Laboratorijski, analitički i simulacijski model zavodnjavanja i utiskivanja polimera u pješčenjake sjeverne Hrvatske

Bošnjak, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:169:975304

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij naftnog rudarstva

LABORATORIJSKI, ANALITIČKI I SIMULACIJSKI MODEL ZAVODNJAVANJA I UTISKIVANJA POLIMERA U PJEŠČENJAKE SJEVERNE HRVATSKE

Diplomski rad

Ivan Bošnjak

N – 234

Zagreb, 2018.

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

LABORATORIJSKI, ANALITIČKI I SIMULACIJSKI MODEL ZAVODNJAVANJA I UTISKIVANJA POLIMERA U PJEŠČENJAKE SJEVERNE HRVATSKE

IVAN BOŠNJAK

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Završetkom primarne faze iskorištavanja ležišta te primicanjem završetku zavodnjavanja, koje je najčešća sekundarna metoda iskorištavanja ležišta, u ležištu i dalje ostaju znatne količine zaostalih ugljikovodika. Zbog toga su razvijene razne metode povećanja iscrpka objedinjene nazivom tercijarno iskorištavanje ležišta ugljikovodika (engl. *Enhanced Oil Recovery*). Primjena pojedine metode diktirana je primarno svojstvima ležišta i fluida te je za potrebe ležišta obrađenog u ovom radu odabrana metoda utiskivanja polimera kao viskozifera za povećanje iscrpka nafte. Prije početka laboratorijskih mjerenja, proučavanjem literature detaljno su potkrijepljeni mehanizmi djelovanja polimera, kemizam polimera i degradacija istih. Na uzorcima jezgri iz naftnog ležišta sjeverne Hrvatske provedena su laboratorijska mjerenja za potrebe određivanja krivulja relativnih propusnosti, utvrđivanja efikasnosti istiskivanja nafte zavodnjavanjem i utiskivanjem polimera te mjerenja adsorpcije polimera na stijenu kao čimbenik bitan za ekonomsku procjenu projekta. Također, upotrebom reometra utvrđena su reološka svojstva predmetnih polimernih otopina kako bi se utvrdio princip i intenzitet ne-Newton-ovskog ponašanja polimernih otopina koji može utjecati na parametar omjera mobilnosti fluida (M). Rad je zaokružen izradom simulacijskog modela kojim se uz korištenje laboratorijskih podataka numerički želi opisati jednako ponašanje polimera i njegovog utjecaja na iscrpak ulja kao u laboratorijskim uvjetima. Simulacijom na jezgri, ali uz dodatnu potvrdu mehanizma pilot projektom na ležištu, moguće je izraditi simulacijski model sektora, a kasnije i cijelog ležišta i promatrati parametre efikasnosti kemijskih EOR metoda. Iako metoda utiskivanja polimera neće biti primijenjena direktno na promatranom ležištu, vrlo slične ležišne karakteristike omogućile su potvrdu mehanizma zavodnjavanja polimerima za buduća ležišta sličnih karakteristika u sastavu kompanije INA d.d.

Ključne riječi: tercijarne metode iskorištavanja ležišta, EOR, polimer EOR, zavodnjavanje, utiskivanje polimera, laboratorijska mjerenja, određivanje krivulja relativnih propusnosti, Buckley-Leverett, JBN metoda

Diplomski rad sadrži: 73 stranice, 42 slike, 8 tablica, 12 priloga i 29 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

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

Voditelj: Dr. sc. Domagoj Vulin, izvanredni profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Domagoj Vulin, izvanredni profesor RGNF
Dr. sc. Vladislav Brkić, docent RGNF
Dr. sc. Frankica Kapor, redovita profesorica RGNF

Datum obrane: 16. ožujka 2018., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

LABORATORY, ANALYTICAL AND SIMULATION MODEL OF WATERFLOODING AND POLYMER INJECTION IN NORTH CROATIAN SANDSTONE RESERVOIR

IVAN BOŠNJAK

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

Abstract

After the primary and secondary depletion from hydrocarbon reservoirs is finished, there is still a considerable amount of oil left behind in the reservoir. Therefore, different tertiary recovery mechanisms have been developed to maximize overall oil recovery, all put under a single title: Enhanced Oil Recovery Mechanisms. Application of the particular method is mainly governed by rock and fluid properties where, for the field covered in this thesis, polymer injection is recognized as the method of choice. Before laboratory measurements have been performed, detailed literature research has been done where the polymer chemistry, mechanisms in the reservoir and its degradation properties were identified. To obtain relative permeability curves, investigate water and polymer displacement efficiency and measure polymer adsorption levels onto the rock surface, North Croatian reservoir core samples were used. Additionally, rheological properties of polymer solutions have been determined in order to define the intensity of non-Newtonian behavior under different conditions. The investigation was concluded by constructing the reservoir simulation model to numerically describe the polymer flow behavior in laboratory conditions and its effect on oil recovery. Having performed simulation on the core model, various adjustments allow the construction of both a sector and a full field model in the future. Even though polymer injection won't be used directly at the investigated oil field, proof of concept for the mechanism at this reservoir allows the application of this technique on other, but comparable assets within INA d.d. Oil Company.

Keywords: Tertiary Recovery Mechanisms, EOR, Polymer EOR, Water flooding, Polymer Injection, Oil Recovery Increase, Oil Displacement Efficiency, Laboratory Measurements, Relative Permeability Curves Determination, Economics, Buckley-Leverett, JBN Method

Thesis contains: 73 pages, 42 figures, 8 tables, 12 appendices and 29 references.

Original in: Croatian

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

Supervisor: Associate Professor Domagoj Vulin, PhD

Reviewers: Associate Professor Domagoj Vulin, PhD
Assistant Professor Vladislav Brkić, PhD
Professor Frankica Kapor, PhD

Date of defense: March 16, 2018, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

Zahvale

Ovim putem velike zahvale upućujem svojem mentoru, izv.prof.dr.sc. Domagoju Vulinu na prihvaćanju mentorstva i prijedlogu teme diplomskog rada te strpljenju, prijedlozima i savjetima tijekom izrade ovog rada.

Želim zahvaliti i svojim prijateljima, Marku i Anti, koji su me stručno vodili, poticali i nesebično savjetovali od prvog dana izrade rada, a posebno tijekom eksperimentalnog dijela rada u laboratoriju kompanije INA d.d.

Također, zahvaljujem svim svojim prijateljima na savjetima, podršci i lijepim uspomenama te svima koji su na bilo koji način doprinijeli završetku moga studija i izradi diplomskog rada.

Na kraju, neizmjerno sam zahvalan svojim roditeljima, bratu i djevojci Miji te cijeloj obitelji koji su me tijekom cijelog školovanja motivirali, poticali i vjerovali u moj rad. Bez vas, ovo ne bi bilo moguće.

Veliko hvala svima!

SADRŽAJ

POPIS SLIKA I
POPIS TABLICA III
POPIS GRAFIČKIH PRILOGA IV
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA V
1. UVOD 1
2. TEORETSKE PODLOGE ZAVODNJAVANJA LEŽIŠTA POLIMERIMA 3
2.1. Efikasnost istiskivanja tekućih ugljikovodika iz ležišta 3
2.2. Osnove kemizma polimera 7
2.3. Reološka svojstva polimernih otopina 9
2.3.1. Reološki modeli 10
2.3.2. Stabilnost polimernih otopina 11
2.3.2.1. Mehanička stabilnost 12
2.3.2.2. Kemijska stabilnost 12
2.3.3. Retencija polimera 13
2.3.3.1. Adsorpcija polimera 13
2.3.3.2. Mehaničko zarobljavanje polimera 14
2.3.3.3. Hidrodinamička retencija 14
2.3.4. Smanjenje propusnosti uslijed retencije 14
2.4. Kriteriji odabira ležišta za zavodnjavanje polimerima 15
3. OPIS EKSPERIMENTALNOG DIJELA 20
3.1. Utvrđivanje eksperimenta 20
3.2. Priprema vode proširenog sastava i polimerne otopine 21
3.3. Aparatura 25
3.4. Opis mjerenja 26
4. REZULTATI LABORATORIJSKIH MJERENJA 28
4.1. Analiza reoloških svojstava polimernih otopina 28
4.2. Određivanje propusnosti jezgre 33
4.2.1. Odabir jezgre 33
4.2.2. Priprema jezgre 34
4.2.3. Dinamičke zamjene fluida i mjerenje efektivnih propusnosti 35
4.2.4. Određivanje krivulja relativnih propusnosti 36
4.2.5. Izglađivanje krivulja relativnih propusnosti 42

4.3. Injektivnost polimerne otopine 50
4.4. Analiza utjecaja polimera na iscrpak ulja iz jezgre 51
4.5. Analiza adsorpcije polimera 55
5. IZRADA SIMULACIJSKOG MODELA ZA ZAVODNJAVANJE JEZGRE POLIMERNIM OTOPINAMA 57
5.1. Uvod u ležišnu simulaciju zavodnjavanja polimerima 57
5.2. Inicijalizacija modela za zavodnjavanje ležišta polimernim otopinama 58
5.3. Rezultati simulacije 60
6. OSNOVE EKONOMIKE POLIMER EOR PROJEKATA 65
7. ZAKLJUČAK 66
8. POPIS LITERATURE 68
9. GRAFIČKI PRILOZI 71

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Shematski prikaz volumetrijske efikasnosti istiskivanja fluida iz ležišta po vodoravnoj (lijevo) i vertikalnoj (desno) ravnini 5
Slika 2-2. Utjecaj mobilnosti fluida na djelotvornost istiskivanja na mikro razini (E_D) 7
Slika 2-3. Struktura poliakrilamida (PAM) i djelomično hidroliziranog poliakrilamida (HPAM) 9
Slika 2-4. Usporedba eksponencijalnog i Carreau-ovog modela viskoznosti 11
Slika 2-5. Shematski prikaz mehaničke degradacije polimera 12
Slika 2-6. Shematski prikaz kemijske degradacije polimera 13
Slika 2-7. Retencija dugolančanih polimera na stjenke pornih kanalića 18
Slika 3-1. Prikaz miješanja polimerne otopine magnetskom miješalicom (nakon 0, 5, 10 i 60 minuta) 24
Slika 3-2. Shematski prikaz aparature korištene tijekom eksperimenta zavodnjavanja jezgre polimernim otopinama 25
Slika 3-3. Fotografija i shematski prikaz akustičnog separatora 27
Slika 4-1. Reometar Anton Paar MCR 92 i prikaz mjernog tijela i uzorka 28
Slika 4-2. Prikaz ovisnosti viskoznosti i smičnog naprezanja o smičnoj brzini 29
Slika 4-3. Prikaz utjecaja koncentracije polimera na viskoznost polimerne otopine 30
Slika 4-4. Prikaz utjecaja temperature na viskoznost polimerne otopine 30
Slika 4-5. Prikaz utjecaja saliniteta otopine na viskoznosti polimerne otopine 31
Slika 4-6. Ovisnost viskoznosti polimerne otopine o koncentraciji polimera pri 25°C i 20 g/L otopljenih soli 31
Slika 4-7. Analiza osjetljivosti viskoznosti polimerne otopine 33
Slika 4-8. Soxhlet-ov ekstraktor s prikazom kruženja otapala 35
Slika 4-9. Grafičko određivanje uvjeta na fronti istiskivanja 38
Slika 4-10. Prikaz odaziva manometara i akustičnog separatora tijekom zavodnjavanja jezgre 41
Slika 4-11. Određivanje trenutka prodora vode na izlazu iz jezgre 41
Slika 4-12. Dijagram za određivanje stvarnog rezidualnog zasićenja jezgre uljem (S_{or}) 43
Slika 4-13. Dijagram za određivanje krajnje vrijednosti relativne propusnosti za vodu 44
Slika 4-14. Dijagram za određivanje Corey-evog eksponenta za vodu (N_w) 45
Slika 4-15. Dijagram za određivanje Corey-evog eksponenta za ulje (N_o) 45

Slika 4-16. Krivulje relativnih propusnosti iz sirovih podataka i nakon izglađivanja Corey-evim eksponentima 46
Slika 4-17. Izglađene krivulje relativnih propusnosti primjenom Corey-evih eksponenata 46
Slika 4-18. Krivulja frakcijskog protoka vode 47
Slika 4-19. Krivulje frakcijskog protoka za vodu i polimerne otopine različitih koncentracija 49
Slika 4-20. Mjerena razlika tlaka na ulazu i izlazu iz jezgre tijekom utiskivanja vode, polimera i opet vode 50
Slika 4-21. Prikaz promjene protoka s vodene na polimernu pumpu te utjecaj na iscrpak ulja iz jezgre (Voda, Polimer 1)..... 52
Slika 4-22. Prikaz promjene protoka s vodene na polimernu pumpu te utjecaj na iscrpak ulja iz jezgre (Voda, Polimer 2)..... 52
Slika 4-23. Prikaz postotnog iscrpka ulja iz jezgre u ovisnosti o broju utisnutih pornih volumena (Voda, Polimer 1) 53
Slika 4-24. Prikaz postotnog iscrpka ulja iz jezgre u ovisnosti o broju utisnutih pornih volumena (Voda, Polimer 2) 53
Slika 4-25. Usporedba iscrpka ulja utiskivanjem polimernih otopina različitih koncentracija 54
Slika 4-26. Određivanje adsorpcije polimera na stijenu..... 56
Slika 5-1. Geometrijski model jezgre 58
Slika 5-2. Usporedba rezultata proizvodnje ulja iz laboratorijskih i simuliranih rezultata . 60
Slika 5-3. Smično razrjeđujuće ponašanje polimernih otopina dobiveno mjerenjem i Carreau-ovim modelom..... 61
Slika 5-4. Laboratorijske i simulirane vrijednosti tlaka na ulazu u jezgru (1 atm = 101325 Pa)..... 63
Slika 5-5. Krivulja proizvodnje ulja u vremenu uz promjenu vrijednosti adsorpcije polimera 63
Slika 5-6. Vizualizacija rezultata simulacije: a) Promjena zasićenja ulja u jezgri; b) Promjena koncentracije polimera u jezgri 64
Slika 5-7. 2-D prikaz jezgre s promjenom koncentracije polimera u otopini tijekom utiskivanja polimera 64

POPIS TABLICA

Tablica 3-1. Fizikalna svojstva stijene i fluida 20
Tablica 3-2. Receptura za pripremu vode proširenog sastava 21
Tablica 3-3. Proračun koncentracija polimernih otopina 23
Tablica 4-1. Tablični prikaz rezultata dobivenih uvodnim mjerenjima 36
Tablica 4-2. Ulazni podaci o jezgri kao podloga za određivanje krivulja relativnih propusnosti 37
Tablica 4-3. Viskoznosti polimernih otopina za dane uvjete 48
Tablica 4-4. Izračun omjera mobilnosti M 48
Tablica 4-5. Prikaz rezultata dobivenih testom injektivnosti 55

POPIS GRAFIČKIH PRILOGA

Prilog 9-1. Ulazni podaci za proračun krivulja relativnih propusnosti 71
Prilog 9-2. Ulazni podaci za izračunavanje efektivne propusnosti za ulje 71
Prilog 9-3. Ulazni podaci za izračunavanje efektivne propusnosti za vodu 71
Prilog 9-4. Početno zasićenje jezgre vodom 71
Prilog 9-5. Proračun krivulja relativnih propusnosti (I. dio) 72
Prilog 9-6. Proračun krivulja relativnih propusnosti (II. dio) 72
Prilog 9-7. Parametri za izglađivanje krivulja relativnih propusnosti 72
Prilog 9-8. Određivanje srednje vrijednosti razlike tlaka tijekom zavodnjavanja (prije polimerne otopine) i utiskivanja polimerne otopine 73
Prilog 9-9. Određivanje srednje vrijednosti razlike tlaka tijekom zavodnjavanja (nakon polimerne otopine) 73
Prilog 9-10. Faktor otpora i rezidualni faktor otpora 73
Prilog 9-11. Parametri za izračun adsorpcije polimera na stijenu 73
Prilog 9-12. Rezultati za konstrukciju krivulja frakcijskog protoka za vodu i polimerne otopine različitih koncentracija 73

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA

Oznaka	Jedinica	Opis
μ_∞	mPa·s	Viskoznost pri beskonačnoj smičnoj brzini
μ_p^0	mPa·s	Viskoznost otopine pri smičnoj brzini 0 s^{-1}
Δp_{w1}	Pa	Pad tlaka tijekom protiskivanja vode prije protiskivanja polimera
Δp_{w2}	Pa	Pad tlaka tijekom protiskivanja vode nakon protiskivanja polimera
μ	Pa·s	Viskoznost fluida
μ_i	Pa·s	Viskoznosti istiskujućeg i istiskivanog fluida
$\mu_{o/w}$	Pa·s	Viskoznost ulja/vode
A	m^2	Površina baze jezgre
A_p	%	Aktivitet polimera – definira proizvođač
B_o	m^3/m^3	Obujamski koeficijent za naftu
C_d	mg/L (ppm)	Koncentracija polimera u razrijeđenoj otopini
C_{ds}	mg/L (ppm)	Stvarna koncentracija polimera u razrijeđenoj otopini
C_s	mg/l (ppm)	Ciljana koncentracija polimerne otopine
C_{sm}	mg/L (ppm)	Koncentracija polimera u matičnoj otopini
C_{ss}	mg/L (ppm)	Stvarna koncentracija polimera u otopini
E	-	Djelotvornost istiskivanja ležišnog fluida
E_{AS}	-	Volumetrijska djelotvornost istiskivanja po vodoravnoj plohi
E_D	-	Djelotvornost istiskivanja na mikro razini
E_V	-	Volumetrijska djelotvornost istiskivanja
E_{VS}	-	Volumetrijska djelotvornost istiskivanja po vertikalnoj plohi
HPAM	-	Djelomično hidrolizirani poliakrilamid (engl. *Partially Hydrolyzed Polyacrylamide*)
K	-	Indeks konzistencije
$k_{o/w}$	m^2	Efektivna propusnost za ulje/vodu
k_{ri}	m^2	Relativne propusnosti za istiskujući i istiskivani fluid
$k_{rw1/w2}$	m^2	Relativna propusnost za vodu prije/poslije utiskivanja polimera
k_{w_RRF}	m^2	Propusnost za vodu pri S_{or} nakon zavodnjavanja polimerima
L	m	Duljina jezgre

M	-	Omjer mobilnosti istiskujućeg i istiskivanog fluida
n	-	Indeks toka
N_c	-	Kapilarni broj
N_p	m^3	Ukupno proizvedena nafta
OOIP	m^3	Ukupni volumen nafte u ležištu prije početka proizvodnje (engl. *Original Oil In Place*)
$q_{o/w}$	m^3/s	Protok pumpe s uljem/vodom
q_w	m^3/s	Protok vode
R_f	-	Faktor otpora
R_{rf}	-	Rezidualni faktor otpora
S_{wf}	-	Zasićenje vodom na fronti istiskivanja
S_{wi}	-	Početno zasićenje jezgre vodom
S_{wi}	-	Početno zasićenje ležišta vodom
t_{bt}	s	Vrijeme prodora vode na izlazu iz jezgre
TDS	-	Ukupno otopljene soli u otopini (engl. *Total Dissolved Solids*)
v	$m\ s^{-1}$	Brzina protoka fluida
V_{oi}	m^3	Volumen ulja prije utiskivanja fluida
V_{or}	m^3	Volumen ulja preostao nakon utiskivanja fluida
V_p	m^3	Porni volumen
v_{wf}	m/s	Brzina napredovanja fronte u trenutku prodora
W_d	g	Željena masa razrijeđene otopine
W_i	m^3	Volumen utisnute vode
W_p	g	Masa polimera
W_s	g	Željena masa krajnje otopine
W_{sm}	g	Masa matične otopine
W_w	g	Potrebna masa vode za pripremu otopine željene koncentracije
W_{wd}	g	Masa vode potrebna za razrjeđenje do ciljane koncentracije
x	-	Bezdimenzionalna udaljenost
γ	s^{-1}	Smična brzina
Δp	Pa	Pad tlaka kroz jezgru
λ_i	$m^2/ Pa{\cdot}s$	Mobilnosti istiskujućeg i istiskivanog fluida
λ_N	s	Parametar koji karakterizira prijelaz iz Newton-ovskog u ne-Newton-ovsko ponašanje otopine
$\lambda_{w1/w2}$	-	Mobilnost vode prije/poslije zavodnjavanja polimerima

σ	$N\ m^{-1}$	Međupovršinska napetost
τ	Pa	Smično naprezanje
Φ	-	Poroznost jezgre

1. UVOD

Metode pridobivanja nafte korištenjem tercijarnih metoda (engl. *Enhanced Oil Recovery - EOR*) podrazumijeva završnu fazu iskorištavanja ležišta ugljikovodika nakon što su primarna i sekundarna faza završene ili postale ekonomski nepovoljnima. Svaka faza iskorištavanja ležišta tehnički je složenija i zahtjevnija od prethodne, a porastom složenosti rastu i troškovi zahvata. Glavni cilj tercijarnih metoda je pridobivanje dodatnih količina nafte (engl. *Incremental Oil Recovery - IOR*) na način da se djeluje na uzročnike koji, uglavnom, fizikalnim putem priječe njenu proizvodnju. Zbog toga su razvijene različite metode koje ciljano djeluju na poništavanje ili smanjenje takvih sila, a njihova primjena ovisi o čimbenicima poput faze iskorištavanja ležišta, gustoće i viskoznosti ležišne nafte, svojstava ležišne stijene, litologije (poglavito sadržaju i tipu glina), temperature ležišta, saliniteta ležišne vode i dr. Tako su metode podijeljene u tri glavne skupine:

1) Termalne metode – smanjenje viskoznosti nafte porastom temperature u ležištu (npr. utiskivanjem vodene pare ili iniciranjem izgaranja u ležištu);
2) Metode utiskivanja plinova – mobilizacija nafte postizanjem uvjeta mješivosti između ležišne nafte i utisnog plina (otapala);
3) Kemijske metode – utiskivanje kemikalija koje djeluju na smanjenje površinske napetosti (lužine i površinski aktivne tvar), smanjenje adsorpcije kemikalija (lužine), povećanje obuhvata ležišta utisnim fluidom (polimerne otopine) i promjenu sastava ležišne vode (utisna voda niskog saliniteta) koje rezultiraju povećanim iscrpkom.

Iako se kod primjene tercijarnih metoda često govori o skupom i ponekad neisplativom stadiju iscrpljivanja ležišta, trendovi u istraživanju i proizvodnji ugljikovodika ipak se na neki način mijenjaju te utječu na primjenu EOR metoda. Većina lako dostupne nafte već je proizvedena, nova nalazišta često se nalaze u nepristupačnim regijama, istraživanje i otkrića novih velikih polja sve su rjeđa i skuplja, primjena pojedinih tercijarnih metoda već je jasno razumljiva i potkrijepljena laboratorijskim mjerenjima i primjenom na polju te povećana potražnja i korištenje nafte samo su neki od čimbenika koji se smatraju pokretačima primjene EOR metoda.

U ovom radu obrađena je metoda iz posljednje od tri navedene skupine, točnije, utiskivanje polimernih otopina za povećanje iscrpka nafte iz ležišta ugljikovodika. Rad se sastoji od četiri glavne cjeline, redom: 1) Pregleda literature gdje su predstavljeni mehanizmi djelovanja polimernih otopina u ležištu te kemizam polimera i uvjeti primjene ove metode; 2) Eksperimentalnog dijela koji je obavljen u Laboratoriju za istraživanje i analizu stijena i

fluida, INA d.d., gdje je opisan cijeli postupak mjerenja za potrebe izrade krivulja relativnih propusnosti, reološka mjerenja na polimernim otopinama te mjerenje utjecaja polimernih otopina na iscrpak ulja iz jezgre; 3) Rezultata i obrade rezultata eksperimenta te 4) Izrade simulacijskog modela na modelu jezgre za potrebe zavodnjavanja jezgre polimernim otopinama. Cilj rada bilo je utvrđivanje i razumijevanje mehanizma djelovanja polimera na efikasnost istiskivanja utisnog fluida te proizvodnju ulja. Eksperimentalni dio rada rađen je na jezgrama ležišta iz sjeverne Hrvatske koje po svojim ležišnim karakteristikama spada u kategoriju potencijalnih kandidata za zavodnjavanje ležišta polimerima te je poslužilo za razumijevanje metode za eventualnu primjenu na drugim, sličnim ležištima.

2. TEORETSKE PODLOGE ZAVODNJAVANJA LEŽIŠTA POLIMERIMA

2.1. Efikasnost istiskivanja tekućih ugljikovodika iz ležišta

Povijest proizvodnje ugljikovodika iz pojedinog ležišta moguće je podijeliti u nekoliko različitih faza. Prvu, gdje se nakon izrade bušotina i početka proizvodnje, ugljikovodici slobodno kreću iz ležišta prema proizvodnim bušotinama pod utjecajem ležišne energije, drugu, u kojoj se uslijed pada ležišnog tlaka proizvodnja ugljikovodika potiče njegovim nadomještanjem i treću gdje se primjenom različitih metoda utječe na svojstva ležišne stijene ili fluida te njihovu međusobnu interakciju, a sve u svrhu povećanja iscrpka ugljikovodika. Iako je prva faza proizvodnje ekonomski najprihvatljivija zbog izostanka bilo kakve intervencije za poboljšanje pridobivanja ugljikovodika na površinu, ona je po trajanju i najkraća. Vrlo rano tijekom proizvodnog vijeka ležišta, ležišna energija neće biti dostatna za iznošenje dovoljnih količina ugljikovodika te se ona na odgovarajući način mora nadomjestiti utiskivanjem vode ili plina u utisne bušotine. Upotrebom spomenutih sekundarnih metoda, moguće je ukupno pridobiti između 20 i 40 % od ukupnog volumena ugljikovodika prisutnog u ležištu (Office of Fossil Energy, 2018). Kako bi se ostvario dodatan iscrpak, razvijene su tzv. tercijarne metode iskorištavanja ležišta (EOR metode) od kojih je jedna predmet istraživanja ovog rada.

Porozna stijena u kojoj se nalaze ugljikovodici ima tendenciju zadržavanja fluida na stjenkama pora pod utjecajem sila međupovršinske napetosti i viskoznih sila. Karakteristika močivosti ležišne stijene također će opisivati stupanj zadržavanja fluida na stjenkama pora, ovisno radi li se o vodomočivoj ili naftomočivoj stijeni. Stoga će iscrpak nafte iz ležišta biti pod utjecajem kapilarnog broja (N_c) na mikroskopskoj razini, a odnosom pokretljivosti fluida (engl. *Mobility ratio*, M) na makroskopskoj razini. Kapilarni broj opisuje odnos viskoznih sila i sila međupovršinske napetosti kako je prikazano formulom (2-1). Dok sile međupovršinske napetosti mogu biti prevladane utiskivanjem površinski aktivnih tvari (surfaktanata) ili utiskivanjem plinova pod uvjetima mješivosti s ležišnom naftom, utjecaj na viskoznost moguć je uvođenjem toplinskog izvora u ležište u svrhu smanjenja viskoznosti ili prilagođavanjem viskoznosti istiskujućeg fluida prema viskoznosti ležišne nafte (Littmann, 1988). Upravo je potonje glavni mehanizam djelovanja polimernih otopina tijekom utiskivanja u ležište za pridobivanje dodatnih količina ugljikovodika o čemu će riječi biti u nastavku rada.

$$N_c = \frac{v \cdot \mu}{\sigma} \tag{2-1}$$

gdje su: N_c - kapilarni broj

v - brzina protoka istiskujućeg fluida (m s^{-1})

μ - viskoznost istiskujućeg fluida (Pa·s)

σ - međupovršinska napetost (N m^{-1})

Eksperimentalno je dokazano da se povećanjem vrijednosti kapilarnog broja, od tipične vrijednosti od približno 10^{-7}, smanjuje rezidualno zasićenje ležišta naftom. Povećanje je dakle moguće ili povećanjem brzine protoka i/ili viskoznosti istiskujućeg fluida i/ili smanjenjem međupovršinske napetosti u sustavu fluid-stijena. Kako je za smanjenje rezidualnog zasićenja potrebno značajno povećanje kapilarnog broja, za istiskivanje nafte na mikro razini kao najisplativija opcija preporučuje se zavodnjavanje ležišta površinski aktivnim tvarima (engl. *surfactants*) ili lužnatim otopinama za in-situ formiranje površinski aktivnih tvari (Romero-Zeron, 2016). Ove kemikalije uzrokovat će smanjenje površinske napetosti s vrijednosti između 0,01 i 0,03 N/m, što je tipično za zavodnjavanje, na približno 10^{-6} N/m čime je omogućeno značajnije smanjenje rezidualnog zasićenja nakon završetka sekundarnog zavodnjavanja ležišta (Green i Willhite, 1998).

S druge strane, na istiskivanje preostale nafte na makroskopskoj razini najveći utjecaj ima odnos pokretljivosti istiskujućeg i istiskivanog fluida (M).

$$M = \frac{\lambda_{istiskujući}}{\lambda_{istiskivani}} = \frac{k_{r1}/\mu_1}{k_{r2}/\mu_2}, \tag{2-2}$$

gdje su: M - omjer mobilnosti istiskujućeg i istiskivanog fluida (-)

λ_i - mobilnosti istiskujućeg i istiskivanog fluida

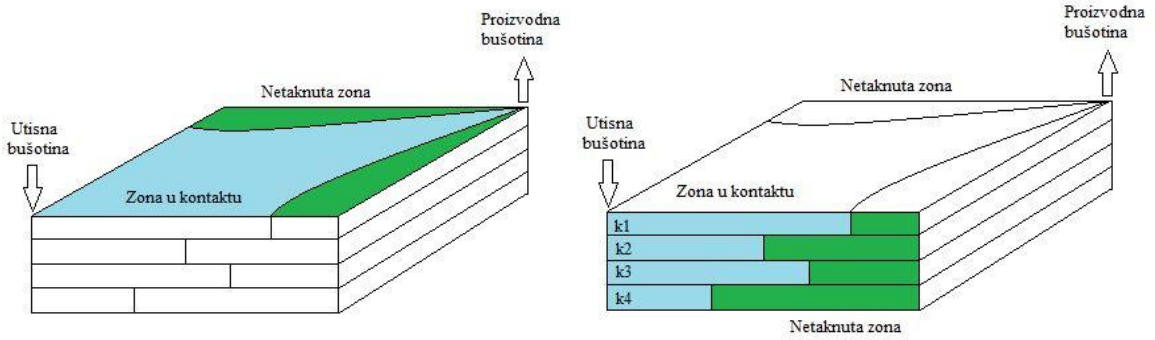
k_{ri} - relativne propusnosti za istiskujući i istiskivani fluid (m^2)

μ_i - viskoznosti istiskujućeg i istiskivanog fluida (Pa·s)

Vrijednosti omjera mobilnosti (M) koje su manje ili jednake 1 ($M \leq 1$) smatraju se povoljnima za održavanje stabilnosti fronte istiskivanja čime se izbjegava prstoliko probijanje istiskujućeg fluida prema proizvodnim bušotinama što rezultira povoljnijom efikasnošću istiskivanja fluida. Ukoliko je omjer veći od 1 ($M > 1$), omjer pokretljivosti fluida smatra se nepovoljnim te će preostala nafta u ležištu biti neefikasno istiskivana. Iz priložene formule (2-2) očito je da se na vrijednost mobilnosti može utjecati ili promjenom viskoznosti fluida ili promjenom njihovih propusnosti u ležištu. Kako viskoznost nafte ne možemo povećati te rijetko možemo utjecati na promjene relativnih propusnosti za naftu i

vodu, preostaje mogućnost povećanja viskoznosti istiskujućeg fluida, što je i glavna zadaća polimera koji se dodaju vodi (Romero-Zeron, 2016).

Efikasnost istiskivanja ugljikovodika iz ležišta sagledava se kroz dva koeficijenta: volumetrijskog ili makroskopskog koeficijenta obuhvata ležišta (engl. *volumetric sweep efficiency*, E_v) te koeficijenta obuhvata ležišta istiskivanja fluida na mikro razini (engl. *displacement sweep efficiency*, E_D). Koeficijent volumetrijskog istiskivanja nafte ukazuje na razmjer kontakta istiskujućeg fluida s naftonosnim dijelovima ležišta. Dijeli se na efikasnost istiskivanja po vodoravnoj (engl. *areal sweep*, E_{AS}) i vertikalnoj ravnini (engl. *vertical sweep*, E_{VS}) kako je prikazano jednadžbama (2-4), (2-5) i (2-6) te slikom (2-1).



Slika 2-1. Shematski prikaz volumetrijske efikasnosti istiskivanja fluida iz ležišta po vodoravnoj (lijevo) i vertikalnoj (desno) ravnini (prema Ott (2016))

$$E = E_D \times E_V \tag{2-3}$$

$$E_V = E_{AS} \times E_{VS} \tag{2-4}$$

$$E_{AS} = \frac{obuhvaćena\ površina}{ukupna\ površina} \tag{2-5}$$

$$E_{VS} = \frac{obuhvaćeni\ poprečni\ presjek}{ukupna\ površina\ poprečnog\ presjeka} \tag{2-6}$$

Volumetrijski koeficijent obuhvata ležišta pod utjecajem je heterogenosti i anizotropnosti ležišta, odnosu pokretljivosti istiskujućeg i istiskivanog fluida i položaju utisnih i proizvodnih bušotina (Romero-Zeron, 2016).

Imajući na umu puno brže kretanje utisnute vode kroz ležište u odnosu na brzinu kretanja utisnute otopine polimera, zbog odnosa njihovih mobilnosti, da se zaključiti kako bi voda puno brže prodrla do proizvodne bušotine nego utisnuti polimeri. Istovremeno, zona ležišta

koju bi voda obuhvatila tijekom utiskivanja bila bi puno manja, a samim time i ukupna djelotvornost istiskivanja bila bi manja. Budući da se vrijednosti volumetrijskog i istiskivanja na mikro razini množe, jednako su važni za magnitudu djelotvornosti istiskivanja te samim time za iscrpak nafte. Bolji koeficijent obuhvata moguće je postići injektiranjem fluida koji imaju manju pokretljivost od ležišne nafte koju se istiskuje (Perić, 2007). Jednadžba (2-7) prikazuje utjecaj djelotvornosti istiskivanja na ukupnu proizvodnju nafte iz ležišta.

$$N_p = \frac{E_V \cdot E_D \cdot (1 - S_{Wi}) \cdot V_P}{B_O} \tag{2-7}$$

gdje su: N_p - ukupno proizvedena nafta (m^3)

V_p - volumen pora (m^3)

S_{wi} - početno zasićenje ležišta vodom (dio cijelog)

B_o - obujamski koeficijent za naftu (m^3/m^3)

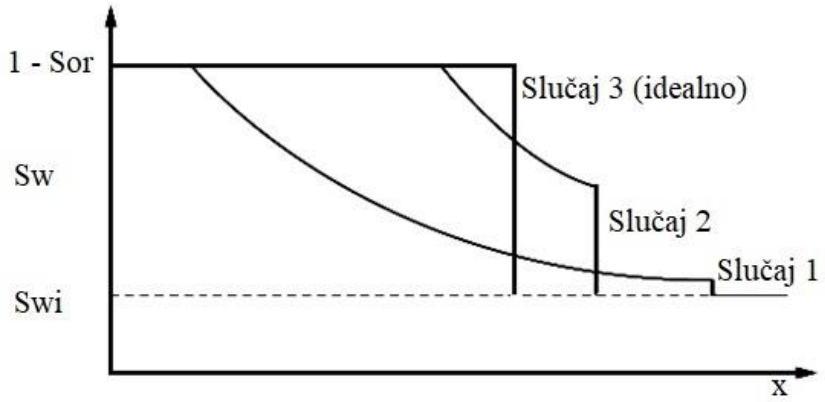
Djelotvornost istiskivanja nafte na mikro razini (E_D) može se definirati kao odnos količine proizvedene nafte (istiskivanog fluida) i količine nafte koja je bila u dodiru s istiskujućim fluidom (voda, polimer) kako je prikazano jednadžbom (2-8). E_D je za razliku od E_v pod utjecajem močivosti stijene, međupovršinske napetosti i kapilarnog tlaka (Romero-Zeron, 2016). Može varirati između 0 i 1, a ovisi o početnim uvjetima, tipu istiskujućeg fluida i njegovom volumenu, svojstvima stijene i ležišnog fluida te interakciji stijena-fluid (Lake et al. 2014).

$$E_D = \frac{volumen\ proizvedenog\ ulja}{volumen\ ulja\ u\ kontaktu\ s\ istiskujućim\ fluidom} = \frac{V_{oi} - V_{or}}{V_{oi}} \tag{2-8}$$

gdje su: V_{oi} - volumen ulja prije utiskivanja fluida (m^3)

V_{or} - volumen ulja preostao nakon utiskivanja fluida (m^3)

Proračun proizvedenih volumena računa se prema teoriji frakcijskog protoka Buckley-a i Leverett-a te je efikasnost istiskivanja moguće odrediti posebno za slučaj zavodnjavanja (engl. *waterflood*), a posebno za slučaj nakon zavodnjavanja polimerima. Na slici 2-2, vidljivo je kako visina fronte istiskivanja, koju je moguće podesiti odgovarajućim agensom poput polimera, utječe na djelotvornost istiskivanja na mikro razini.



Slika 2-2. Utjecaj mobilnosti fluida na djelotvornost istiskivanja na mikro razini (E_D) (Perminc Tipm Laboratory, 2018)

2.2. Osnove kemizma polimera

Tipične kemikalije koje se koriste u svrhu kemijskog EOR-a su polimeri, površinski aktivne tvari (PAT-i), lužine (baze) te njihove kombinacije. Ukoliko je predmetno ležište potencijalni kandidat za primjenu kemijskog EOR-a, odgovarajuća kemikalija odabire se na temelju inicijalne usporedbe ležišnih svojstava s eliminatorskim čimbenicima za pojedinu metodu (engl. *primary screening*). Nakon što je odabrana kemijska metoda za primjenu, istu je potrebno ispitati u laboratoriju na ležišnim jezgrama kako bi se utvrdio mehanizam i interakcija kemikalija s ležišnom stijenom te utjecaj na krajnji iscrpak ulja. Kombinacije uzastopnog utiskivanja kemikalija, poput lužina, surfaktanata i polimera (engl. *Alkaline Surfactant Polymer (ASP) flooding*) pridonosi efikasnosti istiskivanja budući da se istovremeno djeluje na više fizikalnih parametara. Lužine služe za *in-situ* formiranje površinski aktivnih tvari te smanjenje adsorpcije kemikalija, površinski aktivne tvari za smanjenje površinske napetosti u sustavu nafta-voda, a polimeri za pokretanje "oslobođene" nafte i mobilizaciju do proizvodne bušotine. Ovakve kombinacije nisu rijetkost, štoviše, kemijski EOR na najvećem naftnom polju u Kini (naftno polje Daqing) gotovo isključivo koristi spomenutu ASP metodu.

Iako je danas na tržištu dostupno najmanje 50 različitih vrsta polimera za primjenu u EOR metodama, odabir odgovarajućeg polimera za predmetno ležište ovisit će o raznim uvjetima. Osim o ležišnim uvjetima poput ležišne temperature, saliniteta i tvrdoće ležišne vode, prisutnosti zagađivača popust željeza ili sumporovodika, odabir će ovisiti i o svojstvu samog polimera. Neka od svojstava koja se kontroliraju su filtrabilnost otopine koja često ovisi o proizvodnom procesu, termička stabilnost polimera na visokim temperaturama kroz dulje vrijeme mjerenja, mehanička stabilnost polimera pri visokim smičnim naprezanjima te reološka svojstva polimernih otopina.

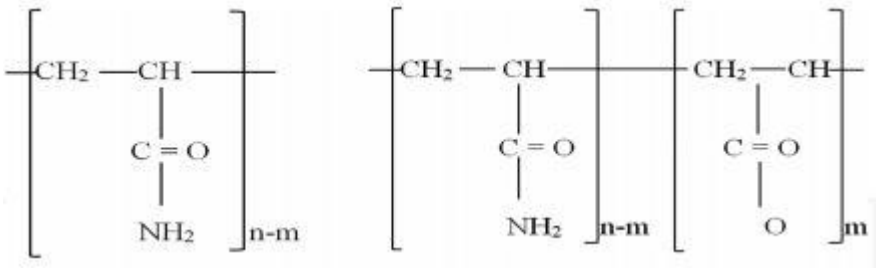
Kada su prema rezultatima prethodno obavljenih mjerenja odabrani kandidati polimeri za predmetno ležište, simulacijom mehanizma u ležišnom simulatoru i ekonomskom analizom odabire se najpovoljniji. Ipak, većina operatora i dalje se oslanja na konvencionalno dostupne polimere koji su dokazali uspješnost na pilot projektima i projektima na cijelom ležištu. Rješenja koja su uspjela udovoljiti širokom spektru ležišnih uvjeta na svjetskoj razini i koja su generalno prihvaćena u naftnoj industriji su sljedeća:

Poliakrilamidi – Kada govorimo o sintetičkim polimerima gotovo uvijek se misli na poliakrilamide. Općenito je pravilo da će način djelovanja poliakrilamida u vodenoj otopini biti određeno njegovom molekulskom masom i stupnju hidratacije. Međutim, poliakrilamidi pokazuju visok stupanj adsorpcije na stijenu te se zbog toga hidroliziraju bazom poput NaOH, KOH ili Na_2CO_3. Ovom reakcijom se dio amidne skupine ($CONH_2$) zamjenjuje karboksilnom (COOH), koja otpuštanjem vodika postaje negativno nabijena COO^- skupina, kako je prikazano slikom 2-3. Stupnjem hidratacije označava se molni udio zamjene amidne skupine karboksilnom te je on obično između 15 i 30 % (Sheng, 2011).

Djelomično hidrolizirani poliakrilamid (engl. *partially hydrolyzed polyarylamide* – HPAM) je najčešće korišteni sintetički polimer tijekom izvođenja polimer-EOR projekata zbog njegove relativno niske cijene od približno 4$/kg (Seright, 2010), dobrih viskozifernih karakteristika te dobro poznatih fizikalno-kemijskih svojstava. Ovaj polimer dostupan je u različitim molekulskim masama, do $30 \cdot 10^6$ g/mol, i može se koristiti do temperature od ~ 100°C, ovisno o tvrdoći vode u otopini (prisutnosti dvovalentnih iona kalcija i magnezija). Određene modifikacije ovog polimera nalaze primjenu i do 120°C. Neka ispitivanja pokazuju izuzetnu osjetljivost ovog polimera na salinitet, prisutnost PAT-i i drugih kemikalija (Abidin et al., 2012).

Xantan Guma/Biopolimer – Xantan guma je polisaharid nastao mikrobiološkom aktivnošću bakterije *Xanthomonas campestris* kroz fermentaciju glukoze ili fruktoze. Kako se radi o biopolimeru valja naglasiti da su polimeri iz ove skupine podložni hidrolitičkoj i biološkoj degradaciji iznad 70°C. Naime, mikrobi koji su rezistentni na slanu sredinu imaju sposobnost degradacije lanaca xantan gume što za posljedicu ima smanjenje viskoznosti otopine. Zbog toga se u otopinu biopolimera dodaju biocidi koji sprječavaju negativno djelovanje mikroorganizama. Bez obzira na to, biopolimeri ipak pokazuju veću rezistentnost u slanoj sredini nego sintetički polimeri što se očituje u razlici viskoznosti pri jednakoj koncentraciji otopljenih soli u otopini. S druge strane, zbog svoje robusne i čvršće strukture xantan guma pokazuje veću otpornost mehaničkoj degradaciji dok HPAM pokazuje bolje

rezultate u smanjenju relativne propusnosti za vodu zbog efekta retencije (adsorpcije i mehaničkog zarobljavanja) polimera na stjenke pornog sustava (Romero-Zeron, 2016).



Slika 2-3. Struktura poliakrilamida (PAM) i djelomično hidroliziranog poliakrilamida (HPAM) (Romero-Zeron, 2016)

2.3. Reološka svojstva polimernih otopina

Reologija je znanost koja proučava deformacije i protok tvari te odgovarajućim mjerenjima na fluidu omogućava određivanje ponašanja fluida pod različitim uvjetima, uključujući tlak, temperaturu i različite smične brzine. U okviru ovog rada biti će opisana samo viskoznost kao reološki parametar koji se najčešće koristi kao pokazatelj protočnih karakteristika fluida, a obično se definira kao otpornost fluida protjecanju. Precizno određivanje viskoznosti polimernih otopina za pojedini slučaj jedan je od ključnih parametara projektiranja uspješnosti zavodnjavanja ležišta polimerima te ujedno podloga za ekonomsku procjenu projekta. Kada fluid sadrži koloidno raspršene čestice one imaju tendenciju lijepljenja jedne za drugu time povećavajući smično naprezanje potrebno za održavanje željenog protoka. Kako se smična brzina povećava, raspršene čestice će se poravnati sa smjerom protoka, doći će do kidanja veza između molekula te će se ujedno smanjiti efekt interakcije čestica. U ovakvim fluidima smično naprezanje ne raste proporcionalno povećanju smične brzine kao što je slučaj kod Newton-ovskih fluida, već se ponaša po određenoj funkciji određenoj različitim reološkim modelima. U tom slučaju, govorimo o ne-Newton-ovskim fluidima koji pokazuju Newton-ovsko ponašanje samo pri niskim smičnim brzinama. Ovako ponašanje pokazuju i polimerne otopine za utiskivanje u ležište. To znači da ne postoji jedna konstantna vrijednost viskoznosti kojom bi se opisao protok polimerne otopine na svim smičnim brzinama. Zbog toga je uveden pojam efektivne viskoznosti koja opisuje viskoznosti ne-Newton-ovskih fluida pri točno određenoj smičnoj brzini. Kao što će kasnije biti prikazano u dijelu o interpretaciji laboratorijskih mjerenja, većina ne-Newton-ovskih fluida pokazuje smično razrjeđujuće ponašanje, odnosno, njihova viskoznost opada s povećanjem smične brzine.

2.3.1. Reološki modeli

Reološki modeli opisuju vezu između smičnog naprezanja i smične brzine tijekom ispitivanja uzoraka fluida. Jedan od modela je i Newton-ov zakon viskoznosti koji opisuje ponašanje Newton-ovih fluida pri protjecanju, odnosno promjeni smičnih brzina i naprezanja. S druge strane, ponašanje ne-Newton-ovskih fluida tijekom protjecanja nije moguće opisati spomenutim modelom već su razvijeni mnogi modeli protoka poput Bingham plastičnog, eksponencijalnog i modificiranog eksponencijalnog modela. Za razliku od Bingham-ovog modela koji pokazuje linearnu ovisnost smičnog naprezanja i smične brzine, eksponencijalni model je nešto složeniji te ne pretpostavlja linearnu ovisnost spomenutih veličina. Eksponencijalni model (engl. *power law model*) opisuje porast smičnog naprezanja sa smičnom brzinom na određenu potenciju:

$$\tau = K\gamma^n \tag{2-8}$$

gdje su: τ - smično naprezanje (Pa)
K - indeks konzistencije
γ - smična brzina (1/s)
n - indeks toka

Indeks toka (n) pokazuje koliko ponašanje ispitnog fluida odstupa od ponašanja Newton-ovskih fluida na određenoj smičnoj brzini, odnosno, što je vrijednost *n* niža to će fluid pokazivati intenzivnije smično razrjeđujuće ponašanje te će krivulja odnosa smične brzine i smičnog naprezanja biti zakrivljenija. Smanjenje viskoznosti za 20 do 30 mPa·s uočeno je kod polimernih otopina s polimerima velike molekulske mase i raspone smičnih brzina od 10^{-3} do 10^{3} s^{-1} (Carreau et al., 1979). Nedostatak eksponencijalnog modela kao alata za predviđanje ponašanja viskoznosti otopine je da daje prevelike vrijednosti viskoznosti pri malim smičnim brzinama, a premale pri velikim smičnim brzinama (Li, 2015).

U otopinama polimera, koncentracija polimera u otopini te molekulska masa polimera imaju najveću ulogu u definiranju reoloških parametara otopine. Što je više polimera otopljeno u vodi to će rasti razina ispreplitanja dugolančanih molekula, otpora među njima pa time i viskoznost otopine (Duffy, 2015). Predloženi su mnogi modeli za opisivanje viskoznosti polimernih otopina. Iako su mnogi imali dobru teoretsku podlogu, često su zaostajali u fleksibilnosti podudaranja s izmjerenim viskoznostima raznih vrsta ne-Newton-ovskih fluida. Dva uspješna modela koja dobro prate izmjerene vrijednosti viskoznosti za razne ne-Newton-ovske fluide predložili su Carreau i suradnici (1979), a to su Carreau-ov i Ellis model. Oba modela odlikuju se trima parametrima te su vrlo slični uz razliku da je u

Carreau-ovom modelu nezavisna varijabla smična brzina ($\dot{\gamma}$) dok je u Ellis modelu to smično naprezanje (τ).

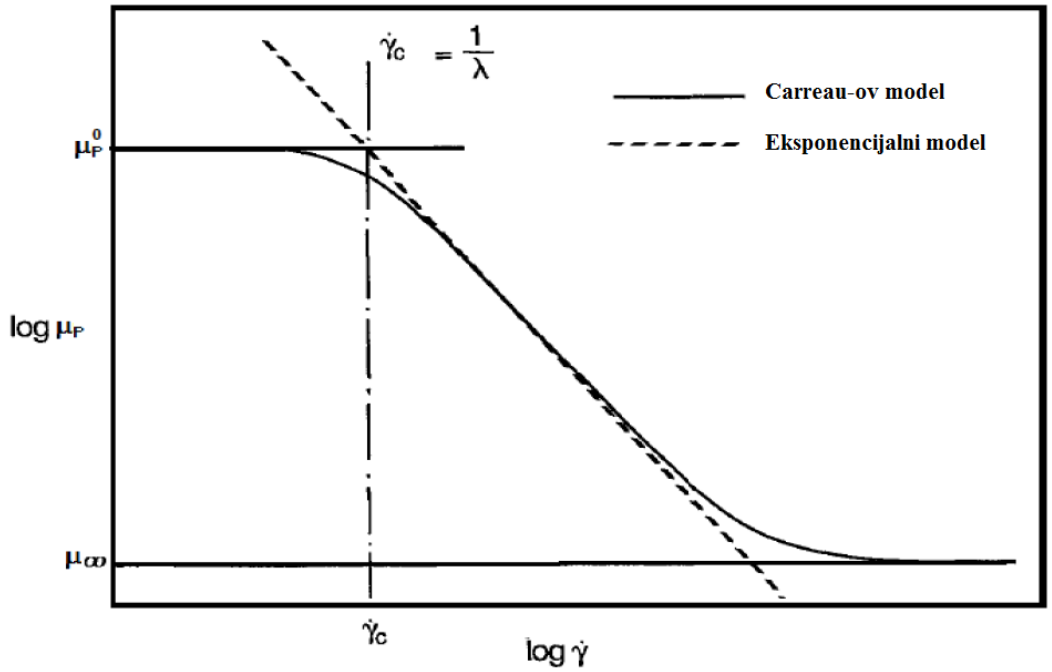
Uvođenjem dodatnih parametara u Carreau-ov model za opisivanje viskoznosti omogućeno je bolje opisivanje smično-razrjeđujućeg ponašanja polimerne otopine od eksponencijalnog modela što je prikazano jednadžbom (2-9) i slikom 2-4.

$$\mu_p - \mu_\infty = \left(\mu_p^0 - \mu_\infty\right)[1 + (\lambda_N \dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \qquad (2\text{-}9)$$

gdje su: μ_∞ - viskoznost pri beskonačnoj smičnoj brzini (mPa·s)

μ_p^0 - viskoznost otopine pri smičnoj brzini 0 s^{-1} (mPa·s)

λ_N - parametar koji karakterizira prijelaz iz Newton-ovskog u ne-Newton-ovsko ponašanje otopine (s)



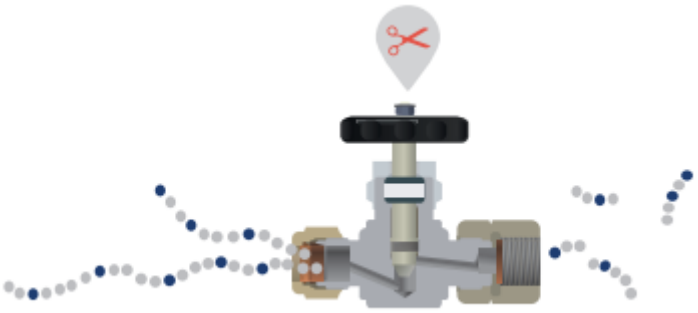
Slika 2-4. Usporedba eksponencijalnog i Carreau-ovog modela viskoznosti

2.3.2. Stabilnost polimernih otopina

Kako je već spomenuto u poglavlju 2.2., u okviru proučavanja reologije polimernih otopina, prvenstveno viskoznosti, vrlo je bitno u obzir uzeti sve uvjete kojima će predmetna otopina biti izložena. Degradacija polimera podrazumijeva bilo koji proces koji će dovesti do razaranja molekulske strukture makromolekula što će dovesti do nepoželjnih svojstava same otopine (Sorbie, 1991), a ona može biti mehanička ili kemijska degradacija.

2.3.2.1. *Mehanička stabilnost*

Mehanička degradacija opisuje kidanje molekule polimera u područjima velikih smičnih brzina gdje je molekula podložna povećanim smičnim naprezanjima. To uključuje opremu za miješanje i pripremu otopine, utisnu opremu, restrikcije poput ventila i suženja te perforacije u ležištu. Ovaj tip degradacije je kratkotrajan i najbitniji u području utiskivanja otopine u ležište (na području perforacija) gdje se iz zone manjih smičnih brzina (10 – 50 s^{-1}) prelazi u zonu velikih i izrazito velikih smičnih brzina (100 – 1000 s^{-1}). Lateralno dalje od perforacija, smične brzine ponovno su niže (~ 10 s^{-1}) te viskoznost otopine ponovno dostiže veće vrijednosti. Ipak, u laboratoriju je potrebno ispitati moguću pojavu histereze koja rezultira drugačijom vrijednošću od ciljane viskoznosti za postizanje željenog omjera mobilnosti (M). Za razliku od biopolimera koji su gotovo neosjetljivi na djelovanje smičnog naprezanja zbog svoje strukture, sintetički polimeri pokazuju značajno smanjenje viskoznosti uzrokovano ovim tipom degradacije (Sorbie, 1991; SNF Floerger, 2015). Efekt mehaničke degradacije shematski je prikazan slikom 2-5.

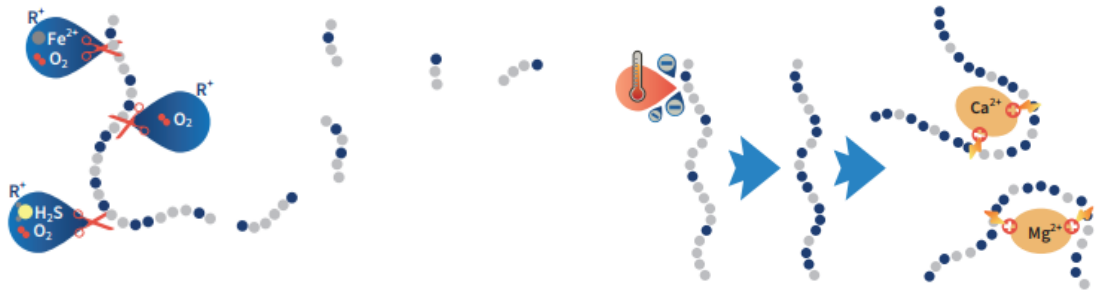


Slika 2-5. Shematski prikaz mehaničke degradacije polimera (SNF Floerger, 2015)

2.3.2.2. *Kemijska stabilnost*

Kemijska degradacija odnosi se na kidanje molekula polimera kroz kraće vrijeme uzrokovano prisutnošću zagađivača (slobodni radikali) poput kisika ili kroz dulje vrijeme gdje reakcije hidrolize utječu na polimerne lance. Stoga je ključno smanjiti prisutnost kisika u otopini te osigurati ″oblaganje″ procesne opreme inertnim plinom poput dušika. Iznad 50°C dolazi do ubrzane reakcije hidrolize polimera što uzrokuje veću negativnu nabijenost polimernih lanaca. Kada negativnost preraste kritičnu vrijednost od 35-40%, postoji veći broj mjesta dostupnih za vezanje dvovalentnih iona (Ca^{2+} i Mg^{2+}). Smanjena repulzija unutar lanca uslijed smanjene negativnosti uzrokuje precipitaciju polimernih lanaca te posljedično smanjenje viskoznosti polimerne otopine. Na slici 2-6 shematski je prikazana kemijska degradacija polimera. Početni stupanj hidratacije poliakrilamida pokazao se kao jedan od

čimbenika koji utječu na precipitaciju gdje manja vrijednost početne hidratacije uzrokuje stabilniju otopinu HPAM-a obzirom na taloženje polimera u otopini (Sorbie, 1991; SNF Floerger, 2015; Thomas et al., 2013).



Slika 2-6. Shematski prikaz kemijske degradacije polimera (SNF Floerger, 2015)

2.3.3. Retencija polimera

Tijekom protoka polimerne otopine kroz povezani porni sustav u ležištu dolazi do njenog zaostajanja ili retencije. Tri glavna mehanizma koji opisuju retenciju su adsorpcija polimera na stjenke pora, mehaničko zarobljavanje i hidrodinamička retencija (Moradi, 2011). Intenzitet retencije će ovisiti o tipu i koncentraciji polimera, molekulskoj masi polimera, karakteristikama i sastavu stijene, sastavu i salinitetu otapala, pH vrijednosti otapala, protoku i temperaturi. Vrijednosti retencije mjerene pri ležišnim uvjetima kreću se od 4 do 75 μg polimera po 1 g stijene pri čemu je poželjna vrijednost retencije manja od 20 (Lake et al., 2014).

2.3.3.1. *Adsorpcija polimera*

Interakcija između površine stijene i molekula polimera uzrokuje adsorpciju polimera na površinu stijene. Pri tome, što je veća specifična površina pornog prostora, veća je mogućnost priljubljivanja molekula na površinu stijene. Tu je potrebno naglasiti i prisutnost glina unutar pornog prostora koje su karakterizirane velikom specifičnom površinom, time pridonoseći povećanoj adsorpciji polimernih molekula. Adsorpcija je pojava koja se ne može spriječiti budući da je direktno uzrokovana interakcijom između polimera, stijene i otapala. Upravo zbog toga su mnoga ispitivanja orijentirana na problem smanjenja adsorpcije polimera u pornom prostoru (Moradi, 2011). Prema Green-u i Willhite-u (1998), prethodnici koja se utiskuje u ležište prije polimera radi smanjenja saliniteta ili prilagodbe pH vrijednosti u ležištu može se dodati ″žrtveni adsorbens″ odnosno relativno jeftina kemikalija koja bi se adsorbirala na stjenke pora i time onemogućila adsorpciju polimera zaduženih za razvoj viskoznosti otopine, formiranje fronte i istiskivanje nafte iz ležišta.

2.3.3.2. *Mehaničko zarobljavanje polimera*

Retencija uzrokovana mehaničkim zarobljavanjem nastaje kada se velike molekule polimera nađu u pornim kanalićima koji su manji od njih samih. Budući da je ležišna stijena puna pora i mogućih protočnih puteva, u nekima od njih doći će do blokiranja protoka i preusmjeravanja protoka na druge protočne kanaliće. Također, može doći i do lančanog blokiranja uzvodno od početnog uzročnika blokade protoka. Kao posljedica ove pojave dolazi do neujednačenosti koncentracija polimera na utisnoj i proizvodnoj bušotini. S druge strane, čepljenje pojedinih malih pora može preusmjeriti tok polimerne otopine u prije, vodom, netaknute zone i potaknuti istiskivanje nafte iz takvih zona. Ova vrsta retencije češća je u niskopropusnim jezgrama i ležišnim stijenama budući da je mogućnost nailaska molekule na pore malog radijusa mnogo veća (Moradi, 2011).

2.3.3.3. *Hidrodinamička retencija*

Zadnja vrsta retencije koja je predložena u literaturi je hidrodinamička retencija koja nastaje kao posljedica smanjene brzine protoka u pojedinim dijelovima pornog sustava. Nakon postizanja ustaljenja utisnutih i proizvedenih koncentracija polimera i promjene protoka s veće brzine na manju, protočne jedinice koje su bile isključene iz protoka sada postaju dio hidrodinamičke cjeline. Kada bi se protok ponovno povećao na veću vrijednost uočio bi se skok u izlaznoj koncentraciji u odnosu na ulaznu (Sorbie, 1991).

2.3.4. Smanjenje propusnosti uslijed retencije

Sva tri mehanizma retencije, a najviše adsorpcija, uzrokovat će smanjenje propusnosti za vodu u odnosu na onu prije utiskivanja polimera. Smanjenje propusnosti opisuje se dvama parametrima: faktor otpora (engl. *Resistance Factor - RF*) i rezidualni faktor otpora (engl. *Residual Resistance Factor - RRF*).

Faktor otpora (R_f) je omjer mobilnosti vode u odnosu na mobilnost polimerne otopine pod istim protočnim uvjetima. R_f je indikacija doprinosa polimera smanjenju mobilnosti otopine, a prikazan je jednadžbom (2-10).

$$R_f = \frac{\lambda_w}{\lambda_p} = \left(\frac{k_w}{\mu_w}\right)\left(\frac{\mu_p}{k_p}\right) \tag{2-10}$$

S druge strane, rezidualni faktor otpora (R_{rf}) opisuje promjenu mobilnosti vode prije i nakon protisnute polimerne otopine. Uzimajući u obzir jednaku viskoznost vode ovim faktorom zapravo se opisuje smanjenje propusnosti za vodu prije i nakon zavodnjavanja

polimerima. Uvođenjem Darcy-jevog zakona, smanjenje propusnosti može se odrediti iz mjerene razlike tlaka na ulazu i izlazu iz jezgre, utiskivanjem vode prije i nakon zavodnjavanja jezgre polimerima. Jednadžba (2-11) prikazuje spomenutu relaciju.

$$R_{rf} = \frac{\lambda_{w1}}{\lambda_{w2}} = \frac{k_{rw1}}{k_{rw2}} = \frac{\Delta p_{w2}}{\Delta p_{w1}} \tag{2-11}$$

gdje su: R_{rf} - rezidualni faktor otpora

$\lambda_{w1/w2}$ - mobilnost vode prije/poslije zavodnjavanja polimerima

$k_{rw1/w2}$ - relativna propusnost za vodu prije/poslije zavodnjavanja polimerima

Δp_{w2} - pad tlaka tijekom protiskivanja vode nakon protiskivanja polimera

Δp_{w1} - pad tlaka tijekom protiskivanja vode prije protiskivanja polimera

Uz sva navedena reološka svojstva polimernih otopina proizlazi da su glavni mehanizmi djelovanja polimera prilikom utiskivanja u ležište sljedeći (Romero-Zeron, 2016):

- Povećanje viskoznosti utisnute vode (polimerna otopina);
- Smanjenje efektivne propusnosti za vodu zbog retencije polimera;
- Smanjenje odnosa pokretljivosti vode i nafte što poboljšava efikasnost istiskivanja nafte na makroskopskoj razini.

2.4. Kriteriji odabira ležišta za zavodnjavanje polimerima

Tipičan projekt zavodnjavanja ležišta polimerima podrazumijeva izradu otopine polimera odgovarajuće koncentracije i viskoznosti te njegovo utiskivanje u ležište sve dok se ne utisne otprilike 1/3 do 1/2 pornog volumena ležišta. Nakon toga, slijedi utiskivanje vode koja potiskuje čep polimera i frontu nafte prema proizvodnim bušotinama. Spomenuta utiskivanja provode se u vremenskim rasponima od nekoliko godina kako bi se postigli navedeni utisni volumeni i projektirana zasićenja (Abidin et al., 2012).

No, prije konačne odluke o iskorištavanju predmetnog ležišta metodom utiskivanja polimera u ležište potrebno je razmotriti određene parametre kako je spomenuto u poglavlju 2.2. U ovom poglavlju detaljnije su opisani parametri čija analiza pomaže u donošenju konačne odluke da li je predmetno ležište odgovarajući "kandidat" za zavodnjavanje polimerima. U nastavku je dano 12 preporučenih kriterija za razmatranje mogućnosti primjene utiskivanja polimera kao metode povećanja iscrpka nafte iz ležišta.

1) ***Geometrija ležišta*** – ovaj parametar je potrebno ispitati kao prvi pri određivanju ležišta kandidata za primjenu EOR metoda, a posebno zavodnjavanja ležišta primjenom kemikalija. Ležišta s podinskom vodom te ležišta pod velikim nagibom otežavaju kontrolu protoka

kemikalija duž ležišta. Ukoliko takva ležišta imaju naftonosnu zonu manjih dimenzija, ekonomski dizajn razrade ležišta često se ne može postići zbog disipacije kemikalija. Geometrija ležišta koja je najprikladnija za utiskivanje trebala bi biti takva da je moguće projektiranje sustava utisnih i proizvodnih bušotina (engl. *pattern flooding*).

2) ***Ležišna stijena*** – mineralogija ležišne stijene također je bitan parametar pri projektiranju zavodnjavanja ležišta otopinama polimera zbog kompatibilnosti ležišne stijene i otopine za promatrano ležište. Sadržaj gline u ležištu često je ograničavajući parametar za primjenu slatke vode u pripremi otopine polimera zbog njenog bubrenja te čepljenja pora. Veći sadržaj gline također pospješuje adsorpciju kemikalija na stjenke pora zbog njihove velike specifične površine. Isto vrijedi i za visoki udio karbonata u ležišnoj stijeni budući da se pri određenoj temperaturi i pH vrijednosti pospješuje otapanje karbonata u utisnoj vodi te time ona postaje "tvrđa", a svojstva polimerne otopine mogu biti znatno narušena zbog precipitacije (smanjenje viskoznosti). Propusnost i poroznost ležišne stijene bitne su sa stanovišta injektivnosti kemikalija u ležište te trajanja samog projekta. Visoke varijacije u vertikalnoj propusnosti pogoduju zavodnjavanju ležišta polimerima obzirom da će u takvim ležištima nakon zavodnjavanja vodom u ležištu ostati značajne ekonomski atraktivne količine nafte. U tom slučaju potrebno je onemogućiti ponovni protok kroz visokopropusne zone utiskivanjem gelova koji su aktivirani temperaturom, tlakom ili pH vrijednošću (engl. *conformance control gels*)

3) ***Dubina i temperatura ležišta*** – dubina ležišta bitna je s aspekta utisnih tlakova. Utiskivanje polimera odvija se pod značajno većim tlakom od onoga za vodu stoga je potrebno obratiti pažnju na tlakove utiskivanja obzirom na tlak frakturiranja ležišta. Temperatura u ležištu, obično povezana s dubinom zalijeganja, tijekom zavodnjavanja polimerima ne bi smjela biti previsoka zbog očuvanja molekula polimera. Iako mnogi proizvođači garantiraju stabilnosti svojih polimera i pri 120°C, gornja granica primjene obično se kreće oko 70°C. Neki sintetički polimeri nalaze primjenu i do 90°C. Temperatura utječe na povećanu adsorpciju polimera na stijenu, flokulaciju polimera i njihovo raspadanje.

4) ***Svojstva ležišne nafte*** – niske viskoznosti ležišne nafte te time i manji odnos pokretljivosti fluida za posljedicu će imati samo mali utjecaj polimernih otopina na povećanje iscrpka budući da je povoljan omjer mobilnosti moguće postići već utiskivanjem vode. Bolji odnos mobilnosti postiže se s naftama viskoznosti između 10 – 150 mPa·s te se takve nafte smatraju pogodnima za iskorištavanje uz utiskivanje polimernih otopina. Za slučaj viskoznijih nafti doprinos polimernih otopina iscrpku je veći budući da se kod

zavodnjavanja ležišta s takvom naftom, voda prstoliko probija do proizvodnih bušotina, ostavljajući značajne količine nafte iza fronte istiskivanja.

5) ***Slojna voda*** – jedan od najvažnijih parametara pri odabiru ležišta kandidata za zavodnjavanje polimerima je sastav slojne vode koja se nalazi u pornom prostoru. Salinitet i tvrdoća slojne vode definirati će odabir polimera za dane uvjete budući da se proizvedena ležišna voda često koristi za pripremu polimernih otopina. Doprema svježe vode na lokaciju utiskivanja često nije moguća i diže troškove cijelog projekta. Ukoliko je salinitet vode za pripremu otopine odgovarajući, a salinitet slojne vode prevelik, doći će do problema s precipitacijom samo u zoni miješanja i na fronti istiskivanja, dok bi u slučaju prevelikog saliniteta za pripremu otopine, cijela otopina bila pod negativnim utjecajem dvovalentnih iona. Druga opcija je protiskivanje slatke vode kroz ležište kao prethodnica polimerima (engl. *preflush*) koja će smanjiti salinitet vode u ležištu. Preporučeni obujam čepa slatke vode je od 0,5 do 1,0 porna volumena. U slučajevima kada na lokaciji nema dovoljnih količina vode za protiskivanje čepa ili nema mogućnosti njenog zbrinjavanja nakon proizvodnje, kao prethodnice se mogu koristiti stabilni polimeri obzirom na salinitet (biopolimeri).

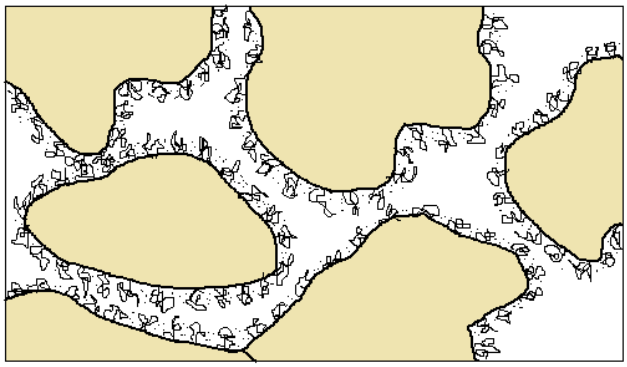
6) ***Vrsta polimera*** – nakon što su ležišna svojstva unutar predloženih kriterija za zavodnjavanje polimerima, potrebno je odabrati i odgovarajući polimer za izradu otopine. Prije odabira vrste polimera potrebno je definirati željena svojstva polimerne otopine poput ciljane viskoznosti. Viskoznost otopine polimera sadrži i ekonomsku komponentu te zahtijeva karakterizaciju tijekom laboratorijskih ispitivanja.

7) ***Faktor otpora*** – kako bi se opisalo ponašanje promjene tlaka tijekom zavodnjavanja ležišta polimerima uveden je parametar faktora otpornosti (R_f) koji je definiran kao omjer mobilnosti vode prema mobilnosti utisnute otopine polimera, a definiran je izrazom:

$$R_f = \frac{\left(\frac{k_w}{\mu_w}\right)}{\left(\frac{k_p}{\mu_p}\right)} = \frac{\Delta p_p}{\Delta p_w} \tag{2-12}$$

Rezidualni faktor otpora (R_{rf}) predstavlja omjer mobilnosti vode prije i nakon utiskivanja polimera u ležište te je jedan od najznačajnijih parametara za opisivanje adsorpcije polimera na stjenke pora što ujedno ima tehnički i ekonomski značaj. Također se izražava kao omjer propusnosti za vodu prije i nakon utiskivanja otopine polimera budući da će utisnuti polimer lijepljenjem po stjenkama pora smanjiti efektivni promjer pore te time otežati protiskivanje vode. Ova pojava nije nužno loša posljedica zavodnjavanja ležišta polimerima budući da ona produljuje djelovanje otopine polimera pri utiskivanju vode iza čepa polimera. Naime, kako

se utisnuta voda protiskuje kroz porni sustav koji je dijelom opstruiran polimerima, doprijeti će do pora koja primarnim zavodnjavanjem ležišta možda nisu obuhvaćene, a istovremeno će se adsorbirani polimeri ponovno otapati u struji potisne vode, time povećavajući njenu viskoznost. Ilustrativno, ovaj fenomen je prikazan slikom 2-7.



Slika 2-7. Retencija dugolančanih polimera na stjenke pornih kanalića

8) ***Injektivnost polimera*** – ranije spomenuti kriteriji o viskoznostima nafte u ležištu pogodnih za utiskivanje polimera (10 – 150 mPa·s) određeni su uz cijenu polimera i injektivnošću polimera u ležište. Za viskoznosti nafte iznad 150 mPa·s i potrebnog omjera mobilnosti za njeno efektivno istiskivanje postoji rizik od značajnog smanjenja injektivnosti otopine polimera do mjere presporog utiskivanja i posljedično ekonomski neatraktivne proizvodnje nafte (Seright, 2010). Dobra injektivnost otopine polimera je najvažniji zahtjev obzirom na uspješnost zavodnjavanja ležišta polimerima. Pod dobrom injektivnosti podrazumijeva se pad tlaka, u odnosu na onaj pri utiskivanju vode, ne veći od onog uzrokovanog čistim povećanjem viskoznosti utisnog fluida. Također, poželjan je konstantan pad tlaka tijekom utiskivanja otopine. Neželjeno čepljenje pornog prostora moguće je prisutnošću nefiltriranih čestica, flokuliranih nakupina, debrisa od bakterijske aktivnosti ili čestica gela od nepravilne pripreme polimerne otopine.

9) ***Termalna i kemijska stabilnost kemikalija*** – kemikalije koje se koriste u svrhu povećanja iscrpka nafte iz ležišta nisu beskonačno stabilne, a kako je proces njihova protiskivanja kroz ležište relativno dug to znači i dugotrajnu izloženost polimera uvjetima povišenih temperatura i saliniteta. To povlači potrebu za pripremom otopine koja će kroz dulje vrijeme biti stabilna na temperaturi i salinitetu ležišta bez tendencije flokulacije. Flokulacija nastaje kao posljedica prisutnosti dvovalentnih i trovalentnih metalnih iona tijekom utiskivanja polimerne otopine. Kemijska degradacija uzrokovana je oksidacijom ili bakterijskom aktivnošću dok su biopolimeri podložni biološkoj degradaciji. Zbog toga je otopini potrebno dodati apsorbere kisika i odgovarajuće biocide.

10) ***Testiranje metode pri bušotinskim uvjetima*** – nakon obavljene eliminacije metoda i ležišta kandidata, potrebno je izvesti laboratorijske testove zavodnjavanja uzoraka polimerima pod uvjetima sličnim onima koji vladaju u ležištu. Tako će biti moguće odrediti dolazi li do ikakvih promjena u integritetu polimernih otopina, na kojima se po izlazu iz jezgre mogu vršiti mjerenja viskoznosti i koncentracije. Nakon potvrde mehanizma u laboratorijskim i simuliranim ležišnim uvjetima te provedbe odgovarajućih simulacijskih studija, preporuka je mjerenja provesti na pilot projektu u stvarnim ležišnim uvjetima. Također, poželjno je ostvariti poklapanje vrijednosti viskoznosti mjerenih viskozimetrom te izvedenih iz testova pada tlaka kako bi se moglo zaključivati o vjerodostojnosti uvjeta imitiranih u laboratoriju te vjerodostojnosti ostalih mjerenih podataka (engl. *upscaling*).

11) ***Adsorpcija*** – kako je spomenuto u parametru faktora otpornosti, adsorpcija ili retencija polimera na površinu stijene utječe na koncentraciju otopine polimera te direktno i na viskozna svojstva otopine te efektivnost procesa zavodnjavanja polimerima.

12) ***Cijena*** – nastavno na prethodno spomenute zahtjeve viskoznosti ležišne nafte za njeno efikasno istiskivanje polimerima, često se kao jedan od eliminacijskih kriterija za primjenu polimernih otopina spominje njihova cijena. Međutim, uzimajući u obzir relativno nisku cijenu polimera (~ 2$ do 4,5 $/kg za HPAM) u odnosu na cijenu barela nafte, ali i poboljšana viskoziferna svojstva polimera zbog unaprjeđenja proizvodnih procesa polimera, ova metoda dodatnog povećanja iscrpka nafte predstavlja prihvatljiviju opciju od drugih konkurentnih metoda. S druge strane, u obzir je potrebno uzeti i trošak koji nastaje nakon proizvodnje nafte i polimera, a koji se odnosi na njihovu separaciju i zbrinjavanje (Seright, 2010).

3. OPIS EKSPERIMENTALNOG DIJELA

3.1. Utvrđivanje eksperimenta

Za potrebe ispitivanja nekih od prethodno spomenutih parametara, u sklopu ovog diplomskog rada, provedeno je eksperimentalno ispitivanje na uzorku pješčenjaka iz ležišta s područja sjeverne Hrvatske. Prije provedbe dinamičkih testova na uzorku, provedena su standardna ispitivanja poroznosti, propusnosti, otpornosti, stlačivosti i gustoće stijene čije su vrijednosti navedene u tablici 1. Paralelno uz provođenje eksperimentalnog dijela na predmetnom uzroku, provodila se analiza močivosti na uzorku ležišne stijene iz istog ležišta Amott-ovom metodom i metodom spontane imbibicije i dreniranja uzorka (engl. *Rise In Core - RIC*). Spomenute metode ispitivanja močivosti nisu predmet istraživanja ovog rada te neće biti posebno opisivane. Osim testova zavodnjavanja, eksperimentalni dio obuhvaća i reološke testove na uzorcima polimernih otopina u svrhu određivanja reoloških karakteristika otopina pri različitim fizikalno-kemijskim uvjetima.

Tablica 3-1. Fizikalna svojstva stijene i fluida

Svojstvo	SI jedinice		Terenske jedinice	
Poroznost, φ	0,1758	-	17,58	%
Propusnost, k	$23{,}7\times10^{-15}$	m^2	23,7	mD
Gustoća ulja, ρ_o	845,4	kg/m^3	35,88	°API
Viskoznost ulja, μ_o	$21{,}1\times10^{-3}$	Pa·s	21,1	cP
Viskoznost vode, μ_w	$1{,}01148\times10^{-3}$	Pa·s	1,01148	cP

Glavna ideja eksperimentalnog dijela rada bila je provesti zavodnjavanje uzorka ležišne stijene zasićenog uljem pri početnom zasićenju vodom. Nakon dostizanja optimalnog iscrpka ulja utiskivanjem vode, željelo se ispitati učinak utiskivanja odgovarajuće pripremljene polimerne otopine na konačni iscrpak ulja iz uzorka. Iz podataka o zavodnjavanju jezgre određene su krivulje relativnih propusnosti te je određena vrijednost retencije polimera kao i spomenuta reološka mjerenja.

Prije početka mjerenja potrebno je provesti potpuno zasićenje uzorka odgovarajuće pripremljenom slojnom vodom ($S_w = 100\%$), obaviti mjerenja efektivne propusnosti za vodu (k_w), propusnosti za ulje pri početnom zasićenju vodom (k_o @ S_{wi}) te propusnosti za vodu pri rezidualnom zasićenju uljem (k_w @ S_{or}) čije su vrijednosti kasnije korištene tijekom interpretacije laboratorijskih mjerenja.

3.2. Priprema vode proširenog sastava i polimerne otopine

Pripremljena voda potrebna za zasićenje jezgre, utiskivanje i pripremu polimerne otopine je voda proširenog sastava, ukupne koncentracije soli 20 g/l (20 000 ppm) koja odgovara salinitetu ležišne vode. Receptura za pripremu vode proširenog sastava nalazi se u tablici 2. Nakon dodavanja soli u destiliranu vodu i miješanja do otapanja svih soli, vodi se dodaje formaldehid u koncentraciji 1 ml/l vodene otopine soli kako bi se uklonila aktivnost prisutnih bakterija i algi. Nakon toga, vodu je potrebno profiltrirati kroz filter papir veličine otvora 0,45 μm. U ovom trenutku vodu je potrebno vakumirati kako bi se uklonio prisutan zrak te kako bi se osigurala "tvrdoća" cijelog sustava za protiskivanje. Kada je obavljen cijeli postupak pripreme vode, moguće je napuniti pumpu za protiskivanje.

Tablica 3-2. Receptura za pripremu vode proširenog sastava

Sol	Masa (g)
NaCl	18,036
$NaHCO_3$	0,8
KCl	0,294
$MgCl_2$×6H2O	0,1928
$CaCl_2$×2H2O	0,768

Testirane polimerne otopine pripremljene su korištenjem polimera viskozifera (FLOPAAM 3330S, SNF Floerger; Francuska), točnije djelomično hidroliziranog poliakrilamida (HPAM) u praškastom obliku, u koncentracijama 1000, 1500 i 2000 ppm. Polazna točka izrade ovakvih otopina je izrada tzv. matične polimerne otopine (engl. *Mother Solution* ili *Stock Solution*) koja predstavlja koncentrat polimerne otopine koncentracije 5000 ppm prema preporukama američkog naftnog instituta (API). Uzimajući u obzir aktivitet polimera (označava postotak doprinosa kemikalije željenim svojstvima, odnosno potrebu za dodavanjem više kemikalije od računski određene količine zbog nečistoća, higroskopnosti materijala), pripremljena je matična otopina polimera. Proračun je prikazan u nastavku.

$$W_p = \frac{W_s \times C_s \times 10^{-4}}{A_p} \tag{3-1}$$

$$W_w = W_s - W_p \tag{3-2}$$

gdje su: W_p - masa polimera (g)

W_s - željena masa krajnje otopine (g)

C_s - ciljana koncentracija polimerne otopine (mg/l ili ppm)

A_p - aktivitet polimera (%) – definira proizvođač

W_w - potrebna masa vode za pripremu otopine željene koncentracije (g)

Budući da će dodana količina polimera najvjerojatnije varirati, potrebno je izračunati stvarnu koncentraciju polimerne otopine (C_{ss}) sa stvarno dodanom masom polimera prema sljedećem obrascu:

$$C_{ss} = \frac{W_p \times A_p \times 10^4}{W_w + W_p} \tag{3-3}$$

Izračunatu količinu polimera potrebno je dodati odgovarajuće pripremljenoj vodi koja se miješa magnetskom miješalicom brzinom koja će stvoriti vrtlog koji prodire kroz 75% vode. Polimer se dodaje na obod vrtloga jer dodavanje u središte vrtloga ili na rub čaše može uzrokovati lošu disperziju polimera. Otopina je miješana upotrebom magnetske miješalice na što manjoj brzini (tolikoj da se onemogući taloženje čestica na dno) u trajanju od 90 minuta za kvalitetnu disperziju. Malu brzinu miješanja potrebno je održavati radi izbjegavanja mehaničke degradacije polimera. Ovim korakom završava izrada matične polimerne otopine te se pristupa njenom razrjeđenju ovisno o potrebama mjerenja. Postupak razrjeđenja dan je u nastavku.

$$W_{sm} = \frac{W_d \times C_d}{C_{sm}} \tag{3-4}$$

$$W_{wd} = W_d - W_{sm} \tag{3-5}$$

gdje su: W_{sm} - masa matične otopine potrebne za razrjeđenje (g)

W_d - željena masa razrijeđene otopine (g)

C_d - koncentracija polimera u razrijeđenoj otopini (ppm)

C_{sm} - koncentracija polimera u matičnoj otopini (ppm)

W_{wd} - masa vode potrebna za razrjeđenje do ciljane koncentracije (g)

Rezultati pripreme otopine dani su Tablicom 3.

Tablica 3-3. Proračun koncentracija polimernih otopina

Matična otopina

C_s	W_s	W_w	W_p	A_p	C_{ss} (provjera)
ppm	g	g	g	%	ppm
5000	200	198,86	1,14	87,50	5000

Razrijeđene otopine

C_d	W_d	W_{wd}	W_{sm}	W_{sm} (stvarno)	C_{ds} (provjera)
ppm	g	g	g	g	ppm
2000	200	120	80	81,88	2047
1500	200	140	60	59,75	1494
1000	200	160	40	40,24	1006

Stvarno dobivene koncentracije polimernih otopina neznatno se razlikuju od željenih, polaznih, koncentracija zbog eksperimentalnih prilagodbi. Potrebno je uzeti u obzir da će dio matične otopine koja se dodaje u vodu za pripremu razrijeđene otopine ostati zalijepljen po stjenkama čaše te se zbog toga dodavalo više odnosno manje matične otopine.

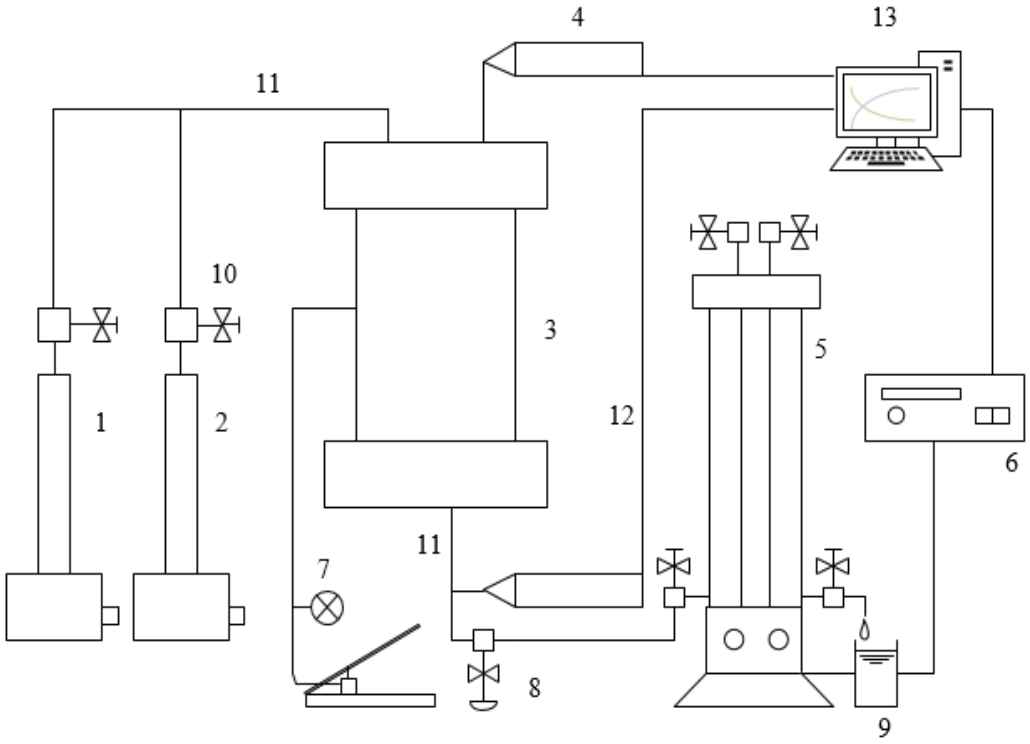
Na slici 3-1 prikazana su četiri stadija miješanja vodene otopine polimera sve do postizanja kvalitetne suspenzije i nestajanja gel nakupina (engl. *fish eyes*). Preporuča se prekrivanje čaša folijom radi sprječavanja hlapljenja vode kao i mirovanje otopine tijekom noći prije nego što će biti korištena. Pumpa za protiskivanje napunjena je polimernim otopinama koncentracija 1000 i 1500 ppm, te je time završen proces pripreme polimernih otopina za protiskivanje kroz jezgru.



Slika 3-1. Prikaz miješanja polimerne otopine magnetskom miješalicom (nakon 0, 5, 10 i 60 minuta) (INA d.d.)

3.3. Aparatura

Protiskivanje fluida kroz jezgru zahtijeva niz instrumenata, uređaja i vodova za pravilno dovođenje i odvođenje fluida do/od jezgre, mjerenje tlakova i proizvedenih volumena te održavanja željenih parametara na konstantnim vrijednostima. Na slici 3-2 shematski je prikaz aparature i toka fluida od pumpi do akustičnog separatora i čaše za ispust fluida.



Slika 3-2. Shematski prikaz aparature korištene tijekom eksperimenta zavodnjavanja jezgre polimernim otopinama

1 – ISCO pumpa s vodom za protiskivanje kroz jezgru pri konstantnom protoku

2 – ISCO pumpa s otopinom polimera za protiskivanje kroz jezgru pri konstantnom protoku

3 – Troosni držač jezgre (engl. c*ore holder*)

4 – Manometar za mjerenje pada tlaka kroz jezgru (×2)

5 – Akustični separator za mjerenje razine proizvedenih fluida

6 – Upravljačko-mjerna jedinica akustičnog separatora

7 – Manometar s pumpom za primjenu tlaka pokrovnih naslaga (engl. *Overburden pressure*)

8 – Membranski ventil za simuliranje ležišnog tlaka na izlazu iz jezgre (engl. *Back pressure*)

9 – Laboratorijska čaša

10 – Ventil (engl. *Autoclave valve*)

11 – Vod za protok fluida

12 – Električni vod

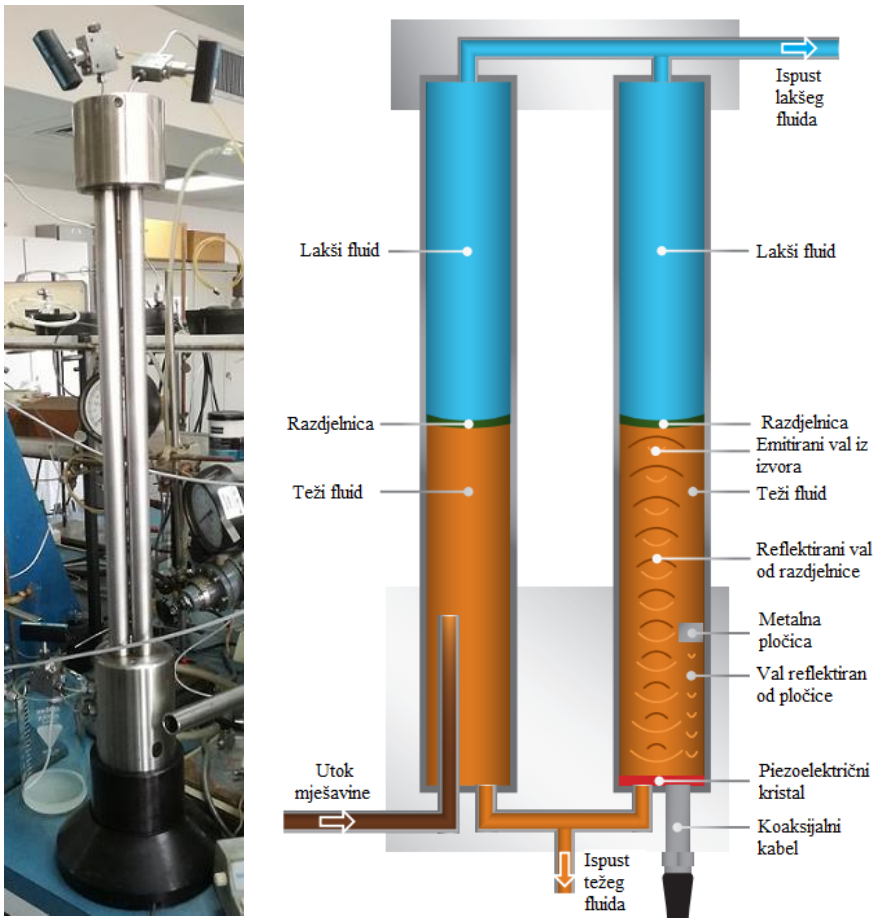
13 – Računalo

3.4. Opis mjerenja

Nakon što su obavljene predradnje kako je opisano u poglavljima 3.1. do 3.4., moguće je pristupiti protiskivanju vode i polimera u svrhu istiskivanja ulja iz jezgre kako će biti opisano u ovom poglavlju.

Istiskivanje ulja iz jezgre započeto je konstantnim utisnim protokom vodene pumpe od 200 ml/h (3,33 ml/min). Istovremeno, moguće je uočiti porast tlaka na manometrima ispred i iza jezgre i prema tome treba podešavati tlak koji imitira tlak okolnih naslaga (engl. *Overburden pressure*, OB) uokolo jezgre na način da taj tlak uvijek premašaje tlak unutar jezgre za 25 – 30 bara. Prolazeći kroz jezgru, voda najprije istiskuje ulje iz najvećih pora jezgre. Kako se radi o vodomočivoj stijeni, većina ulja u uzorku koncentrirana je u velikim porama te se protiskivanjem vode kroz jezgru najprije istiskuje upravo to ulje. Nakon stabilizacije tlaka duž uzorka moguće je proglasiti optimalno istisnutu količinu ulja utiskivanjem vode budući da bi se daljnjim utiskivanjem kroz dulje vrijeme postigle dodatno proizvedene, ali zanemarive količine ulja. Promjenom smjera toka s vodene pumpe na polimernu pumpu započeto je utiskivanje polimerne otopine u jezgru i to pri nižem protoku (100 ml/h). Utiskivanjem polimera postiže se bolji omjer mobilnosti utisnog i proizvodnog fluida te je time omogućena ravnomjernija fronta protiskivanja i prodiranje potisnog fluida u manje pore.

Nakon izlaska iz jezgre, fluidi nailaze na regulator tlaka koji se postavlja na prethodno definiranu vrijednost tlaka, kako bi održavao konstantan tlak na izlazu iz jezgre. Daljnjim protjecanjem kroz vodove, fluidi dotječu do akustičnog separatora koji se koristi za određivanje volumena faza u protoku (utisnutog i proizvedenog fluida). Akustični separator sastoji se od dvije precizno izrađene cijevi povezane na vrhu i dnu. U prvoj cijevi omogućeno je gravitacijsko odvajanje doteklih fluida. Druga cijev (na nju nije spojen vod iz jezgre) je mjerna cijev u koju s donje strane pritječe fluid veće gustoće, a s gornje strane fluid manje gustoće čime se osigurava stabilnost razdjelnice između dva fluida. U bazi separatora, ispod cijevi, nalazi se akustični pretvarač signala koji odašilje signal koji se prvo odbija od metalne pločice postavljene u bazi separatora, a nakon toga od meniska između dva fluida u separatoru. Obzirom na brzinu kretanja vala kroz medij veće gustoće i udaljenost razdjelnice dva fluida određuje se volumen fluida veće gustoće. Znajući ukupni volumen cijevi separatora, određuje se i volumen fluida manje gustoće, u ovom slučaju ulja, što je bio i konačni cilj mjerenja. Shematski prikaz akustičnog separatora prikazan je na slici 3-3.

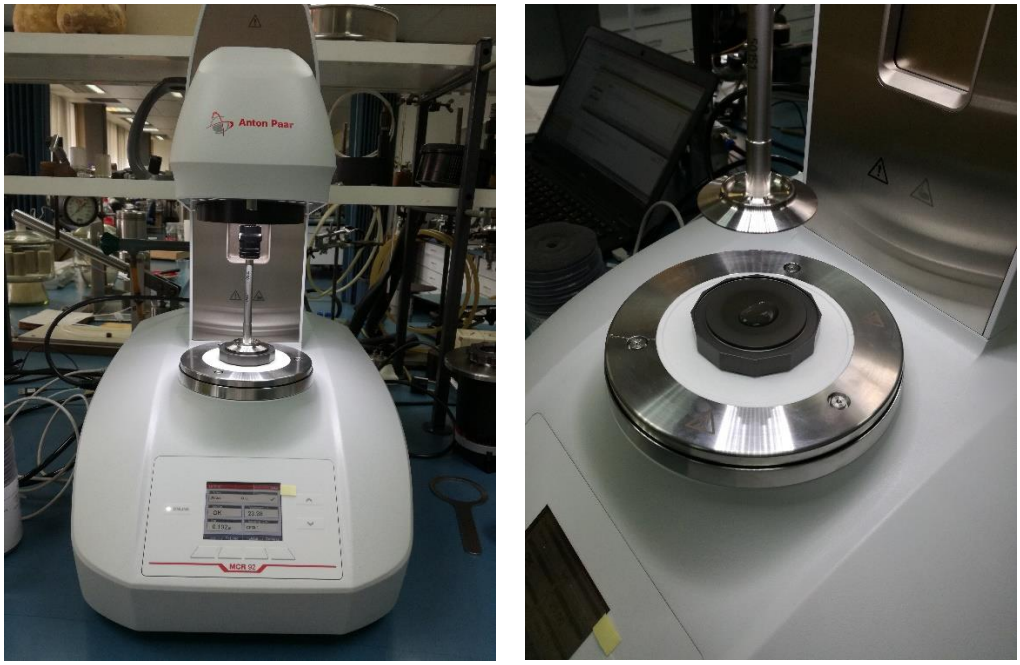


Slika 3-3. Fotografija i shematski prikaz akustičnog separatora (www.dcitestsystems.com, 2017; INA, d.d.)

4. REZULTATI LABORATORIJSKIH MJERENJA

4.1. Analiza reoloških svojstava polimernih otopina

Kako je bilo spomenuto u poglavlju 2.3., proučavanje reoloških parametara otopine polimera, konkretno viskoznosti polimerne otopine i proučavanje njenog ponašanja pri različitim uvjetima, jedno je od temeljnih dijelova studije tijekom ispitivanja utjecaja polimera na iscrpak nafte iz ležišta. Razlog tome je smično razrjeđujuće ponašanje polimernih otopina što znači pad viskoznosti tijekom protoka pri velikim brzinama (bušotina) i povećanje viskoznosti pri manjim brzinama potoka (ležište) što može utjecati na željeni učinak polimera u ležištu. Iz tog razloga, provedena su mjerenja na pripremljenim polimernim otopinama koristeći reometar Anton Paar MCR 92 (INA d.d.) za promijenjene uvjete temperature, smičnih brzina i saliniteta vodene otopine kojom je pripremljena polimerna otopina. Protok u bušotini i posljedično cijepanje molekula polimera simulirano je protiskivanjem otopine kroz medicinsku špricu, a uvjeti bez prethodnog raspadanja simulirani su postavljanjem otopine na uređaj laboratorijskom žlicom. Na slici 4-1 dan je prikaz reometra i korištenog mjernog tijela (engl. *measuring body*) u obliku krnjeg stošca.

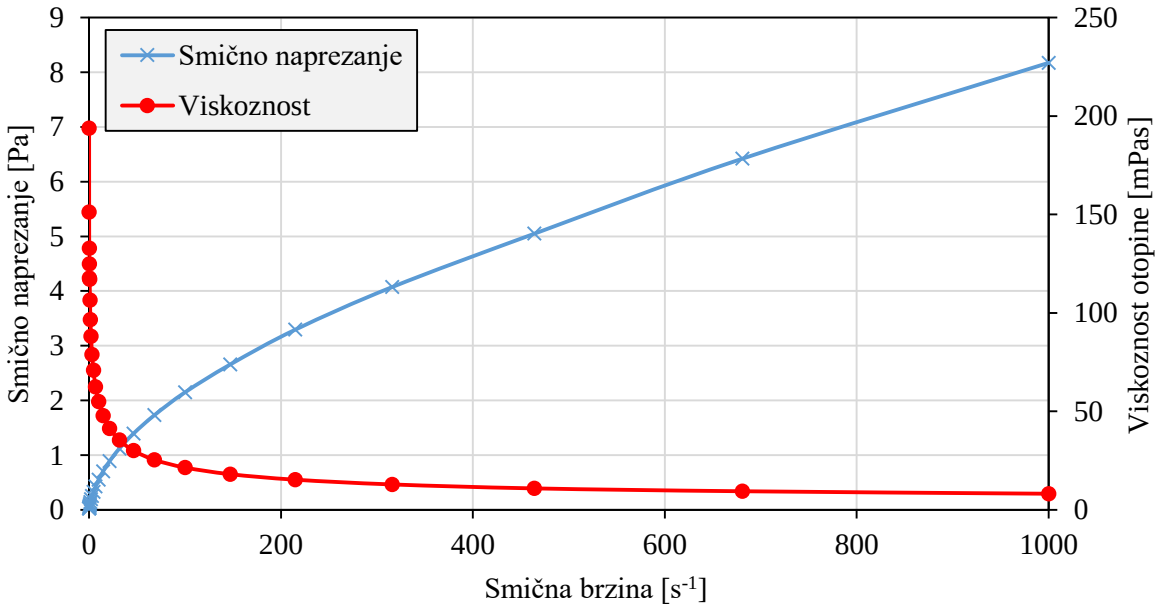


Slika 4-1. Reometar Anton Paar MCR 92 i prikaz mjernog tijela i uzorka (INA, d.d.)

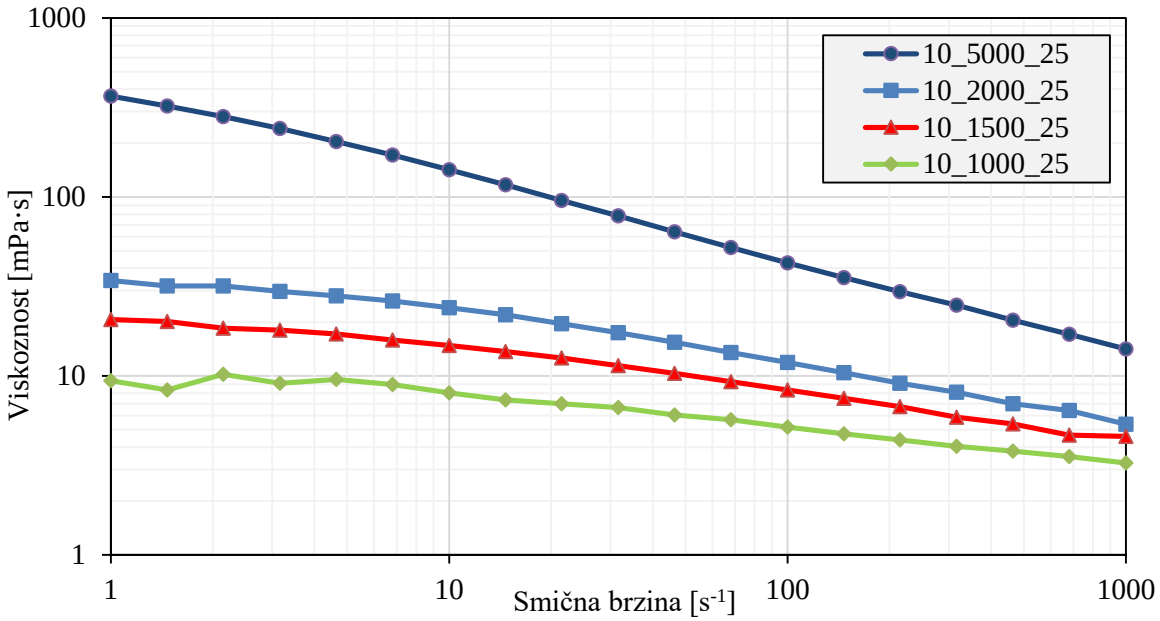
Parametri koji su mijenjani tijekom mjerenja bili su: salinitet otopine (10 g/L i 20 g/L), koncentracija polimera u otopini (1000 ppm, 1500 ppm, 2000 ppm i 5000 ppm; 1ppm=1mg/L) i temperatura (25°C, 55°C, 80°C). Ovime je ukupno napravljeno 24 kombinacije uvjeta kojima su otopine podvrgnute, a sve s ciljem određivanja viskoznosti

otopina. Raspon smičnih brzina je u svim mjerenjima bio jednak s iznimkom mjerenja pri temperaturi od 80°C gdje je mjerenje ranije prekinuto zbog isparavanja vode iz otopine te prividno većih viskoznosti. Ipak, mjerenja pri većim temperaturama moguća su uz primjenu tlačne ćelije (engl. *pressure cell*) koja uz odgovarajući nadtlak onemogućava isparavanje uzorka. Međutim, takvi uvjeti pri ovom mjerenju nisu primijenjeni zbog nedostatka tlačne ćelije. Obrazac po kojem su vođena mjerenja i dijagrami u nastavku je: salinitet (g/L)_koncentracija polimera u otopini (ppm)_temperatura (°C).

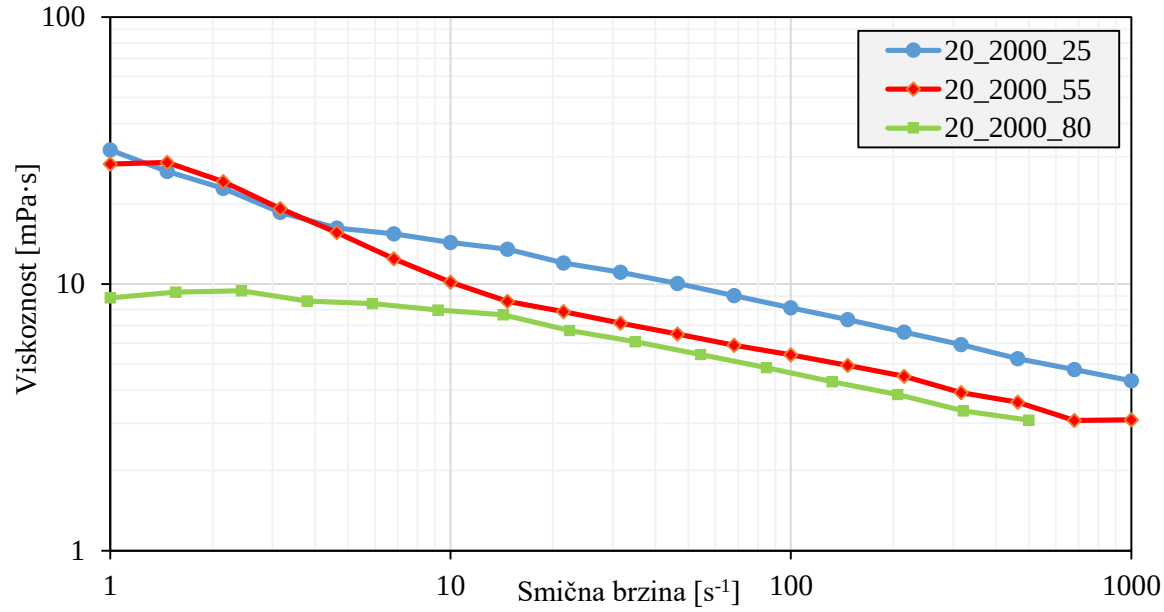
Na slici 4-2 dan je istovremeni prikaz promjene viskoznosti i smičnog naprezanja s promjenom smične brzine. Jasno je uočljiv značajan pad viskoznosti s porastom smične brzine, odnosno smično razrjeđujuće ponašanje. Razlog tome je preraspodjela molekula poliakrilamida unutar otopine i njihovo orijentiranje u smjeru protoka. Zbog takvog ponašanja polimernih otopina već pri niskim smičnim brzinama, rezultati mjerenja gotovo uvijek se prikazuju u log-log dijagramu gdje su male promjene viskoznosti jasno uočljive. Takav prikaz uveden je na slikama 4-3, 4-4 i 4-5 gdje su redom prikazane promjene viskoznosti otopine polimera s promjenama koncentracije polimera, temperaturom i salinitetom uz zadržavanje jednakih vrijednosti ostalih parametara.



Slika 4-2. Prikaz ovisnosti viskoznosti i smičnog naprezanja o smičnoj brzini



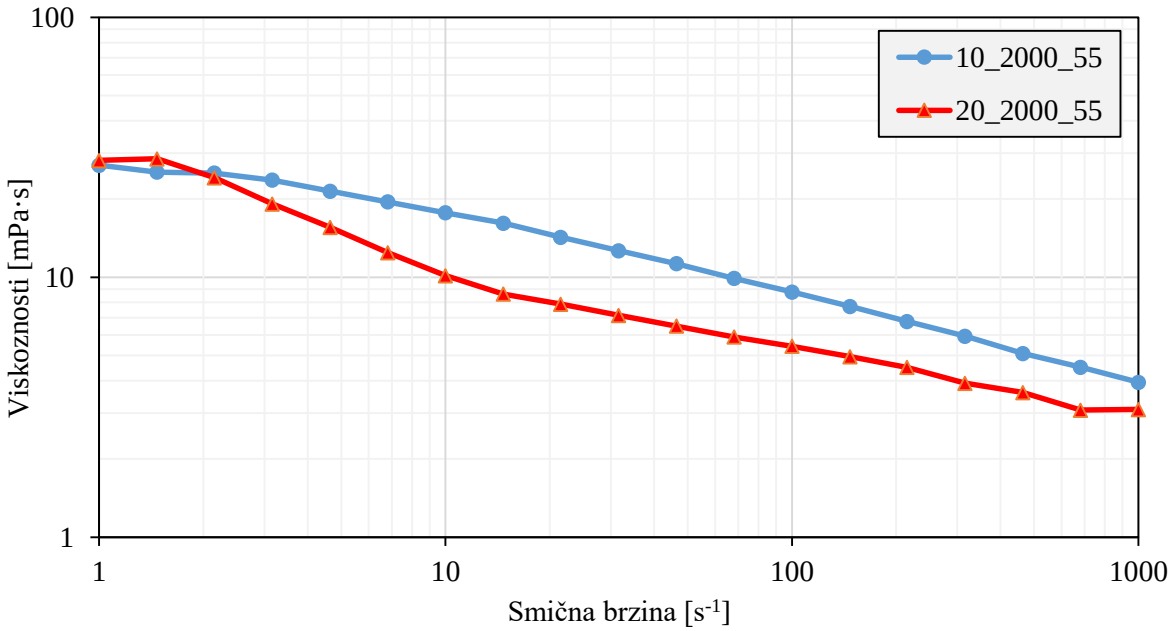
Slika 4-3. Prikaz utjecaja koncentracije polimera na viskoznost polimerne otopine



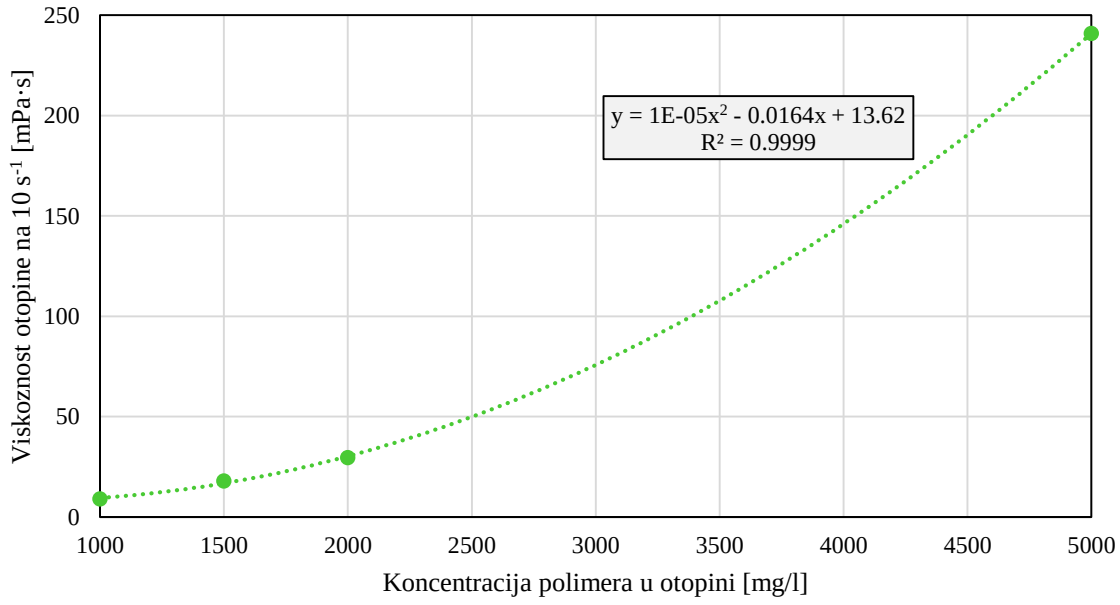
Slika 4-4. Prikaz utjecaja temperature na viskoznost polimerne otopine

Iz slike 4-3 moguće je uočiti kako otopine s većom koncentracijom polimera pokazuju veće smično-razrjeđujuće ponašanje od otopina s manjom koncentracijom gdje je manji broj molekula uključen u razvoj viskoznosti otopine. Uslijed povećanja smične brzine, molekule u otopinama niže koncentracije prije će se poravnati sa smjerom rotacije mjernog tijela dok je kod većih koncentracija postizanje istog efekta moguće, ali tek kroz dulje vrijeme primjene smičnog naprezanja. Iako je na svim slikama djelomično uočljiv gornji Newton-ov plato iz Carreau-ovog modela ponašanja polimernih otopina, ni na jednoj nije uočljiv donji

Newton-ovski plato. Za očekivati je da se s daljnjim porastom smičnog naprezanja može očekivati njegovo dostizanje, odnosno dostizanje vrijednosti viskoznosti vode. Iz slike 4-4 vidljivo je kako je početna viskoznost pri 25 i 55°C gotovo jednaka što ukazuje kako je pri blago povišenoj temperaturi od 55°C polimer i dalje stabilan. Međutim, uključivanjem reometra i porastom smičnog naprezanja u kombinaciji s povišenom temperaturom, pad viskoznosti dolazi do izražaja. Preklapanje krivulja pri nižim smičnim brzinama dijelom se može pripisati i smanjenoj osjetljivosti mjernog tijela pri malim smičnim brzinama.



Slika 4-5. Prikaz utjecaja saliniteta otopine na viskoznosti polimerne otopine



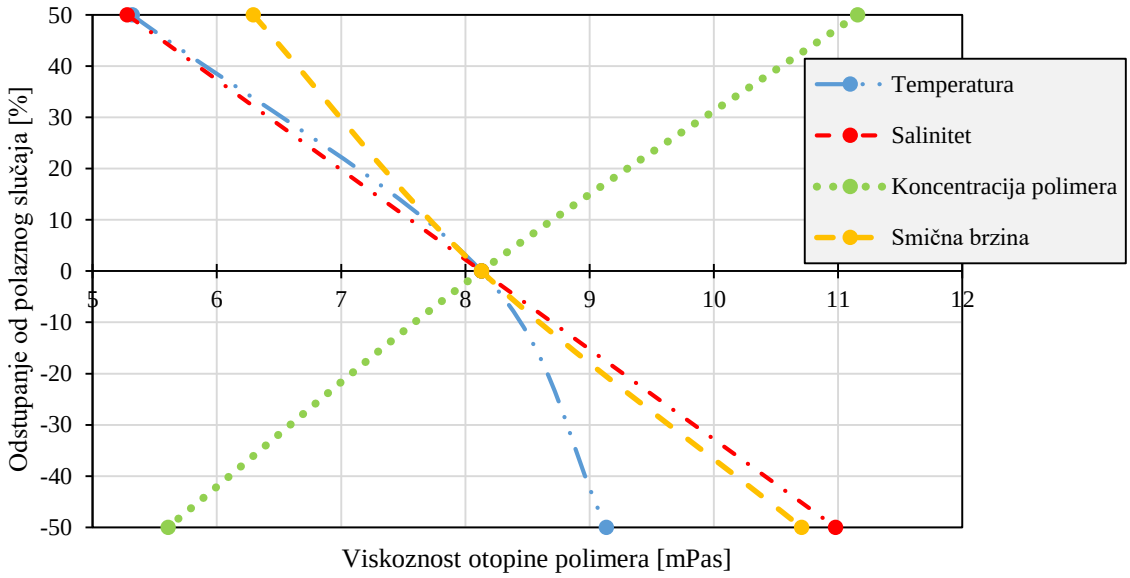
Slika 4-6. Ovisnost viskoznosti polimerne otopine o koncentraciji polimera pri 25°C i 20 g/L otopljenih soli

Slikom 4-5 prikazani su rezultati mjerenja za slučaj promjene saliniteta otopine, gdje povećan salinitet pokazuje smanjenu viskoznost otopine za približno 10 mPa·s na smičnoj brzini od 10 s^{-1}. Na slici 4-6 dan je prikaz promjene viskoznosti s povećanjem koncentracije polimera za 4 različite koncentracije. Iz trenda i priložene formule lako se izračunava vrijednost viskoznosti za neku drugu željenu koncentraciju za dane uvjete.

Svojstvo HPAM polimera da povećava viskoznost otopine rezultat je njegove velike molekulske mase. Velika molekula polimera efektivno povećava svoju veličinu u vodenoj sredini uslijed efekata repulzije između molekula ili unutar jedne molekule. Repulzija uzrokuje istezanje molekule i njeno ispreplitanje s drugim molekulama u otopini, time utječući na povećanje viskoznosti otopine. Ukoliko je salinitet vode ili otapala velik, spomenuta repulzija nije moguća, odnosno molekule imaju tendenciju skupljanja i precipitacije. Ovaj efekt ima utjecaj na smanjenje viskoznosti otopine polimera, a najveći kada je salinitet otopine do 40 000 ppm-a. Za veće salinitete ne uočava se toliki utjecaj na svojstva otopine (Lake et al., 2014). Reakcije hidrolize poliakrilamida uzrokuje stvaranje negativnih naboja na krajevima dugolančanih polimera koji imaju veliki utjecaj na svojstva otopine. Prisutnost dvovalentnih iona (Ca^{2+} i Mg^{2+}) u otopini uzrokuje nestabilnost viskoznih svojstava pri visokim temperaturama te pridonosi smanjenu repulzije među molekulama budući da se vežu na slobodne negativne naboje na molekulama polimera. Ukratko, pri niskom salinitetu negativni naboji se međusobno odbijaju te se molekula polimera izdužuje. Time svaka molekula polimera zauzima veći volumen u otopini te posljedično raste viskoznost otopine. Dodavanjem soli u otopinu, broj negativnih naboja je smanjen te je uočeno smanjenje ekstenzije polimernih lanaca što utječe na viskoznost otopine (Green i Willhite, 1998).

Nakon što je napravljena osnovna analiza utjecaja temperature, saliniteta otopine, koncentracije polimera i smične brzine na viskoznost polimerne otopine, pristupilo se analizi osjetljivosti na navede parametre. Prema dobivenim mjerenim podacima izrađene su funkcije po kojima se ponaša viskoznost s promjenom navedenih parametara te je dobiven grafički prikaz kao na slici 4-7. Slučaj koji je korišten kao bazni scenarij je $c_{polimer}$ = 1500 ppm, c_{TDS} = 20 g/L i T = 55°C, a dijagramom su prikazane promjene viskoznosti obzirom na odstupanja bilo kojih od parametara za određeni postotak od baznog scenarija. Uočljivo je kako je za sve parametre osim temperature uočljiv približno linearan trend ovisnosti viskoznosti o istim parametrima. Nakon izrade višestruke linearne regresije (engl. *multiple linear regression*) na dostupnim podacima korištenjem programa Excel, nije uočen statistički dovoljno jaki trend kako bi se moglo zaključivati o ponašanju viskoznosti za bilo

koju vrijednost navedenih parametara, tj. višestruka linearna regresija nije se mogla koristiti kao alat za predviđanje vrijednosti viskoznosti bazirano na dostupnim mjerenim podacima. Daljnja laboratorijska mjerenja viskoznosti pod različitim uvjetima možda bi povećala statistički značaj rezultata te bi predikcija bila moguća.



Slika 4-7. Analiza osjetljivosti viskoznosti polimerne otopine

4.2. Određivanje propusnosti jezgre

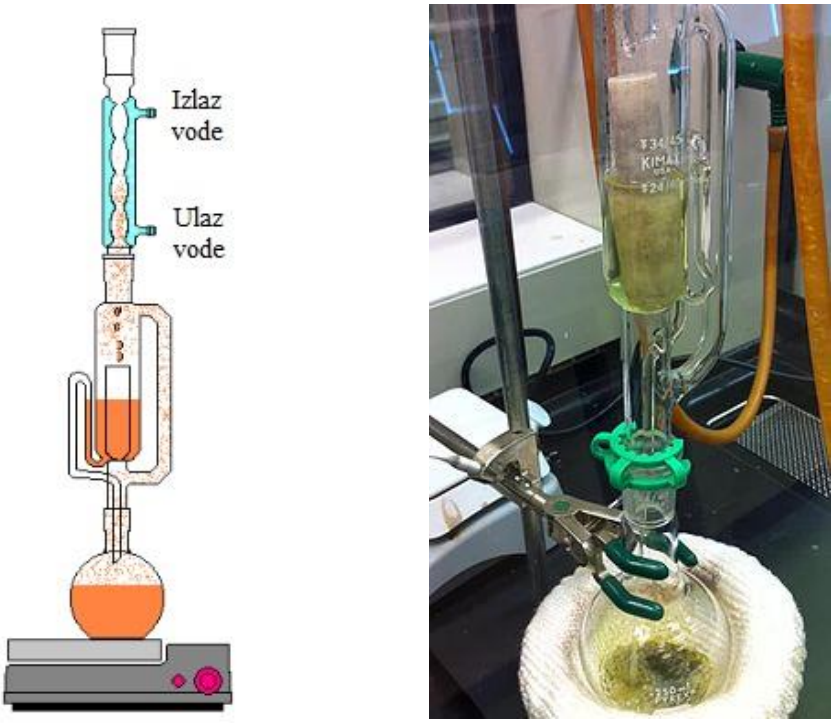
Prije samog testa injektivnosti polimerne otopine u jezgru i njenog utjecaja na iscrpak ulja iz jezgre, potrebno je provesti mjerenja u svrhu određivanja krivulja relativnih propusnosti. U ovom radu, korištena je metoda neustaljenog protoka (engl. *Unsteady State method - USS*) pri kojoj se mjerenje vrši na način da se jedan fluid utiskuje u jezgru pri konstantnom protoku istiskujući drugi uz istovremeno mjerenje tlaka na ulazu i izlazu iz jezgre. Konstantan protok osiguran je ISCO klipnom laboratorijskom pumpom, a tlak je mjeren Keller manometrima.

4.2.1. Odabir jezgre

Ispravan odabir jezgara za mjerenje relativnih propusnosti i testova injektivnosti spada u jedan od glavnih koraka laboratorijskih mjerenja u petrofizikalnom laboratoriju. Određivanje relativnih propusnosti na reprezentativnom uzorku omogućava izradu kvalitetnog simulacijskog modela koji će biti reprezentativan za cijelo ležište. Postupak uključuje određivanje apsolutnih propusnosti svih jezgara iz dostupnog jezgrovanog intervala te konstrukciju krivulje učestalosti temeljenu na logaritamskoj distribuciji propusnosti. Jezgre s propusnostima koje čine većinski udio u krivulji frekvencije pojavljivanja odabiru se kao reprezentativne za cijelo ležište i koriste se za daljnja mjerenja (Goričnik, 1986).

4.2.2. Priprema jezgre

Jezgru koja se koristi za dinamička mjerenja potrebno je odgovarajuće pripremiti. Dimenzije jezgara koje se koriste za dinamička mjerenja u laboratoriju INA d.d. su 1" i 1 ½" što je ograničeno dimenzijama troosnog držača uzorka. Jezgra je prošla postupak čišćenja Soxhlet-ovom metodom gdje se koriste odgovarajuća otapala za uklanjanje ugljikovodika i soli iz jezgre. Soxhlet-ov ekstraktor radi na principu kontinuiranog kruženja otapala unutar sustava. Otapalo se zagrijava u tikvici s okruglim dnom pri čemu pare otapala prolaze kroz bočnu ručicu ekstraktora i ulaze u hladilo u kojem će se kondenzirati i kapati na zagađeni uzorak. Otapalo otapa ugljikovodike prisutne u jezgri koji će se kroz posebno izrađeni filtar papir filtrirati uokolo jezgre. Kada razina filtrata dosegne određenu visinu, efekt sifona omogućit će preusmjeravanje filtrata i otapala u početnu tikvicu s okruglim dnom kroz posebnu bočnu cijev. Zbog razlika u temperaturama vrenja, ponovno će isparavati samo otapalo dok će se izdvojena nafta zadržavati u tikvici. Proces čišćenja traje sve dok boja otapala uokolo uzorka nije potpuno prozirna što upućuje na uklanjanje svih ugljikovodika iz jezgre. Postupak ekstrakcije može trajati od nekoliko dana do nekoliko tjedana, ovisno o kvaliteti nafte i propusnosti uzorka (Torsæter i Abtahi, 2000). Umjesto toluena koji se često koristi, ali zahtjeva posebne uvjete zaštite na radu, u laboratoriju INA d.d. kloroform se koristi kao otapalo za uklanjanje ugljikovodika, a metanol za uklanjanje soli iz jezgre. Temperature vrenja za kloroform i metanol su 61,2°C i 64°C. Bitno je da otapalo koje će biti odabrano ne smije reagirati s mineralima u uzorku. Tijekom cijele ekstrakcije potrebno je osigurati kontinuirano kruženje hladne vode u hladilu radi efikasne kondenzacije otapala i njegovog ponovnog korištenja (www.vinci-technologies.com, 2018). Slikom 4-8 prikazan je Soxhlet-ov ekstraktor i kruženje otapala. Nakon što je jezgra očišćena slijedi zasićenje pripremljenom vodom upotrebom saturatora nakon čega će jezgra biti 100% zasićena vodom.



Slika 4-8. Soxhlet-ov ekstraktor s prikazom kruženja otapala (www.wikipedia.com, 2017)

4.2.3. Dinamičke zamjene fluida i mjerenje efektivnih propusnosti

Nakon pripreme, jezgru koja je 100% zasićena vodom potrebno je izvagati te potom staviti u gumeni rukavac i triaksijalni Hassler-ov držač jezgre. Jezgra se stavlja pod petrostatski tlak s gornje i donje strane te uokolo jezgre. Zbog sigurnosti pri radu s visokim tlakovima, medij za ostvarivanje tlaka je voda, a tlak koji je potrebno ostvariti je 30 – 50 bar veći od tlaka pri kojem se mjeri specifična propusnost uzorka. Na umu treba imati da će povećanje tlaka uokolo jezgre uzrokovati istiskivanje fluida iz jezgre koje se mora uračunati u proračun kao smanjenje poroznosti uzorka. Jednako tako, po završetku mjerenja i otpuštanja tlaka uokolo jezgre potrebno je jezgri omogućiti povrat dominantnog fluida (vode ili ulja) u jezgru te izbjeći usisavanje zraka.

Slijedi dinamička zamjena vode uljem sve dok u proizvedenom fluidu više nema vode, odnosno kada je njen udio u proizvodnom fluidi manji od 0,1% (Goričnik, 1986). Proizvodnja vode bilježena je akustičnim separatorom te je po završetku mjerenja bilo moguće odrediti početno zasićenje uzorka vodom (S_{wi}). Rezultat je uspoređen s vrijednosti početnog zasićenja iz krivulje kapilarnih tlakova te vrijednosti dobivene gravimetrijom te je potvrđeno mjerenje akustičnim separatorom. U ovom trenutku moguće je odrediti efektivnu propusnost uzorka za ulje pri početnom zasićenju uzroka vodom (k_o @ S_{wi}) primjenom Darcy-jevog zakona kako je prikazano jednadžbom 4-1. Efektivna propusnost predstavlja

propusnost jezgre za određeni fluid pri jednofaznim uvjetima protjecanja. Nakon toga, protok prema jezgri se preusmjerava s uljne pumpe na vodenu te se uz definirani protok izvodi dinamička zamjena ulja vodom i bilježi pad tlaka kroz jezgru. Nakon stabilizacije tlaka i mjerenja količina proizvedenih fluida moguće je odrediti rezidualno zasićenje uzorka uljem (S_{or}). Jednako kao u prethodnom mjerenju, uz definirani konstantni protok "uljne" pumpe i konstanti pad tlaka duž jezgre, primjenom Darcy-jevog zakona (vidi formulu 4-2) moguće je odrediti efektivnu propusnost uzorka za vodu pri rezidualnom zasićenju uzorka uljem (k_w @ S_{or}) (Torsæter i Abtahi, 2000). U tablici 4 prikazani su rezultati dobiveni prethodnim mjerenjima.

$$k_o = \frac{q_o \cdot \mu_o \cdot L}{A \cdot \Delta p} \tag{4-1}$$

$$k_w = \frac{q_w \cdot \mu_w \cdot L}{A \cdot \Delta p} \tag{4-2}$$

gdje su:
- $k_{o/w}$ - efektivna propusnost za ulje/vodu (m^2)
- $q_{o/w}$ - Protok pumpe s uljem/vodom (m^3/s)
- $\mu_{o/w}$ - Viskoznost ulja/vode (Pa·s)
- L - Duljina jezgre (m)
- A - Površina baze jezgre (m^2)
- Δp - Razlika tlaka na ulazu i izlazu iz jezgre (Pa)

Tablica 4-1. Tablični prikaz rezultata dobivenih uvodnim mjerenjima

S_{wi} [%]	26,59
k_o @ S_{wi} [mD]	21,70
S_{or} [%]	56,45
k_w @ S_{or} [mD]	16,87

4.2.4. Određivanje krivulja relativnih propusnosti

Određivanje krivulja relativnih propusnosti rađeno je metodom nestacionarnog stanja (engl. *Unsteady State method*). Metoda se temelji na utiskivanju fluida u jezgru pri konstantnom protoku, pritom istiskujući drugi uz istovremeno mjerenje tlaka na ulazu i izlazu iz jezgre te volumena proizvedenih fluida. Metoda je karakteristična po tome što se tijekom provođenja testa zasićenja fluidima i njihovi protoci u jezgri stalno mijenjaju. Za razliku od metode ustaljenog protjecanja koja je bliža stvarnim uvjetima protjecanja u ležištu gdje su karakteristične vrlo male brzine protjecanja, metoda neustaljenog protjecanja

osigurava brže mjerenje s približno jednakom ponovljivošću rezultata, ali kompleksnijom analizom podataka. Vremenski zavisna promjena tlaka i promjene volumena proizvedenih fluida koriste se za izradu krivulja relativnih propusnosti. Analitički se ova metoda temelji na teoriji frontalnog istiskivanja jednog fluida drugim koju su postavili Buckley i Leverett, a koju je kasnije unaprijedio Welge (1952) koji je predložio metodu kojom se određuje srednje zasićenje ležišta vodom iza fronte istiskivanja. Naknadno su dobivene krivulje relativnih propusnosti "izglađene" korištenjem metode Corey-evih eksponenata. Tijekom eksperimenta koristilo se parafinsko ulje umjesto ležišne nafte radi praktičnosti i održavanja čistoće sustava. U tablici 5 prikazani su ulazni podaci o svojstvima vode, ulja i stijene, a koji su potrebni za interpretaciju izmjerenih vrijednosti.

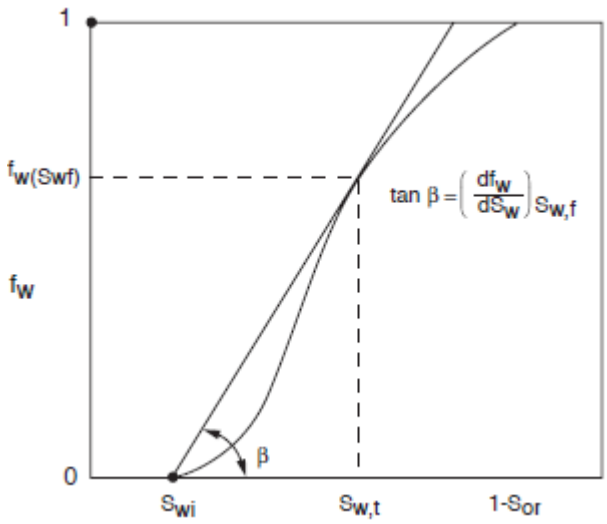
Tablica 4-2. Ulazni podaci o jezgri kao podloga za određivanje krivulja relativnih propusnosti

m (suha)	193,344	g
m (S_w = 100%)	209,98	g
A	0,001158	m^2
L	0,0759	m
φ	17,58	%
ρ_w	1,01148	g/cm^3
k	23,7	mD
P.V.	15,447	mL
μ_w	1	cP
μ_o	21	cP

Prema izvodu Buckley-a i Leveret-a moguće je definirati brzinu napredovanja vodene fronte kroz protočni sustav s površinom poprečnog presjeka (A), poroznošću (Φ), zasićenjem vodom (S_w) i protokom (q_t) prema sljedećoj jednadžbi:

$$v_{S_w} = \frac{dx}{dt}|_{S_w} = \frac{q_t}{A \cdot \phi}\left(\frac{\partial f_w}{\partial S_w}\right)_{S_w} \tag{4-3}$$

Zadnji član u jednadžbi (4-3) predstavlja promjenu udjela vode u ukupnom protoku uz promjenu vrijednosti zasićenja. To je ekvivalentno nagibu tangente koja tangira krivulju frakcijskog protoka u točki zasićenja vodom na izlazu iz jezgre u trenutku prodora vode, kako je prikazano slikom 4-9.



Slika 4-9. Grafičko određivanje uvjeta na fronti istiskivanja (Heriot-Watt University)

Iz slike 4-8 moguće je izraziti tangens kuta (β) koji tangenta na krivulju frakcijskog protoka u istoj točki zatvara s osi apscise:

$$tan\beta = \left(\frac{df_w}{dS_w}\right)_{S_{wf}} = \frac{f_{wf}}{S_{wf} - S_{wi}} \tag{4-4}$$

Tada izraz (4-3) u trenutku prodora vode postaje:

$$v_{S_{wf}} = \frac{q_w}{A \cdot \phi} \cdot tan\beta = \frac{q_w}{A \cdot \phi} \cdot \frac{f_{wf}}{S_{wf} - S_{wi}} \tag{4-5}$$

U ovom trenutku moguće je odrediti vrijeme prodora vode na izlazu iz jezgre prema:

$$t_{bt} = \frac{L}{v_{wf}} = \frac{A \cdot L \cdot \phi}{q_w} \cdot \frac{S_{wf} - S_{wi}}{f_w} \tag{4-6}$$

gdje su:

L	-	duljina jezgre (m)
v_{wf}	-	brzina napredovanja fronte u trenutku prodora (m/s)
A	-	površina baze jezgre (m^2)
Φ	-	poroznost jezgre (-)
q_w	-	protok vode (m^3/s)
S_{wf}	-	zasićenje vodom na fronti istiskivanja (-)
S_{wi}	-	početno zasićenje jezgre vodom (-)
t_{bt}	-	vrijeme prodora vode na izlazu iz jezgre (s)

Prije nego voda prodre na izlazu iz jezgre, a uzimajući u obzir idealno istiskivanje ulja vodom i nestlačivost sustava, obujam proizvedenog ulja jednak je volumenu utisnute vode (W_i) prema sljedećem izrazu:

$$W_i = q_w \cdot t \tag{4-7}$$

U trenutku prodora vode, obujam proizvedenog ulja (N_p) jednak je početnom obujmu ulja u jezgri ($A \cdot L \cdot \Phi \cdot (1\text{-}S_{wi})$) umanjenom za zaostali obujam ulja u jezgri ($A \cdot L \cdot \Phi \cdot (1\text{-}S_{w(avg)})$), izračunat pomoću vrijednosti srednjeg zasićenja jezgre vodom u trenutku prodora (iza fronte istiskivanja). Ovo se dalje može izjednačiti s izrazom (4-7), uvodeći vrijeme u trenutku prodora vode na izlazu iz jezgre definirano jednadžbom (4-6):

$$N_{pbt} = q_w \cdot t_{bt} = AL\phi \cdot \frac{S_{wf} - S_{wi}}{f_{wf}} = AL\phi \cdot (\bar{S}_w - S_{wi}) \tag{4-8}$$

Drugačije zapisano, slijedi:

$$\bar{S}_w - S_{wi} = \frac{S_{wf} - S_{wi}}{f_{wf}} \tag{4-9}$$

Uspoređujući s jednadžbom (4-4), može se zapisati:

$$\bar{S}_w - S_{wi} = \frac{1}{\left(\frac{df_w}{dS_w}\right)_{S_{wf}}} \tag{4-10}$$

Kombiniranjem jednadžbe (4-9) i (4-10):

$$1 - f_{wf} = 1 - \frac{S_{wf} - S_{wi}}{\bar{S}_w - S_{wi}} = \frac{\bar{S}_w - S_{wf}}{\bar{S}_w - S_{wi}} = \left[\bar{S}_w - S_{wf}\right]\left(\frac{df_w}{dS_w}\right)_{S_{wf}} \tag{4-11}$$

Preuređenjem jednadžbe (4-11) dobiva se:

$$\bar{S}_w - S_{wf} = \frac{1 - f_{wf}}{\left(\frac{df_w}{dS_w}\right)_{S_{wf}}} \tag{4-12}$$

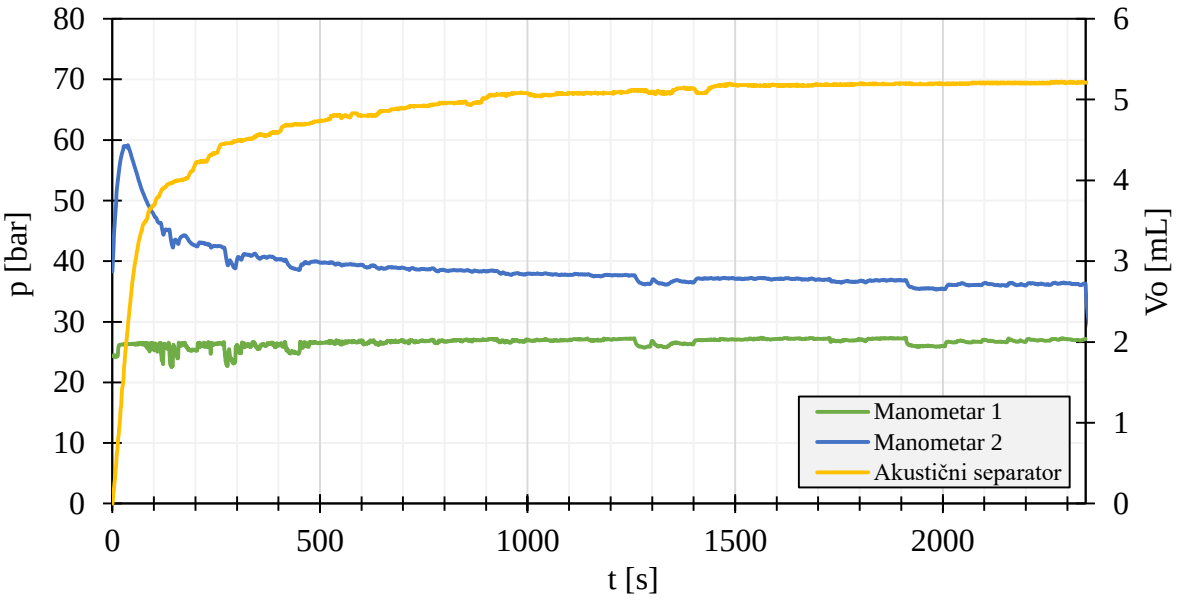
Spajanjem jednadžbi (4-6), (4-9) i (4-10) dobiva se:

$$\bar{S}_w = S_{we} + \frac{q_w \cdot t}{AL\phi} \cdot (1 - f_{we}) \quad (4\text{-}13)$$

Jednadžba (4-13) predstavlja Welge-ovu jednadžbu koja povezuje srednje zasićenje jezgre vodom sa zasićenjem vodom na izlazu iz jezgre. Budući da se ovaj izraz koristi za daljnje izračunavanje proizvedenog ulja za bilo koju vrijednost zasićenja veću od zasićenja na proizvodnom licu jezgre u trenutku prodora (S_{wf}), zasićenje i frakcijski protok su indeksirani slovom "e" ukazujući na zasićenje na izlazu iz jezgre ("*end*") (Herriot Watt i perminc.com).

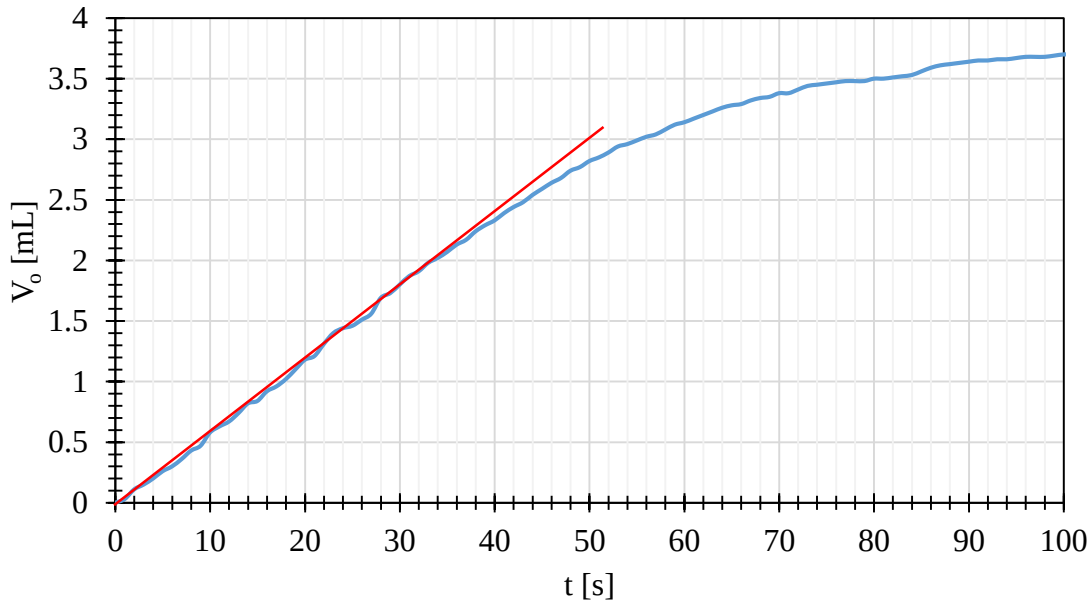
Budući da se prije prodora istiskujućeg fluida na izlazu iz jezgre proizvodi samo jedan fluid (istiskivani fluid), ne možemo govoriti o dvofaznom protoku fluida te stoga ni uočavati razlike u relativnim propusnostima za dva različita fluida. Stoga se za računanje vrijednosti relativnih propusnosti koriste podaci nakon prodora istiskujućeg fluida na izlazu iz jezgre nakon čega dolazi do stalnih promjena u zasićenjima istiskujućeg i istiskivanog fluida. Praktična metoda za određivanje krivulja relativnih propusnosti iz mjerenja neustaljenim protokom (engl. *unsteady state*) je metoda Johnson-a, Bossler-a i Naumann-a (JBN metoda). Ova metoda je bazirana na Welge-ovoj metodi, koristeći podatke o proizvodnji i padu tlaka nakon prodora istiskujućeg fluida na izlazu iz jezgre. Promjene zasićenja i relativnih propusnosti izračunavane su eksplicitno u funkciji vremena, dakle jedna vrijednost zasićenja i relativnih propusnosti odgovara jednoj mjerenoj točki u vremenu. Metoda zanemaruje kapilarne efekte, jezgra se smatra homogenom i izotropnom, a brzina napredovanja fronte istiskivanja konstantnom. Kako bi se kapilarni efekti mogli zanemariti, viskozne sile moraju nadvladavati kapilarne sile što sugerira mjerenja pri većim utisnim protocima (Nordtvedt et al. 1999). Međutim, treba imati na umu održavanje laminarnog protjecanja koje je uvjet za proračune upotrebom Darcy-jevog zakona. Kao limit u literaturi se često navodi da se uvjeti protjecanja mijenjaju iz laminarnog u turbulentni pri utisnom protoku od 5 mL/min (300 mL/h). Kako bi se ispunila pretpostavka o konstantnoj brzini napredovanja fronte istiskivanja, dvije faze bi trebale biti nestlačive i nemješive.

Tijekom mjerenja za određivanje krivulja relativnih propusnosti održavan je konstantan utisni protok od 3,33 mL/min odnosno 200 mL/h. Podaci o tlaku i proizvedenim volumenima fluida bilježeni su u realnom vremenu korištenjem akustičnog separatora i manometara na ulazu i izlazu iz jezgre. Rezultati mjerenja prikazani su slikom 4-10 gdje manometar 1 predstavlja manometar na izlazu iz jezgre, a manometar 2 onaj na ulazu u jezgru. Ukupno trajanje eksperimenta zavodnjavanja bilo je 39 minuta.



Slika 4-10. Prikaz odaziva manometara i akustičnog separatora tijekom zavodnjavanja jezgre

Budući da se krivulje relativnih propusnosti određuju nakon prodora vode na izlazu iz jezgre, trenutak prodora moguće je odrediti na način da se na krivulju proizvodnje ulja u vremenu položi pravac iz ishodišta koordinatnog sustava. Trenutak prodora vode na izlazu iz jezgre obilježit će otklanjanje krivulje proizvodnje od položenog pravca. Na slici 4-11 vidljivo je da se prodor vode dogodio nakon 34 sekunde od početka zavodnjavanja čime je započeo dvofazni protok u jezgri. Od tog trenutka moguće je koristiti mjerene podatke za određivanje i konstruiranje krivulja relativnih propusnosti.



Slika 4-11. Određivanje trenutka prodora vode na izlazu iz jezgre

Budući da je postupak izračuna složen i različit za prvu, svaku sljedeću i zadnju točku, detaljan opis sa svim koracima nije iznesen u ovom radu. Izračun je rađen prema Goričnikovom (1986) priručniku izrađenom za internu upotrebu službe za laboratorijska istraživanja, INA d.d, a baziran na prije spomenutoj JBN metodi. Ulazni podaci i rezultati proračuna nalaze se u prilozima. U prilogu 9-5 valja uočiti kako je prva točka (t = 37,8 s) odabrana nakon prodora vode na izlazu iz jezgre (t = 34 s), a zadnja odgovara zadnjoj točki mjerenja (t = 2340 s). Način odabira točaka je proizvoljan, ali je preporučljivo zgušnjavati točke što se više približava kraj mjerenja, dakle, približno trendu potencije. Time će se preciznije uočiti ponašanje krivulje relativnih propusnosti pri manjim zasićenjima jezgre uljem (naftom) te kritično zasićenje jezgre uljem (naftom) pri kojemu ono više nije pokretljivo. Ti parametri su kasnije vrlo bitni za izradu dinamičkog modela/simulacije protjecanja fluida kroz jezgru ili ležište budući da je u modelu dovoljno zadati početne i krajnje točke krivulje relativnih propusnosti, a ukoliko one nisu stvarne, rezultati simulacije također mogu prikazivati nestvarnu sliku zasićenja jezgre ili ležišta uljem (naftom).

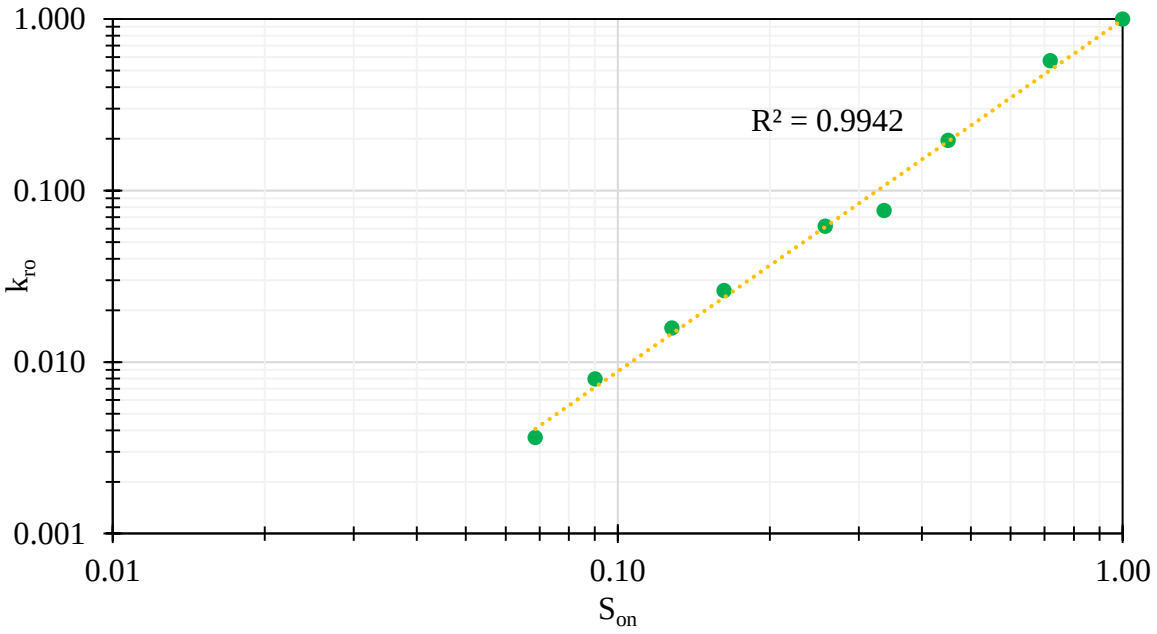
4.2.5. Izglađivanje krivulja relativnih propusnosti

Nakon što su izračunati svi pomoćni parametri za određivanje promjene zasićenja u jezgri (Prilog 9-5 i Prilog 9-6) te relativnih propusnosti za obje faze, dobivene su krivulje relativnih propusnosti za vodu i ulje iz mjerenih, tzv. "sirovih", podataka. Takve krivulje najčešće ne izgledaju poput primjera iz knjiga te je potrebno njihovo izglađivanje. Izglađivanje krivulja moguće je određivanjem Corey-evih eksponenata za vodu i ulje na promatranom sustavu. Dobivene vrijednosti se uvrštavaju u eksponent izraza za računanje relativnih propusnosti iz čega proizlazi izglađenost krivulja budući da se sada ponašaju po trendu potencije (engl. *power law*).

Prije određivanja koeficijenata potrebno je odrediti ili precizirati određene parametre. Prvi korak je određivanje normaliziranog zasićenja uljem (S_{on}) (Prilog 9-6) mijenjajući vrijednosti rezidualnog zasićenja uljem (S_{or}) (Prilog 9-7) prema formuli (4-14). Stvarno rezidualno zasićenje uljem određuje se kad se grafički u log-log dijagramu prikažu normalizirano zasićenje uljem te relativna propusnost za ulje kako je prikazano slikom 4-12. Vrijednost S_{or} koja daje najbolje podudaranje podataka s pravcem uzima se kao relevantna vrijednost rezidualnog zasićenja jezgre uljem. Najveći koeficijent determinacije (R^2) dalo je rezidualno zasićenje uljem od 38,6 % (S_{or} = 0,386). Znajući taj podatak, može se izračunati zasićenje vodom pri rezidualnom zasićenju uljem koje iznosi S_w = 0,614 ili 61,4 %. Kako je

došlo do promjene krajnjih vrijednosti zasićenja, to ukazuje da mora doći i do promjene u relativnim propusnostima za fluide.

$$S_{on} = \frac{S_o - S_{or}}{1 - S_{wi} - S_{or}} = \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi} - S_{or}} \tag{4-14}$$



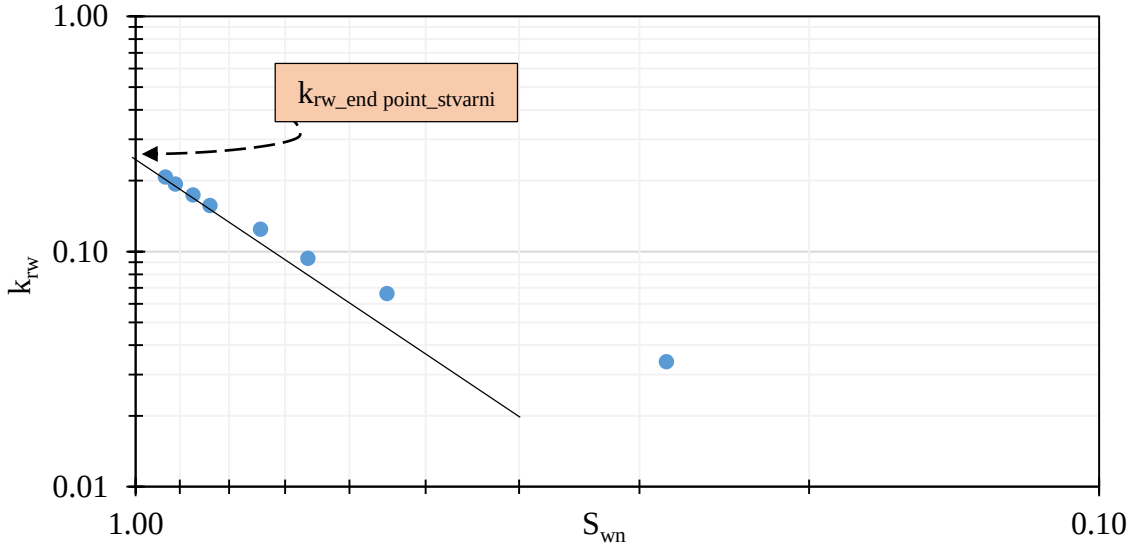
Slika 4-12. Dijagram za određivanje stvarnog rezidualnog zasićenja jezgre uljem (S_{or})

Relativna propusnost za ulje pri rezidualnom zasićenju uljem jednaka je nuli, dok će relativna propusnost za vodu imati veću vrijednost od prethodno izračunate. Za određivanje k_{rw} pri S_{or} također se koristi metoda dijagrama. Koristeći sličnu formulu kao za izračunavanje normaliziranog zasićenja uljem (4-14), određuje se i normalizirano zasićenje vodom (S_{wn}), sada s poznatim rezidualnim zasićenjem uljem (S_{or}) i otprije poznatim početnim zasićenjem jezgre vodom (S_{wi}) (4-15).

$$S_{wn} = \frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi} - S_{or}} \tag{4-15}$$

Izračunate vrijednosti normaliziranog zasićenja vodom (S_{wn}) postavljaju se u logaritamski dijagram zajedno s vrijednostima relativnih propusnosti (k_{rw}) kako je prikazano slikom 4-13. Idealno, podaci bi trebali biti položeni na pravac u log-log dijagramu. Međutim, kako se radi o mjerenju neustaljenim protokom, izmjerene vrijednosti u ranijim fazama eksperimenta često su pod utjecajem nešto nestabilnijeg protoka te podaci odudaraju od trenda pravca. Uzrok tome su velike promjene zasićenja pri početku mjerenja što nije slučaj za kraj mjerenja kada protokom dominira voda. Ipak, što se mjerenje privodi kraju, mjerene vrijednosti se

približavaju trendu pravca. U tom području potrebno je postaviti pravac te ga produljiti do osi ordinate gdje presjecište pravca i osi predstavlja vrijednost relativne propusnosti za vodu pri rezidualnom zasićenju jezgre uljem (k_{rw} @ S_{or}). U engleskoj terminologiji ta vrijednost se naziva "end-point" relativna propusnost za vodu ($k_{rw_end\ point}$) (Stiles, 2005).



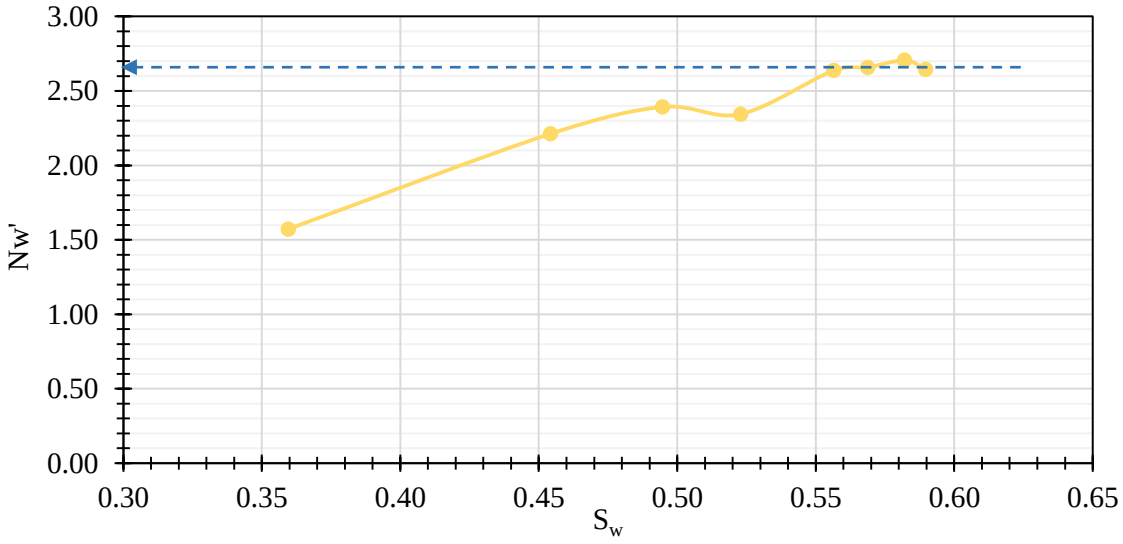
Slika 4-13. Dijagram za određivanje krajnje vrijednosti relativne propusnosti za vodu

Odredivši krajnju vrijednost relativne propusnosti za vodu, u ovom slučaju k_{rw} = 0,25, te vrijednost rezidualnog zasićenja uljem (S_{or}), moguće je korištenjem jednadžbi (4-16) i (4-17) odrediti Corey-eve eksponente za ulje (N_o') i vodu (N_w') za svaku točku mjerenja kako je prikazano u Prilogu 9-6.

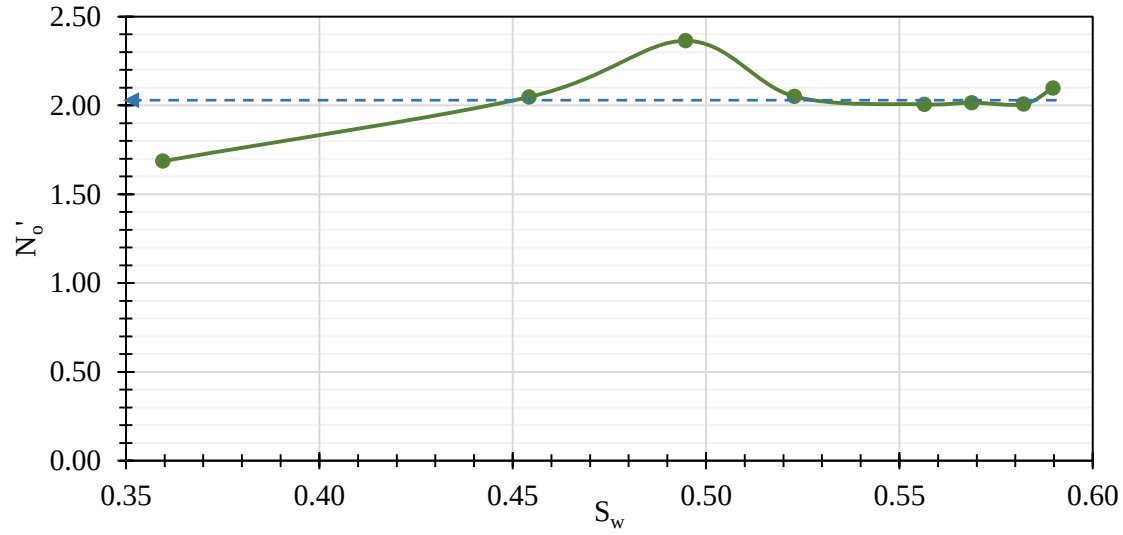
$$N_w' = \frac{\log\left(k_{rw_{endpoint}}\right) - \log(k_{rw})}{\log(1{,}0) - \log(S_{wn})} \tag{4-16}$$

$$N_o' = \frac{\log(k_{ro})}{\log(S_{on})} \tag{4-17}$$

Vrijednost pod logaritmom u nazivniku (jednadžba 4-16) jednako je 1 budući da predstavlja vrijednost S_{on} pri stvarnom rezidualnom zasićenju jezgre uljem (S_{or}). Vraćanjem na jednadžbu (4-15) i zapisom $S_w = 1 - S_{or}$ dobiva se 1,0. Ovako dobiveni eksponenti postavljaju se u dijagram zajedno sa zasićenjem jezgre vodom (S_w/N_o' i S_w/N_w'). Na slikama 4-14 i 4-15 vidljivo je kako vrijednosti eksponenata postepeno rastu do zadnjih par vrijednosti mjerenja gdje se vrijednosti ponavljaju. Upravo se ponavljajuće vrijednosti kao na slikama uzimaju kao relevantne vrijednosti Corey-evih eksponenata za ulje (N_o) i vodu (N_w) te se kao takve koriste za izglađivanje krivulja relativnih propusnosti (Prilog 9-6 i 9-7).



Slika 4-14. Dijagram za određivanje Corey-evog eksponenta za vodu (N_w)

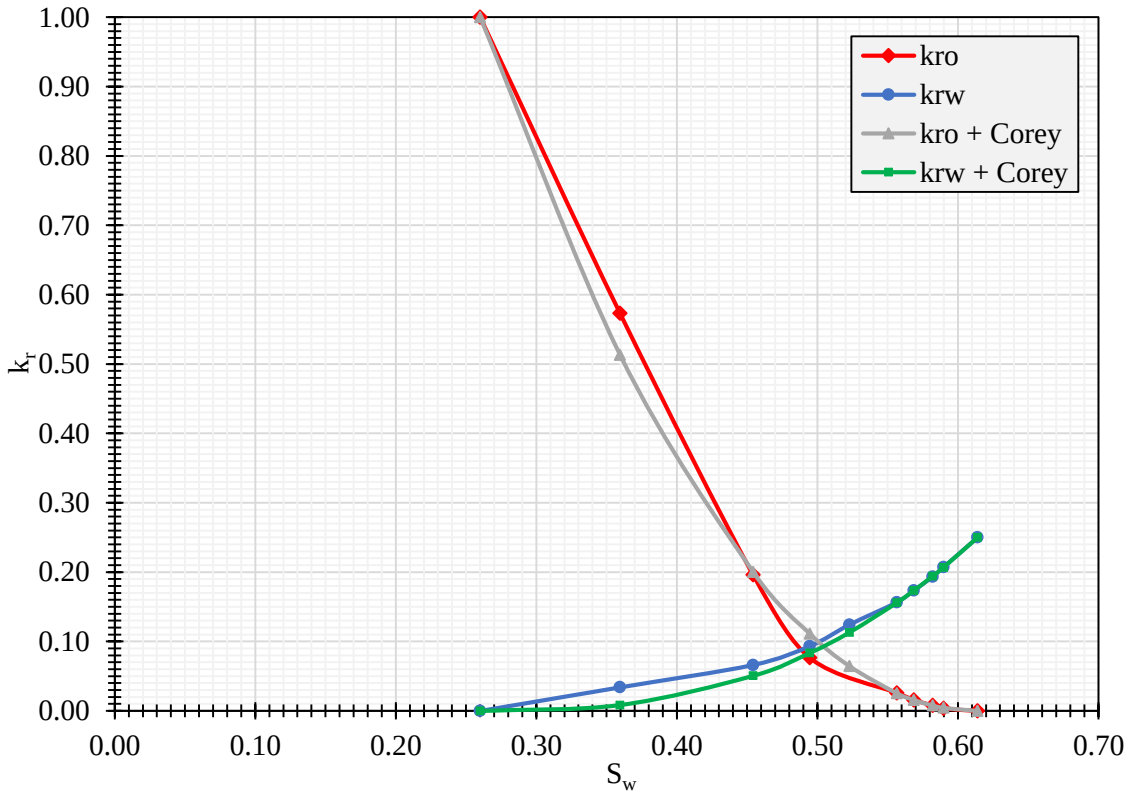


Slika 4-15. Dijagram za određivanje Corey-evog eksponenta za ulje (N_o)

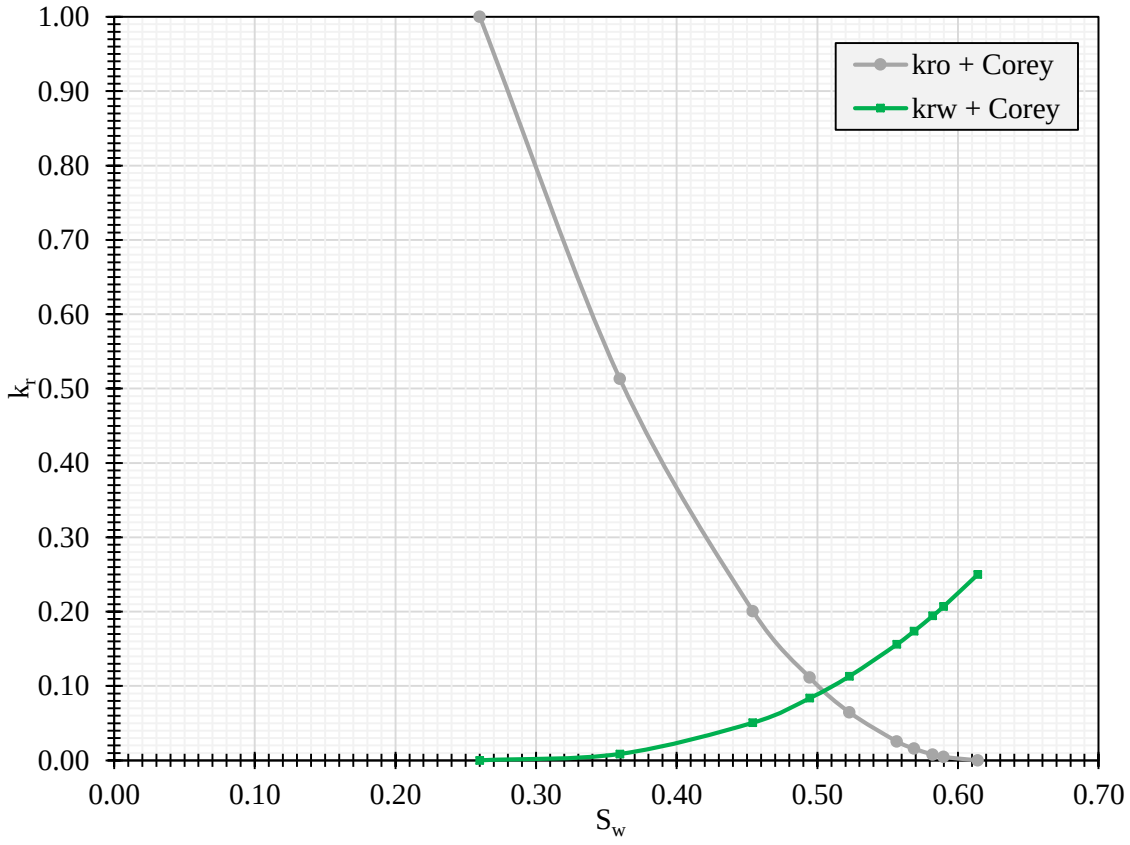
Sve izračunate vrijednosti potrebno je uvrstiti u formule (4-18) i (4-19) što će rezultirati vrijednostima relativnih propusnosti sada izglađenih krivulja. Uspoređujući sirove i izglađene krivulje uočava se razlika relativnih propusnosti za vodu i ulje pri manjim zasićenjima vodom što može stvoriti prividnu sliku o ponašanju protočnog sustava i značajno utjecati na rezultate ležišne simulacije. Krajnje krivulje su prikazane slikama 4-16 i 4-17, a svi rezultati proračuna krivulja relativnih propusnosti nalaze se u prilozima 9-5, 9-6 i 9-7 na kraju ovoga rada.

$$k_{rw} = k_{rw-end-point} \cdot \left(\frac{S_w - S_{wi}}{1 - S_{wi} - S_{or}}\right)^{N_w} \tag{4-18}$$

$$k_{ro} = \left(\frac{1 - S_w - S_{or}}{1 - S_{wi} - S_{or}}\right)^{N_o} \tag{4-19}$$



Slika 4-16. Krivulje relativnih propusnosti iz sirovih podataka i nakon izglađivanja Corey-evim eksponentima

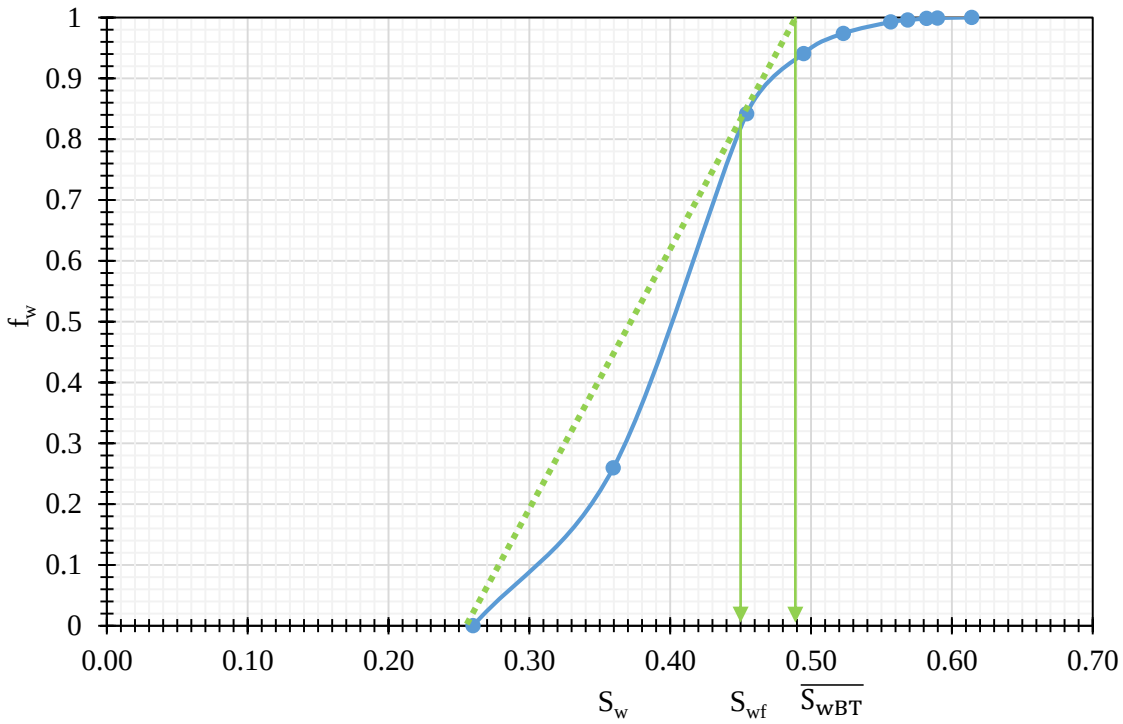


Slika 4-17. Izglađene krivulje relativnih propusnosti primjenom Corey-evih eksponenata

Nakon što su određene krivulje relativnih propusnosti, moguće je prema formuli (4-20) odrediti i krivulju frakcijskog protjecanja (f_w) te odnos mobilnosti fluida u protoku (M) prema formuli (2-2).

$$f_w = \frac{1}{1 + \frac{k_{ro}}{k_{rw}} \cdot \frac{\mu_w}{\mu_o}} \tag{4-20}$$

Konstruiranjem krivulje frakcijskog protoka kao na slici 4-18 i polaganjem tangente na krivulju iz točke početnog zasićenja jezgre vodom (S_{wi}) moguće je očitati dvije karakteristične vrijednosti. Te vrijednosti predstavljaju srednje zasićenje jezgre vodom nakon prodora vode na izlazu iz jezgre ($\overline{S_{wBT}}$) te zasićenje na fronti istiskivanja (S_{wf}), a koriste se za izračunavanje efikasnosti istiskivanja zavodnjavanja jezgre (E_D) prema formuli (4-21).



Slika 4-18. Krivulja frakcijskog protoka vode

Vrijednosti očitane iz slike 4-18 su S_{wf} = 0,45 i $\overline{S_{wBT}}$ = 0,49. Uvedene u formulu (4-21), dobiva se vrijednost efikasnosti istiskivanja nakon zavodnjavanja E_D = 31,08% što približno odgovara vrijednosti iscrpka navedenog u prilogu 9-5.

$$E_D = \frac{\overline{S_{wBT}} - S_{wi}}{1 - S_{wi}} \tag{4-21}$$

Dodatno je određen omjer mobilnosti fluida u jezgri (M) za različite koncentracije polimera kako je prikazano tablicom 6 i 7. Budući da prije utiskivanja polimera u jezgru vladaju uvjeti zasićenja vodom kao nakon prodora vode na izlazu iz jezgre, relativne propusnosti za fluide očitavane su upravo na toj vrijednosti ($\overline{S_{wBT}}$) koja je iščitan iz krivulje frakcijskog protoka. Kako bi se uočio utjecaj različitih koncentracija polimera na pomak krivulje frakcijskog protoka, u tablici 6 su dane vrijednosti viskoznosti otopina pri smičnoj brzini 10 s^{-1}, a koje ulaze u proračun.

Tablica 4-3. Viskoznosti polimernih otopina za dane uvjete

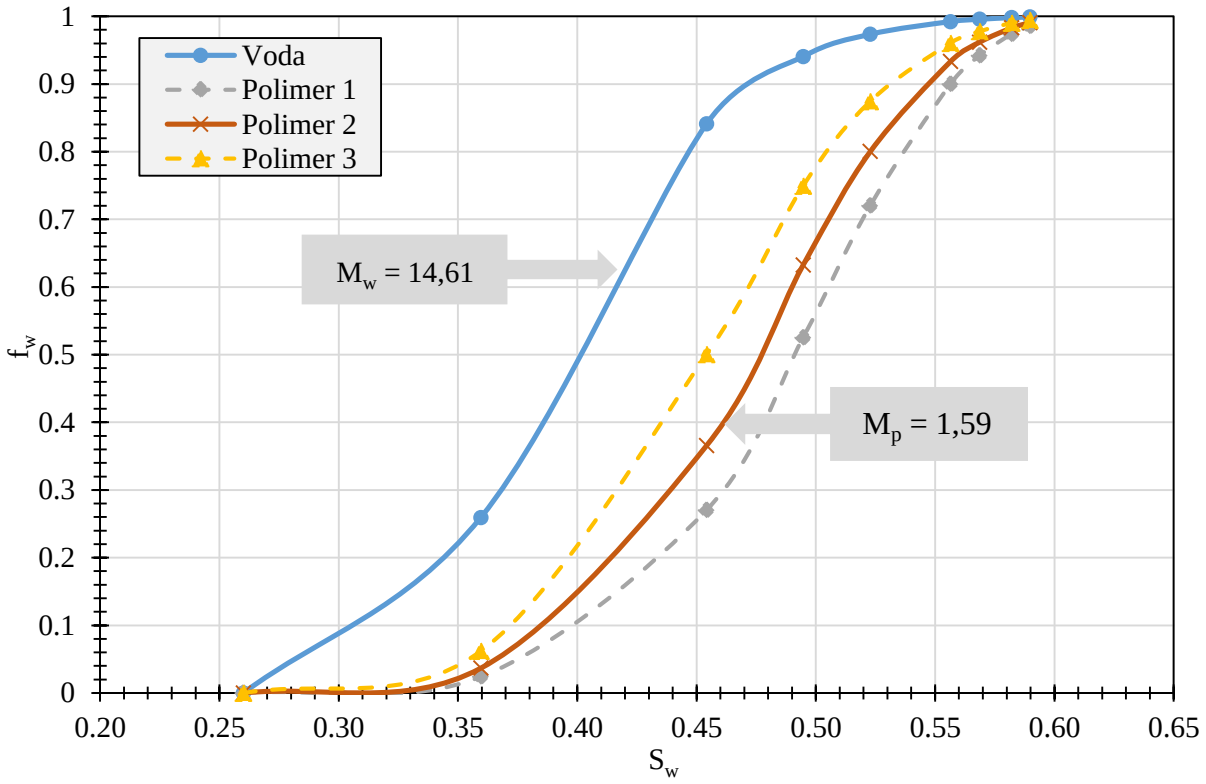
Ime	$C_{polimer}$	C_{TDS}	T	$\mu_{polimer}$
	ppm	g/l	°C	mPa·s
Polimer 1	2000	20	25	14.3140
Polimer 2	1500	20	25	9.1954
Polimer 3	1000	20	25	5.2919

Uvrštavanjem vrijednosti iz tablice 6 i 7 u formulu (2-2) dobivaju se omjeri mobilnosti za različite koncentracije polimera kako je prikazano tablicom 7.

Tablica 4-4. Izračun omjera mobilnosti M

k_{rw}	0.08
k_{ro}	0.115
Utiskivanje vode (M_w)	14.61
Utiskivanje polimera 1 (M_p)	1.02
Utiskivanje polimera 2 (M_p)	1.59
Utiskivanje polimera 3 (M_p)	2.76

Korištenjem jednadžbe (4-20) i promijenjenih viskoznosti iz tablice 6, određene su i krivulje frakcijskog protoka za različite koncentracije polimera u otopini. Karakteristika dobivenih krivulja je njihov pomak u desno s povećanjem koncentracije polimera u otopini kako je prikazano slikom 4-19. Vrijednosti mobilnosti fluida prikazane su za vodu i glavnu polimernu otopinu koncentracije 1500 ppm. Ukoliko se postave tangente na nove krivulje, uočljivo je da će se uslijed prodora vode povećane viskoznosti na izlazu iz jezgre srednje zasićenje jezgre vodom povećati, što povlači da je zasićenje uljem/naftom u tom slučaju smanjeno. Iako je omjer mobilnosti za korišteni polimer i dalje iznad 1, njegovo značajno smanjenje doprinosi poboljšanju efikasnosti sustava. Tablični prikaz krivulja frakcijskog protoka dan je u prilogu 9-12.

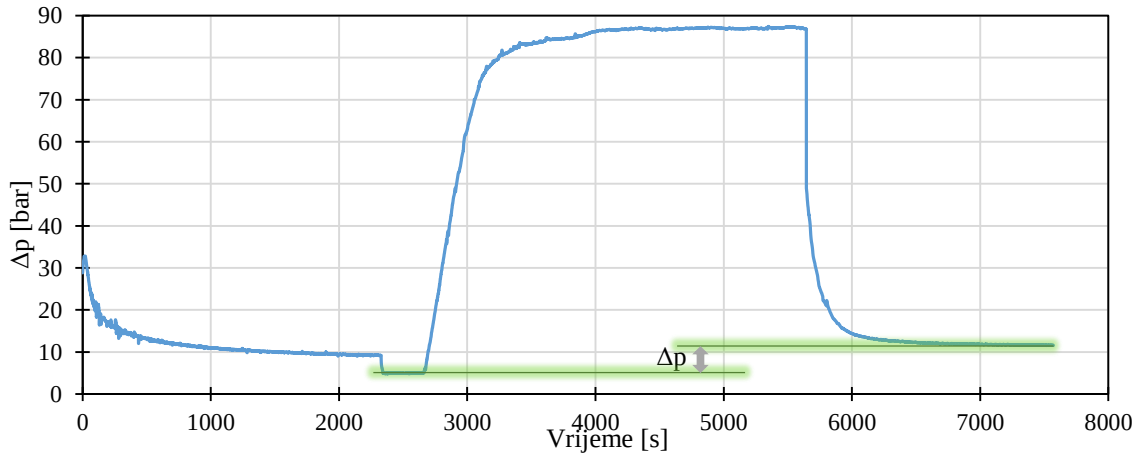


Slika 4-19. Krivulje frakcijskog protoka za vodu i polimerne otopine različitih koncentracija

4.3. Injektivnost polimerne otopine

Kao što je u uvodnom, teoretskom, dijelu objašnjeno, razlika u viskoznosti vode i ulja uzrokovat će brzo probijanje vode do izlaza iz jezgre, pritom zaobilazeći znatan volumen ulja. Kako bi se povećala efikasnost istiskivanja i ostvario veći iscrpak ulja, moguće je primijeniti različite vrste povećanja iscrpka ulja iz jezgre. U ovom radu koristilo se utiskivanje polimernih otopina koje nisu ništa drugo nego voda povećane viskoznosti. Uslijed povećane viskoznosti, otopini će se biti teže probijati kroz porni prostor te će se propagacija odvijati sporije. Zbog lijepljenja polimera po stjenkama pornog prostora i otežanog probijanja kroz jezgru, otopina će obuhvatiti uljem zasićeni volumen koji je voda prije zaobišla.

U ležišnim uvjetima, nije neuobičajeno da se utiskivanje polimernih otopina obavlja isprekidano, naizmjence s vodom, kako bi se poboljšala ekonomičnost projekta. Utiskivanjem čepa polimera koji se gura čepom vode smanjuje potrebu za kemikalijama, a postiže se jednaki, ako ne i bolji efekt. Naime, adsorpcijom polimera na stjenke pornog prostora ili mehaničkim zarobljavanjem molekula polimera, protok vode će biti preusmjeren na protočne kanale koji nisu začepljeni. Time voda može dodatno utjecati na povećanje iscrpka ulja, ali i na djelomično razrjeđivanje polimerne otopine u ležištu. Ovo smanjenje propusnosti za vodu moguće je odrediti laboratorijski. Mjerenjem razlike tlaka na ulazu i izlazu iz jezgre za slučaj utiskivanja vode prije polimerne otopine i nakon polimerne otopine dobivaju se dvije vrijednosti. Te dvije vrijednosti se podijele kako je prikazano formulom (2-11) te se dobiva vrijednosti rezidualnog faktora otpora (engl. *Residual Resistance Factor,* RRF). Mjerene vrijednosti tlaka na ulazu i izlazu iz jezgre nisu bile stabilne tijekom cijelog mjerenja pa je izračunata razlika tlaka na svim točkama i takav rezultat dan na slici 4-20.



Slika 4-20. Mjerena razlika tlaka na ulazu i izlazu iz jezgre tijekom utiskivanja vode, polimera i opet vode

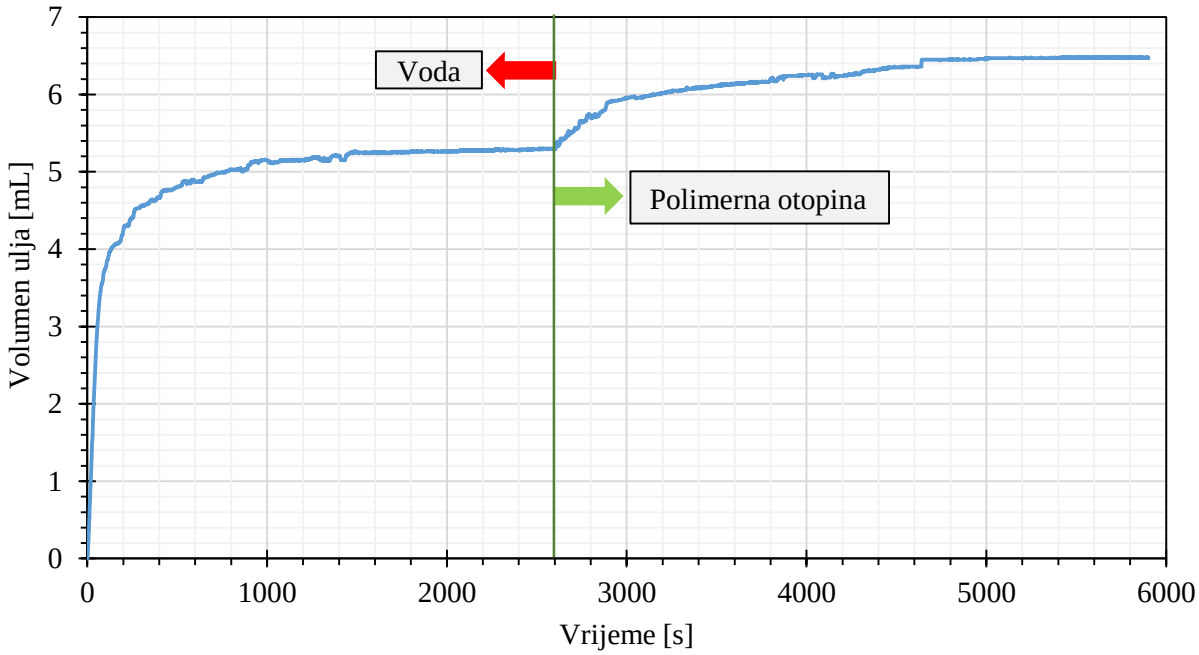
Sekvence mjerenja koje su vidljive na slici 4-20 bile su sljedeće: 1) zavodnjavanje pri protoku od 200 mL/h; 2) zavodnjavanje pri protoku od 100 mL/h; 3) utiskivanje polimerne otopine pri protoku od 100 mL/h; 4) zavodnjavanje pri protoku od 100 mL/h. Da bi izračun rezidualnog faktora zasićenja bio ispravan, mjerenje razlike tlaka potrebno je obavljati pri jednakim protocima fluida. Pri utiskivanju vode protokom od 100 mL/h prije utiskivanja polimera i uočavanjem stabilizacije tlaka, uzete su vrijednosti razlike tlaka od 2350. do 2650. sekunde te je izračunata srednja vrijednost. Jednako je napravljeno za utiskivanje vode nakon protiskivanja polimera za razlike tlakova od 5000. do 5629. sekunde. Uvrštavanjem tih vrijednosti tlaka u formulu (2-11) dobiven je RRF koji iznosi 2,32, što ukazuje da je propusnost jezgre za vodu nakon utiskivanja polimera smanjena više nego dvostruko. Podaci o proračunu nalaze se u prilozima 9-8, 9-9 i 9-10.

4.4. Analiza utjecaja polimera na iscrpak ulja iz jezgre

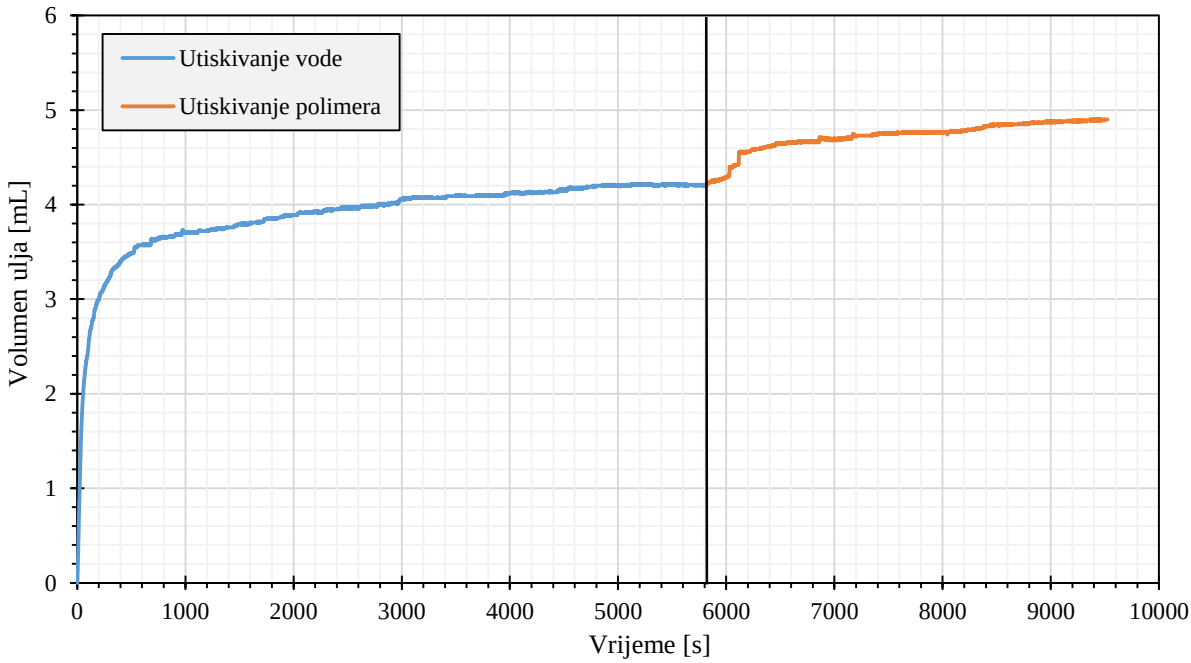
Testom injektivnosti otopine polimera cilj je utvrditi učinak njenog utiskivanja u jezgru na dodatan iscrpak ulja iz jezgre. Jednako tako, cilj je ostvariti razumne vrijednosti povećanja tlaka tijekom utiskivanja polimerne otopine kako bi se izbjeglo stvaranje mikro pukotina ili fraktura u ležišnoj stijeni. Kao treći cilj testa injektivnosti je odabir najpovoljnijeg polimera za utiskivanje u smislu čepljenja ležišne stijene ili uzorka budući da nije svaki polimer jednako proizveden, niti ima jednaki stupanj topivosti u vodenoj sredini (sintetički polimeri u odnosu na biopolimere), niti je svaka ležišna stijena kompatibilna sa svakim polimerom.

U predmetnu jezgru voda je utiskivana protokom od 200 mL/h otprilike 43 minute dok nije uočena stabilizacija tlaka za dane uvjete protoka. Ukupni utisnuti volumen iznosio je približno 145 mL što je ekvivalent 9,4 pornih volumena (P.V.). Iscrpak ulja ostvaren utiskivanjem vode iznosio je 46,37%. Nakon vode, prvo je utiskivana otopina polimera koncentracije 1500 ppm-a. Protok pumpe smanjen je za 50% u odnosu na protok vodene pumpe, odnosno na 100 mL/h. Vrijeme utiskivanja polimerne otopine iznosilo je 55 minuta pri čemu je utisnuto približno 92 mL polimerne otopine što prevedeno u porne volumene iznosi 5,93 porna volumena. Ukupni iscrpak ulja nakon utiskivanja polimerne otopine u jezgru iznosio je 56,60% što znači da se utiskivanjem otopine ostvario dodatan iscrpak (engl. *Incremental Oil Recovery*) od 10,24% izvorno prisutnog ulja u jezgri (engl. *Original Oil In Place*, OOIP). Valja naglasiti kako na razini cijelog ležišta nikada neće biti ostvaren broj utisnutih pornih volumena kao što je to u laboratorijskim mjerenjima budući da se polimerne otopine gotovo uvijek utiskuju kao čepovi za poboljšanje odnosa mobilnosti između ulja i utisne vode što poboljšava ekonomiku projekta. Također, stabilizacija tlaka koja je uočena

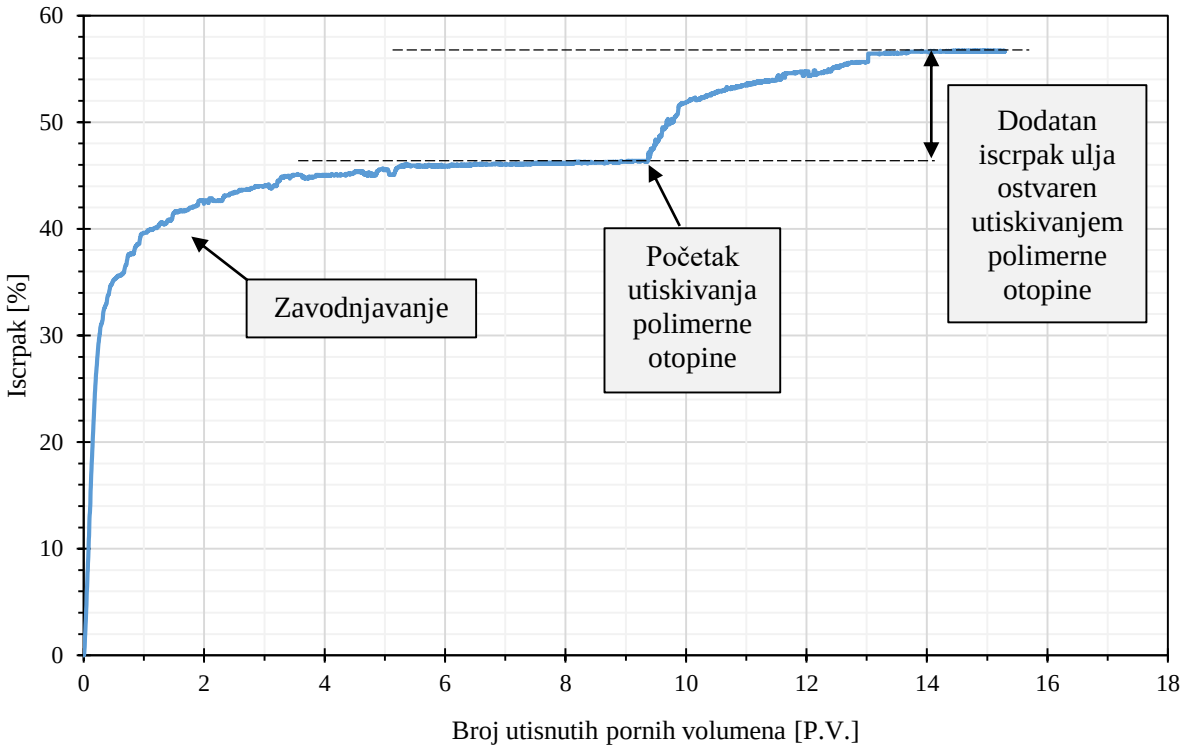
u laboratorijskim uvjetima, pri ležišnim uvjetima i dimenzijama traje godinama. U tablici 8 i na slikama 4-21, 4-22, 4-23, 4-24 i 4-25 prikazani su spomenuti rezultati.



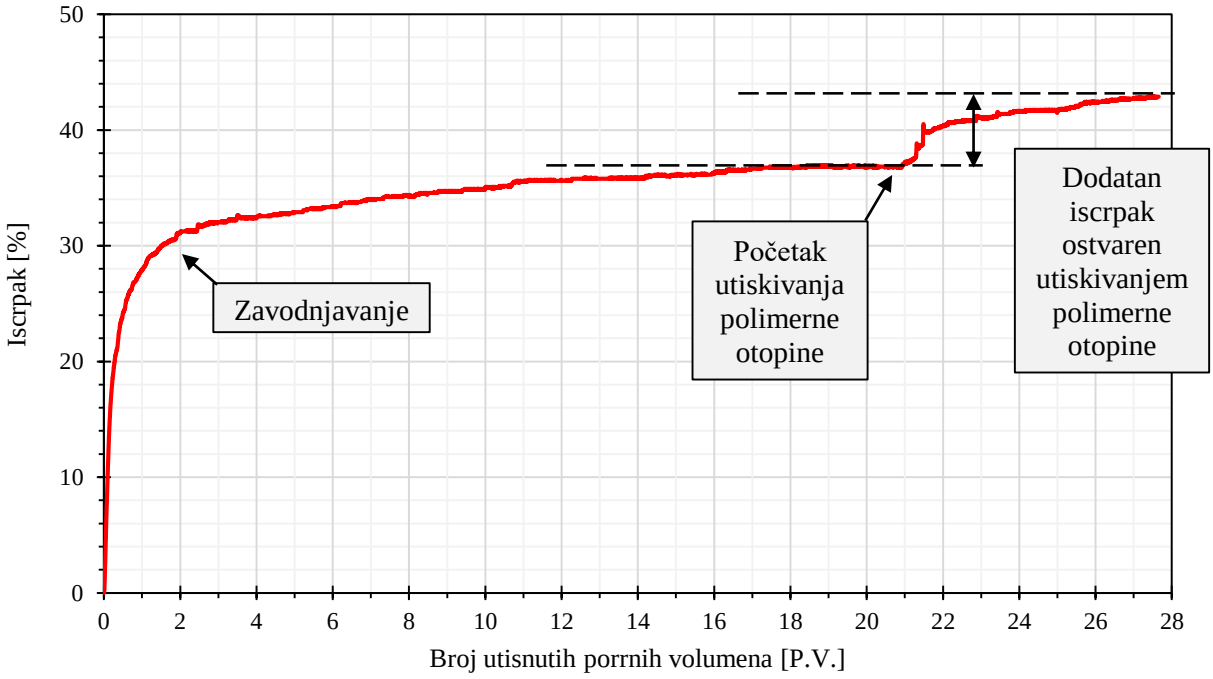
Slika 4-21. Prikaz promjene protoka s vodene na polimernu pumpu te utjecaj na iscrpak ulja iz jezgre (Voda, Polimer 1)



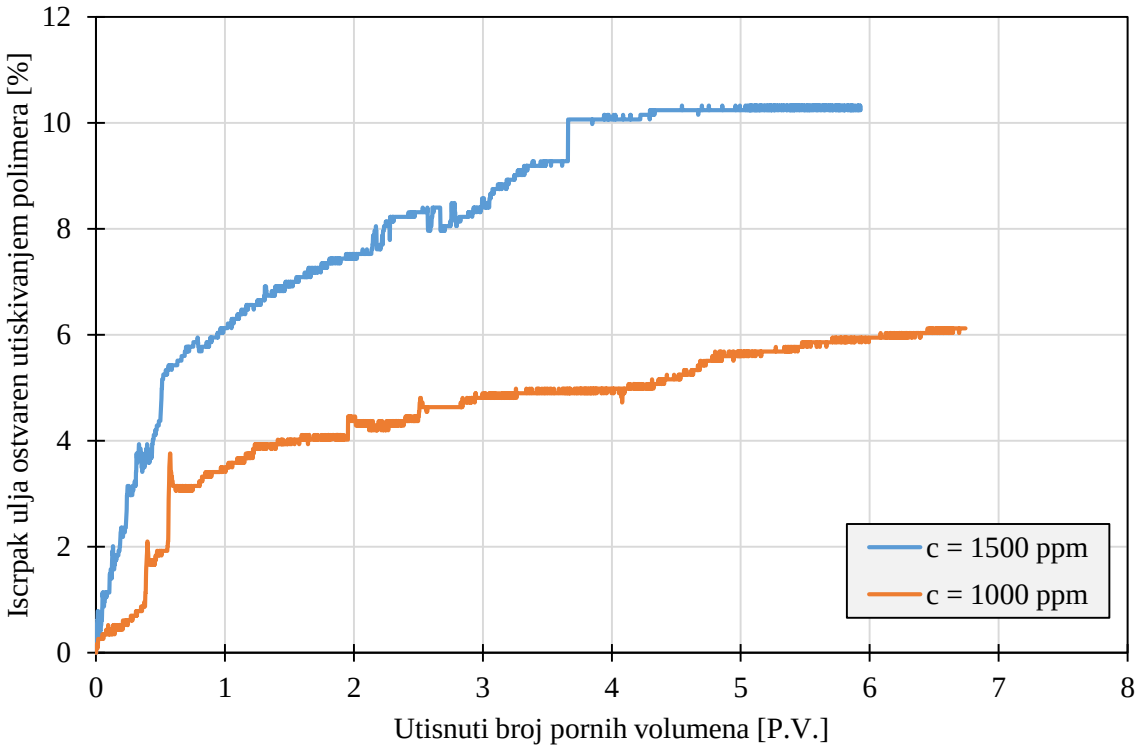
Slika 4-22. Prikaz promjene protoka s vodene na polimernu pumpu te utjecaj na iscrpak ulja iz jezgre (Voda, Polimer 2)



Slika 4-23. Prikaz postotnog iscrpka ulja iz jezgre u ovisnosti o broju utisnutih pornih volumena (Voda, Polimer 1)



Slika 4-24. Prikaz postotnog iscrpka ulja iz jezgre u ovisnosti o broju utisnutih pornih volumena (Voda, Polimer 2)



Slika 4-25. Usporedba iscrpka ulja utiskivanjem polimernih otopina različitih koncentracija

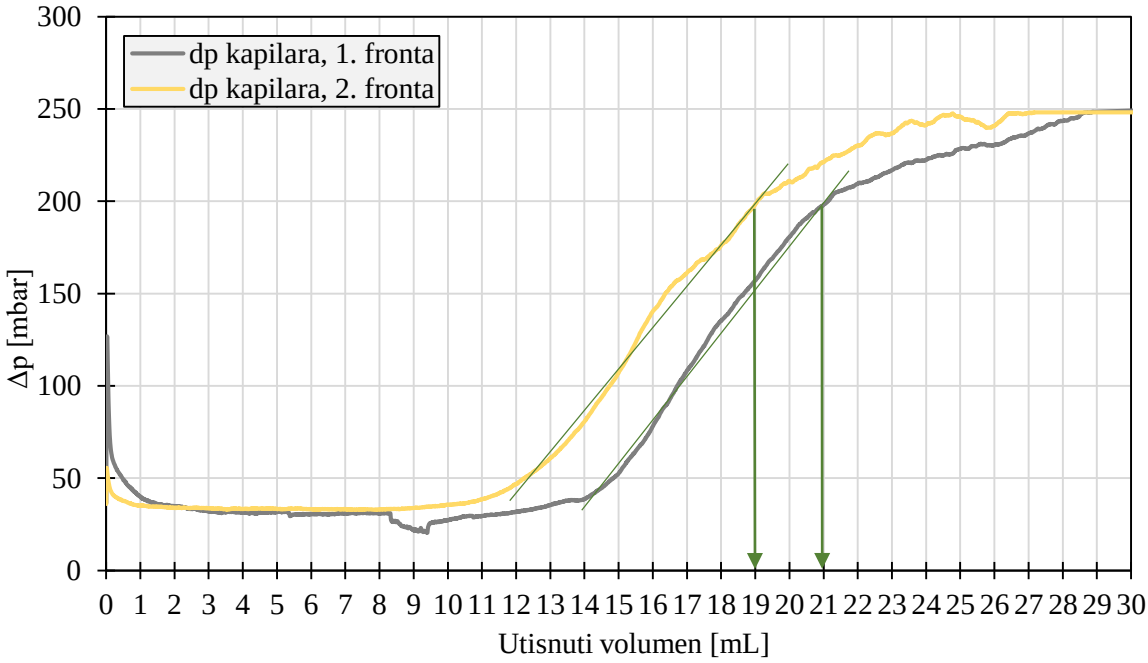
Iz priloženih slika uočljiva je značajna razlika u performansu polimernih otopina različitih koncentracija na iscrpak ulja iz jezgre. Otopina s koncentracijom polimera 1500 mg/L ostvarila je 4,1% veći iscrpak ulja od otopine s koncentracijom 1000 mg/L. Ipak, treba uzeti u obzir da je utiskivanje s nižom koncentracijom rađeno na istom uzorku jezgre kao i veća koncentracija. Bez obzira što je uzorak prošao postupak čišćenja i dalje su znatne količine polimera ostale "polijepljene" po stijeni, a to je utjecalo na smanjenje pornog volumena uzorka, veće tlakove utiskivanja otopine niže koncentracije i manji iscrpak ulja. To je uočljivo i po mnogo duljem vremenu utiskivanja vode i većem broju utisnutih pornih volumena za slučaj drugog mjerenja bez dostizanja jednakog iscrpka ulja. Uvođenje polimera rezultiralo je većim iscrpkom, ali znatno manjim od onog u prvom mjerenju. Međutim, na umu treba imati veće utisne tlakove za slučaj veće koncentracije buduće da takve otopine teže propagiraju kroz stijenu, što na ležišnim uvjetima može dovesti do stvaranja mikro pukotina ili fraktura. Usporedba za obje koncentracije prikazane su slikom 4-25. Pikovi koji su većinom izraženi na početku mjerenja mogu biti pripisani pulsirajućem dotoku ulja u akustični separator kada protokom dominira ulje, a separator na trenutke bilježi veće vrijednosti volumena.

Tablica 4-5. Prikaz rezultata dobivenih testom injektivnosti

	Mjerenje 1		**Mjerenje 2**	
	Voda	**Polimer 1 (c=1500ppm)**	**Voda**	**Polimer 2 (c=1000 ppm)**
Protok pumpe [mL/h]	200	100	200	100
Vrijeme utiskivanja [min]	43,4	54,95	96,90	62,48
Utisnuti volumen [mL]	144,67	91,58	323,11	104,14
Porni volumen [mL]	15,45	15,45	15,45	15,45
OOIP [mL]	11,43	11,43	11,43	11,43
Broj utisnutih pornih volumena [-]	9,37	5,93	20,92	6,74
Iscrpak ulja nakon utiskivanja [%]	46,37	56,60	36,74	42,87
Dodatni iscrpak ulja [%]	-	10,23	-	6,13

4.5. Analiza adsorpcije polimera

Adsorpcija polimera na stijenu ovisi o mnogim čimbenicima, poput vrste polimera (sintetički ili biopolimer), pH, saliniteta i tvrdoće otapala, mineralnog sastava stijene, rezultirajući smanjenom koncentracijom polimera u otopini te nepovoljnijim omjerom mobilnosti (M). Stoga, adsorpcija polimera predstavlja jedan od glavnih parametara o kojima će ovisiti svojstva polimerne otopine te ekonomika projekta i svakako ju je poželjno ispitati uz već postojeću, složenu aparaturu za zavodnjavanje jezgri. U slučaju ovog mjerenja, razlika je u tome što je u aparaturu dodana kapilara određene duljine i promjera za mjerenje tlaka na izlazu iz jezgre. Kapilara se inače upotrebljava za određivanje viskoznosti proizvedenih fluida. Mjerenjem razlike tlaka na ulazu i izlazu iz kapilare te primjenom Hagen-Poiseuille-ovog zakona, moguće je odrediti viskoznost fluida koji protječe kapilarom stalnog presjeka i duljine pod određenim protočnim uvjetima. Množenjem dobivene vrijednosti sa zadanom konstantom kapilare (ovdje 1,4) dobiva se krajnje rješenje. Time se, primjerice, može određivati pad viskoznosti polimernih otopina tijekom protoka kroz jezgru te donositi zaključke o eventualnim promjenama formulacije otopine. Razlika tlaka na ulazu i izlazu iz kapilare dala je vrijednosti prikazane slikom 4-26.



Slika 4-26. Određivanje adsorpcije polimera na stijenu

Mjerenje se sastojalo od utiskivanja 2 čepa polimerne otopine između kojih je utisnuto 2 – 3 porna volumena vode kako bi se "poništila" razlika tlaka nastala utiskivanjem prvog čepa polimera. Izlaz kapilare stavljen je pod povećani konstanti tlak (2 bar), a na ulazu u kapilaru bilježene su promjene tlaka uslijed povećanja/smanjenja viskoznosti priteklog fluida. Iz slike 4-26 vidljivo je kako se druga fronta istiskivanja probija do izlaza iz jezgre (otklon od položenog pravca) nešto ranije nego prva, nauštrb adsorpcije polimera adsorbiranog iz prethodnog čepa. Naime, tijekom protiskivanja prvog čepa, većina mjesta dostupnih za adsorpciju unutar pornog prostora biti će popunjena. Svakim sljedećim utiskivanjem polimerne otopine, broj mjesta za adsorpciju biti će smanjen, te će se otopina brže probijati do izlaza iz jezgre. Primjenom materijalnog balansa prema formuli (4-22) i podataka iz priloga 9-11 moguće je odrediti količinu adsorbiranog polimera koja iznosi 16 µg polimera/g stijene. Jedinice u jednadžbi (4-22) izražene su tako da je krajnji rezultat u µg/g iako je adsorpciju moguće izraziti proizvoljno (mg/g, µg/g, g/kg…). Pritom je bitno očuvati kontinuitet odabira jedinica kroz cijelu jednadžbu. Ipak, najčešći zapis je u µg/g.

$$\Gamma = \frac{\Delta V \cdot c}{m} \tag{4-22}$$

Gdje su:

Γ	-	adsorpcija polimera na stijenu (µg/g)
ΔV	-	razlika utisnutih volumena polimera prije prodora na izlazu (mL)
c	-	masena koncentracija polimera u otopini (µg/mL)
m	-	masa suhe jezgre (g)

5. IZRADA SIMULACIJSKOG MODELA ZA ZAVODNJAVANJE JEZGRE POLIMERNIM OTOPINAMA

5.1. Uvod u ležišnu simulaciju zavodnjavanja polimerima

Nakon što su određene krivulje relativnih propusnosti za sustav voda – nafta, obavljena laboratorijska mjerenja utjecaja polimernih otopina na iscrpak ulja iz jezgre te ispitana reološka svojstva polimernih otopina, moguće je pristupiti izradi simulacijskog modela. Upotrebom odgovarajućeg ležišnog simulatora cilj je numerički odrediti ponašanje ležišta i ležišnih fluida iz poznatih podataka i povijesti proizvodnje. Nakon što je taj korak odrađen (engl. *history match*), moguće je uz promjenu protočnih parametara, svojstava fluida ili ležišne stijene predviđati budući performans promatranog ležišta. Također, upotrebom ležišnog simulatora moguće je ispitivati različite scenarije isplativosti projekta mijenjajući već prije spomenute parametre koji mogu diktirati tijek provođenja projekta. Kako predviđena razrada ležišta napreduje ili su dostupni rezultati novih seizmičkih mjerenja, tako se geološki i simulacijski model mora unaprjeđivati i potrebna je ponovna potvrda izrađenog modela.

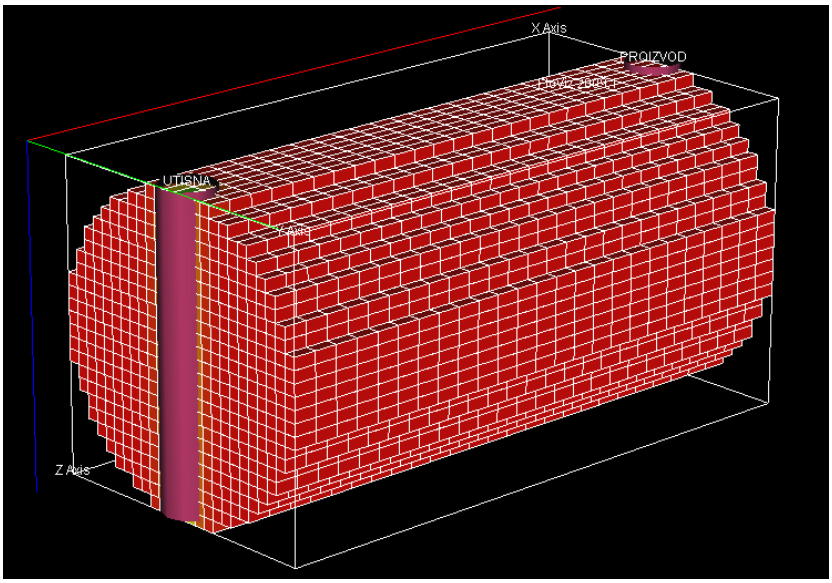
Simulacijski model u ovom radu rađen je za slučaj zavodnjavanja jezgre vodom i polimernom otopinom te je rađeno usklađivanje laboratorijskih i numeričkih rezultata kao dio iterativnog postupka. Rezultate numeričkog modela na jezgri ne preporuča se direktno koristiti za izradu modela ležišta (engl. *upscaling*) budući da uvjeti u laboratoriju nikada ne mogu kompletno opisati uvjete koji vladaju u ležištu te se protočni uvjeti, geologija i geokemija ležišta mogu znatno razlikovati. Također, poželjna je potvrda metode na ležišnim uvjetima izvođenjem pilot projekata te implementacija rezultata u model prije nego se kreće na simulaciju cijelog ležišta. Zbog toga se ispitivanje na jezgrama uglavnom preporuča za određivanje općih karakteristika ležišne stijene poput močivosti, površinske napetosti fluida, adsorpcije kemikalija i slično. Nakon toga, u modelu ih je većinu moguće uvesti te ispitivati stvarne vrijednosti u ležištu.

Za potrebe ovog rada korišten je komercijalni simulator Eclipse 100 (*Schlumberger Simulation Launcher*), tzv. *Black Oil* model. Međutim, kod odabira ležišnog simulatora potrebno je voditi računa o tome koji EOR proces se želi opisati. Razvijeni su posebni simulatori koji opisuju interakciju kemijskih i fizikalnih procesa tijekom kemijskih EOR metoda pri čemu neki omogućavaju modeliranje kemijskih reakcija i njihovu kinetiku. Također, neki simulatori (UTCHEM, University of Texas Chemical Simulator) modeliraju viskoznost polimernih otopina uzimajući u obzir salinitet i prisutnost dvovalentnih iona koji mogu imati negativan utjecaj na viskoznost utisnute otopine, kako je opisano u uvodnim

poglavljima ovog rada. Ta opcija ne postoji u CMG-Stars simulatoru niti u ECLIPSE 100 ležišnom simulatoru. Također, dva spomenuta simulatora ne uzimaju u obzir utjecaj tvrdoće vode (prisutnost dvovalentnih iona) na adsorpciju i smanjenje propusnosti. Glavna razlika dvaju spomenutih simulatora i UTCHEM simulatora su da Eclipse i CMG-Stars u obzir ne uzimaju pad viskoznosti polimerne otopine na fronti istiskivanja koji može nastati uslijed adsorpcije, ali i zbog zaostajanja ulja i vode iza polimerne fronte. Ipak, sva tri simulatora pokazuju dobro poklapanje s laboratorijskim rezultatima (Goudarzi et al. 2012).

5.2. Inicijalizacija modela za zavodnjavanje ležišta polimernim otopinama

Simulacijskim modelom za zavodnjavanje ležišta polimernim otopinama u proračun se uvodi niz parametara kojima se želi opisati ponašanje polimernih otopina pod različitim protočnim uvjetima (reološka svojstva), adsorpcija polimera na ležišnu stijenu, posljedično smanjenje propusnosti ležišne stijene, utjecaj saliniteta i temperature na svojstva otopina te odaziv proizvodnje ulja na utiskivanje polimernih otopina. Pored toga, neophodno je definirati i geometrijski model protoka (engl. *grid*) koji je u ovom slučaju model jezgre koja se koristila u laboratorijskim mjerenjima. Model jezgre prikazan je slikom 5-1.



Slika 5-1. Geometrijski model jezgre

Nakon definirane GRID sekcije modela, potrebno je definirati svojstva i promjene fluida i stijene unutar PROPS sekcije. Tu su definirane krivulje relativnih propusnosti za sustav voda-ulje, krivulja kapilarnog tlaka za promatrani sustav, PVT svojstva korištene vode i ulja, svojstva ležišne stijene poput stlačivosti i gustoće. Specifično za model utiskivanja polimera, definiraju se sljedeći parametri:

- PLYVISC – Koncentracija polimera i ciljana viskoznost otopine (viskoznosti pri smičnoj brzini 0 s^{-1});
- PLYROCK – Interakcija polimera i stijene, tj. "slijepi" porni volumen (engl. *Inaccessible Pore Volume*), rezidualni faktor otpora (RRF), gustoća ležišne stijene, pojava desorpcije polimera i maksimalna adsorpcija polimera na stijenu;
- PLYADS – Vrijednost adsorpcije polimera na stijenu pri definiranoj koncentraciji polimera;
- TLMIXPAR – parametar kojim se određuje postoji li zona miješanja na fronti istiskivanja polimerima (engl. *Tod Longstaff Mixing Parameter*);
- PLYMAX – Ukoliko postoji zona miješanja, ovom riječi se definiraju viskoznost i salinitet otopine;
- PLYSHEAR – Definira ovisnost viskoznosti polimerne otopine o protočnim uvjetima te se unosi u obliku tablice. Viskoznost se izražava u obliku faktora kojim se množi ciljana viskoznost definirana ključnom riječi PLYVISC. Pri tome vrijednost na brzini 0 cm/s iznosi 1,0, a za veće vrijednosti monotono opada. Iako ova ključna riječ zahtjeva unos brzine, definiranjem ključne riječi PLYSHLOG moguć je unos smične brzine što je često praktičnije budući da to odgovara načinu mjerenja u laboratoriju. Ipak, ovaj parametar zahtjeva definiranje dodatnih parametara.

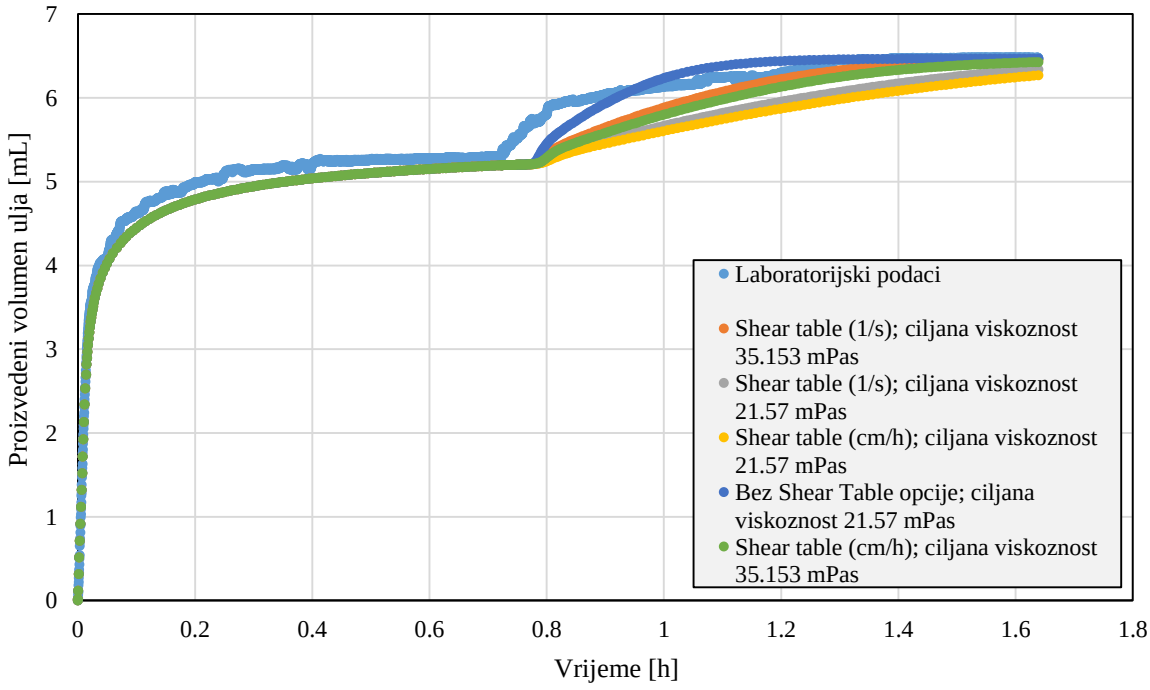
Nadalje, sekcijom SCHEDULE potrebno je definirati bušotine, njihov prostorni položaj i raskrivenost slojeva. Također, definiraju se i načini kontrole bušotina poput utisnog protoka ili tlaka na proizvodnoj bušotini. Specifično za slučaj polimer-EOR-a, definira se utisna koncentracija polimera i salinitet otopine ključnom riječi WPOLYMER. Ovdje je također potrebno odrediti vremena početka utiskivanja pojedinog fluida i trajanje utiskivanja (engl. *time step*). Sve ostale sekcije modela za ležišnu simulaciju izrađuju se kao i za obično zavodnjavanje ležišta.

Generalna preporuka je koristiti metodu *include* dokumenata (.inc) gdje se različiti dijelovi simulacijskog modela "pozivaju" u model umjesto da se nalaze direktno u modelu. To olakšava simulacijsku studiju kada se radi s velikim brojem različitih slučajeva budući da se mijenjaju samo .inc dokumenti poput geometrijskog modela (grida), tijeka simulacije ili utiskivanja (engl. *schedule*) ili pak sekcija svojstava fluida i ležišne stijene (engl. *props*). Time se izbjegava generiranje npr. 50 različitih modela što može biti zbunjujuće pri traženju parametara koji su izmijenjeni.

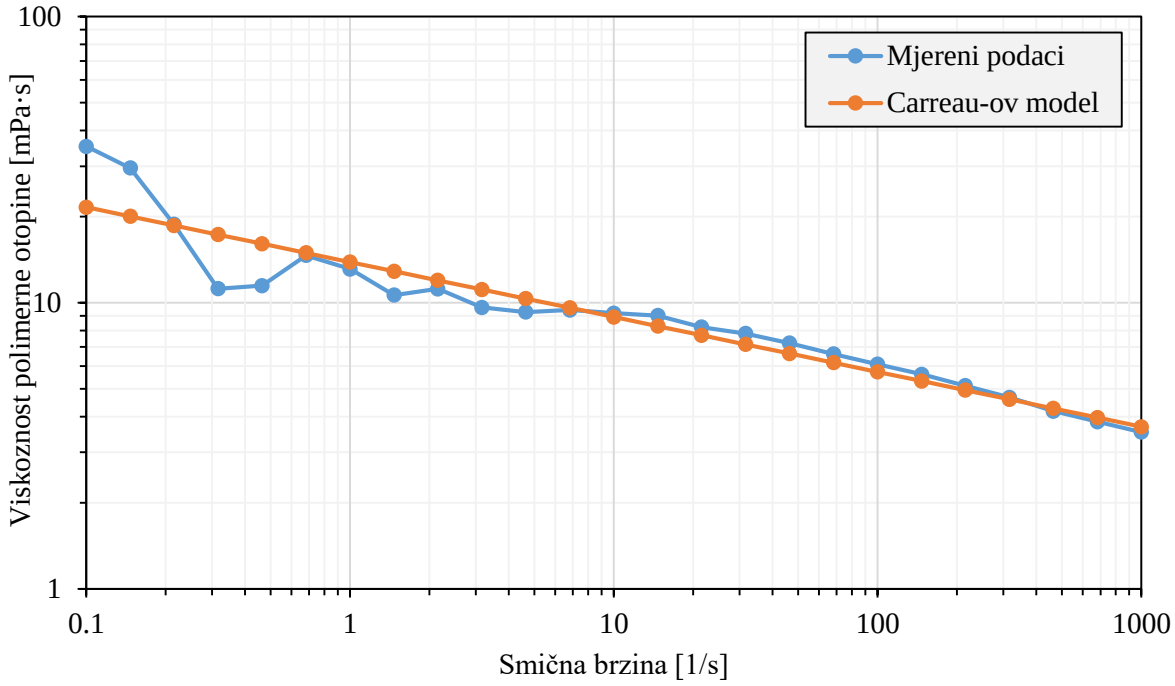
5.3. Rezultati simulacije

U ovom odlomku predstavljeni su rezultati numeričke simulacije koji su uspoređivani s laboratorijskim rezultatima. Parametri koji su uspoređivani su proizvodnja ulja iz jezgre tijekom zavodnjavanja te utiskivanja polimera koncentracije 1500 ppm, odaziv tlaka tijekom zavodnjavanja i utiskivanja polimera te je provjeren utjecaj adsorpcije polimera na pomak krivulje proizvodnje.

Slika 5-2 prikazuje usporedbu rezultata dobivenih laboratorijskim mjerenjima i simulacijom modela utiskivanja vode i polimerne otopine. Prva simulacija dala je jednake rezultate krajnjih vrijednosti zasićenja jezgre uljem nakon zavodnjavanja i utiskivanja polimera (S_{or}) kao i u laboratoriju, ali s izostankom oštrog povećanja proizvodnje na početku utiskivanja polimera. Tada je korištena tablica smičnog smanjenja viskoznosti gdje je smična brzina bila izražena u recipročnim sekundama (1/s), a ciljana viskoznost je postavljena kao viskoznost otopine pri smičnoj brzini 0 s^{-1}. Međutim, kako je preciznost reometra pri malim smičnim brzinama nešto slabija, oscilacije mjerenih vrijednosti u sirovim podacima javljale su grešku u simulaciji. Zbog toga je za opisivanje viskoznosti uzet Carreau-ov model koji na temelju mjerenih podataka daje krivulju kako je prikazano slikom 5-3. Kako je vidljivo iz slike, model daje nešto nižu ciljanu viskoznost (21,57 mPa·s u odnosu na mjerenih 35,15 mPa·s). Razlika u rezultatima uočljiva je na slici 5-2.



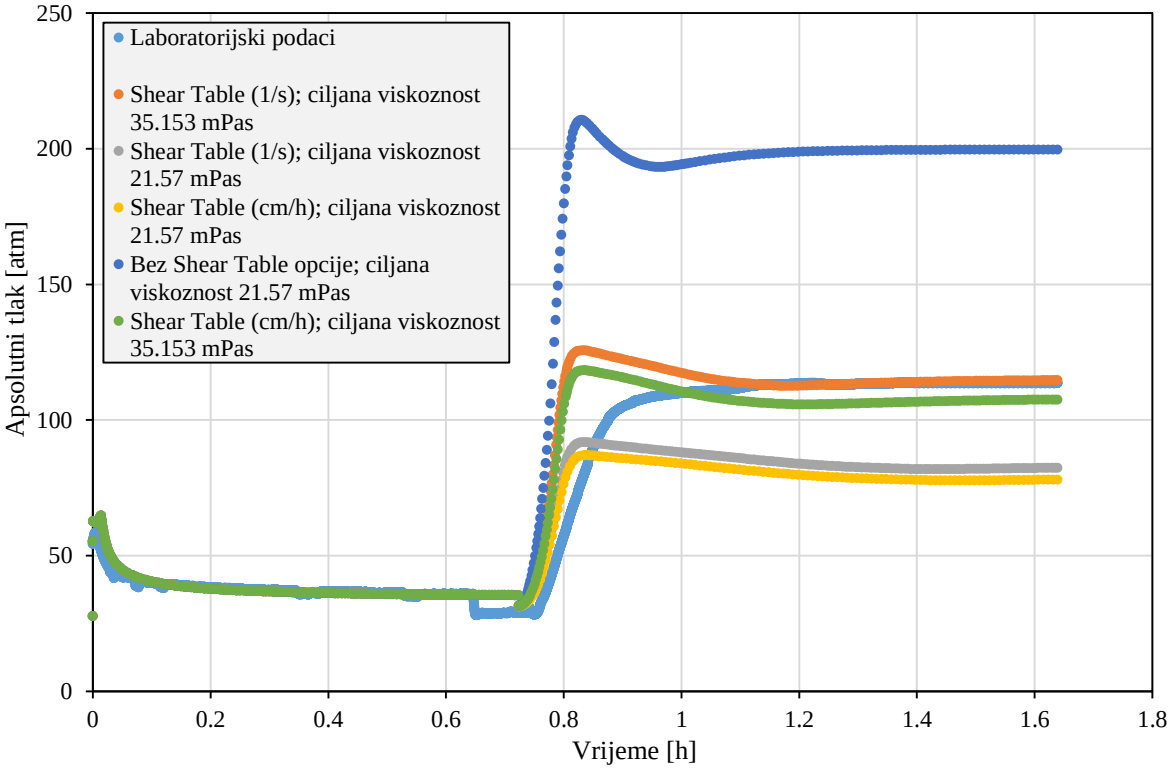
Slika 5-2. Usporedba rezultata proizvodnje ulja iz laboratorijskih i simuliranih rezultata



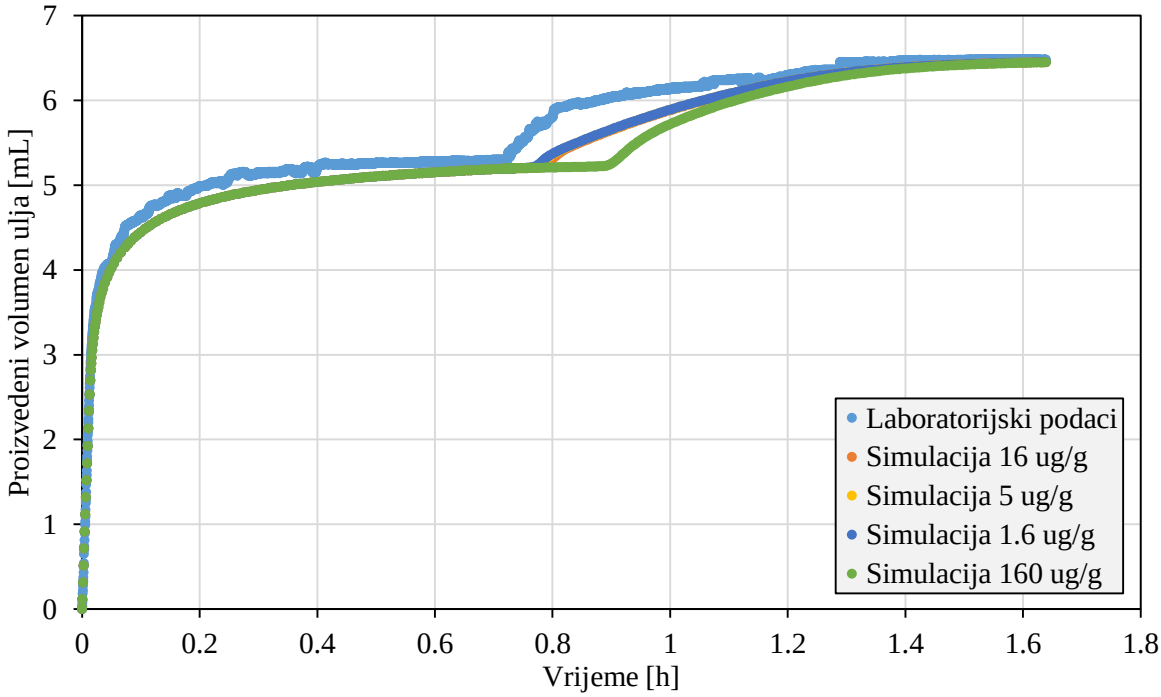
Slika 5-3. Smično razrjeđujuće ponašanje polimernih otopina dobiveno mjerenjem i Carreau-ovim modelom

Ipak, poklapanje rezultata proizvodnje i dalje nije bilo potpuno prihvatljivo te se pristupilo daljnjim preinakama. Uobičajeno je da je izlazni rezultat reoloških mjerenja smična brzina u recipročnim sekundama i viskoznost u mPa·s. Naravno, reološki softver Anton Paar omogućava definiranje proizvoljnih jedinica i izlaznih parametara. S druge strane, simulator zahtjeva unos brzine protoka otopine u cm/h (kada se koriste LAB jedinice). Zbog toga su vrijednosti preračunate iz recipročnih sekunda u cm/h. Iako vrlo slični prethodnoj simulaciji, rezultati ove simulacije prikazuju nešto jače smično razrjeđivanje otopine s vremenom. Kako se utiskivanje odvijalo uz konstantan protok, a ne tlak, za pretpostaviti je da se brzina fluida unutar jezgre nije mijenjala te samim time i smična brzina. Lokalne promjene zbog razlike u veličini pora ovdje su zanemarive. Zbog toga je za sljedeći korak izostavljena tablica smičnog razrjeđivanja i dobiven je nešto izraženiji početak proizvodnje nakon utiskivanja polimera te bolje poklapanje s laboratorijskim rezultatima. Kao zadnji korak napravljena je simulacija uz korištenje početne, sirove, ciljane viskoznosti, ali uz tablicu smičnog razrijeđenja iz Carreau-ovog modela. Time je dobivena krivulja proizvodnje slična početnom slučaju. Iako su simulirana vremena utiskivanja jednaka kao i u laboratoriju, izražen je pomak simuliranih krivulja što se može pripisati vremenu adsorpcije polimera na stijenu i kasnijeg odgovora proizvodnje ulja. Utjecaj adsorpcije polimera na pomak krivulje proizvodnje prikazan je slikom 5-5.

Paralelno uz simuliranje proizvodnje ulja iz jezgre, simulirano je i ponašanje tlaka. Slikom 5-4 usporedno su prikazani laboratorijski i simulirani podaci. Za prvi opisani slučaj s ciljanom viskoznošću iz sirovih podataka ostvareno je vrlo dobro poklapanje tlakova pri čemu je najvjerojatnije tablica smičnog razrjeđenja ignorirana zbog konstantnog utisnog protoka te je simuliran jednaki pad tlaka kroz jezgru kao u laboratoriju. Smanjenjem ciljane viskoznosti pao je i tlak na ulazu u jezgru, a potpunim izostankom tablice smanjenja viskoznosti uočava se značajno povećanje vrijednosti tlaka od onih ostvarenih u laboratoriju. Iako za taj slučaj u proizvodnji ulja postoji dobro poklapanje stvarnih i simuliranih vrijednosti (slika 5-2), tlakovi se ne poklapaju. Ovakvo ponašanje upućivalo bi da otopina posjeduje smično zgušnjavajuća svojstva, odnosno da na određenoj smičnoj brzina njena viskoznost počinje rasti, a ne padati, uslijed reorijentacije molekula polimera. Za krajnji slučaj stvarne, sirove, ciljane viskoznosti i Carreau-ovog modela smičnog razrijeđenja, dobivene su vrijednosti tlaka koje su usporedne vrijednostima dobivenim u laboratoriju. Ovakve vrijednosti upućuju da je ipak potrebno uvođenje tablice za smično razrjeđenje polimerne otopine koja daje vrijednosti tlaka bliže laboratorijskim rezultatima. Kako bi se provjerio intenzitet razrjeđenja u zadnjem slučaju, u Darcy-jevu jednadžbu su uvršteni sljedeći parametri: k_{w_RRF} = 9,05·10^{-15} m^2, A = 0,001158 m^2, Δp = 87,069·10^5 Pa, q = 0,0555556·10^{-6} m^3/s, L = 7,59·10^{-2} m. Viskoznost fluida koja odgovara razvijenoj razlici tlaka stoga iznosi: μ = 0,022 Pa·s = 22 mPa·s = 22 cP, što je više od 10 cP niža vrijednost viskoznosti od one zadane u modelu.



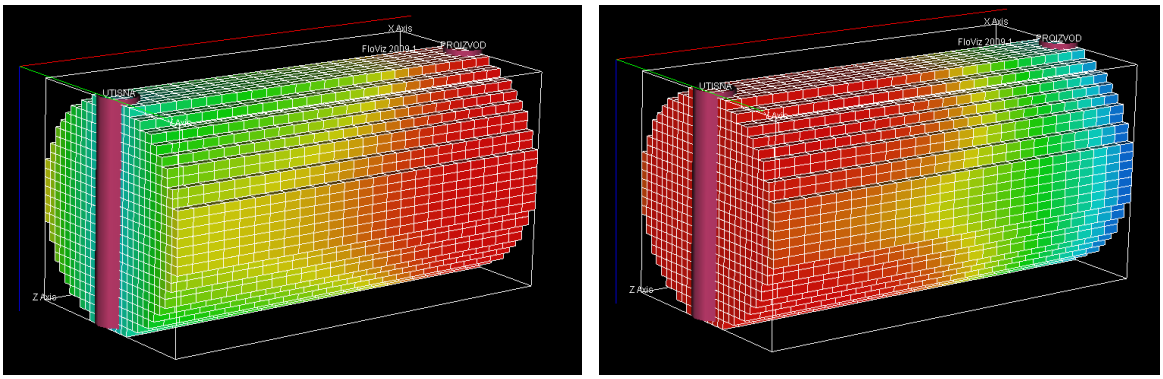
Slika 5-4. Laboratorijske i simulirane vrijednosti tlaka na ulazu u jezgru (1 atm = 101325 Pa)



Slika 5-5. Krivulja proizvodnje ulja u vremenu uz promjenu vrijednosti adsorpcije polimera

Pokretanjem vizualizacijskog prikaza rezultata (Office, FloViz) učitani su rezultati simulacije i geometrijski model gdje je moguća vizualizacija protjecanja fluida kroz jezgru i praćenje parametara poput promjene zasićenja jezgre uljem, tlakova, adsorpcije polimera

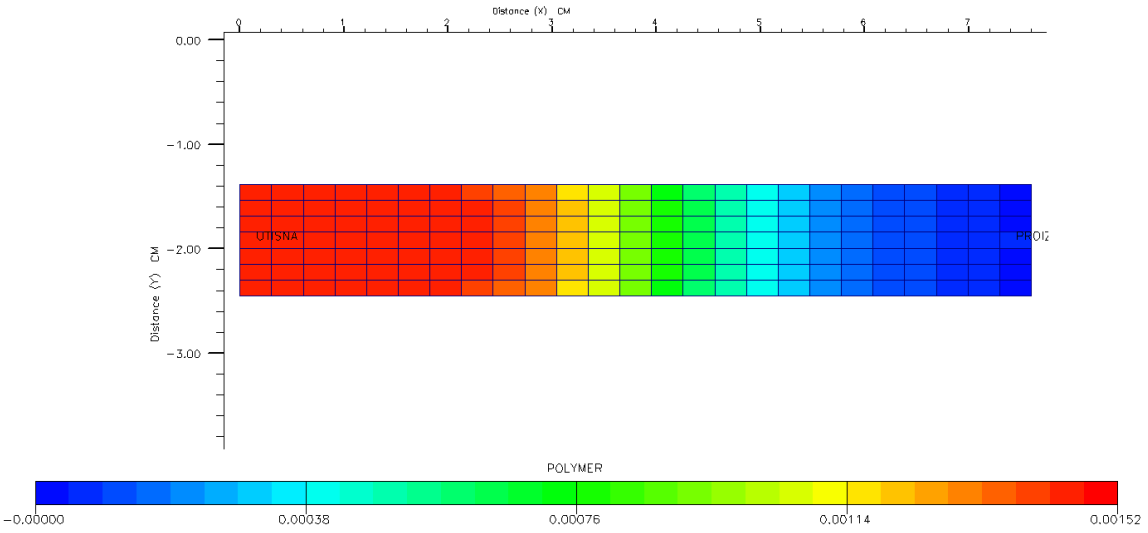
na stijenu, koncentracije polimera u otopini i slično. Osim standardnih vrijednosti poput dubina, poroznosti, propusnosti, transmisibilnosti jezgre, parametri koji se mogu "ispisati" i vizualizirati ovisit će o definiranju modelom u odjeljku SUMMARY. Slikom 5-6 prikazan je model tijekom zavodnjavanja i tijekom utiskivanja polimera, a promjene u bojama odgovaraju promjenama vizualiziranog parametra (u ovom slučaju: a) prikazuje promjenu zasićenja uljem tijekom zavodnjavanja, b) prikazuje promjenu koncentracije polimera u jezgri).



a) b)

Slika 5-6. Vizualizacija rezultata simulacije: a) Promjena zasićenja ulja u jezgri; b) Promjena koncentracije polimera u jezgri

Prikaz promjene koncentracije polimera u jezgri tijekom zavodnjavanja polimerima dan je i u dvodimenzionalnom prikazu (2-D) slikom 5-7. Iako slikom 5-6 fronta napredovanja polimera nije jasno vidljiva, na slici 5-7 je ona uočljiva krećući se od utisne prema proizvodnoj bušotini.



Slika 5-7. 2-D prikaz jezgre s promjenom koncentracije polimera u otopini tijekom utiskivanja polimera

6. OSNOVE EKONOMIKE POLIMER EOR PROJEKATA

Ekonomika tercijarnih metoda zavodnjavanja ležišta nešto je složenija od ostalih faza iskorištavanja ležišta ugljikovodika. Karakteristika ove faze iskorištavanja su visoka početna ulaganja, dugotrajan povrat uloženog kapitala i visoki operativni troškovi (Novosel, 2009). Za primjer, zavodnjavanje polimerima zahtjeva visoka početna ulaganja za izgradnju odgovarajućeg procesnog postrojenja za miješanje, filtriranje i skladištenje polimernih otopina te separaciju proizvedenih fluida. Kako se radi o dodatnim radovima potrebnima za privođenje proizvodnje uz utiskivanje kemikalija, može se reći da su takvi projekti – projekti rekonstrukcije. Pritom je potrebno provesti ocjenu projekta koja se temelji na promatranju doprinosa projekta bez ikakve rekonstrukcije, sa rekonstrukcijom te koliki je doprinos rekonstrukcija u slučaju primjene (Novosel, 2009). Operativni troškovi također mogu biti visoki zbog potrebe za dugoročnom opskrbom postrojenja polimerima, što prema literaturi može iznositi između 80 i 90% ukupnih operativnih troškova (Kemp i Stephen, 2014). Utiskivanje polimera na odobalnim postrojenjima dodatno pridonosi rastu operativnih troškova. Kako će proizvodnja nafte primjenom tercijarnih metoda biti umjerena, ali kroz dulji vremenski period, tako će i povrat investicije biti kasniji. Ipak, jedan od uvjeta isplativosti projekta je da vrijeme povrata ulaganja mora biti kraće od ekonomskog vijeka korištenja projekta. Iako većina polimernih projekata koristi praškastu formulaciju polimera postoji i opcija transporta gotovih otopina do mjesta utiskivanja. Iako takve formulacije omogućavaju direktno (engl. *in-line*) miješanje polimerne otopine, što je posebno korisno na odobalnim projektima, treba imati na umu da se u tom slučaju transportira većinom voda (npr. 1000 ppm čini 0,1 % cijele otopine) što se ne čini kao ekonomski atraktivno. Također, cijena 1 kg praškaste formulacije i gotove emulzije može biti jednaka, ali udio aktivne komponente je u tom slučaju znatno niži kod gotovih emulzija (~50%) nego li je kod praškastih formulacija (~90%) (Sheng, 2011). Također, trošak kemikalije ne bi trebalo promatrati samo iz ugla troška čiste kemikalije kupljene kod proizvođača (engl. *chemical cost*), već također njihov trošak u upotrebi (engl. *cost in use*). Početna cijena jednog polimera može biti nekoliko puta veća od drugog, usporednog, polimera, ali cijena transporta i obrade te viskoziferni intenzitet (broj mPa·s po jedinici uložene kemikalije) mogu biti znatno povoljniji za prvi slučaj. To bi značilo da je trošak u upotrebi prvog polimera niži budući da je za manju količinu novca ostvarena ciljana viskoznost otopine. Efikasnost pojedine otopine može se uspoređivati i obzirom na ostvareni dodatni iscrpak ulja/nafte (jedinica novca/dodatno proizvedenom kubiku nafte).

7. ZAKLJUČAK

Iako je upotreba komercijalno dostupnih poliakrilamida, a posebno djelomično hidroliziranog poliakrilamida (HPAM), za povećanje viskoznosti utisne vode najčešća, zbog svojih osjetljivih karakteristika ovi polimeri nisu primjenjivi u svim uvjetima. Osjetljivost na visoke temperature, salinitet i sadržaj dvovalentnih iona u otopini čine ovaj polimer nepovoljnim za primjenu u ležištima spomenutih karakteristika. Tu činjenicu treba imati na umu budući da se aktivnosti istraživanja i eksploatacije kreću upravo u smjeru nepovoljnijih ležišnih uvjeta i teže dostupnih ležišta. Zbog toga, potreban je kritički osvrt pri odabiru odgovarajućeg polimera za promatrano ležište što je omogućeno inicijalnom usporedbom ležišnih svojstava s ograničenjima pojedinog polimera (engl. *primary screening*). Jednako kao sintetički polimeri i modificirani sintetički polimeri, alternativna rješenja poput biopolimera ili sintetički modificiranih biopolimera, nisu primjenjiva na svako ležište i sve uvjete. Nakon odabira polimera obzirom na ležišne karakteristike, potrebno je provesti detaljna laboratorijska mjerenja na polimernim otopinama poput filtrabilnosti, reoloških mjerenja, termalne stabilnosti i mehaničke stabilnosti. Takav pristup omogućit će izbor najpovoljnijeg kandidata za tip stijene ili ležišne uvjete koje se promatra.

Utiskivanje polimernih otopina u jezgre pri laboratorijskim uvjetima nije uvijek apsolutno reprezentativno za cijelo ležište pri ležišnim uvjetima u vidu ponašanja polimerne otopine i ostvarenog iscrpka ulja. Međutim, provedba mjerenja vrlo je korisna u smislu određivanja interakcije ležišne stijene i polimera, primjerice, određivanje rezidualnog koeficijenta otpora (engl. *Residual Resistance Factor*, RRF) ili adsorpcije i potvrde mehanizma na predmetnom ležištu. Tako su na predmetnom ležištu ovoga rada (Sjeverna Hrvatska) potvrđeni intenzitet smanjena propusnosti za vodu nakon utiskivanja polimera te intenzitet adsorpcije polimera po stijeni. Osim proučavanja interakcije između polimera i stijene, u radu je obrađeno i određivanje krivulja relativnih propusnosti za vodu i ulje te su rezultati interpretirani JBN (engl. *Johnson, Bossler, Naumann*) metodom. Dodatno prilagođavanje krivulja relativnih propusnosti korištenjem Corey-evih eksponenata dalo je drugačije krajnje vrijednosti relativnih propusnosti (engl. *end-point relative permeability*) koje su kasnije korištene u simulacijskom modelu. Dodatak polimera utisnoj vodi uzrokovalo je pozitivan efekt smanjenja omjera mobilnosti fluida na približno 1 te poboljšanja obuhvata fronte istiskivanja duž jezgre. Ipak, na umu je potrebno imati kako su mjerenja rađena s laboratorijskim uljem niske viskoznosti, a još niži omjer mobilnosti vjerojatno bi se postigao korištenjem viskoznije ili ležišne nafte. Reološka mjerenja

provedena su s ciljem utvrđivanja ponašanja polimernih otopina pod različitim uvjetima protoka, saliniteta, temperature i koncentracije polimera. Za raspon smičnih brzina testiranih u ovom radu, uočen je značajan pad viskoznosti svih testiranih otopina, što dokazuje ne-Newton-ovski karakter polimernih otopina. Uz daljnje povećanje smičnih brzina postoji mogućnost uočavanja smično zgušnjavajućeg ponašanja otopina. Iako su brzine protoka u ovom radu bile visoke za takvu vrstu mjerenja, pa tako i smična naprezanja u otopini, efekt smično zgušnjavajućeg ponašanja nije uočen. To je vidljivo i prema rezultatima simulacijskog dijela rada gdje je izostankom tablice smičnog razrijeđenja uočen veliki skok u izračunatom tlaku eksperimenta. Ponovnim uvođenjem tablice, postignuti tlakovi su usporedni onima iz eksperimenta. Ipak, krivulja proizvodnje za slučaj smičnog zgušnjavanja bolje opisuje laboratorijske podatke, ali je tlak bitniji usporedni parametar s aspekta utisnih tlakova na ulazu u jezgru, a kasnije i na bušotini. Pokazalo se kako je za potrebe laboratorijskih mjerenja efekata polimernih otopina na uzorcima jezgara uvijek bolje koristiti različite jezgre, ali vrlo sličnih propusnosti, poroznosti, konzistentnosti i mineraloškog sastava. Razlog proizlazi iz činjenice da se usprkos čišćenju jezgre Soxhlet-ovom metodom i dalje vide drugačije protočne karakteristike za jednake početne uvjete što ukazuje na nepovratno "lijepljenje" polimera po stjenkama pora te posljedično smanjenje propusnosti jezgre. Ovo će pak utjecati na nemogućnost direktne usporedbe istih uvjeta što može dovesti do krive predodžbe reakcije ležišne stijene na prisutnost polimerne otopine.

Tijekom projektiranja kemijskih EOR metoda, osim interakcije fluida u ležištu, osiguravanja optimalne reologije i injektivnosti polimerne otopine u ležišnu stijenu, u obzir je potrebno uzeti i površinski sustav za pripremu, miješanje, injektiranje i separaciju proizvedenih fluida te povećanje operativnih troškova koji čine značajnu tehničku, logističku i financijsku komponentu projekta. Bez obzira na povećane troškove projekta, kompanije i dalje uočavaju potencijal primjene EOR metoda zbog dodatnih količina ugljikovodika proizvedenih tim metodama. U ovom radu, ostvareni dodatni iscrpci ulja između 6 i 10% mogu biti pokazatelj potencijala povećanja iscrpka nafte primjenom kemijske-EOR metode na primjeru jezgre iz ležišta Sjeverne Hrvatske. Trendovi prema kojima se kreće cijeli sektor istraživanja i eksploatacije ugljikovodika u teže pristupačna područja, drugačije ležišne uvjete te skuplje projekte, dodatno motivira kompanije da ulažu u postojeća polja unutar svog portfelja.

8. POPIS LITERATURE

1) ABIDIN, A. Z., PUSPASARI, T., NUGROHO, W. A., 2012. Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology. Procedia Chemistry (Volume 4), 2012. Str. 11-16.

2) CARREAU, P. J., DE KEE, D., DAROUX, M., 1979. An Analysis of the Viscous Behaviour of Polymeric Solutions. Montreal: The Canadian Journal of Chemical Engineering (Volume 57), str. 135.

3) DUFFY, J., 2015. Measuring the Rheology of Polymer Solutions. Malvern Instruments Limited.

4) GORIČNIK, B., 1986. Određivanje relativnih propusnosti unsteady-state metodom. Interna skripta INA d.d. Služba za laboratorijska istraživanja. Zagreb: INA-Naftaplin

5) GOUDARZI, A., DELSHAD, M., SEPEHRNOORI, K., 2012. A Critical Assessment of Several Reservoir Simulators for Modeling Chemical Enhanced Oil Recovery Processes. SPE 163578. Texas: Society of Petroleum Engineers.

6) GREEN, D. W., WILLHITE, G. P., 1998. Enhanced Oil Recovery. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers.

7) INSTITUTE OF PETROLEUM ENGINEERING. Reservoir Engineering 1. Lecture Handout Book. Edinburgh: Herriott Watt University.

8) KEMP, A. G., STEPHEN, L., 2014. The Economics of Enhanced Oil Recovery (EOR) in the UKCS and the Tax Review. Aberdeen Centre for Research in Energy Economics and Finance. Aberdeen: University of Aberdeen

9) LAKE, L. W., JOHNS, R. T., ROSSEN, W. R., POPE, G. A., 2014. Fundementals of Enhanced Oil Recovery 2. izd. Texas, SAD: Society of Petroleum Engineers

10) LI, Z., 2015. Modelling and SImulation of Polymer Flooding Including the Effects of Fracturing. Doktorska disertacija. Austin: University of Texas at Austin.

11) LITTMANN, W., 1988. Polymer Flooding: Development sin Petroleum Sciences 24. Amsterdam: Elsavier Science Publishers B.V.

12) MORADI, H., 2011. Experimental investigation of polymer flow through water and oil-wet porous media. Diplomski rad. Stavanger: University of Stavanger.

13) NOVOSEL, D., 2009. Učinak ugljičnog dioksida u tercijarnoj fazi iskorištavanja naftnih ležišta polja Ivanić. Doktorska disertacija. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet

14) OTT, H., 2016. Diplacement Efficiency. Predavanje s kolegija "Enhanced Oil Recovery". Sveučilište u Leobenu, Austrija.

15) PERIĆ, M., 2007. Englesko-hrvatski enciklopedijski riječnik istraživanja i proizvodnje nafte i plina. S.v. Sweep Efficiency, str. 863.
16) PERM INC TIPM LABORATORY. Water injection Oil Recovery Calculations: Mobility Ratio Effect. Fundementals of Fluid Flow in Porous Media (Poglavlje 4): Immiscible Displacement.
17) ROMERO-ZERÓN, L., 2016. Chemical Enhanced Oil Recovery (cEOR) – a Practical Overview. Rijeka, Hrvatska: InTechOpen.
18) SERIGHT, R. S., 2010. Potential for Polymer Flooding Reservoirs with Viscous Oils. SPE 129899. Tulsa, Oklahoma: Society of Petroleum Engineers
19) SHENG, J. J., 2011. Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Theory and Practice. Oxford: Elsavier Inc.
20) SORBIE, K. S., 1991. Polymer-Improved Oil Recovery. New York, SAD: Springer Science + Business Media New York.
21) STILES, J., 2005. Using Special Core Analysis in Reservoir Engineering. London, UK: Imperial College London.
22) THOMAS, A., GAILLARD, N., FARERO, C. 2013. Some Key Features to Consider when Studying Acrylamide-Based Polymers for Chemical Enhanced Oil Recovery. Oil&Gas Science and Technology. Rev. IFP Energies nouvelles.
23) TORSÆTER, O., ABTAHI, M., 2000. Experimental Reservoir Engineering, Laboratory Work Book. Trondheim, Norveška: Norwegian University of Science and Technology.
24) WELGE, H. J., 1952. A simplified method for computing oil recovery by gas or water drive. SPE 124-G. Petroleum Transactions (1995.), AIME (Vol. 195).

Internet izvori:
1) NORDTVEDT, J. E., URKEDAL, H. EBELTOFT, E., KOLLTVEIT, K., PETERSEN, E. B., SYLTE, A., VALESTRAND, R., 1999. The Significance of Violated Assumptions on Core Analysis Results. Stavanger: University of Stavanger. URL: http://www.ux.uis.no/~s-skj/ipt/Proceedings/SCA.1987-2004/1-SCA1999-31.pdf (15.12.2017)
2) OFFICE OF FOSSIL ENERGY. Enhanced Oil Recovery. Science & Innovation. URL: https://energy.gov/fe/science-innovation/oil-gas-research/enhanced-oil-recovery (17.2.2018.)
3) SNF FLOERGER. 2015. Petroleum Geology, Peroleum Systems, EOR 101. France SAS. URL: http://www.snf-group.com/wp-content/uploads/2017/02/Oil-EOR-Handbook.pdf (27.8.2017.)

4) SOXHLET EXTRACTOR. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet_extractor (8.1.2018.)

5) VINCI TECHNOLOGIES. Soxhlet extractor. URL: www.vinci-technologies.com (15.12.2017.)

9. GRAFIČKI PRILOZI

Prilog 9-1. Ulazni podaci za proračun krivulja relativnih propusnosti

m_{suha}	193.344	g		
m_{mokra}	209.98	g		
A	0.001158	m^2		
L	0.0759	m		
φ	17.58	%		
ρ_{vode}	1.01148	g/cm^3	1011.48	kg/m^3
k	23.7	mD	2.37E-14	m^2
P.V.	15.447	mL	1.5447E-05	m^3
OOIP	11.431	mL	1.1431E-05	m^3
μ_w	1	cP	0.001	Pa·s
μ_o	21	cP	0.021	Pa·s

Prilog 9-2. Ulazni podaci za izračunavanje efektivne propusnosti za ulje

Q_o	**Δp**	**T**	**μ_o**	**k_o**
cm^3/min	bar	°C	mPa·s	mD
3.6	48.716	24	21	16.952437

Prilog 9-3. Ulazni podaci za izračunavanje efektivne propusnosti za vodu

Q_w	**Δp**	**T**	**μ_w**	**k_w**
cm^3/min	bar	°C	mPa·s	mD
3.6	29.58	24	16	21.2719

Prilog 9-4. Početno zasićenje jezgre vodom

S_{wi}	0.26

Prilog 9-5. Proračun krivulja relativnih propusnosti (I. dio)

Točka	Vrijeme kumulativno	Δp	Proizvedeno ulje	Proizvedena voda	Proizvedeno ulje + voda	Kumulativno vrijeme	Proizvedeno ulje kumulativno	Proizvedeno ulje + voda kumulativno	W_i	$1/W_i$	Q_t	Q_o	Q_w	I_r	$1/(W_i \times I_r)$	f_o	k_{rw} / k_{ro}	Koeficijent nagiba krivulje	k_{ro}	k_{rw}	$\overline{S_w}$	$\overline{S_{w2}}$	Iscrpak ulja
	min	bar	mL	mL	mL	min	mL	mL	P.V.	-	mL/min	mL/min	mL/min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	%
1	0.63	32.70	2.24	0.04	2.28	0.63	2.24	2.28	0.15	6.78	3.60	2.45	1.15	1.49	4.55	0.68	0.02	0.84	0.81	0.02	0.41	0.30	14.50
2	1.00	27.80	0.90	0.42	1.32	1.00	3.14	3.60	0.23	4.29	3.60	1.60	2.00	1.75	2.45	0.45	0.06	0.78	0.57	0.03	0.46	0.36	20.33
3	2.00	21.10	0.75	2.85	3.60	2.00	3.89	7.20	0.47	2.15	3.60	0.45	3.16	2.31	0.93	0.12	0.34	0.63	0.20	0.07	0.51	0.45	25.18
4	3.00	18.21	0.14	3.46	3.60	3.00	4.03	10.80	0.70	1.43	3.60	0.14	3.47	2.68	0.53	0.04	1.22	0.49	0.08	0.09	0.52	0.49	26.09
6	9.00	12.83	0.78	20.82	21.60	9.00	4.81	32.40	2.10	0.48	3.60	0.08	3.52	3.80	0.13	0.02	2.01	0.37	0.06	0.12	0.57	0.52	31.14
7	12.00	11.92	0.11	10.69	10.80	12.00	4.92	43.20	2.80	0.36	3.60	0.03	3.57	4.09	0.09	0.01	6.00	0.30	0.03	0.16	0.58	0.56	31.85
8	20.00	10.64	0.16	28.64	28.80	20.00	5.08	72.00	4.66	0.21	3.60	0.02	3.58	4.58	0.05	0.00	10.97	0.27	0.02	0.17	0.59	0.57	32.89
9	29.00	9.69	0.10	32.30	32.40	29.00	5.18	104.40	6.76	0.15	3.60	0.01	3.59	5.03	0.03	0.00	24.25	0.25	0.01	0.19	0.60	0.58	33.53
10	39.00	9.18	0.03	35.97	36.00	39.00	5.21	140.40	9.09	0.11	3.60	0.00	3.60	5.31	0.02	0.00	57.10	0.23	0.00	0.21	0.60	0.59	33.73

Prilog 9-6. Proračun krivulja relativnih propusnosti (II. dio)

Proračun krivulja iz ″sirovih″ podataka				Proračun krivulja iz ″izglađenih″ podataka					
S_w	k_{ro}	k_{rw}	S_o	S_{on}	S_{wn}	N_o'	N_w'	k_{ro}	k_{rw}
0.26	1.00	0.00	0.74	1.00	0.00	-	-	1.00	0.00
0.36	0.57	0.03	0.64	0.72	0.28	1.69	1.57	0.51	0.01
0.45	0.20	0.07	0.55	0.45	0.55	2.05	2.21	0.20	0.05
0.49	0.08	0.09	0.51	0.34	0.66	2.36	2.39	0.11	0.08
0.52	0.06	0.12	0.48	0.26	0.74	2.05	2.34	0.06	0.11
0.56	0.03	0.16	0.44	0.16	0.84	2.01	2.64	0.03	0.16
0.57	0.02	0.17	0.43	0.13	0.87	2.02	2.66	0.02	0.17
0.58	0.01	0.19	0.42	0.09	0.91	2.01	2.71	0.01	0.19
0.59	0.00	0.21	0.41	0.07	0.93	2.10	2.64	0.004	0.21
0.61	0.00	0.25	0.386	0.00	1	0.00	0.00	0.00	0.25

Prilog 9-7. Parametri za izglađivanje krivulja relativnih propusnosti

S_{or}	0.386
S_{wi}	0.26
N_o	2.02
N_w	2.66
$k_{rw,\ end_point}$	0.25

Prilog 9-8. Određivanje srednje vrijednosti razlike tlaka tijekom zavodnjavanja (prije polimerne otopine) i utiskivanja polimerne otopine

		Voda	Polimer
Q_{pumpe}	mL/h	100	100
Vremenski prozor	s	2350-2650	5000-5629.5
Δp	bar	4.98	87.03

Prilog 9-9. Određivanje srednje vrijednosti razlike tlaka tijekom zavodnjavanja (nakon polimerne otopine)

Q_{pumpe} (voda)	mL/h	100
Vrijeme	s	7571
Δp	bar	11.56

Prilog 9-10. Faktor otpora i rezidualni faktor otpora

Faktor otpora (RF)	17,46
Rezidualni faktor otpora (RRF)	2,32

Prilog 9-11. Parametri za izračun adsorpcije polimera na stijenu

Masa suhe jezgre	g	192.76
Koncentracija polimera u otopini	µg/mL	1500
Porni volumen	mL	15.5
Utisni protok	mL/h	3
Utisnuti volumen do prodora 1. fronte	mL	21
Utisnuti volumen do prodora 2. fronte	mL	19
Razlika volumena između fronti	mL	2
Adsorpcija polimera	µg/g	16

Prilog 9-12. Rezultati za konstrukciju krivulja frakcijskog protoka za vodu i polimerne otopine različitih koncentracija

$f_{w\ (voda)}$	$f_{w\ (polimer\ 1)}$	$f_{w\ (polimer\ 2)}$	$f_{w\ (polimer\ 3)}$
0	0	0	0.0000
0.2593	0.0239	0.0367	0.0621
0.8413	0.2703	0.3657	0.5005
0.9405	0.5250	0.6324	0.7493
0.9736	0.7201	0.8002	0.8744
0.9923	0.8999	0.9333	0.9605
0.9957	0.9420	0.9619	0.9777
0.9981	0.9736	0.9829	0.9901
0.99897	0.9855	0.9906	0.9946
1	1	1	1

Izjava:

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja i vještina stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, Sveučilišta u Zagrebu, služeći se navedenom literaturom.

_____

Ivan Bošnjak