGMBE dodaje u glavnu radnu kapljevину. Nahodnica se utiskuje u bušotinu neposredno nakon utiskivanja glavne radne kapljevine, pri istom protoku i tlaku manjem od tlaka loma stijene, u volumenu jednakom ili većem od volumena glavne radne kapljevine.

Bušotinu je potrebno pročititi od produkata reakcija nakon kiselinske obrade, kako bi se spriječilo smanjenje propusnosti i kako bi se pristupilo proizvodnji slojnih fluida ili utiskivanju fluida, ovisno o namjeni bušotine. Radi toga se proizvodne bušotine odmah puštaju u proizvodnju kako bi se istisnuli produkti reakcija, dok se u utisne bušotine krene utiskivati voda kako bi se produkte protisnulo dublje u stijenu.

#### 4.2. Kiselinska obrada skeleta karbonata

Kiselinska obrada skeleta karbonata priprema se s istim ciljem kao i kod pješčenjaka: uklanjanje oštećenja izazvanog djelovanjem isplake, gline, kamenca ili naslagama ugljikovodika (Gaurina-Međimurec, 2004). Za radnu kiselinu koristi se 15%-tna klorovodična kiselina s potrebnim aditivima: surfaktanti, sredstva za zadržavanje čestica u

suspenziji, sredstva za smanjenje filtracije, sredstva za privremeno premošćenje, inhibitori korozije i sredstva za skretanje. Klorovodična kiselina zamjenjuje se octenom kiselinom ako se obrada odvija u ležištu pri temperaturama iznad 121 °C, a ako se želi postići kiselinska obrada velikog radijusa potrebno je koristiti mješavinu octene i klorovodične kiseline. Takve vrste obrada efikasne su ako postoji oštećenje ležišne stijene u pribušotinskoj zoni, u suprotnom se njihova efikasnost, a samim time i isplativost, značajno smanjuje. Isplativost također ovisi i o lokaciji, odnosno dubini oštećenja, jer je volumen kiseline izravno povezan s dubinom oštećenja, no većina oštećenja nalazi se na udaljenosti od 1 m od kanala bušotine što je financijski prihvatljivo. Postoje 3 različita načina izvedbe kiselinske obrade skeleta ležišne stijene, koje izazivaju stvaranje protočnih kanala u ležišnoj stijeni, a to su:

- 1) ispiranje mlazom ili pobuđivanje;
- 2) namakanje;
- 3) cirkuliranje kiseline ispod tlaka frakturiranja.

Tijekom obrade nastaju protočni kanalići različitih oblika, a optimalni oblik su dominantni kanalići, odnosno kanalići s određenim grananjem. Nastanak takvih kanalića je optimalan, jer oni zbog svoje vodljivosti i grananja mogu prouzročiti dovoljno velik porast proizvodnje preko stvorenog glavnog kanala u ležištu, koji vodi sve do kanala bušotine. Također imaju najveću mogućnost za uspješno širenje preko oštećene zone. Kako bi se uvjetovao nastanak dominantnih kanalića, potrebno je odrediti optimalnu količinu injektiranja i reaktivnosti kiseline, koje bi prouzročile njihov nastanak.

Jedna od specifičnosti kiselinske obrade skeleta karbonata je skretanje kiseline, koje je znatno zahtjevnije nego kod obrade pješčenjaka. Karbonati su značajno više topljivi u kiselini što uzrokuje i stvaranje većeg broja kanalića, zbog čega se za skretanje kiselina u karbonatima mogu koristiti samo tri metode: primjena kuglastih brtvila, gelirana kiselina i plinizirana kiselina.

Postavljanje kuglastih brtvila je relativno djelotvorna metoda skretanja kiseline kroz tubing, ako se koristi pri velikim brzinama injektiranja. No odabir metode naizmjeničnog utiskivanja gelirane i standardne kiseline bio bi bolji izbor, zbog njene veće efikasnosti, kao i zbog činjenice da ju je moguće koristiti i pri manjim protocima te pri obradama u kojima se koristi savitljivi tubing. Primjenom gelirane kiseline dolazi do smanjenja reaktivnosti kiseline sa stijenom te dolazi do povećanja otpora protjecanju. Te dvije pojave uzrokuju tendenciju skretanja obroka standardne kiseline koja se utiskuje nakon obroka gelirane

kiseline. Naizmjeničnim utiskivanjem kiselina dolazi do situacije u kojoj standardna kiselina ulazi u veći dio obrađivanog intervala ležišta. Također se za skretanje kiseline može koristiti i umreženu geliranu kiselinu visoke viskoznosti ili pliniziranu kiselinu. Plinizirana kiselina koristi se prilikom obrada u ležištima visoke propusnosti, no ne smatra se pouzdanom opcijom za skretanje kiselina (Gaurina-Međimurec, 2004).

Kiselinska obrada skeleta karbonata sastoji se od istih koraka kao i obrada pješčenjaka.

#### *4.2.1. Prethodnica*

Razlog korištenja prethodnice je uklanjanje taloga iz bušotinske opreme, kako bi utiskivanje kiseline bilo što efektivnije, uz to prethodnica može biti korištena za potiskivanje nafte dublje u ležište, kako bi se spriječilo nastanak emulzija ili taloga u ležištu. Ukoliko je potrebno ukloniti anorganske taloge poput rđe, koristi se 3 do 5%-tna klorovodična kiselina. A ako se u opremi nalaze i organski, ugljikovodični, talozi, u klorovodičnu kiselinu se dodaju aromatska otapala i surfaktanti. U svrhu protiskivanja nafte koriste se ili aromatska otapala ili slatka voda sa surfaktantima.

#### *4.2.2. Glavna radna kiselina*

Kao glavna radna kiselina koristi se 15 do 20%-tna klorovodična kiselina, u rasponu od 0,124 do 3,72 m<sup>3</sup>/m duljine obrađivanog intervala. Svrha glavne radne kiseline je uklanjanje ili premošćenje oštećenja ležišta, no širenje kiseline kroz karbonatna ležišta nije ujednačeno zbog prisutnosti pora različitih dimenzija i geometrije. Takav sastav pora je razlog stvaranju brazdi i pojave vijuganja kiseline u ležištu, što zauzvrat izaziva dublji prodor kiseline u dijelove ležišta koji su inače izolirani. Prodor u te izolirane dijelove je često dovoljan za uklanjanje oštećenja karbonatnog ležišta. Pri obradama u uvjetima visokih temperatura potrebno je klorovodičnoj kiselini dodati i organske kiseline, kako bi obrada bila uspješno provedena.

#### *4.2.3. Nahodnica*

Fluid koji će se koristiti kao nahodnica ovisi o slojnom fluidu u ležištu. Za naftne bušotine se najčešće uzima slatka voda, može se uzeti i fluid na bazi nafte, no to se izbjegava zbog potencijalnih komplikacija i mogućnosti dodatnog oštećenja ležišta. U plinskim bušotinama se koriste plinovi, a najčešće rješenje je dušik.

## 5. USPOREDBA KISELINSKE OBRADE SKELETA KARBONATA I PJEŠČENJAKA NA PRIMJERIMA U REPUBLICI HRVATSKOJ

U ovom poglavlju usporedit će se dizajn, oprema i postupak kiselinskih obrada skeleta pješčenjaka na polju xy i skeleta karbonata na polju yx, izvedenih u Republici Hrvatskoj.

### 5.1. Primjer kiselinske obrade pješčenjaka

Program izvođenja radova kiselinske obrade sloja bušotine x na eksploatacijskom polju xy, izrađen je s ciljem uklanjanja oštećenja ležišne stijene. Oštećenja su nastala djelovanjem anorganskih i organskih nečistoća utisnutih zajedno sa slojnom vodom ili su nastala kao posljedica ranijih kiselinskih obrada, pri kojima je došlo do neželjenih reakcija kiseline s opremom ili samim slojem. Na polju xy dnevno se proizvede oko 570 m<sup>3</sup> vode prilikom proizvodnje ugljikovodika, a ta voda se djelomično utiskuje u utisnu bušotinu x, a dijelom odlazi na utis u druge utisne bušotine. U bušotinu x se utiskuje 180 m<sup>3</sup> slojne vode po danu, ta voda se utiskuje tlakom utiskivanja  $p_u = 7000$  kPa. Iskustvo sugerira kako redovne kiselinske obrade pridonose povećanju injektivnosti, što dovodi do mogućnosti zbrinjavanja većih količina proizvedene slojne vode iz polja xy. Zadnja kiselinska obrada u bušotini x provedena je 2012. godine.

#### 5.1.1. Temeljni podaci o bušotini x

U nastavku se nalaze temeljni podaci o samoj bušotini x, kao i o opremi kojom je ona opremljena, samom sloju te fluidima koji će se koristiti prilikom kiselinske obrade skeleta ležišne stijene bušotine x. Riječ je o koso-usmjerenoj bušotini ukupne dubine 4475 m, u kojoj su zaštitne cijevi ugrađene do dubine od 2478,8 m. U bušotinu je unutar zaštitnih cijevi ugrađen mehanički čep na dubinu od 1600,0 m, a intervali za obradu nalaze se na dubinama od 1329,0 – 1340,0 m, 1395,0 – 1407,0 m i 1438,0 - 1449,0 m.

- a) tip bušotine: koso-usmjerena bušotina;
- b) nadmorska visina: 112,4 m;
- c) jedinična masa i kvaliteta materijala zaštitnih cijevi: 47,6 kg/m, kvalitete N-80, ugrađenih od 0,0 m do 2478,8 m dubine;
- d) konačna dubina:
  - 1) dubina bušotine: 4475 m,
  - 2) proizvodne zaštitne cijevi:  $\Phi$  177,8 mm ugrađene do dubine od 2478,8 m,
  - 3) dno u zaštitnim cijevima: mehanički čep ugrađen na 1600,0 m,

- 4) raskriveni intervali: 1438,0 - 1449,0 m (11 m),  
1395,0 – 1407,0 m (12 m),  
1329,0 – 1340,0 m (11 m);
- e) intervali predviđeni za obrade: 1329,0 – 1449,0 m (34 m);
- f) fluid u bušotini: slojna voda iz polja xy.

Oprema u bušotini:

- a) erupcijski uređaj: „Camerun Solid Block“ 0.077875 m, 69000 kPa;
- b) tubing:  $\Phi 73,2$  mm EUE 10,12 kg/m;
- c) vodilica brtvenice: 1249,92 m;
- d) paker D ugrađen do dubine: 1249,43 m;
- e) dno u bušotini: 1600,0 m.

Podaci o sloju:

- a) vrsta kolektorske stijene: pješčenjak;
- b) slojna temperatura: 97 °C;
- c) slojni tlak: 14000 kPa.

Fluid za kiselinsku obradu skeleta:

- a) fluid za uklanjanje bio mase, odnosno organskih tvari:
  - 1) glavni fluid- 16 m<sup>3</sup> mješavine NaOH i NaOCl,
  - 2) nahodnica 1- 10 m<sup>3</sup> otopine NaOH,
  - 3) nahodnica 2- 20 m<sup>3</sup> čiste vode uz dodatak površinski aktivnih tvari 0,2% OS 02
  
- b) fluid za uklanjanje anorganskih tvari:
  - 1) prethodnica: 15 m<sup>3</sup> 15%-tne HCl s dodacima,
  - 2) glavni fluid: 20 m<sup>3</sup> 12%-tne HCl + 3%-tna HF s dodacima,
  - 3) nahodnica: 10 m<sup>3</sup> HCl s dodacima
  
- c) fluid za protiskivanje i probe primanja: 30 m<sup>3</sup> čiste vode uz dodatak.

Radni fluidi pripremaju se u odvojenim rezervoarima te ne smije doći do kontakta mješavine hipoklorita s kiselinama.

### *5.1.2. Postupak kiselinske obrade sloja*

Prvi korak kiselinske obrade skeleta ležišne stijene bušotine x, je priprema utisnih fluida u rezervoarskom prostoru namijenjenom fluidima za uklanjanje bio mase. Priprema se odrađuje zajedno s kemičarom iz Laboratorija za stimulacijske radove. Nakon pripreme fluida montira se manometar za prstenasti prostor, mjeri se tlak u prstenastom prostoru i ukoliko postoji potreba on se nadopunjava. Protok kiseline se održava na 250 dm<sup>3</sup>/min kako se ne bi premašilo maksimalan dozvoljeni tlak u bušotini od 10000 kPa. Površinski sustav potrebno je izvesti na način da se spriječi kontakt kiseline i natrijevog hipoklorita (NaOCl). Mješavina NaOCl-NaOH utiskuje se u sloj u jednom obroku od 8 m<sup>3</sup>, a nakon toga bušotina miruje 15 minuta. Drugi obrok mješavine utiskuje se nakon faze mirovanja bušotine. Mješavina se protiskuje u sloj s 10 m<sup>3</sup> otopine NaOH i 10 m<sup>3</sup> vode s dodatkom površinski aktivnih tvari.

Nakon uklanjanja bio mase pristupa se uklanjanju anorganskih tvari. Prvi korak je priprema fluida za uklanjanje anorganskih tvari u odvojenom rezervoarskom prostoru, uz prisustvo kemičara Laboratorija za stimulacijske radove. Utiskivanje se odvija drugim, zasebnim sustavom za utiskivanje radnih fluida. Protok je prilagođen s obzirom na maksimalni dopušteni tlak od 10000 kPa te iznosi 400 dm<sup>3</sup>/min. Bušotina se nakon završetka radova priključuje na sustav za utiskivanje otpadnih voda. Potrebno je izvršiti probu primanja vodom na otvorenim intervalima, do ustaljenja tlaka na ušću bušotine. Proba se radi pri različitim protocima od 100 dm<sup>3</sup>/min, 200 dm<sup>3</sup>/min i 400 dm<sup>3</sup>/min.

### *5.1.3. Receptura i cijena kemikalija potrebnih za kiselinsku obradu*

U sljedećim tablicama prikazana je receptura za pripremu kemikalija koje će se koristiti u kiselinskoj obradi bušotine x s ciljem uklanjanja organskih taloga. Tablica 5-1 prikazuje sastav i količine kemikalija potrebne za pripremu glavnog fluida, dok Tablica 5-2 i Tablica 5-3 prikazuju sastav i količinu kemikalija potrebnu za pripremu nahodnice 1 (Tablica 5-2) i nahodnice 2 (Tablica 5-3). U Tablici 5-4 konačno su prikazane ukupne količine kemikalija potrebnih za pripremu organskog otapala te njihove pojedinačne i ukupne cijene, kao i ukupan trošak nabave kemikalija za organsko otapalo.



**Tablica 5-1.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 16,0 m<sup>3</sup> mješavine NaOH i NaOCl (glavni fluid)

<b>16,0 m<sup>3</sup> MJEŠAVINE NaOH I NaOCl</b>		
voda	8000 dm <sup>3</sup>	
NaOH	320 kg	
NaOCl	8000 dm <sup>3</sup>	10000 kg

**Tablica 5-2.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 10,0 m<sup>3</sup> otopine NaOH (nahodnica 1)

<b>10,0 m<sup>3</sup> OTOPINE NaOH</b>	
voda	10000 dm <sup>3</sup>
NaOH	400 kg

**Tablica 5-3.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 10,0 m<sup>3</sup> vode s dodatkom površinski aktivnih tvari (nahodnica 2)

<b>10,0 m<sup>3</sup> VODE S DODATKOM POVRŠINSKI AKTIVNIH TVARI</b>	
voda	10000 dm <sup>3</sup>
Chemtec OS 02	10 dm <sup>3</sup>

**Tablica 5-4.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu organskog otapala u svrhu kiselinske obrade bušotine x

<b>UKUPNE KOLIČINE, JEDINIČNA CIJENA I UKUPNA CIJENA POTREBNIH KEMIKALIJA ZA PRIPREMU ORGANSKOG OTAPALA</b>			
NaOH	720 kg	5,03 kn	3621,60 kn
NaOCl	10000 kg	1,35 kn	13500,0 kn
Chemtec OS 02	10 dm <sup>3</sup>	83,20 kn	832,00 kn
		Ukupno	17953,60 kn

Nakon pripreme organskog otapala, potrebno je pristupiti i pripremi anorganskog otapala za kiselinsku obradu bušotine x. Tablicom 5-5 prikazan je sastav prethodnice za kiselinsku obradu anorganskih tvari u bušotini x, Tablicom 5-6 prikazan je sastav glavnog fluida, a u Tablici 5-7 može se pronaći sastav nahodnice. Tablicom 5-8 prikazan je sastav fluida za protiskivanje i probe primanja, što je u ovom slučaju voda s dodatkom površinski aktivnih

tvori. Tablica 5-9 sadrži popis sa svim kemikalijama potrebnim za izradu anorganskog otapala koje će se koristiti pri kiselinskoj obradi bušotine x, kao i njihove jedinične i ukupne cijene.

**Tablica 5-5.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 15,0 m<sup>3</sup> 15%-tne HCl s dodacima (prethodnica)

<b>15,0 m<sup>3</sup> 15%-tne HCl S DODACIMA</b>		
voda	8320,0 dm <sup>3</sup>	
HCl	6300,0 dm <sup>3</sup>	7360 kg
octena kiselina	225,0 dm <sup>3</sup>	236 kg
mravlja kiselina	150,0 dm <sup>3</sup>	180 kg
L-58	18,0 kg	
Chemtec HT 01	30,0 dm <sup>3</sup>	
Chemtec OS 02	15,0 dm <sup>3</sup>	

**Tablica 5-6.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 20,0 m<sup>3</sup> 12%-tne HCl i 3%-tne HF (glavni fluid)

<b>20,0 m<sup>3</sup> 12%-tne HCl I 3%-tne HF</b>		
voda	11120,0 dm <sup>3</sup>	
HCl	8400,0 dm <sup>3</sup>	9800,0 kg
octena kiselina	300,0 dm <sup>3</sup>	315,0 kg
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	1000,0 kg	
Chemtec HT 01	40,0 dm <sup>3</sup>	
Chemtec OS 02	20,0 dm <sup>3</sup>	

**Tablica 5-7.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 10,0 m<sup>3</sup> 7,5%-tne HCl s dodacima (nahodnica)

<b>10,0 m<sup>3</sup> 7,5%-tne HCl S DODACIMA</b>		
voda	7720,0 dm <sup>3</sup>	
HCl	2100,0 dm <sup>3</sup>	2450,0 kg
octena kiselina	150,0 dm <sup>3</sup>	157,0 kg
Chemtec HT 01	20,0 dm <sup>3</sup>	
Chemtec OS 02	10,0 dm <sup>3</sup>	

**Tablica 5-8.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 30,0 m<sup>3</sup> vode s dodatkom površinski aktivnih tvari (fluid za protiskivanje i probe primanja)

<b>30,0 m<sup>3</sup> VODE UZ DODATAK POVRŠINSKI AKTIVNIH TVARI</b>	
voda	30000,0 dm <sup>3</sup>
Chemtec OS 02	30,0 dm <sup>3</sup>

**Tablica 5-9.** Tablica količina i cijena kemikalija potrebnih za pripremu anorganskog otapala u svrhu kiselinske obrade bušotine x

<b>UKUPNE KOLIČINE KEMIKALIJA ZA KISELINSKE OBRADU</b>			
voda	57160,0 dm <sup>3</sup>	-	-
HCl	19610,0 kg	1,22 kn	23924,20 kn
octena kiselina	708,0 kg	5,18 kn	3667,44 kn
mravlja kiselina	180,0 kg	7,25 kn	1305,0 kn
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	1000,0 kg	16,0 kn	16000,0 kn
Chemtec HT 01	90,0 dm <sup>3</sup>	109,0 kn	9810,0 kn
Chemtec OS 02	75,0 dm <sup>3</sup>	83,20 kn	6240,0 kn
L-58	18,0 kg	11,53 kn	207,54 kn
		Ukupno	61154,18 kn

#### 5.1.4. Vrijeme izvođenja radova

U Tablici 5-10 definirani su poslovi vezani uz kiselinsku obradu bušotine x te su poredani po vremenskom rasporedu u kojem će se izvoditi. Ova obrada trajat će 4 dana, odnosno završit će treći dan, a četvrti dan će se oprema seliti na drugu lokaciju.

**Tablica 5-10.** Vremenski raspored obavljanja kiselinske obrade

<b>VREMENSKI FOND PO FAZAMA RADOVA</b>	
prvi dan	pripremni radovi, dovoz miješalice, kemikalija, vode i bazena
drugi dan	priprema i utiskivanje organskih otapala
treći dan	priprema i utiskivanje anorganskih otapala, proba primanja, pripreme za preseljenje opreme
četvrti dan	preseljenje opreme na drugu lokaciju

### 5.1.5. Ukupni predviđeni troškovi za provedbu kiselinske obrade bušotine x

Prilikom izrade troškovnika kiselinske obrade neke bušotine, potrebno je u obzir uzeti i druge troškove osim materijala potrebnog za provedbu stimulacije. Ti drugi troškovi često iznose više od samih materijala te svakako nisu zanemarivi. Svi značajni troškovi kiselinske obrade bušotine x prikazani su u Tablici 5-11.

**Tablica 5-11.** Ukupna cijena kiselinske obrade u bušotini x

<b>NAZIV USLUGE I MATERIJALA</b>	<b>CIJENA USLUGA I MATERIJALA</b>	<b>SVEUKUPAN TROŠAK</b>
Usluga servisne kompanije	313 547,0 kn	509 331,68 kn
Transport opreme i materijala	101 347,08 kn	
Vatrogasno dežurstvo prilikom kiselinske obrade	15 329,82 kn	
Materijal za stimulacije	79 107,78 kn	

### 5.2. Primjer kiselinske obrade karbonata

Bušotina y izrađena je 2002. godine kao koso usmjeren kanal iz već postojećeg kanala bušotine. Razlog je bio pad proizvodnih parametara i tlaka na ušću, zbog čega je odlučeno pristupiti izradi koso usmjerenog kanala, kako bi se kanal bušotine usmjerilo na dio ležišta s povoljnijim svojstvima. Ležište je nabušeno na mjerenoj dubini od 3536 m, počinje kvarc-kalakarenitskim pješčenjacima, nakon čega slijedi interval karbonata od 3555 do 3585 m, dok je interval od 3585 do 3592 m izgrađen od kvarc-filita. Bušotina završava na dubini mjerenoj dubini od 3660 m.

#### 5.2.1. Temeljni podaci o bušotini y

U nastavku se mogu pronaći osnovni podaci o bušotini y, njenoj konstrukciji i o samom fluidu potrebnom za kiselinsku obradu skeleta ležišne stijene bušotine y. Riječ je o koso-usmjereoju bušotini, koja je izrađena u kanalu vertikalne bušotine, dubine 3387 m, s ciljem povećanja proizvodnosti ugljikovodika iz te bušotine. Točka skretanja koso-usmjerene bušotine nalazi se na dubini od 2470,0 m, a proizvodni liner postavljen je na dubini od 2340,7 do 3522,0 m unutar koso-usmjerenog kanala bušotine te je cementiran do ušća bušotine.

Bušotina završava dvama intervalima otvorenog kanala bušotine, od 3522,0 do 3592,0 m i od 3592,0 do 3560,0 m.

- a) dubina bušotine: 3660,0 m;
- b) tip bušotine: koso-usmjerena bušotina;
- c) dubina skretanja bušotine: 2470,0 m;
- d) dubina ugradnje proizvodne opreme: šesir vodilica i tubing na 3517,0 m;
- e) duljina kanala bušotine: 3660,0 m (kosi kanal), 3387,0 m (vertikalni kanal);
- f) status bušotine: proizvodna plinska bušotina;
- g) interval predviđen za obradu: 3522,0 – 3660,0 m.

Konstrukcija koso-usmjerenog kanala bušotine:

- a) uvodna kolona:  $\Phi 508,0$  mm, do dubine od 249 m, zacementirana do ušća;
- b) 1. tehnička kolona:  $\Phi 339,7$  mm, do dubine od 1514 m, zacementirana do ušća;
- c) 2. tehnička kolona:  $\Phi 244,5$  mm, do dubine od 2340,7 m, zacementirana do ušća;
- d) proizvodni liner:  $\Phi 114,3$  mm, na dubini od 2340,7 do 3522,0 m, zacementiran do dubine od 2350 m;
- e) nezacijevljeni kanal:  $\Phi 149,2$  mm, na intervalu od 3522,0 do 3592,0 m,  
 $\Phi 95,25$  mm, na intervalu od 3592,0 m do 3560,0 m.

Fluid za kiselinsku obradu skeleta:

- a) prethodnica: 12,0 m<sup>3</sup> obrađene vode;
- b) glavni fluid: 50,0 m<sup>3</sup> 13%-tne octene i 9% mravlje kiseline;
- c) nahodnica: 12,0 m<sup>3</sup> obrađene vode za protiskivanje.

### 5.2.2. Postupak kiselinske obrade sloja

Proizvodnost bušotine y pala je s 56 000 m<sup>3</sup>/dan plina na 47 000 m<sup>3</sup>/dan plina, također je došlo i do pada tlaka ušća s 5000 kPa na 3100 kPa. Pretpostavka je kako je došlo do pada produktivnosti bušotine zbog oštećenja pribušotinske zone, pa je radi toga potrebno izvršiti kiselinsku obradu otvorenog kanala bušotine. Prvi korak te kiselinske obrade su pripremni radovi, odnosno pripremanje radnih fluida za kiselinsku obradu i ispitivanje hermetičnosti tlačnih vodova. Radni fluidi koji se pripremaju su: prethodnica, glavni fluid i fluid za protiskivanje. Nakon pripremnih radova pristupa se kiselinskoj obradi kroz ugrađenu opremu. Obrada se izvršava pri maksimalnom tlaku na ušću u dinamičkim uvjetima od 30000 kPa, maksimalnom tlaku na zaštitnim cijevima od 15000 kPa te pri protoku radnog

fluida od 0,7 do 1,0 m<sup>3</sup>/min. Tijekom utiskivanja nužno je pratiti tlak na prstenastom prostoru i održavati ga na vrijednosti, kod koje diferencijalni tlak, tlaka na prstenastom prostoru i tlaka utiskivanja, neće biti veći od 20000 kPa. Bušotina se zatvara na 24 sata nakon utiskivanja glavnog fluida, kako bi kiselina odreagirala. Na kraju obrade potrebno je ponovno osvojiti bušotinu, a ako ona ne proradi sama, potrebno je osvojiti ju liftiranjem pomoću savitljivog tubinga. Nakon faze čišćenja, bušotinu se priključuje na sabirni sustav polja i pušta ju se u proizvodnju.

### 5.2.3. Receptura i cijena kemikalija potrebnih za kiselinsku obradu

Priprema potrebnih radnih fluida za kiselinsku obradu bušotine y dizajnirana je u 3 koraka. Prvi korak prikazan je u Tablici 5-12 u kojoj se nalaze količine kemikalija potrebne za izradu prethodnice i fluida za protiskivanje. U Tablici 5-13 nalazi se receptura za izradu 15,0 m<sup>3</sup> 13%-tne octene i 9% mravlje kiseline, koje služe kao glavni fluid u kiselinskoj obradi bušotine y. U Tablici 5-14 može se pronaći receptura za preostalih 35,0 m<sup>3</sup> 13%-tne octene i 9%-tne mravlje kiseline, koja će također služiti kao glavni fluid pri obradi bušotine y. U Tablici 5-15 nalazi se popis svih kemikalija potrebnih za izradu radnih fluida za kiselinsku obradu bušotine y, njihova ukupna količina, jedinična cijena i ukupna cijena.

**Tablica 5-12.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 24,0 m<sup>3</sup> obrađene vode (prethodnica i nahodnica)

<b>24,0 m<sup>3</sup> OBRADENE VODE (12+12)</b>	
voda	4 m <sup>3</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	480 kg
površinski aktivna tvar OS 02	24 dm <sup>3</sup>

**Tablica 5-13.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 15,0 m<sup>3</sup> 13%-tne octene i 9%-tne mravlje kiseline (glavni fluid)

<b>15,0 m<sup>3</sup> 13%-tne OCTENE + 9%-tne MRAVLJE KISELINE</b>		
voda	11280 dm <sup>3</sup>	
octena kiselina	2115 dm <sup>3</sup>	2220,75 kg
mravlja kiselina	1320 dm <sup>3</sup>	1584,0 kg
MSA III	298 dm <sup>3</sup>	
površinski aktivna tvar OS 02	30 dm <sup>3</sup>	

**Tablica 5-14.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu 35,0 m<sup>3</sup> 13%-tne octene i 9%-tne mravlje kiseline (glavni fluid)

<b>35,0 m<sup>3</sup> 13%-tne OCTENE + 9%-tne MRAVLJE KISELINE</b>		
voda	26320 dm <sup>3</sup>	
octena kiselina	4935 dm <sup>3</sup>	5181,75 kg
mravlja kiselina	3080 dm <sup>3</sup>	3969 kg
A-186	595 dm <sup>3</sup>	
površinski aktivna tvar OS 02	70 dm <sup>3</sup>	

**Tablica 5-15.** Tablica sastava i količine kemikalija potrebnih za pripremu radnih fluida u svrhu kiselinske obrade bušotine y

<b>UKUPNE KOLIČINE KEMIKALIJA ZA KISELINSKU OBRADU BUŠOTINE</b>			
<b>Y</b>			
voda	37600	-	-
NH <sub>4</sub> Cl	480 kg	4,17 kn	2001,60 kn
octena kiselina	7403 kg	5,13 kn	37974,83 kn
mravlja kiselina	5280 kg	7,30 kn	38544, 00 kn
MSA III	298 dm <sup>3</sup>	60,24 kn	17951,52 kn
A-186	595 dm <sup>3</sup>	22,56 kn	13423,20 kn
Površinski aktivna tvar OS 02	124 dm <sup>3</sup>	84,33 kn	10456,92 kn
		Ukupno	118350,47 kn

U Tablici 5-16 prikazani su ukupni troškovi kiselinske obrade bušotine y.

**Tablica 5-16.** Ukupna cijena kiselinske obrade bušotine y

<b>NAZIV USLUGE I MATERIJALA</b>	<b>CIJENA USLUGA I MATERIJALA</b>	<b>UKUPNA CIJENA</b>
usluga izvođenja kiselinske obrade	630 753,00 kn	972 385,96 kn
transport postrojenja i materijala	181 657,99 kn	
izgradnja, priprema terena	19 279,25 kn	
vatrogasno dežurstvo prilikom kiselinske obrade	22 345,25 kn	
materijal za stimulacije	118 350,47 kn	

### 5.3. Usporedba kiselinskih obrada bušotine x i bušotine y

Primjeri kiselinske obrade bušotine x i kiselinske obrade bušotine y, primjeri su kiselinskih obrada skeleta ležišne stijene. U slučaju bušotine x radi se o koso-usmjerenoj utisnoj bušotini, kojoj se želi povećati injektivnost, uklanjanjem oštećenja ležišne stijene nastalih prilikom injektiranja vode u ležište. Ležišna stijena bušotine x je pješčenjak. Kod bušotine y riječ je o koso usmjerenoj, plinsko kondenzatnoj bušotini, koja se nalazi u fazi proizvodnje. Cilj kiselinske obrade je povećanje proizvodnih parametara, koji su se značajno smanjili zbog oštećenja nastalih prilikom proizvodnje iz te bušotine. Ležište bušotine y kompleksnije je, zato što je ovdje riječ o ležištu izrađenom od pješčenjaka, karbonata i kvarca, no većinski dio ležišta prolazi kroz karbonatni sloj. Činjenica da se radi o različitim konfiguracijama bušotina ne utječe značajno na sam postupak kiselinske obrade i na korištene fluide, no svakako je uočljivo kako je postupak obrade bušotine y značajno skuplji od obrade u vertikalnoj bušotini. Također činjenica, da je jedna bušotina utisna, dok je druga proizvodna, nema značajan utjecaj na odabir glavnih radnih fluida i sam postupak kiselinske obrade. Glavna razlika i najutjecajniji faktor pri dizajniranju kiselinskih obrada skeleta ležišnih stijena, u ove dvije bušotine, je litologija njihovih ležišta.

Ležišna stijena bušotine x je pješčenjak, a većina obrada pješčenjaka temelji se na utiskivanju *Mud Acid-a*, odnosno mješavine 3%-tne HF i 12%-tne HCl kiseline u ležište, pri



tlaku manjem od tlaka frakturiranja. Glavni razlog korištenja *Mud Acid-a* u ležištu pješčenjaka je uklanjanje oštećenja ležišne stijene, uzrokovano prisustvom anorganskih tvari, uglavnom gline. Takve obrade provode se pomoću 3 radna fluida: prethodnice, glavnog radnog fluida i nahodnice. U slučaju obrade bušotine x korištena je obrada u dva stupnja, prvi stupanj obrade obuhvaća utiskivanje fluida za uklanjanje organskih tvari. Za tu potrebu kao glavni fluid korištena je vodena otopina mješavine NaOCl i NaOH, koja služi kao otapalo za organske tvari u ležišnoj stijeni. Nakon toga je utisnuta prva nahodnica u vidu otopine NaOH, kojom se protiskuje mješavina dublje u sloj. Nakon prve nahodnice slijedi i druga, voda uz dodatak površinski aktivnih tvari, ona služi za još dublje protiskivanje mješavine u sloj. Drugi stupanj obrade obuhvaćao je utiskivanje fluida za uklanjanje anorganskih tvari, tijekom kojeg je korištena standardna procedura utiskivanja prethodnice, glavnog fluida i nahodnice. Za prethodnicu je izabrana 15%-tna HCl s dodacima, kojoj je cilj sprječavanje reakcije natrijevih i kalijevih iona s ionima fluorosilikata iz neutralizirane fluorovodične kiseline. Takva prethodnica također povećava efikasnost obrade zbog svoje reakcije s karbonatima, što osigurava veći obujam reakcije fluorovodične kiseline s mineralima glina. Glavni radni fluid je *Mud Acid*, koji služi za otapanje anorganskih tvari, uglavnom minerala gline, koje su uzrokovale oštećenje ležišne stijene. Kao nahodnica se utiskuje 7,5%-tna HCl s ciljem protiskivanja neutraliziranog glavnog fluida dublje u bušotinu, kako bi se spriječilo ponovno oštećenje ležišne stijene u pribušotinskoj zoni.

Prilikom kiselinske obrade bušotine y, obrađuje se ležište sastavljeno od karbonata, pješčenjaka i kvarca. Obrada je prilagođena karbonatnom ležištu s obzirom na to da bušotina y većinskim dijelom prolazi kroz karbonatno ležište. Postupak kiselinske obrade karbonata sličan je postupku kiselinske obrade pješčenjaka, no fluidi koji se koriste kao prethodnica, glavni fluid i nahodnica mogu se razlikovati. Tako je prilikom kiselinske obrade bušotine y kao prethodnica korištena vodena otopina  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , u svrhu potiskivanja slojne vode i ispiranja bušotine, kako bi se izbjeglo stvaranje kamenaca. Kao glavni fluid za ovu obradu odabrana je mješavina octene i mravlje kiseline s dodacima. Mješavina mravlje i octene kiseline koristi se u dubokim karbonatnim ležištima visoke temperature, a također se koristi i kao usporena kiselina radi povećanja dubine prodiranja kiseline. Nahodnica je u ovom slučaju ponovno vodena otopina  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , koja služi za protiskivanje neutraliziranog glavnog fluida dublje u ležišnu stijenu. Odabir vodene otopine  $\text{NH}_4\text{Cl}$  za ovu bušotinu je neobičan s obzirom da se radi o plinsko-kondenzatnoj bušotini, zato što bi ona u takvoj bušotini mogla uzrokovati smanjenje propusnosti ležišne stijene.

Cjenovno je obrada bušotine y značajno skuplja, no glavna razlika u cijeni proizlazi iz usluge izvođenja kiselinske obrade, što se može pripisati različitim dubinama i konfiguracijama bušotine. Ukupna cijena kiselinske obrade bušotine x iznosi 509 331,68 kn, od čega je 313 547,00 kn troška za usluge izvođenja same obrade. S druge strane trošak kiselinske obrade bušotine y je 972 385,96 kn, od čega 630 753,00 kn otpada na usluge izvođenja same obrade, što znači kako je usluga obrade otprilike duplo skuplja nego kod bušotine x. Cijenu nabave materijala je teško usporediti s obzirom na to da nije točno definirano kolika je predviđena duljina obrađivanog intervala u bušotini y, također nisu jasno definirani ciljevi obrade te dubine i jačine oštećenja.

Uspješnost ovih dviju obrada nije moguće usporediti zbog manjka podataka o istima.

## 6. ZAKLJUČAK

Oštećenja ležišnih stijena predstavljaju problem zbog smanjenja proizvodnje iz nekog ležišta. Ona se ne mogu ukloniti u potpunosti, no mogu se svesti na minimum. Kako bi se minimiziralo oštećenja pribušotinske zone potrebno je poznavati mehanizme oštećenja i potrebno je prepoznavati znakove koji ukazuju na to da je ležišna stijena oštećena. To znanje omogućava predviđanje i pravovremene reakcije s ciljem sprječavanja nastanka oštećenja ležišnih stijena. No oštećenja ležišta ne mogu se u potpunosti spriječiti te ih je potrebno ukloniti iz ležišta jednom kada počnu značajnije utjecati na proizvodne parametre bušotine.

Jedna od najčešće korištenih metoda uklanjanja oštećenja su kiselinske obrade ležišnih stijena. Postoje tri vrste kiselinskih obrada, a to su: kiselinsko pranje perforacija, frakturiranje kiselinom i obrade skeleta ležišne stijene. Svaka obrada je zasebna i specifična, odnosno svaka obrada mora se prilagoditi specifičnim uvjetima u kojima se obavlja i ciljevima koji se žele njome postići. Zbog toga sam postupak, kiseline, aditivi i njihovi volumeni mogu znatno varirati od obrade do obrade, no postoje testiranja, iskustvena pravila i modeli koji služe za izbor najidealnije i najefikasnije kiselinske obrade.

Najčešće korištena metoda kiselinskih obrada je kiselinska obrada skeleta ležišne stijene. Takva vrsta obrade prihvatljivija je od ostalih zbog svoje znatno niže cijene izvedbe, iako nosi sa sobom veću dozu rizika zbog uporabe izrazito opasne fluorovodične kiseline te zbog većeg postotka neuspjelih obrada u usporedbi s drugim metodama. Kao što je zaključeno na primjerima kiselinskih obrada skeleta ležišnih stijena na bušotini x i bušotini y, kiselinska obrada skeleta pješčenjaka i karbonata ne razlikuje se po postupku koji se u idealnom slučaju sastoji od utiskivanja tri radna fluida: prethodnice, glavnog fluida i nahodnice, tim redoslijedom. Cjenovno i vremenski se te obrade također značajno ne razlikuju, njihov cilj je isti, no način na koji se postiže se razlikuje. Kiselinske obrade skeleta pješčenjaka uglavnom se temelje na uklanjanju oštećenja uzrokovanih djelovanjem gline, koje čepe porni prostor pješčenjaka. Dok se s druge strane kiselinske obrade skeleta karbonata uglavnom temelje na otapanju samog karbonata kako bi se kreirali ili otvorili novi i već postojeći protočni putevi. Zbog toga se takve obrade mogu razlikovati po korištenim fluidima za obradu, no korišteni fluidi za kiselinsku obradu skeleta mogu se razlikovati i između obrada pojedinih karbonata, odnosno pješčenjaka, ovisno o njihovom sastavu, uvjetima i ciljevima obrade.

Usporedba kiselinskih obrada skeleta ležišnih stijena bušotine x i bušotine y pokazuje kako nije optimalno uspoređivati takve postupke ukoliko se ne radi o bušotinama istih karakteristika i konstrukcija, koje se nalaze u sličnim uvjetima. Također je potrebno doći do podataka poput dubine oštećenja, očekivanog radijusa obrade, skin faktora prije i nakon obrade, kao i ekonomičnosti same bušotine prije i nakon obrade, kako bi se mogla napraviti detaljna usporedba. No usporedbom je zaključeno kako se pri obradi skeleta ležišnih stijena karbonata i pješčenjaka radi o veoma sličnom postupku obrade po pitanju same izvedbe, cijene i trajanja obrade, koja se razlikuje po korištenim kiselinama zbog drugačijeg mehanizma uklanjanja oštećenja prilikom obrada karbonata i obrada pješčenjaka te zbog njihovih drugačijih svojstva. Također je zaključeno kako glavni utjecaj na dizajn same kiselinske obrade ima tip ležišne stijene koji se obrađuje.

Bogato znanje i iskustvo o obradama, stečeno s vremenom, još uvijek pridonosi razvoju i poboljšanju efikasnosti tih metoda, što ih i dalje čini jednim od najpopularnijih i najekonomičnijih izbora za stimulaciju ležišta.

## 7. LITERATURA

1. AMAEFULE, J. O., KERSEY, D. G., NORMAN, D. L., SHANNON, P. M., 1988., *Advances in Formation Damage Assessment and Control Strategies*. Izvještaj. Calgary: Proceedings of the 39th Annual Technical Meeting of Petroleum Society of CIM and Canadian Gas Processors Association, Paper No.88-39-65
2. BRKIĆ, V., HUDIN, F., 2020., *Izračun dinamičkog tlaka na dnu bušotine opremljene dubinskom sisaljkom s klipnim šipkama*, Naftaplin : znanstveno-stručno glasilo Hrvatske udruge naftnih inženjera i geologa, **40** (2020), 166; 66-78
3. CHILINGARIAN, G.V., ROBERTSON, J.O., KUMAR, JR.S., 1989., *Developments in petroleum science 19B, surface operations in petroleum production, II*, Nizozemska: Elsevier Science Publishers B.V.
4. CIVAN, F., 2007, *Reservoir Formation Damage- fundamentals, modeling, assessment and mitigation*, 2. izdanje, Sjedinjene Američke Države: Gulf Professional Publishing
5. CRAFT, B.C., HOLDEN, W.R., GRAVES JR., E.D., 1962., *Well design: Drilling and Production*, Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice- Hall
6. ČIKEŠ, M., 2015., *Proizvodno inženjerstvo nafte i plina*, Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni-fakultet Sveučilišta u Zagrebu
7. ČIKEŠ, M., 1985., *Teorija obrade ležišnih stijena kiselinama i analiza ostvarenih rezultata*, Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni-fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za naftno inženjerstvo
8. ECONOMIDES, M.J., NOLTE, K.G., 1989., *Reservoir Stimulation*, 3.izdanje, New Jersey: Schlumberger
9. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2004., *Kemijske obrade ležišnih stijena*, Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni-fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za naftno inženjerstvo
10. HARP, L.J., DOBBS, J.B., 1967., *The Family of Acids Used in Reservoir Stimulation*, Fort Worth, Texas: The Western Company
11. HAWKINS JR, M.F., 1956., *A Note on the Skin Effect*, AIME, 207, str. 356-357.
12. MUSKAT, M., 1937., *The flow of Homogeneous Fluids Throught Porous Media*, New York: McGraw-Hill Book Co.

13. SHAFIQ, M.U., MAHMUD, H.B., 2017., *Sandstone matrix acidizing knowledge and future development*, Journal of Petroleum Exploration and Production Technology **7**, 1205–1216
14. WILLIAMS, B.B., GIDLEY, J.L., SCHECHTER, R.S., 1972., *Acidizing Fundamentals*, Dallas, Texas: S.P.E. of A.I.M.E.
15. AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. 2014. *Acidizing Briefing paper, Treatment in Oil and Gas Operators*. URL: <https://www.api.org/~media/files/oil-and-natural-gas/hydraulic-fracturing/acidizing-oil-natural-gas-briefing-paper-v2.pdf> (10.1.2023.)
16. UNITED STATES ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. 2021. *International energy outlook*. URL: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/consumption/sub-topic-01.php> (20.12.2022.)
17. LEKSIKOGRAFSKI ZAVOD MIROSLAV KRLEŽA. 2021. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. URL: <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=31632>, (12.1.2023.)
18. SCHLUMBERGER. 2016. *The Defining Series: Formation Damage*. URL: [The Defining Series: Formation Damage | SLB](#) (10.1.2023.)

## IZJAVA

*Izjavljujem da sam diplomski rad pod naslovom „Pribušotinska oštećenja ležišnih stijena i njihovo uklanjanje kemijskim obradama na primjeru pješčenjaka i karbonata“ izradio samostalno na temelju znanja stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu služeći se navedenom literaturom, uz stručno vodstvo mentora izv. prof. dr. sc. Vladislava Brkića.*

Ovaj diplomski rad je izrađen u okviru projekta „RGN START – STručnA pRaksa za živoT“ (UP.03.1.1.04).

Filip Hudin



---



KLASA: 602-01/23-01/5  
URBROJ: 251-70-12-23-2  
U Zagrebu, 9.2.2023.

Filip Hudin, student

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/23-01/5, URBROJ: 251-70-12-23-1 od 17.01.2023. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

### PRIBUŠOTINSKA OŠTEĆENJA LEŽIŠNIH STIJENA I NJHOVO UKLANJANJE KISELINSKIM OBRADAMA NA PRIMJERU PJEŠČENJAKA I KARBONATA

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada izv. prof. dr.sc. Vladislav Brkić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor:

(potpis)

izv. prof. dr.sc. Vladislav Brkić

(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)