

Fluidi za frakturiranje

Tomić, Josip

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:169:464000>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-16**



Repository / Repozitorij:

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



Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Diplomski studij naftnog rudarstva

FLUIDI ZA FRAKTURIRANJE
DIPLOMSKI RAD

Josip Tomić
N 150

Zagreb, 2017.

FLUIDI ZA FRAKTURIRANJE

JOSIP TOMIĆ

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10002 Zagreb

Sažetak

U radu su opisani fluidi za frakturiranje, njihove osnovne funkcije, podjela, njihov utjecaj na okoliš te aditivi za podešavanje svojstava. Provedena su laboratorijska ispitivanja fluida, namijenjenog za frakturiranje u bušotini Kalinovac-8, pri različitim temperaturama i koncentracijama polimera, te su prikazani rezultati ispitivanja. Prikazani su primjeri fluida za frakturiranje te primjer dizajniranja i izvođenja frakturiranja u bušotini Letičani-3.

Ključne riječi: Fluidi za frakturiranje, frakturiranje, aditivi, viskoznost, polimeri, podupirači

Diplomski rad sadrži: 70 stranica, 41 slika, 9 tablica i 27 referenci

Jezik izvornika: Hrvatski jezik

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Nediljka Gaurina-Međimurec, redovita profesorica RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Nediljka Gaurina-Međimurec, redovita profesorica RGNF

Dr. sc. Katarina Simon, redovita profesorica RGNF

Dr. sc. Vladislav Brkić, docent RGNF

Datum obrane: 23.2.2017., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Masters's Thesis

FRACTURING FLUIDS

JOSIP TOMIĆ

Thesis completed at: University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, 10 002 Zagreb

Abstract

This paper describes fracturing fluids, their basic functions and classification, their environmental impact and additives for properties adjustment. Furthermore, laboratory tests of fluid intended for fracturing the well Kalinovac-8 were conducted at different temperatures and polymer concentrations and presented in paper. This paper describes two fracturing fluid examples and example of hydraulic fracturing design and execution in the well Letičani-3 as well.

Key words: Fracturing fluids, fracturing, additives, viscosity, polymers, proppants

Thesis contains: 70 pages, 41 figures, 9 tables and 27 references

Original in: Croatian

Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierotijeva 6, Zagreb

Mentor: Full Professor Nediljka Gaurina-Međimurec, PhD

Reviewers: Full Professor Nediljka Gaurina-Međimurec, PhD
Full Professor Katarina Simon, PhD
Assistant Professor Vladislav Brkić, PhD

Defence date: February 23, 2017., Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
University of Zagreb

Veliku zahvalnost dugujem mentorici dr.sc. Nediljki Gaurini-Međimurec na velikom strpljenu i dragocjenoj pomoći koju mi je pružala tijekom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem profesorici dr.sc. Katarini Simon i docentu dr.sc. Vladislavu Brkiću na pomoći i doprinosu kvaliteti diplomskog rada.

Zahvaljujem gospodinu Željku Habijanecu i gospodinu Franji Mlincu na suradnji i uloženom trudu pri izvedbi eksperimentalnog dijela ovog rada.

Hvala svim dragim prijateljima i kolegama koji su mi pomagali tijekom studija i uljepšali ovo nezaboravno razdoblje.

Najviše hvala mojoj obitelji za razumijevanje i podršku tijekom godina studiranja i bez kojih ovo ne bi bilo moguće.

SADRŽAJ:

Popis slika	I
Popis tablica	III
Popis kratica	IV
1. Uvod	1
2. Hidrauličko frakturiranje	2
3. Fluidi za frakturiranje	7
3.1. Tipovi fluida za frakturiranje	8
3.1.1. Fluidi na bazi vode	10
3.1.2. Fluidi na bazi ulja.....	16
3.1.3. Fluidi na bazi kiseline	17
3.1.4. Plinizirani fluidi.....	17
3.1.5. Pjene.....	18
3.1.6. Fluidi na bazi alkohola	19
4. Aditivi	21
4.1. Voda	22
4.2. Stabilizatori gline	22
4.3. Smanjivači trenja	22
4.4. Viskoziiferi	23
4.4.1. Guar	25
4.4.2. Celuloza i njeni derivati	27
4.4.3. Površinski aktivne tvari (PAT).....	28
4.5. Umreživači	28
4.5.1. Borati	30
4.5.2. Titan i cirkon	30
4.5.3. Nanoumreživači	31
4.6. Razbijači	35
4.6.1. Oksidni razbijači	35
4.6.2. Enzimi	36
4.6.3. Stabilizatori viskoznosti	36
4.6.4. Kiseline.....	37
4.7. Puferi	37
4.8. Baktericidi	38
5. Podupirači	39
6. Primjeri fluida za frakturiranje	41

6.1. Biorazgradivi (bez sumpora) gel za visokotemperaturne bušotine	41
6.2. Fluid na bazi celuloze za uvjete visokog tlaka i temperature	45
7. Laboratorijsko ispitivanje odabranog fluida za frakturiranje u bušotini Kal-8 .	49
8. Primjer projektiranja hidrauličkog frakturiranja u bušotini Letičani-3	59
9. Utjecaj fluida za frakturiranje na okoliš	65
10. Zaključak	67
11. Popis literature	68

Popis slika

Slika 2.1. Raspored opreme za izvođenje prvog hidrauličkog frakturiranja, polje Hugoton, Kansas.....	3
Slika 2.2. Današnji izgled opreme za hidrauličko frakturiranje, Marcellus, Pennsylvania ..	3
Slika 2.3. Spremnici za fluid.....	3
Slika 2.4. Mješalica za pripremu fluida za frakturiranje.....	4
Slika 2.5. Pogled sa silosa za podupirač	4
Slika 2.6. Visokotlačne pumpe i tlačna crijeva	5
Slika 2.7. Shematski prikaz postupka hidrauličkog frakturiranja	6
Slika 3.1. Kružni tok vode za hidrauličko frakturiranje.....	8
Slika 3.2. Ovisnost vrijednosti viskoznosti o vremenu za fluid umrežen boratom bez razbijača i s razbijačem.....	12
Slika 3.3. Utjecaj koncentracije viskoelastične površinski aktivne tvari JX-1 na viskoznost 0,15 %-tne vodene otopine polimera PA-X.....	13
Slika 3.4. Ovisnost viskoznosti VES fluida o smičnoj brzini pri 25 °C i 90 °C	14
Slika 3.5. Vrijeme taloženja podupirača iz VES fluida i fluida na bazi guara umreženog boratom pri 80 °C	15
Slika 4.1. Prikaz profila gradijenta pada tlaka uslijed trenja za vodu obrađenu guarom i/ili kalijevim kloridom	23
Slika 4.2. Ovisnost viskoznosti otopine o koncentraciji polimera	24
Slika 4.3. Kemijska struktura guara	25
Slika 4.4. Proces stvaranja derivata guara: HPG, CMG i CMHPG	26
Slika 4.5. Kemijska struktura HEC i CMHEC.....	27
Slika 4.6. Promjena viskoznosti linearnog i umreženog gela s povećanjem temperature ..	29
Slika 4.7. Umrežavanje guara s metalima Ti^{+4} i Zr^{+4}	31
Slika 4.8. Ovisnost viskoznosti fluida s $5,39 \text{ kg/m}^3$ akrilamida umreženog različitim količinama nanoumreživača o vremenu pri temperaturi 200 °C	32
Slika 4.9. Ovisnost viskoznosti fluida s $5,39 \text{ kg/m}^3$ akrilamida umreženog s $0,008 \text{ m}^3/\text{m}^3$ nanoumreživačem o vremenu pri temperaturi 175 °C.....	33
Slika 4.10. Ovisnost viskoznosti fluida s $5,39 \text{ kg/m}^3$ akrilamida bez nanočestica, s nanočesticama i s nanoumreživačem o vremenu pri temperaturi 200 °C	34
Slika 4.11. Djelovanje oksida na guar.....	36
Slika 5.1. Prikaz protjecanja fluida u pukotini stabiliziranoj podupiračem	40

Slika 6.1. Ovisnost viskoznosti gela sa i bez sumpornih materijala o vremenu pri temperaturi 140 °C	42
Slika 6.2. Ovisnost viskoznosti gela sa i bez sumpornih materijala o vremenu pri temperaturi 160 °C	43
Slika 6.3. Viskoznost fluida na bazi celuloze (40 g/l) i guar fluida (40 g/l) pri 118 °C i smičnoj brzini 40 s ⁻¹	46
Slika 6.5. Taloženje podupirača fluida na bazi celuloze (40 g/l i 67 g/l) i guar fluida (40 g/l) sa 479 kg/m ³ podupirača pri 23 °C	47
Slika 6.6. Taloženje podupirača fluida na bazi celuloze (40 g/l) pri 23 °C i 120 °C	48
Slika 7.1. Rotacijski viskozimetar FANN 50 RCO	50
Slika 7.2. pH Meter 704	50
Slika 7.3. Promjena viskoznosti ispitivanog fluida (gel SF 660) s vremenom pri 165 °C .	51
Slika 7.4. Promjena viskoznosti ispitivanog fluida (gel SF 670) s vremenom pri 165 °C .	52
Slika 7.5. Promjena viskoznosti ispitivanog fluida (gel SF 670) s vremenom pri 140 °C .	54
Slika 7.6. Promjena viskoznosti ispitivanog fluida (gel SF 670) s vremenom pri 120 °C .	55
Slika 7.7. Promjena viskoznosti ispitivanog fluida (gel SF 670) s vremenom pri 80 °C ...	56
Slika 7.8. Uobičajeno ponašanje tlaka prilikom Minifrac	58
Slika 8.1. Tehnički podaci o bušotini Letičani-3 i popis opreme korištene za hidrauličko frakturiranje	60
Slika 8.2. Prikaz podataka o širini i duljini pukotina te naprezanju u stijenama korištenjem MFRAC suite 10 programa za bušotinu Letičani-3.....	63
Slika 8.3. Promjena tlaka, dobave i koncentracije podupirača tijekom hidrauličkog frakturiranja bušotine Letičani-3	64

Popis tablica

Tablica 3.1. Podjela, tip i sastav fluida za frakturiranje	9
Tablica 3.2. Toksičnost sastojaka VES fluida	15
Tablica 4.1. Aditivi i njihova funkcija u fluidu za frakturiranje.....	21
Tablica 4.2. Kemijski spojevi za podešavanje pH vrijednosti fluida za frakturiranje.....	37
Tablica 6.1. Vrijednosti propusnosti.....	44
Tablica 6.2. Sastav fluida korištenih za ispitivanje	45
Tablica 7.1. Sastav fluida za frakturiranje naslaga u bušotini Kalinovac 8 (Kal-8).....	49
Tablica 8.1. Karakteristike ležišta nafte „Letičani“ za bušotinu Letičani-3	59
Tablica 8.2. Sastav fluida za frakturiranje u bušotini Letičani-3.....	62

Popis kratica

AMPS – Akrilamidometilpropan sulfat (*engl. AcrylamidoMethylPropane Sulfonate*)

CMC – Karboksimetil celuloza (*engl. CarboxyMethyl Cellulose*)

CMHEC – Karboksimetil-hidroksietil celuloza (*engl. CarboxyMethylHydroxyEthyl Cellulose*)

CMHPG – Karboksimetil-hidroksiprol guar (*engl. CarboxyMethylHydroxyPropyl Guar*)

EC₅₀ – Efektivna koncentracija

EPA – Agencija za zaštitu okoliša (*engl. Environmental Protection Agency*)

GWPC – Vijeće za zaštitu vode (*engl. Ground Water Protection Council*)

HEC – Hidroksietil celuloza (*engl. HydroxyEthyl Cellulose*)

HPG – Hidroksipropil guar (*engl. HydroxyPropyl Guar*)

ISIP – Početni tlak zatvaranja pukotine

JX-1 – Površinski aktivna tvar

k – propusnost, m²

Kal-8 – bušotina Kalinovac 8

MFRAC – Meyer Fracturing Simulations

PA – Poliamini (*engl. polyamines*)

PAAc – Poliakrilna kiselina (*engl. Polyacrylic Acid*)

PAAm – Poliakrilamid (*engl. Polyacrylamide*)

PAM – Poliakrilamid (*engl. Polyacrylamide*)

PA-X – Hidrofobni modificirani polimer

Pc – Tlak zatvaranja pukotine, bar

Pi – Ležišni tlak, bar

Pf – Tlak frakturiranja ležišne stijene, bar

ΔP_{net} – Neto tlak pukotine, bar

PHPA – Djelomično hidrolizirani poliakrilamid (*engl. Partially Hydrolyzed Polyacrylamide*)

PQA – Polikvaternarni amini (*engl. polyquaternary amines*)

SF 660 – oznaka gela kompanije Schlumberger sa 7,2 kg viskozifera/m³ vode (60 lb/1000 gal)

SF 670 – oznaka gela kompanije Schlumberger s 8,4 kg viskozifera /m³ vode (70 lb/1000 gal)

UNP – Ukapljeni naftni plin

VES – Viskoelastični fluid (*engl. Viscoelastic fluid*)

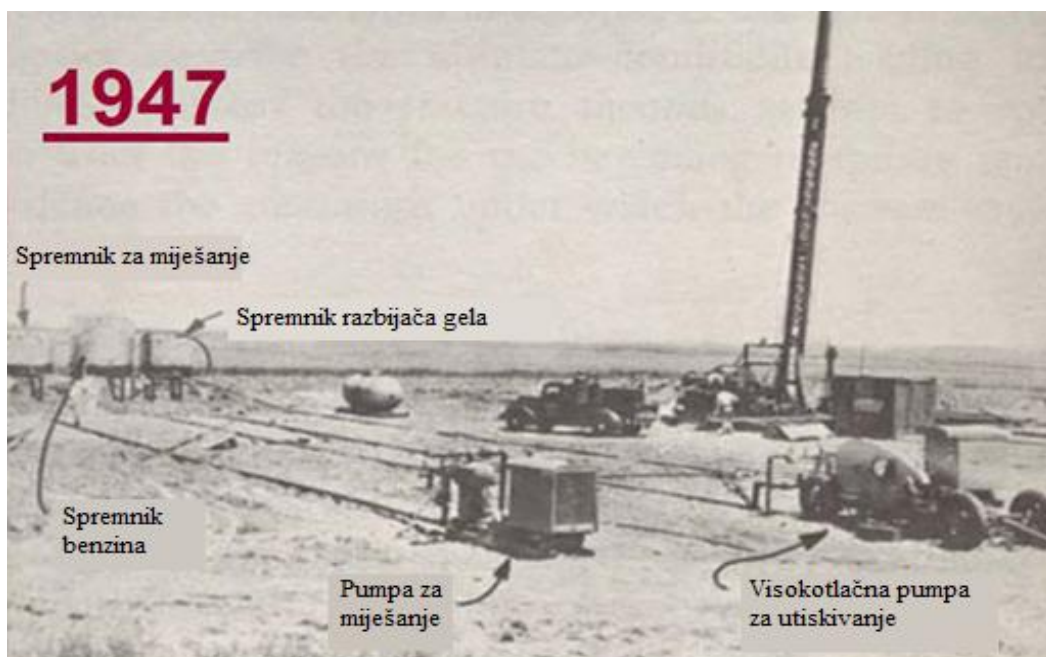
XL – Boratni umreživač

1. Uvod

U današnje vrijeme ležišta se hidraulički frakturiraju kao dio završnog proizvodnog opremanja bušotine (*engl. well completion*) u svrhu povećanja produktivnosti ležišta. Izbor fluida za frakturiranje predstavlja najvažniji zahtjev kojemu treba udovoljiti kako bi postupak hidrauličkog frakturiranja bio uspješno izveden. Odabrani fluid treba stvoriti pukotinu dovoljne širine i duljine za smještanje podupirača koji osiguravaju njezinu stabilnost te prenositi podupirač od površine do pukotine. Osim toga, radni fluid ne smije oštećivati ležišnu stijenu, treba biti ekološki prihvatljiv te dostupan po pristupačnim cijenama. Za učinkovito ispunjavanje tih zahtjeva, u fluid za frakturiranje se dodaju različiti aditivi kao što su viskoziferi, umreživači, smanjivači trenja, razbijači, puferi i baktericidi. U radu su detaljnije opisani fluidi za frakturiranje, podupirači i aditivi koji se koriste za podešavanje njihovih svojstava. Također su opisani rezultati laboratorijskih ispitivanja za određivanje fluida za frakturiranje proizvodnih naslaga bušotine Kalinovac 8. Ispitivanja su izvedena u Croscovom laboratoriju u Ivanić-Gradu. Tijekom ispitivanja pratila se promjena viskoznosti fluida kroz vrijeme pri različitim temperaturama (80 °C, 120 °C, 140 °C, 165 °C). Projektiranje i izvedba postupka hidrauličkog frakturiranja ležišnih stijena bušotine Kalinovac 8 je do daljnjeg odgođena zbog čega je u radu prikazan primjer projektiranja i frakturiranja bušotine Letićani 3.

2. Hidrauličko frakturiranje

Hidrauličko frakturiranje je postupak stvaranja pukotine (frakture) u stijeni prenošenjem tlaka s površine na ležište preko fluida za frakturiranje (gela). Utiskivanjem fluida za frakturiranje u bušotinu povećava se dinamički tlak u bušotini uslijed otpora protjecanju fluida. Kad vrijednost dinamičkog tlaka u bušotini dosegne vrijednost tlaka frakturiranja dolazi do stvaranja pukotina u stijeni čime se povećava dodirna površina između ležišne stijene i bušotine. Hidrauličko frakturiranje se izvodi radi povećanja vrijednosti indeksa produktivnosti proizvodne bušotine ili indeksa utiskivanja utisne bušotine (<http://petrowiki.org>, 2015). Prvo hidrauličko frakturiranje izvedeno je 1947. godine na plinskom ležištu Hugoton u Kansasu, prethodno obrađenom kiselinom (<http://petrowiki.org>, 2015). Zbog početka razvijanja tehnologije frakturiranja, ležište Hugoton je bilo idealan primjer za prvo hidrauličko frakturiranje radi mogućnosti direktnog uspoređivanja rezultata obrade ležišta kiselinom i hidrauličkog frakturiranja. Nakon toga, frakturirano je više od milijun bušotina te je hidrauličko frakturiranje postalo standardan postupak za povećanje indeksa produktivnosti bušotine (<http://petrowiki.org>, 2015). Na slici 2.1. prikazano je postrojenje korišteno za prvo hidrauličko frakturiranje, a na slici 2.2. današnji izgled postrojenja (<http://petrowiki.org>, 2015). Postrojenje se sastoji od: sisaljki, spremnika pijeska i fluida za frakturiranje, spremnika aditiva i vode, mješalice i vozila za praćenje podataka.



Slika 2.1. Raspored opreme za izvođenje prvog hidrauličkog frakturiranja, polje Hugoton, Kansas (www.cuadrillaresources.com, 2012)



Slika 2.2. Današnji izgled opreme za hidrauličko frakturiranje, Marcellus, Pennsylvania (Suchy i Newell, 2012)

Na sljedećim slikama prikazani su dijelovi postrojenja pri izvođenju hidrauličkog frakturiranja u bušotini Letičani-3: spremnici za fluid (slika 2.3), mješalica za pripremu fluida za frakturiranje (slika 2.4.), pogled sa silosa za podupirač (slika 2.5.), visokotlačne pumpe i tlačna crijeva (2.6.).



Slika 2.3. Spremnici za fluid (Škrinjarić, 2015)



Slika 2.4. Mješalica za pripremu fluida za frakturiranje (Škrinjarić, 2015)



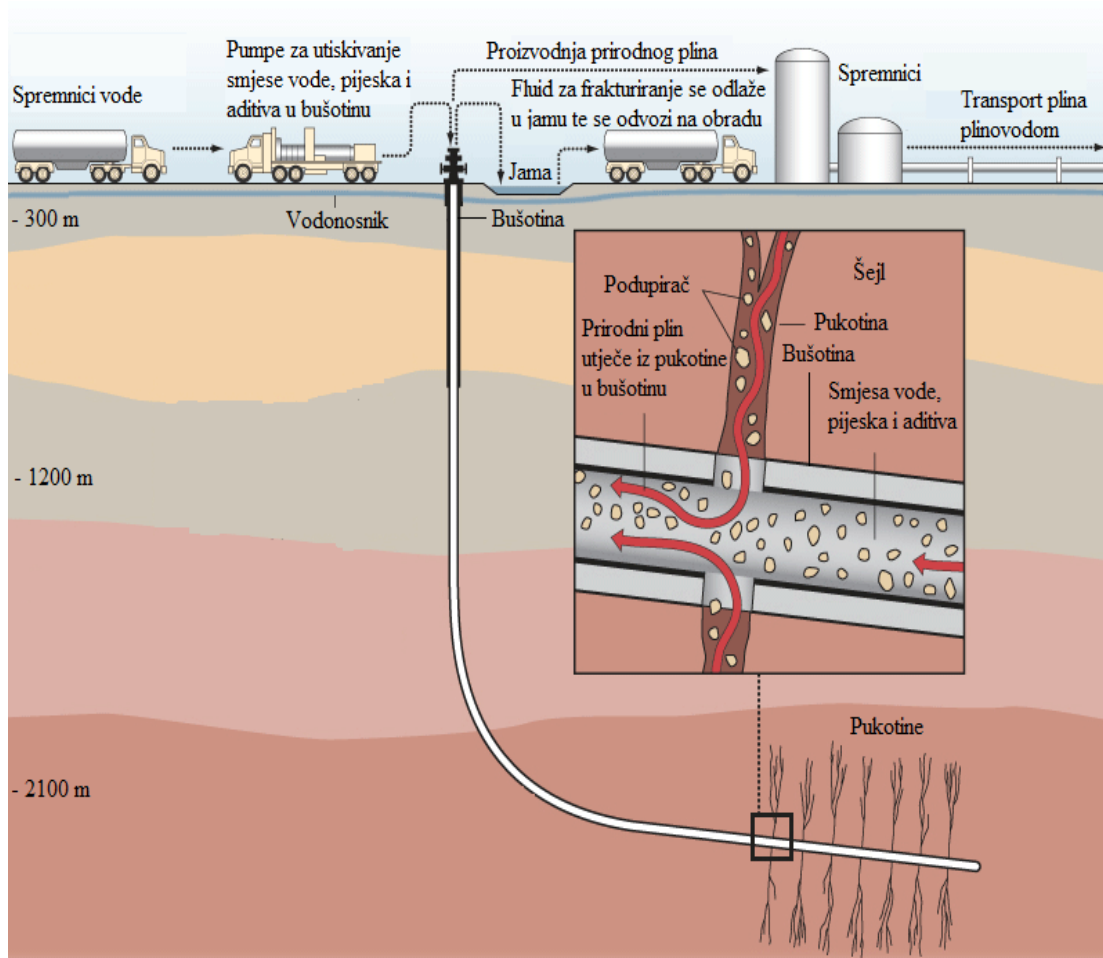
Slika 2.5. Pogled sa silosa za podupirač (Škrinjarić, 2015)



Slika 2.6. Visokotlačne pumpe i tlačna crijeva (Škrinjarić, 2015)

Nakon pripreme fluida za frakturiranje na površini, fluid se utiskuje kroz tubing koji je ovješten u vješalici tubinga (*engl. tubing hanger*). Na donjem dijelu tubinga, iznad otvorenih intervala, nalazi se paker koji izolira prstenati prostor oko tubinga i štiti kolonu zaštitnih cijevi iznad pakera od djelovanja tlaka. Uslijed djelovanja dinamičkog tlaka ležišna stijena se lomi i fluid za frakturiranje prodire u nju. Širina, visina i duljna pukotine su, uglavnom, definirane viskoznošću gela i protokom. Povećanjem viskoznosti gela i protoka povećavaju se otpori protjecanju gela u pukotini. Povećanjem udaljenosti od bušotine širina pukotine se smanjuje, dok se duljina pukotine povećava sve do trenutka kada vrijednost tlaka ostvarenog fluidom za frakturiranje padne ispod vrijednost tlaka frakturiranja ležišne stijene. Osim toga, povećanjem duljine pukotine povećava se i kontaktna površina gubitka fluida čime se količina gela smanjuje do količine koja više nije dovoljna za daljnji rast pukotine.

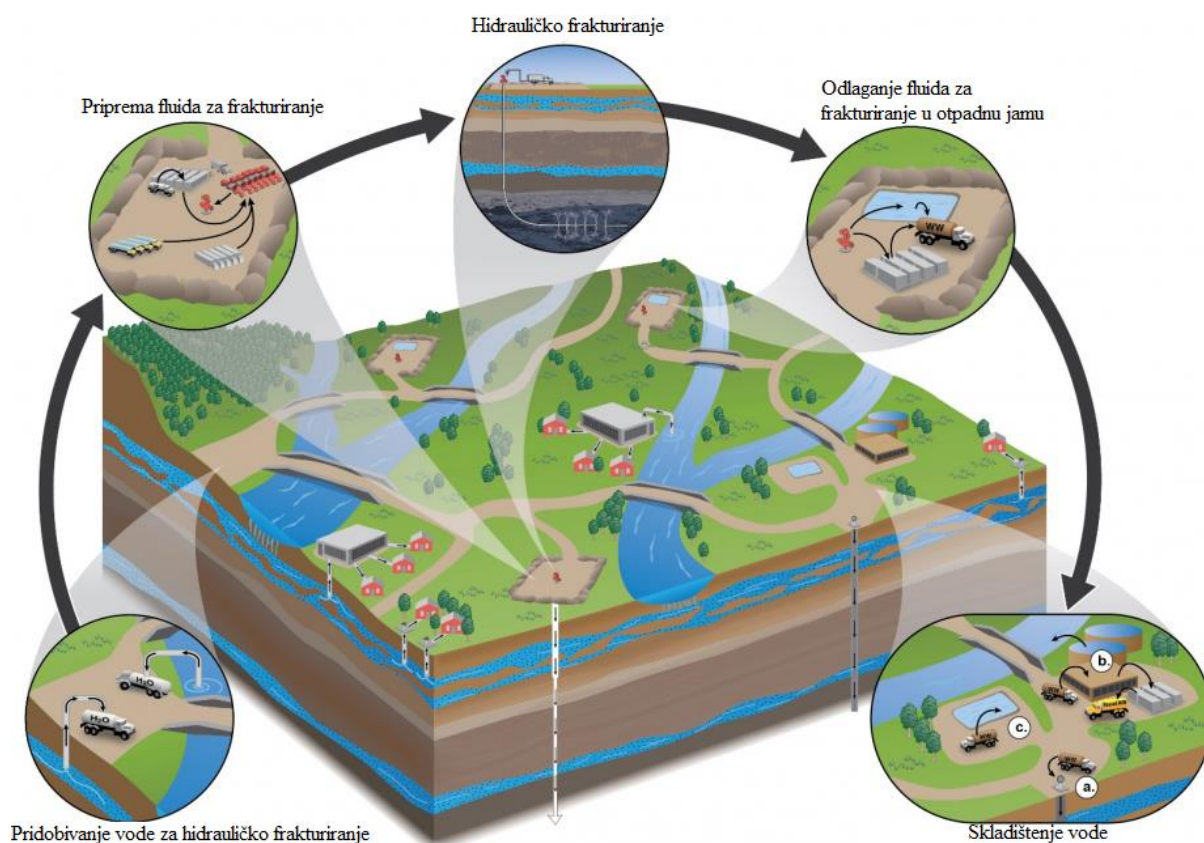
Udaljenost od perforacije do točke u kojoj je širina pukotine jednaka nuli predstavlja duljinu pukotine. Na slici 2.7. prikazan je shematski prikaz postupka hidrauličkog frakturiranja.



Slika 2.7. Shematski prikaz postupka hidrauličkog frakturiranja (www.propublica.org)

3. **Fluidi za frakturiranje**

Utiskivanjem fluida za frakturiranje u bušotinu povećava se tlak na dnu bušotine. Kad vrijednost tlaka na dnu bušotine dosegne vrijednost tlaka frakturiranja ležišne stijene radni fluid prodire u nju stvarajući pukotine. Stabilnost pukotina se ostvaruje podupiračima iz fluida za frakturiranje. Postoje dvije metode prijenosa podupirača od površine do pukotine. To su visoka dobava i viskoznost fluida za frakturiranje. Visoka viskoznost fluida za frakturiranje uzrokuje stvaranje velikih pukotina, dok se visokom dobavom fluida za frakturiranje (*engl. slickwater fracturing*) stvaraju mikropukotine. Viskoznost fluida za frakturiranje i naprezanja u ležišnim stijenama izdvajaju se kao najvažniji parametri za projektiranje hidrauličkog frakturiranja. Svaki fluid za frakturiranje sastoji se od vode i podupirača (98 - 99 %) te kemikalija (1 -2 %). Sastav fluida ovisi o uvjetima koji vladaju u ležištu te vrsti ležišne stijene. Zbog složenosti postupak hidrauličkog frakturiranja, za pripremu fluida koriste se različiti aditivi kojima se podešavaju njegova svojstva (<http://petrowiki.org>, 2015). Bitnu ulogu u izvedbi hidrauličkog frakturiranja imaju podupirači. Njihova uloga je održavanje stabilnosti pukotine i sprječavanje njezinog zatvaranja nakon završetka utiskivanja. Završetkom utiskivanja započinje povratni tok fluida za frakturiranje. Dolaskom fluida na površinu, on se odlaže u otpadnu jamu u blizini bušotine odakle se transportira na obradu kako bi se iz njega izdvojila voda. Nakon izdvajanja vode iz fluida za frakturiranje slijedi njezino propisno skladištenje te ponovna upotreba (<http://petrowiki.org>, 2015). Na slici 3.1. prikazan je kružni tok vode korištene u postupku hidrauličkog frakturiranja.



Slika 3.1. Kružni tok vode za hidrauličko frakturiranje (www.epa.gov, 2016)

3.1. Tipovi fluida za frakturiranje

Fluidi za frakturiranje dijele se u sedam kategorija (Čikeš, 2003; Montgomery, 2013a; Coltri i Gandossi, 2013):

- fluidi na bazi vode,
- fluidi na bazi ulja,
- fluidi na bazi kiseline,
- fluidi na bazi alkohola,
- plinizirani fluidi,
- pjene,
- emulzije.

U tablici 3.1. prikazana je podjela, tip i sastav fluida za frakturiranje.

Tablica 3.1. Podjela, tip i sastav fluida za frakturiranje (Coltri i Gandossi, 2013)

Fluid	Tip fluida	Sastav
Voda	linearni gel	voda, guar, HPG, HEC, CMHPG
	umreženi gel	voda, umreživač, guar, HPG, CMHPG ili CMHEC
	voda obrađena aditivom za smanjenje trenja (<i>engl. slickwater</i>)	voda, pijesak, aditivi
	viskoelastični fluidi	voda, elektrolit, PAT
Pjena	na bazi vode	voda, pjenušavac, N ₂ ili CO ₂
	na bazi kiseline	kiselina, pjenušavac, N ₂
	na bazi alkohola	metanol, pjenušavac, N ₂
Ulje	linearni gel	alje, aditiv za geliranje
	umreženi gel	ulje, aditiv za geliranje, umreživač
	emulzija	voda, ulje, emulgator
Kiselina	linearni gel	kiselina, guar ili HPG
	umreženi gel	kiselina, umreživač, guar ili HPG
	emulzija	kiselina, ulje, emulgator
Alkohol	smjesa metanola i vode ili 100 %-tni metanol	metanol i voda
Plinizirani fluid	tekući ugljikov dioksid	CO ₂
	tekući dušik	N ₂
	tekući helij	He
	ukapljeni prirodni plin	UPP (butan i/ili propan)

3.1.1. Fluidi na bazi vode

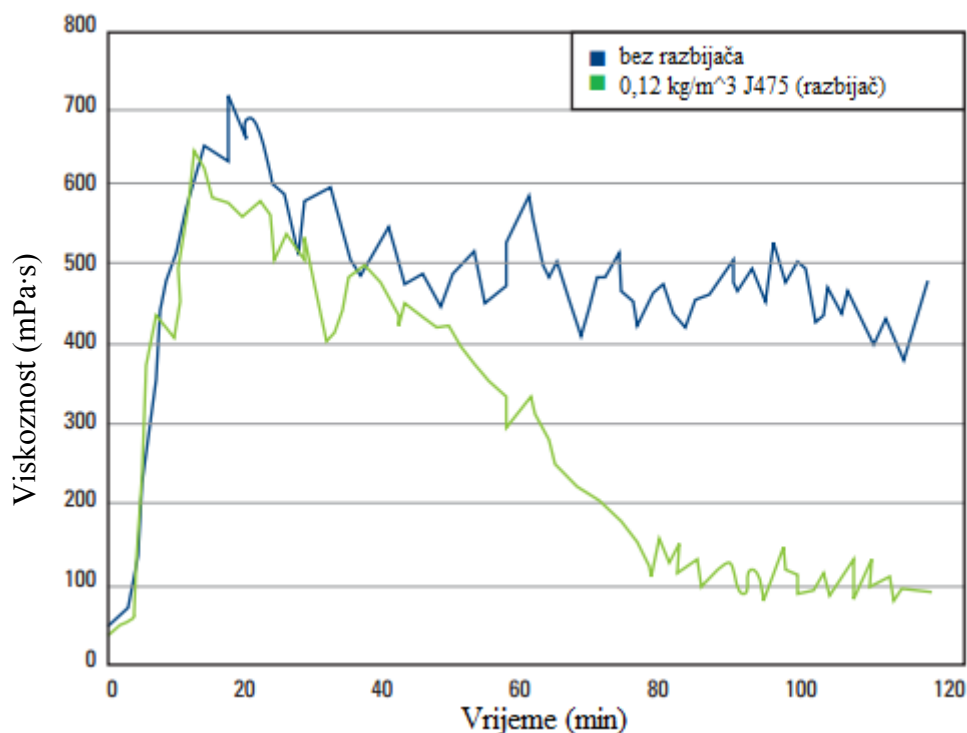
U slučaju fluida na bazi vode, voda je kontinuirana faza i osnovna komponenta fluida. Obično se koristi svježa voda uz dodavanje aditiva za podešavanje svojstava. Glavne prednosti korištenja fluida na bazi vode kao fluida za frakturiranje su niski troškovi, lakoća miješanja, mogućnost obrade i ponovne upotrebe. Imaju sposobnost prilagođavanja vrijednosti viskoznosti. Kod nekonvencionalnih ležišta, gdje ne treba široka pukotina, koriste se vodeni gelovi niske viskoznosti, dok u konvencionalnim ležištima početna vrijednost viskoznosti može biti 1000 mPa·s (Montgomery, 2013a). Fluidi na bazi vode mogu biti viskoelastični, linearni, umreženi te obrađeni aditivom za smanjenje trenja (*engl. slickwater*) (Coltri i Gandossi, 2013).

Fluidi obrađeni aditivom za smanjenje trenja (*engl. slickwater*) predstavljaju najosnovniji oblik fluida za frakturiranje. Sastavljeni su od vode i pijeska (>98 %) te aditiva za smanjenje trenja, sprječavanje korozije i razvoja bakterija (<2 %). Primjenom ovog fluida stvara se velik broj pukotina male širine i velike duljine što osigurava veću dodirnu površinu između bušotine i ležišta (Coltri i Gandossi, 2013). Prednosti frakturiranja ovim fluidima su niži troškovi, manje oštećenje ležišne stijene, lakši povrat fluida u odnosu na ostale fluide za frakturiranje te veći volumen frakturiranog ležišta. Njihov glavni nedostatak je slabo prenošenje podupirača i stvaranje pukotina male širine zbog male viskoznosti. Podupirači koji se talože u površinskoj opremi, na dnu ili u horizontalnom dijelu kanala bušotine, uklanjaju se ispiranjem ili se sprječava primjenom veće dobave zbog postizanja brzine dostatne za kvalitetan prijenos podupirača od površine do pukotina (Coltri i Gandossi, 2013).

Linearni fluidi na bazi vode se koriste kod frakturiranja gdje je potrebna veća vrijednost viskoznosti fluida. U fluid se dodaju polimeri u obliku praha koji u kontaktu s vodom bubre uzrokujući formiranje viskoznog gela. Takav gel osigurava bolji prijenos podupirača u odnosu na fluide obrađene aditivom za smanjenje trenja. Polimeri koji se dodaju za povećanje viskoznosti su guar, hidroksipropil guar (*engl. HydroxyPropyl Guar - HPG*), hidroksietil celuloza (*engl. HydroxyEthyl Cellulose - HEC*), karboksimetil hidroksipropil guar (*engl. CarboxyMethylHydroxyPropyl Guar - CMHPG*) i karboksimetil hidroksietil celuloza (*engl. CarboxyMethylHydroxyEthyl Cellulose - CMHEC*). U slabopropusnim ležištima linearni fluidi formiraju tanki film na stijenkama pukotine i kanala bušotine zbog čega je gubitak fluida mali, dok u visokopropusnim ležištima ne dolazi do stvaranja tankog filma pa je gubitak fluida veći (Coltri i Gandossi, 2013).

Prednosti ovih fluida su vrijednosti viskoznosti prikladne za kvalitetan prijenos podupirača i stvaranje širih pukotina te poboljšana kontrola gubitka fluida. Glavni nedostatak je ostavljanje rezidualnog taloga prilikom povratnog toka fluida za frakturiranje što uzrokuje smanjenje indeksa produktivnosti ležišta (Montgomery, 2013a).

Umreženi fluidi su sastavljeni od istog materijala kao i linearni fluidi uz dodatak umreživača koji omogućuje povećanje vrijednosti viskoznosti bez povećanja koncentracije viskozifera odnosno gelirajućih aditiva. Veće vrijednosti viskoznosti omogućuju stvaranje širih pukotina i poboljšanje sposobnosti fluida za prenošenje podupirača od površine do pukotine. Umrežavanje fluida poboljšava njegovu elastičnost i osigurava bolju kontrolu filtracije fluida (Montgomery, 2013a). **Fluidi umreženi boratom** pokazali su se učinkovitim u slabopropusnim i visokopropusnim stijenama. Osiguravaju odličan prijenos podupirača uz minimalno taloženje. Stabilni su do 150 °C, slabo se filtriraju te omogućuju povratni tok bez značajnog oštećenja ležišne stijene (Coltri i Gandossi, 2013). Mogu se upotrebljavati za hidraulička frakturiranja u svim tipovima ležišta. Fluidi umreženi boratom imaju široku primjenu zbog mogućnosti prilagodbe vremena umrežavanja. Kompanija Schlumberger je razvila dva fluida umrežena boratom, YF100Flex i YF100FlexD. Oba fluida su umrežena boratom. YF100Flex je fluid stabilan pri rasponu temperature od 40 do 120 °C, bez prilagodbe vremena umrežavanja, dok je YF100FlexD stabilan na temperaturama od 80 do 150 °C te pruža mogućnost prilagodbe vremena umrežavanja, ovisno o potrebama frakturiranja. Navedeni fluidi, zbog prisutnosti umreživača u svom sastavu, zahtijevaju manju koncentraciju viskozifera kako bi se postigla jednaka vrijednost viskoznosti. Na slici 3.2. prikazana je ovisnost vrijednosti viskoznosti o vremenu za fluid umrežen boratom bez dodatka razbijača i s 0,12 kg/m³ J475 razbijača (www.slb.com, 2010).



Slika 3.2. Ovisnost vrijednosti viskoznosti o vremenu za fluid umrežen boratom bez razbijača i s razbijačem (www.slb.com, 2010)

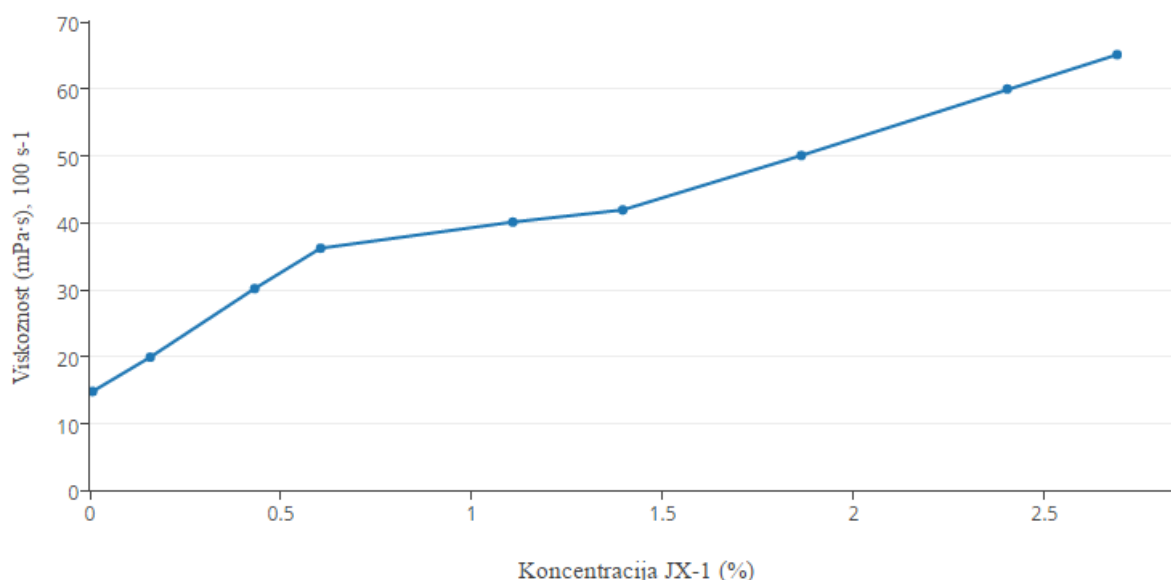
Fluidi mogu biti umreženi dodavanjem titana i cirkona. Navedeni umreživači se najčešće upotrebljavaju u pješčenjačkim plinskim ležištima male debljine (*engl. tight gas sandstone reservoirs*). Kod tih uvjeta omogućuju stvaranje pukotina velike duljine te osiguravaju kvalitetan prijenos podpurača (Coltri i Gandossi, 2013)

Viskoelastični fluidi (*engl. Viscoelastic fluids – VES*) su fluidi na bazi vode kojima se viskoznost ostvaruje dodavanjem površinski aktivnih tvari (PAT). Povećavanjem koncentracije PAT-a u fluidu se stvaraju nakupine zvane micle. Micle u vodenoj otopini stvaraju nakupine molekula s hidrofilnom glavom, koja je u kontaktu s otopinom, i hidrofobnim repom, koji je u centru micle. Ova pojava se događa pri kritičnoj koncentraciji micela od 4 do 6 % težine površinski aktivnih tvari. Kako se koncentracija micela povećava one se međusobno umrežuju. Gubitak fluida zbog filtracije se kontrolira pomoću viskoznosti. Degradacija fluida se postiže obrađivanjem fluida s otapalom. Glavna prednost ovih fluida je da oni ne smanjuju vodljivost pukotine, dok je glavni nedostatak nekompatibilnost s različitim ležišnim fluidima zbog njihove jake površinske aktivnosti. Osim što omogućuju stvaranje VES fluida, površinski aktivne tvari se dodaju u fluid za frakturiranje u svrhu smanjenja površinske napetosti između fluida za frakturiranje i ležišnog fluida ili stijene, za sprječavanje promjene moćivosti stijene, sprječavanje

nastanka emulzije i kao antipjenušavci. Veoma su važni kod ležišta suhog plina gdje voda kao komponenta fluida za frakturiranje može povećati relativnu propusnost za vodu zbog čega može doći do stvaranja vodene blokade što uzrokuje smanjenje protoka plina. (Montgomery, 2013b).

Prema rezultatima istraživanja koje su proveli Yang i suradnici (2015) na Xi'an Petroleum Sveučilištu, frakturiranjem ležišnih stijena primjenom VES fluida mogu se ostvariti bolji rezultati od frakturiranja fluidom na bazi vode uz dodatak guara. Ispitivanje je provedeno tijekom frakturiranja ležišta plina Sulige u sjeverozapadnoj Kini. Ležišna stijena je pješčenjak propusnosti manje od $10^{-3} \mu\text{m}^2$ i poroznosti od 7 % do 15 %. Ležini tlak je 28 MPa, a temperatura na dnu bušotine 90 °C. Kao fluid za frakturiranje u jednoj od bušotina korišten je VES fluid. Nakon završetka frakturiranja proizvodnja plina povećala se za 10 m³/d, dva puta više u odnosu na bušotine u kojima se frakturiralo fluidom na bazi vode i guara (Yang i dr., 2015).

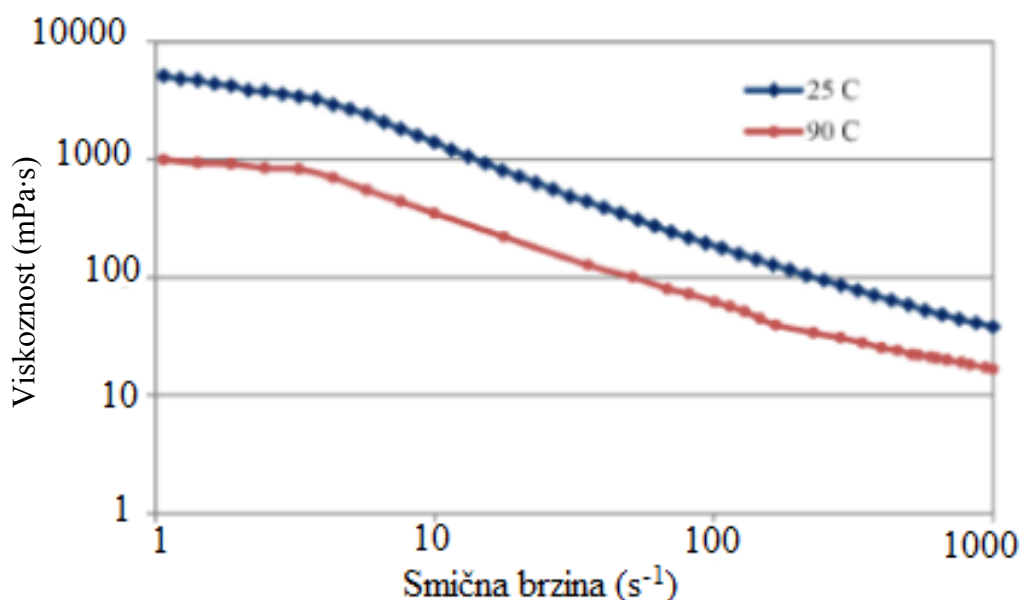
Ispitan je fluid sastavljen od: vode, viskoelastične površinski aktivne tvari JX-1 (35 %-tna otopina JX-1 u vodi), polimera PA-X (hidrofobni modificirani polimer s ionskim nabojem). Na slici 3.3 prikazana je ovisnost viskoznosti fluida koji sadrži 0,15 % polimera PA-X o koncentraciji površinski aktivne tvari JX-1. Viskoznost je određena pri temperaturi od 90 °C i pri smičnoj brzini od 100 s⁻¹ (Yang i dr., 2015).



Slika 3.3. Utjecaj koncentracije viskoelastične površinski aktivne tvari JX-1 na viskoznost 0,15 %-tne vodene otopine polimera PA-X (Yang i dr., 2015)

Prema podacima prikazanim na slici 3.3 može se zaključiti da viskoznost fluida (0,15 %-tna vodena otopina polimera PA-X) raste s povećanjem koncentracije površinski aktivne tvari JX-1. Micele se umrežuju međusobno i s polimerima, zbog čega se formira viskoelastični gel. Ovakav model molekularne interakcije zasniva se na slabim i reverzibilnim nekovalentnim vezama između molekula (Yang i dr., 2015).

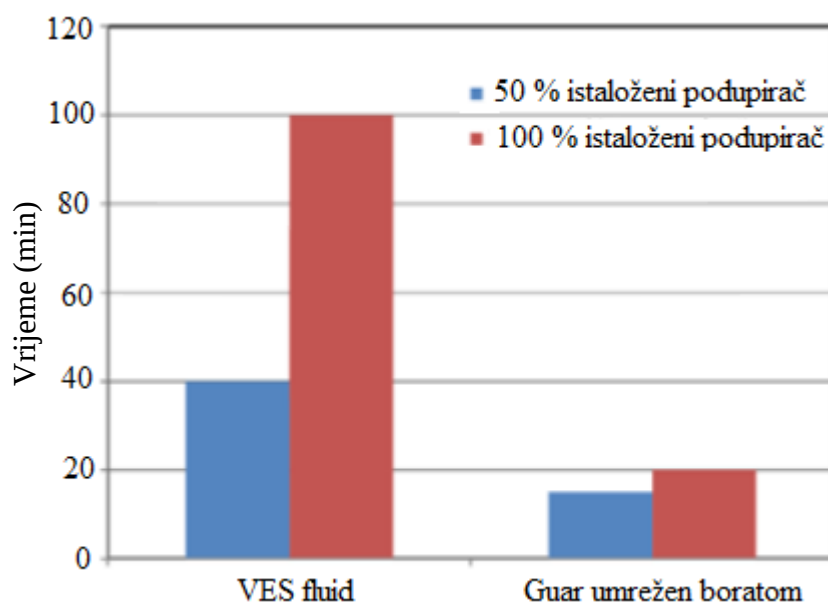
VES fluidi su smično razrjeđujući fluidi jer se njihova viskoznost smanjuje s povećanjem smične brzine kao što je prikazano na slici 3.4. Vrijednost viskoznosti pri niskim smičnim brzinama je veoma velika (preko 1000 mPa·s), dok se s povećavanjem smične brzine smanjuje do vrijednosti nižih od 100 mPa·s. Ovo svojstvo fluida omogućava zadržavanje podupirača u suspenziji u pukotini pri malim vrijednostima dobave i manje otpore protjecanju pri protiskivanju fluida visokim dobavama (Yang i dr., 2015).



Slika 3.4. Ovisnost viskoznosti VES fluida o smičnoj brzini pri 25 °C i 90 °C (Yang i dr., 2015)

VES fluid, za zadovoljavajući prijenos podupirača, treba imati viskoznost 50 mPa·s ili manje pri smičnoj brzini $100 s^{-1}$ zbog viskoelastičnih svojstava. U ovom istraživanju suspenzija podupirača u VES fluidu je provedena u statičkim uvjetima pri 80 °C. Korišteni su keramički podupirači srednje gustoće, prosijani na situ 20/40 mesha. Rezultati su prikazani na slici 3.5. Može se vidjeti da VES fluid održava podupirače u suspenziji puno bolje od fluida na bazi guara s boratom kao umreživačem. Razlog tome je odlična

elastičnost fluida formirana umrežavanjem micela s hidrofilnim modificiranim polimerom PA-X (Yang i dr., 2015).



Slika 3.5. Vrijeme taloženja podupirača iz VES fluida i fluida na bazi guara umreženog boratom pri 80 °C (Yang i dr., 2015)

Sposobnost zadržavanja podupirača u suspenziji ispitana je i za dinamičke uvjete korištenjem simulatora pukotine velikih razmjera. Rezultati su pokazali da VES fluidi odlično zadržavaju podupirače u suspenziji u rasponu temperature od 60 °C do 90 °C. Nakon završetka ispitivanja 90 % podupirača je ostalo u suspenziji (Yang i dr., 2015).

Ispitana je i toksičnost sastojaka VES fluida. U tablici 3.2. prikazani su EC_{50} vrijednosti sastojaka VES-a pri čemu je EC_{50} (*engl. Effective Concentration*) koncentracija komponente pri kojoj je na 50 % ispitanih uzoraka vidljiv njezin učinak (Yang i dr., 2015). Rezultati su pokazali da su sastojci VES-a netoksični i ekološki prihvatljivi.

Tablica 3.2. Toksičnost sastojaka VES fluida (Yang i dr., 2015)

Sastojak	EC_{50} (mg/l)	Klasifikacija
Površinski aktivna tvar (JX-1)	$1,12 \cdot 10^{-5}$	Netoksičan
Modificirani polimer (PA-X)	$1,81 \cdot 10^{-5}$	Netoksičan

Ispitivanja su pokazala da je VES fluid smično razrjeđujući te da ima reverzibilnu molekularnu strukturu, a njegove komponente je moguće degradirati. Hidrofobni modificirani polimer VES fluida se može degradirati korištenjem razbijača, dok se viskoelastična površinski aktivna tvar degradira u kontaktu s naftom u ležištu uzrokujući promjenu strukture micela iz crvolikog u sferični oblik pri čemu micle gube svoju viskoelastičnost. Za ležišta suhog plina, u te svrhe dodaju se organski razbijači. Upotrebom VES fluida ostvaruje se niži diferencijalni tlak, koristi manja koncentracija PAT-a i manje aditiva nego upotrebom guar fluida. Nakon završetka frakturiranja VES fluid ostavlja malu količinu taloga u ležištu pri čemu izaziva i malo oštećenje ležišne stijene (Yang i dr., 2015).

3.1.2. Fluidi na bazi ulja

Fluidi na bazi ulja se koriste prilikom frakturiranja u vodoosjetljivim formacijama. Prednost fluida na bazi ulja u odnosu na druge vrste fluida za frakturiranje je kompatibilnost sa većinom ležišnih stijena. Glavni nedostaci su problemi geliranja koji se mogu pojaviti pri visokoj viskoznosti ili u prisutnosti prirodnih površinski aktivnih tvari. Kod korištenja prerađene nafte (dizel) troškovi su veoma visoki i nafta mora biti čista, bez aditiva. Također, kod korištenja fluida na bazi ulja javljaju se problemi vezani za sigurnost osoblja i zaštitu okoliša, što je najvažniji nedostatak u odnosu na fluide na bazi vode (Montgomery, 2013a). Jedan od najnovijih fluida na bazi ulja priprema se s ukapljenim naftnim plinom na bazi dizela (UNP). Tehnologija frakturiranja ukapljenim naftnim plinom razvijena je u svrhe frakturiranja naslaga šejla. Postoje dvije metode frakturiranja UNP-om: „GasFrac“ i „EcorpStim“. U „GasFrac“ tehnici, UNP je geliran prije frakturiranja u svrhu kvalitetnijeg prenošenja podupirača. „GasFrac“ UNP fluid za frakturiranje ima nisku vrijednost viskoznosti i gustoće te ostvaruje nisku površinsku napetost u kontaktu s ležišnom stijenom i fluidom. Kod „EcorpStim“ metode frakturiranja, UNP nije geliran jer se ne koriste kemijski aditivi za podešavanje svojstava. Kao podupirači upotrebljavaju se plutajući materijali (*engl. buoyant proppants*), kao što su silt ili fuleren (*engl. fullerene*), čime se potiče njihov kvalitetan prijenos od površine do pukotine. Glavne prednosti upotrebe ukapljenog naftnog plina za frakturiranje su: uvelike smanjena upotreba vode, upotreba manje aditiva u odnosu na ostale tipove fluida za frakturiranje, niska vrijednost viskoznosti, gustoće i površinske napetosti što rezultira manjom količinom potrošene energije, brzo ostvariv povratni tok (24 sata) te mogućnost

povrata i do 100 % fluida za frakturiranje. Glavni nedostatak upotrebe ukapljenog naftnog plina u odnosu na druge tipove fluida za frakturiranje su veliki troškovi izvedbe frakturiranja. Zbog svoje niske viskoznosti UNP treba utiskivati pri velikom tlaku kako bi se stvorile pukotine željene veličine. Povratni tok fluida je u plinovitom stanju pa se nakon završetka frakturiranja naftni plin treba ponovo ukapljiti što predstavlja dodatne troškove (Coltri i Gandossi, 2013).

3.1.3. Fluidi na bazi kiseline

Fluidi na bazi kiseline primjenjuju se za uklanjanje oštećenja ležišne stijene izazvanog fluidima koji se koriste tijekom bušenja, opremanja, održavanja ili gušenja bušotine te izdvajanjem taloga iz proizvedene slojne vode (Gaurina-Međimurec, 2004). Za vrijeme uklanjanja oštećenja, velika površina stijene je u kontaktu s kiselinom. Zbog toga je vrijeme trajanja reakcije vrlo kratko te je teško obraditi stijenu dublje od 60 cm od kanala bušotine (Gaurina-Međimurec, 2004). Kod frakturiranja kiselinom, ležište je hidraulički frakturirano, a nakon toga se u ležišnu stijenu kiselinom urezuju pukotine. Kiseline koje se koriste za obradu ležišne stijene moraju reagirati s određenim tvarima i davati topive produkte. Ne smiju reagirati s čelikom te moraju biti sigurne za rukovanje i imati prihvatljivu cijenu. Osnovni tipovi kiselina koji se koriste za obradu ležišnih stijena su klorovodična (HCl), klorovodična-fluorovodična (HCl-HF), fluorovodična (HF), octena (CH_3COOH), mravlja (HCOOH) i sumporasta (H_2SO_3) kiselina (Gaurina-Međimurec, 2004).

3.1.4. Plinizirani fluidi

Plinizirani fluidi za frakturiranje (*engl. energized fluids*) su definirani kao fluidi koji u svom sastavu sadrže najmanje jednu stlačivu komponentu, plin. To su najčešće dušik i ugljikov dioksid (Watts, 2014). Prednosti pliniziranih fluida su brži i učinkovitiji povratak radnog fluida na površinu. S manjom količinom vode u svom sastavu smanjuju mogućnost oštećenja ležišne stijene. U nekonvencionalnim ležištima, pružaju energiju potrebnu za kretanje ugljikovodika u područja niskog tlaka ili jakih kapilarnih sila te zbog svoje topljivosti omogućuju lakše kretanje viskoviskoznih ugljikovodika. Plinizirani fluidi su idealan izbor za frakturiranje niskopropusnih ležišta, vodoosjetljivih stijena ili stijena s niskim tlakom. Uz sve navedene prednosti njihova upotreba nije široka. Razlog toga su

dodatni troškovi zbog opskrbe dušikom i ugljikovim dioksidom te dodatnom opremom potrebnom za izvedbu frakturiranja (Watts, 2014).

Tekući ugljikov dioksid (CO_2) je zbog svojih svojstava odličan izbor za frakturiranje. Inertan je i ovisno o temperaturi i tlaku u ležištu može biti u tekućem ili plinovitom stanju. Upravo zbog toga brzo ostvaruje povratni tok te ne oštećuje ležišnu stijenu. Tijekom povratnog toka uplinjeni ugljikov dioksid ekspandira i djeluje kao plinski lift te na taj način pridonosi povećanju pridobivanja ugljikovodika. Također, njegova sposobnost adsorpcije sa šejlom je pet puta snažnija od adsorpcije metana sa šejlom pa u naslagama šejla može poboljšati relativnu propusnost za ugljikovodike (Coltri i Gandossi, 2013).

Frakturiranje tekućim dušikom (N_2) je sasvim nova tehnologija frakturiranja. Dušik (N_2) se ukapljuje pri temperaturi $-185\text{ }^\circ\text{C}$. Utiskivanjem tekućeg dušika pri toj temperaturi izaziva termalno inducirano frakturiranje ležišne stijene zbog razlike između temperature ležišta i temperature fluida za frakturiranje. Glavna prednost upotrebe tekućeg dušika kao fluida za frakturiranje je stvaranje samopodupirujućih pukotina. Naime, temperaturna razlika tekućeg dušika i ležišne stijene uzrokuje lomljenje stijene, a nastale krhotine ostaju u pukotini osiguravajući njenu stabilnost (Coltri i Gandossi, 2013).

3.1.5. Pjene

Pjene su fluidi sastavljeni od komponenti koje se ne miješaju s tekućinama kao što su dušik i ugljikov dioksid. Osim tipova pjena navedenih u tablici 3.1., u praksi se koristi emulzija dušika (N_2) i tekućeg ugljikovog dioksida (CO_2) te emulzija kondezata ili dizela s vodom. U zadnjoj navedenoj vrsti pjene viskoznost se kontrolira omjerom vode i ugljikovodika. Kod pjena formiranih s dušikom ili ugljikovim dioksidom u vodi koja sadrži upjenjivač, udio plina varira od 65 do 85 %. Ovisno o potrebi frakturiranja udio plina se može smanjiti (20 do 30 %) kako bi se formirali plinizirani fluidi. Ukoliko se količina plina u pjeni poveća na više od 80 % tada se formira magla. Takav tip fluida se ne primjenjuje za frakturiranje (Montgomery, 2013a). Pjene, u svom sastavu, sadrže manju količinu tekuće faze od ostalih fluida navedenih u tablici 3.1., zbog čega uzrokuju manje oštećenje ležišne stijene, a i manja je količina tekuće faze koju treba vratiti iz ležišta (Coltri i Gandossi, 2013). Veoma su čisti fluidi, odlično kontroliraju gubitak fluida, osiguravaju prenošenje podupirača te se gravitacijski separiraju (Montgomery, 2013a). Glavni nedostaci pjena kao fluida za frakturiranje jesu sigurnost (utiskivanje plina pri visokom

tlaku ili utiskivanje zapaljivog fluida), visoki troškovi te nedostupnost komponenti u određenim područjima (Montgomery, 2013a).

3.1.6. Fluidi na bazi alkohola

Tehnologija frakturiranja fluidom na bazi metanola se počela razvijati krajem 20. stoljeća. Prva ležišta frakturirana fluidom na bazi metanola nalazila su se u Kanadi i Argentini. Ležišta su bila slabopropusna s visokim sadržajem gline, niskim slojnim tlakom i malim količinama rezervi ugljikovodika (Coltri i Gandossi, 2013). Danas se za frakturiranje fluidom na bazi alkohola u te fluide dodaju aditivi za podešavanje njihovih svojstava. Za povećanje viskoznosti se koriste sintetički polimeri ili guar, dok se za umrežavanje upotrebljavaju metalni umreživači, titan i cirkon. Glavne prednosti frakturiranja fluidom na bazi alkohola su smanjena količina vode, biorazgradivost alkohola pri aerobnim i anaerobnim uvjetima (metanol), topljivost u vodi i niska površinska napetost. Dok se kao glavni nedostaci izdvajaju zapaljivost i niska točka isparavanja metanola. Metanol isparava pri 11,6 °C nakon čega sa zrakom formira lako zapaljivu smjesu što predstavlja potencijalnu opasnost za osoblje (Coltri i Gandossi, 2013).

3.2. Zahtjevi za uspješno hidrauličko frakturiranje

Za uspješno izvedbu hidrauličkog frakturiranja, fluid za frakturiranje treba ispuniti sljedeće zahtjeve. To su (Čikeš, 2003):

- kompatibilnost s ležišnom stijenom,
- kompatibilnost s ležišnim fluidom,
- održavanje podupirača u suspenziji i prenošenje istog duboko u pukotinu,
- viskoznost dostatna da se stvori pukotina potrebne širine za prihvat podupirača,
- stabilnost, tj. treba održavati viskoznost tijekom cijelog postupka,
- djelotvornost, tj. mala filtracija,
- lako ostvariv povratak iz ležišta,
- ostvarenje malog gubitka tlaka zbog trenja u tubing-u,
- jednostavnost pripreme i izvođenja na terenu i
- ekonomska isplativost.

Ukoliko fluid za frakturiranje nije kompatibilan s ležišnom stijenom ili ležišnim fluidom, može doći do reakcije između radnog fluida i stijene ili ležišnog fluida zbog čega frakturiranje neće biti uspješno izvedeno. Posljedice tih reakcija su: bubrenje i migriranje glina, stvaranje emulzija ili taloga i otapanje veziva stijene (Čikeš 2003). Sljedeće važno svojstvo fluida za frakturiranje jest sposobnost nošenja podupirača. Njihova uloga jest održavanje pukotine otvorenom nakon što proces frakturiranja završi. Idealni podupirač treba biti čvrst, otporan na drobljenje i koroziju te po mogućnosti dostupan po niskoj cijeni (www.slb.com, 2010). Od svih navedenih svojstava, najvažnije svojstvo je viskoznost fluida. Viskoznost mora biti dovoljno visoka (100 do 1000 mPa·s) da stvori pukotinu (0,5 do 2 cm) i da omogućiti unošenje podupirača u stvorene pukotine te dovoljno niska kako bi se utisnuti radni fluid mogao povratnim tokom pridobiti iz ležišta. Velika vrijednost viskoznosti povećava troškove, povisuje radni tlak što može prouzročiti neželjeno povećanje visine pukotine i može smanjiti vodljivost pukotine jer mnogi aditivi korišteni za povećanje viskoznosti ostavljaju talog koji smanjuje propusnost podupirača (Montgomery, 2013a).

4. Aditivi

Za ostvarivanje hidrauličkog frakturiranja, fluid mora biti utiskivan pri tlaku dovoljno velikom da izazove frakturiranje stijene te pri dovoljno velikoj dobavi za omogućavanje produljenja pukotine. Prvi fluidi korišteni za frakturiranje bili su na bazi ulja, dok danas prevladavaju fluidi na bazi vode. Fluidi na bazi vode su ekonomičniji i lakše im se mogu podešavati svojstava dodavanjem različitih aditiva (Harris, 1988).

U fluide za frakturiranje aditivi se dodaju iz dva razloga (Harris, 1988):

- lakše stvaranja pukotine i povećanje sposobnosti nošenja podupirača i
- smanjenje oštećenja ležišne stijene,

Aditivi koji olakšavaju stvaranje pukotine su: viskoziferi, stabilizatori temperature, aditivi za smanjenje filtracije i za kontrolu pH vrijednosti. Smanjenje oštećenja stijene postiže se: razbijačima gela, baktericidima, površinski aktivnim tvarima, stabilizatorima gline i plinovima (Harris, 1988). U tablici 4.1. prikazani su aditivi i njihova funkcija u fluidu za frakturiranje.

Tablica 4.1. Aditivi i njihova funkcija u fluidu za frakturiranje

Aditiv	Funkcija
Voda	bazni fluid
Stabilizatori gline	sprječavanje hidratacije gline
Smanjivači trenja	smanjenje trenja pri protjecanju
Viskoziferi	povećanje viskoznosti fluida
Umreživači	umrežavanje fluida
Razbijači	razbijanje (degradacija) gela nakon frakturiranja
Puferi	reguliranje pH vrijednosti fluida
Baktericidi	sprječavanje djelovanja anaerobnih bakterija

4.1. Voda

Za hidrauličko frakturiranje se obično koristi svježa voda, iako se može koristiti i morska voda. Nedostatak morske vode je prisutnost sumpora koji može reagirati sa vezanom vodom u ležištu (*engl. connate water*). Na taj način se stvara sumpor kojeg sulfatreducirajuće bakterije koriste za stvaranje korozivnog plina sumporovodika (Montgomery, 2013b). Osim toga, u ležišnoj stijeni mogu postojati minerali koji nisu kompatibilni sa mineralima otopljenim u vodi. Na primjer, barij u ležišnoj stijeni može reagirati sa sulfatima iz morskse vode te stvoriti talog koji može smanjiti propusnost frakturiranog ležišta. Nakon zavšetka procesa frakturiranja, korištena svježa voda se obrađuje zbog mogućnosti postojanja taloga u njoj te se ponovo upotrebljava za hidrauličko frakturiranje (Montgomery, 2013b).

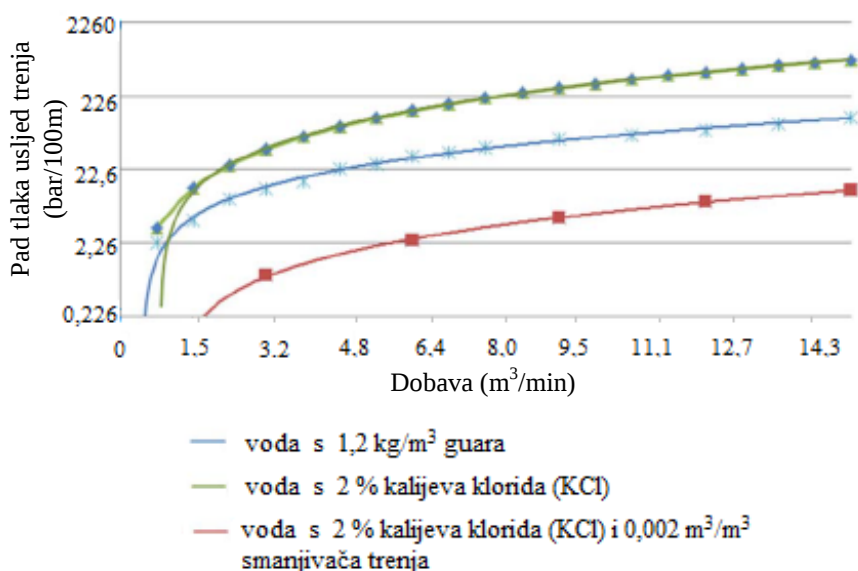
4.2. Stabilizatori gline

Inhibitori hidratacije gline (*engl. clay control agents*) se dodaju u fluid za frakturiranje na bazi vode kako bi se spriječila reakcija vode iz fluida s mineralima gline u ležištu. U vodu se najčešće dodaje kalijev klorid (KCl) u koncentracijama od 2 % do 8 %. Osim kalijeva klorida, može se koristiti natrijev klorid (NaCl) ili kalcijev klorid (CaCl₂) (Montgomery, 2013b). Frakturiranjem fluidima na bazi kiseline, u njih se za stabilizaciju gline dodaju polikvaternarni amini (*engl. polyquaternary amines - PQA*) ili poliamini (*engl. polyamines - PA*) u koncentracijama od 0,1 % do 0,4 %. Ti aditivi su najdjelotvorniji ako se dodaju u nahodnicu i ne bi ih se trebalo dodavati u kiselinu, iako se to u praksi često radi (Gaurina-Međimurec, 2004).

4.3. Smanjivači trenja

Tijekom protiskivanja fluida za frakturiranje dolazi do pada tlaka zbog trenja između fluida i cijevi ili stijenki kanala bušotine. U isto vrijeme se zbog trenja ostvaruje povećanje vrijednosti dinamičkog tlaka na dno bušotine. U svrhu smanjenja pada tlaka protiskivanja i povećanja dinamičkog tlaka zbog trenja, u fluid za frakturiranje se dodaju smanjivači trenja (*engl. friction reducers*). Obično se dodaju u koncentracijama do 0,0075 m³/m³ vode. Najčešći smanjivači trenja su: poliakrilna kiselina (*engl. Polyacrylic Acid – PAAc*), poliakrilamid (*engl. Polyacrylamide - PAAm*), djelomično hidrolizirani

poliakrilamid (*engl. Partially Hydrolyzed Polyacrylamide – PHPA*) i akrilamidometilpropan sulfat (*engl. AcrylamidoMethylPropane Sulfonate – AMPS*). Na slici 4.1. prikazana je usporedba vrijednosti trenja prilikom protiskivanja vode s 2 % kalijeva klorida (KCl), vode s 2 % kalijeva klorida (KCl) i $0,002 \text{ m}^3/\text{m}^3$ vode smanjivača trenja te vode s $1,2 \text{ kg}/\text{m}^3$ guara (Montgomery, 2013b).



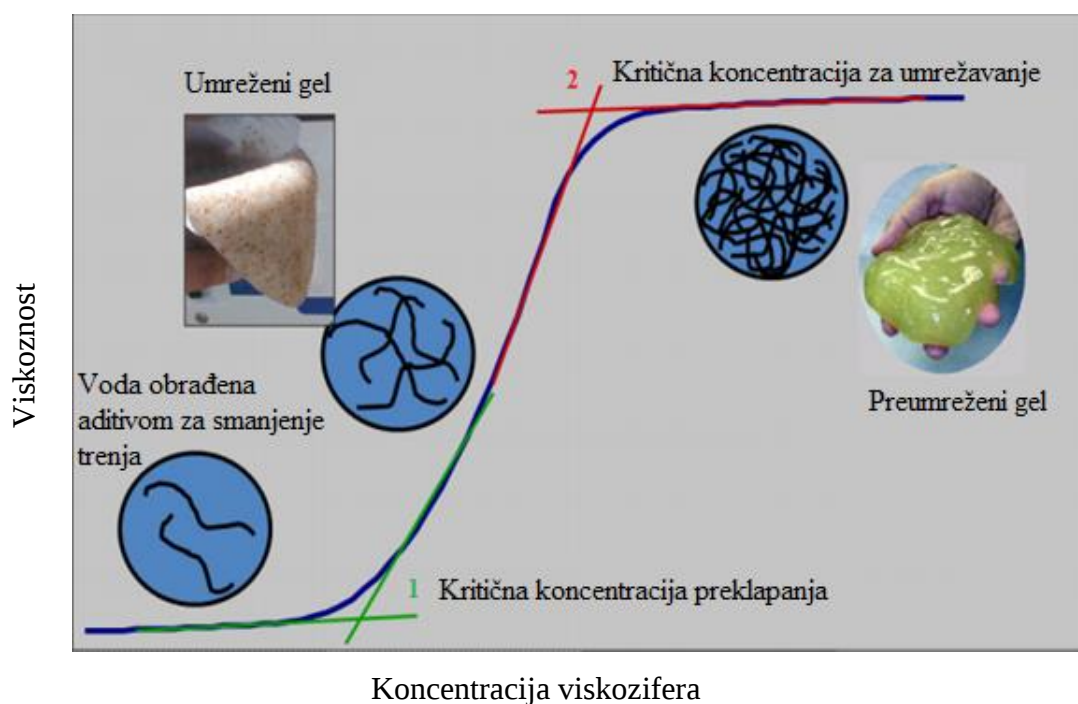
Slika 4.1. Prikaz profila gradijenta pada tlaka uslijed trenja za vodu obrađenu guarom i/ili kalijevim kloridom (Montgomery, 2013b)

Na temelju podataka prikazanih na slici 4.1. može se zaključiti da se povećanjem protoka fluida povećavaju otpori protjecanju uslijed trenja uzrokujući time povećanje pada tlaka. Osim toga, vidljivo je da se protiskivanjem vode obrađene smanjivačem trenja (*engl. slickwater*) bitno smanjuju otpori protjecanju, a time i pad tlaka tijekom protiskivanja u odnosu na protiskivanje vode s viskoziferom i s KCl-om, ali bez dodatka smanjivača trenja.

4.4. Viskozeri

Viskoziferi su aditivi koji se dodaju u fluid radi povećanja njegove viskoznosti. Povećanjem viskoznosti povećava se širina pukotine, a time i količina podupirača koju pukotina može primiti, smanjuje se filtracija fluida i gubitak tlaka zbog trenja te se poboljšava prijenos podupirača od površine do pukotine. Vrijednost viskoznosti fluida

ovisi o molekulskoj masi viskozifera u njegovom sastavu. Povećanjem koncentracije viskozifera u fluidu, molekule fluida se vežu u dugo-lančane strukture uzrokujući mijenjanje prirode fluida od kapljevine do pseudoplastičnog fluida (Montgomery, 2013b). Za kvalitetan prijenos niske do umjerene količine podupirača potrebna je viskoznost fluida postignuta s koncentracijom viskozifera od $3,6 \text{ kg/m}^3$ do $6,0 \text{ kg/m}^3$, dok je za prijenos velikih količina podupirača potrebna veća vrijednost viskoznosti fluida (Harris, 1988). Tijekom izvođenja frakturiranja viskoznost fluida se smanjuje zbog utjecaja temperature. Kao donja granica vrijednosti viskoznosti pri kojoj frakturiranje može biti uspješno izvedeno uzima se $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Također, za uspješnu izvedbu frakturiranja viskoznost se treba održavati na određenoj vrijednosti ovisno o uvjetima u ležištu i vrsti ležišne stijene. Kako bi se izbjegla razgradnja (degradacija) gela tijekom frakturiranja i smanjenje njegove viskoznosti ispod $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, povećava se koncentracija viskozifera ili se dodaju umreživači u svrhu povećanja viskoznosti. Na slici 4.2. prikazana je ovisnost viskoznosti o koncentraciji viskozifera (Montgomery, 2013b).



Slika 4.2. Ovisnost viskoznosti otopine o koncentraciji polimera (Montgomery, 2013b)

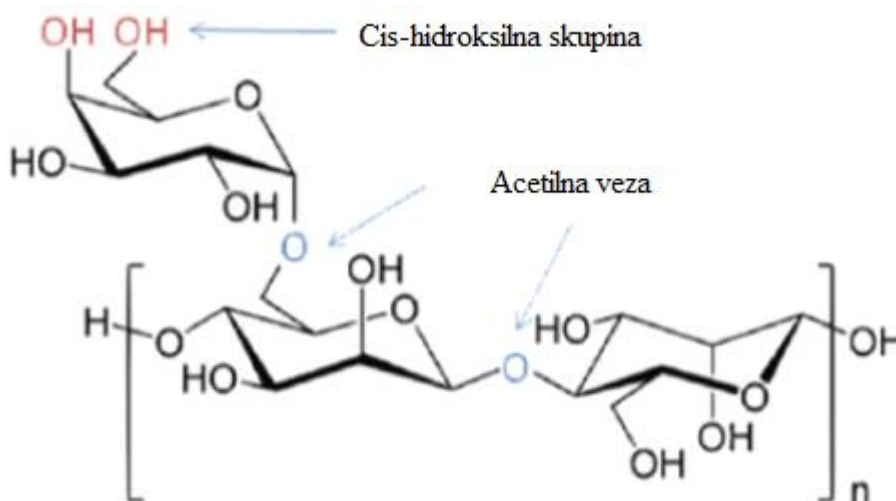
Za vodu, obrađenu aditivom za smanjenje trenja (*engl. slickwater*) koncentracija viskozifera treba biti ispod točke 1 na slici 4.2., a za umrežene gelove između točaka 1 i 2. Kad koncentracija viskozifera prekorači vrijednost koncentracije u točki 2, dolazi do procesa sinereze (*engl. sineresis*) u kojem je gel preumrežen (*engl. over-crosslinked*) te se

voda istiskuje iz matriksa gela. Uklanjanjem vode iz otopine tijekom filtracije, naglo se povećava koncentracija polimera u pukotini što uzrokuje smanjenje propusnosti podupirača (Montgomery, 2013b).

Prvo sredstvo za povećanje viskoznosti vode bio je škrob, no zbog njegove osjetljivosti na smicanje, temperaturne nestabilnosti i bakterijske degradacije zamijenio ga je guar. Danas su u uporabi derivati guara, hidroksipropilguar (*engl. HydroxyPropyl Guar - HPG*), karboksimetil guar (*engl. CarboxyMethyl Guar - CMG*) i karboksimetilhidroksipropilguar (*engl. CarboxyMethylHydroxyPropyl Guar - CMHPG*). U uporabi su i derivati celuloze, hidroksietilceluloza (*engl. HydroxyEthyl Cellulose - HEC*) i hidroksipropilceluloza (*engl. HydroxyPropyl Cellulose - HPC*). Fluidi na vodenoj osnovi mogu se pripremiti dodavanjem površinski aktivnih tvari (viskoelastični fluidi) (Čikeš 2003). U nastavku se detaljnije opisuju aditivi za povećanje viskoznosti.

4.4.1. Guar

U fluidima za frakturiranje najčešće korišteni aditivi za povećanje viskoznosti odnosno viskoziferi su guar i njegovi derivati (HPG, CMG, CMHPG). Guar pripada porodici mahunarki najviše uzgajanih u Indiji. Na slici 4.3. prikazana je kemijska struktura guara (Montgomery, 2013b).

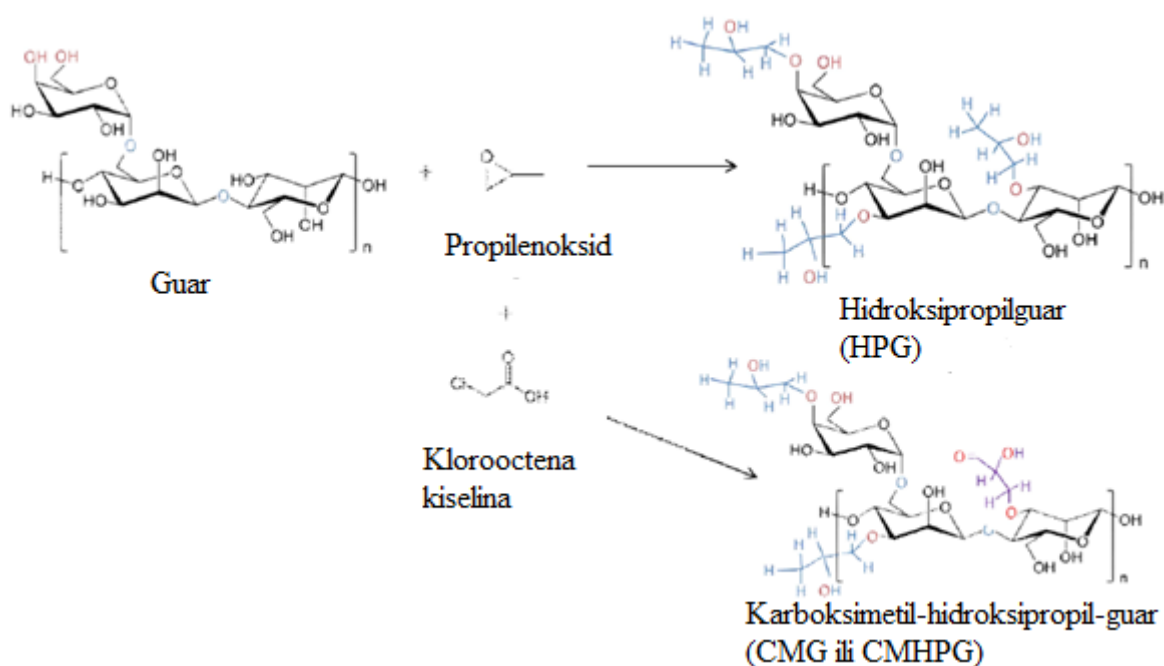


Slika 4.3. Kemijska struktura guara (Montgomery, 2013b)

Na temelju kemijske strukture guara prikazane na slici 4.3. može se zaključiti da se guar može umrežiti pomoću cis-hidroksilne skupine, a razgraditi preko acetilne veze.

Prefiks cis- znači da se obje hidroksilne skupine, preko kojih se guar umrežava, nalaze na istoj strani u odnosu na vezu atoma ugljika u kemijskoj strukturi guara.

Nakon degradacije guara, ostaje 6 % do 10% početne količine guara u obliku netopivog taloga. Modificiranjem guara smanjuje se količina nastalog netopivog taloga, poboljšava temperaturna stabilnost i umreženje u fluidima niže pH vrijednosti. Guar se može kemijski modificirati s propilen oksidom pri čemu se dobije HPG i s monoklorooctenom kiselinom da se dobije CMG ili CMHPG. Navedeni kemijski procesi prikazani su na slici 4.4. (Montgomery, 2013b).



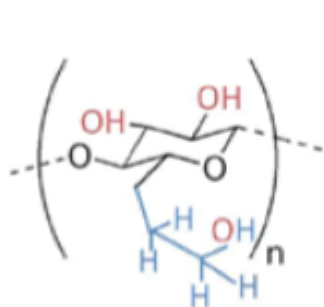
Slika 4.4. Proces stvaranja derivata guara: HPG, CMG i CMHPG (Montgomery, 2013b)

Korištenjem guara i njegovih derivata smanjuje se filtracija fluida za frakturiranje jer se, nakon početne filtracije odnosno gubitka fluida, guar taloži na stijenke kanala bušotine i stvara kolač. Početna filtracija (*engl. spurt loss*) je veoma kratka te se izgubi mala količina fluida. Osim na smanjenje gubitka fluida, pažnju treba obratiti i na pH vrijednost fluida. Za vrijeme dodavanja guara u fluid, pH vrijednost fluida treba biti iznad 7 da se postigne zadovoljavajuća disperzija guara u baznom fluidu. Kad je guar raspršen u fluidu, pH vrijednost se smanjuje ispod 6 da se omogući hidratacija guara. Nakon završetka hidratacije pH vrijednost baznog fluida treba biti blizu početne vrijednosti (Montgomery, 2013b).

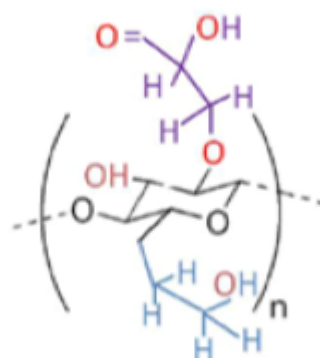
Kao zamjena guaru može se koristiti poliakrilamid (*engl. Polyacrylamide - PAM*). Poliakrilamid se upotrebljava za smanjenje trenja i za povećanje viskoznosti suspenzije pijeska u vodi. Dizajniran je tako da može biti degradiran korištenjem oksidativnih razbijača (*engl. oxidative breakers*). Za razliku od guaru, poliakrilamid nakon degradiranja ostavlja manje količine taloga što smanjuje oštećenje ležišne stijene. Poliakrilamid kao viskozifer koristi se uglavnom u nekonvencionalnim ležištima i pokazuje poboljšanje indeksa produktivnosti u odnosu na bušotine u istom ležištu koje je frakturirano guar gelom (Blamble i Pyncheon, 2016).

4.4.2. Celuloza i njeni derivati

Modificiranjem celuloze s propilen oksidom, odnosno monoklorooctenom kiselinom dobiju se hidroksietil celuloza (*engl. HydroxyEthyl Cellulose - HEC*) i karboksimetilhidroksietil celuloza (*engl. CarboxyMethlyHydroxyEthyl Cellulose - CMHEC*). Kemijske strukture HEC-a i CMHEC-a prikazane su na slici 4.4. (Montgomery, 2013b).



Hidroksietil celuloza (HEC)



Karboksimetil-hidroksietil celuloza (CMHEC)

Slika 4.5. Kemijska struktura HEC i CMHEC (Montgomery, 2013b)

Na slici 4.5. se može vidjeti da su hidroksilne skupine u hidroksietil celulozi u prijelaznom položaju zbog čega se ona ne može umrežiti te se može koristiti samo kao linearni gel. Upravo zbog toga se hidroksietil celulozi dodaje karboksi-metil grupa koja omogućava njegovo umreženje na isti način na koji se umrežava i guar. Ova pojava se događa kad su koncentracije viskozifera veće od 6 kg/m^3 vode (Montgomery, 2013b).

HEC i CMHEC su 100 % topivi u vodi i ostavljaju veoma malo netopivog taloga. Upravo zbog toga se upotrebljavaju za frakturiranje u kojem vodljivost pukotine predstavlja glavni parametar dizajniranja (Montgomery, 2013b).

Osim HEC-a i CMHEC-a, kao viskozifer se upotrebljava i karboksi-metil celuloza (*engl. CarboxyMethyl Cellulose - CMC*). Prema podacima proizvodnje ugljikovodika i rezultatima ispitivanja, korištenjem CMC-a smanjuje se vrijeme hidratacije polimera te za hidrataciju nije potrebno smanjivati pH vrijednosti ispod 7. Ostvaruju se približno jednake vrijednosti viskoznosti fluida u odnosu na one postignute s guarom i njegovim derivatima. Dobivaju se slični podaci o povećanju proizvodnje ugljikovodika kao i u slučajevima kad se u fluidu za frakturiranje koristi guar (Azizov i dr., 2015).

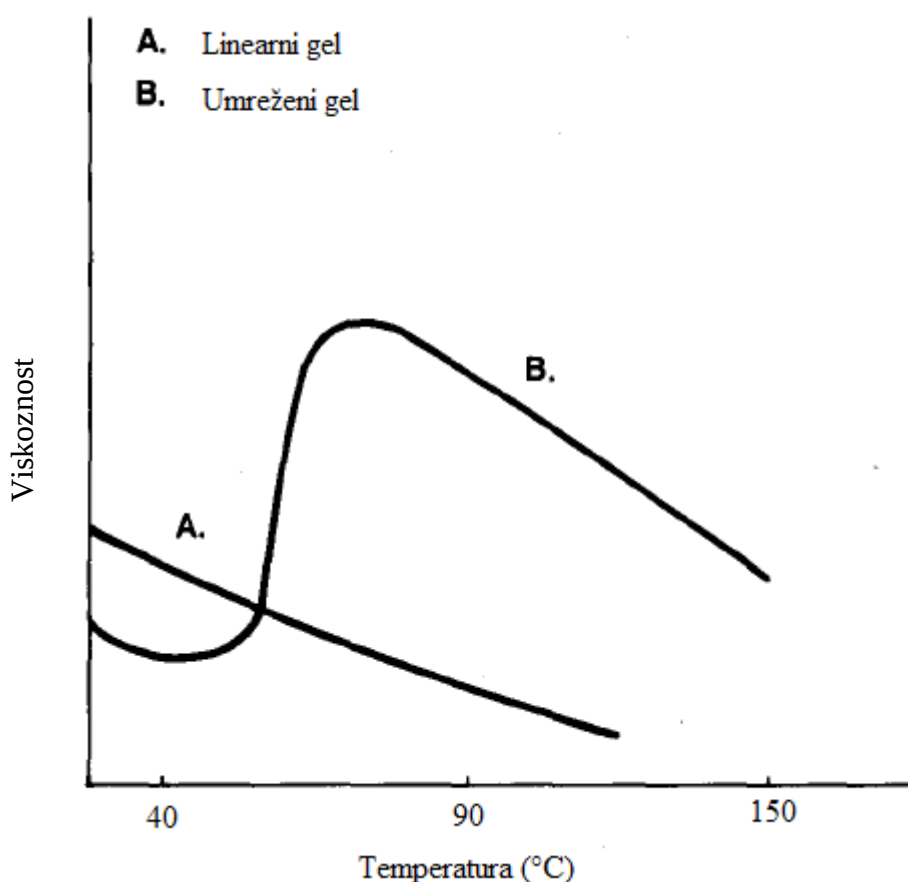
4.4.3. Površinski aktivne tvari (PAT)

Fluidi na bazi vode kojima se viskoznost ostvaruje dodavanjem površinski aktivnih tvari (PAT) nazivaju se viskoelastični fluidi (VES). Povećavanjem koncentracije PAT-a u fluidu se stvaraju nakupine molekula zvane micle koje hidrofobni rep formira jezgru, a hidrofilna glava je u kontaktu sa bazni fluidom. Kako se koncentracija micela povećava one se međusobno umrežuju. Filtracija fluida se kontrolira pomoću viskoznosti. Degradacija fluida se postiže obrađivanjem fluida otapalom, korištenjem elektrolita ili razrjeđivanjem. Glavna prednost ovih fluida je da oni ne smanjuju vodljivost pukotine, dok je glavni nedostatak nekompatibilnost s ležišnim fluidima. Osim što omogućuju stvaranje viskoelastičnih fluida, površinski aktivne tvari se dodaju u fluid za frakturiranje u svrhu smanjenja površinske napetosti između fluida za frakturiranje i ležišnog fluida ili stijene, za sprječavanje promjene močivosti stijene, sprječavanje nastanka emulzije i kao antipjenušavci. Veoma su važni kod ležišta suhog plina u kojima voda, kao komponenta fluida za frakturiranje, može povećati relativnu propusnost za vodu zbog čega može doći do stvaranja vodene blokade što uzrokuje smanjenje protoka plina (Montgomery, 2013b).

3.5. Umreživači

Umreživači (*engl. crosslinkers*) su tvari koje se koriste za povećanje molekulske mase polimera umrežavanjem osnovnog lanca (okosnice) (*engl. backbone*) u 3D strukturu. Dodavanjem umreživača molekule polimera povezuju se u dugo-lančane strukture mijenjajući tako prirodu fluida (linearnog gela) od prave kapljevine do psudoplastičnog

fluida. Time se bez povećanja koncentracije polimera povećava viskoznost fluida (Čikeš, 2003). Osim toga, povećavaju se elastičnost fluida i sposobnost fluida za prenošenje podupirača do pukotine (Montgomery, 2013b). Za gelove na bazi guara i karboksimetilhidroksietil celuloze ((*engl. CarboxyMethlyHydroxyEthyl Cellulose - CMHEC*), kao umreživači najčešće se koriste borati (*engl. borate*), titan (*engl. titanium*), cirkon (*engl. zirconium*), aluminij (*engl. aluminium*) te antimon (*engl. antimony*) (Montgomery, 2013b; Harris, 1988). Na slici 4.6. prikazana je promjena viskoznosti linearnog gela i umreženog gela s povećanjem temperature (Harris, 1988).



Slika 4.6. Promjena viskoznosti linearnog i umreženog gela s povećanjem temperature (Harris, 1988)

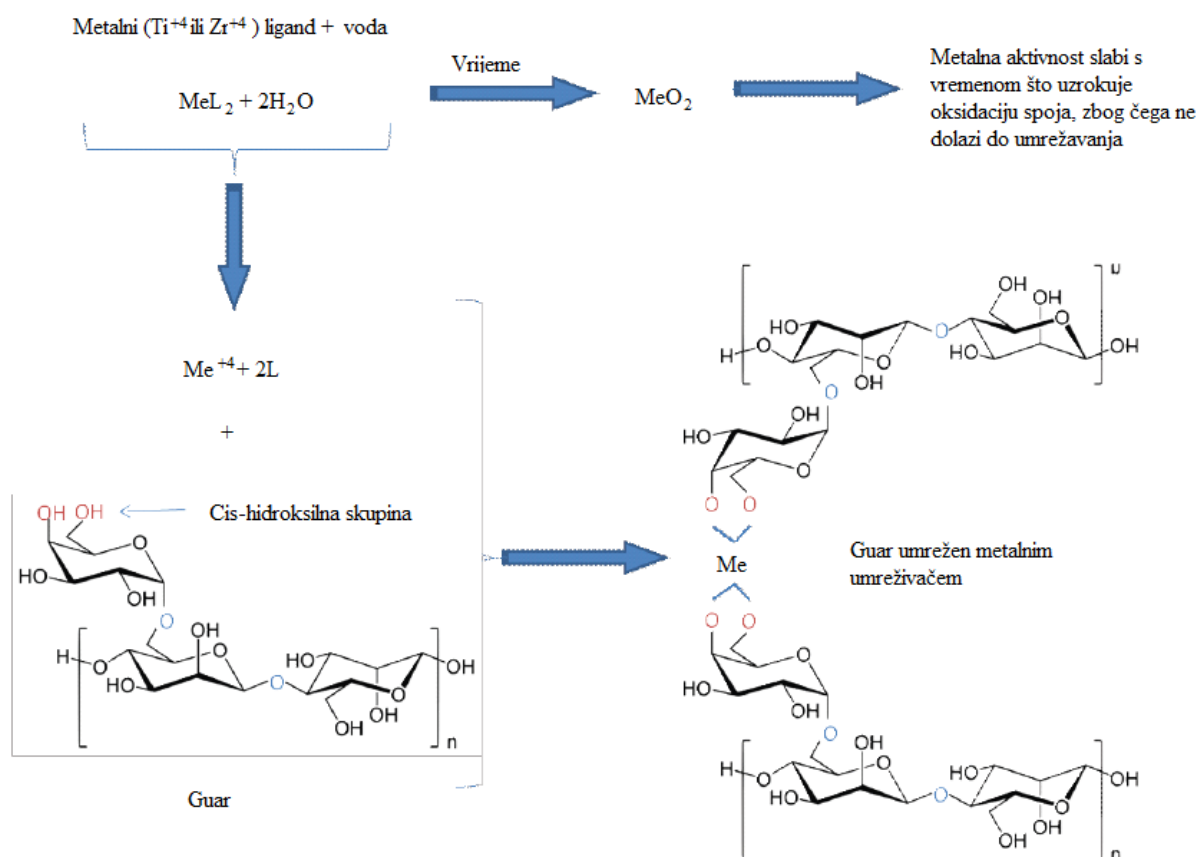
Na temelju slike 4.6. može se zaključiti da se s porastom temperature odvija umrežavanje gela i povećava njegova viskoznost koja se s daljnjim povećanjem temperature počinje smanjivati, ali tek nakon završetka procesa umrežavanja, što mu osigurava dulje vrijeme stabilnosti i široku primjenu u hidrauličkom frakturiranju. Viskoznost linearnog gela se, od početka djelovanja temperature, stalno smanjuje (Harris, 1988).

4.5.1. Borati

Borati (*engl. borate*) su soli borne kiseline (*engl. boric acid*). Borna kiselina otapa soli kalcija, magnezija i organske spojeve borata (*engl. organic borate complexes*). Fluidi umreženi boratom mogu se primjeniti za širok raspon uvjeta. Mehanizam umreživanja je funkcija pH vrijednosti. Fluidi umreženi boratom se pripremaju na terenu miješanjem polimera i borata u vodi pri pH vrijednosti ispod 6. Zatim, tijekom utiskivanja fluida dodaju se puferi koji povećavaju pH vrijednost iznad 8 uzrokujući time formiranje umreženog gela. Stabilni su do temperature 120 °C. Ponovnim podešavanjem pH vrijednosti ispod 6 proces može biti reverzan. Optimalna pH vrijednost za efikasno umreženje borom je 10,5. Svaki polimer koji ima cis-hidroksilne skupine može biti umrežen borom (Montgomery, 2013b).

4.5.2. Titan i cirkon

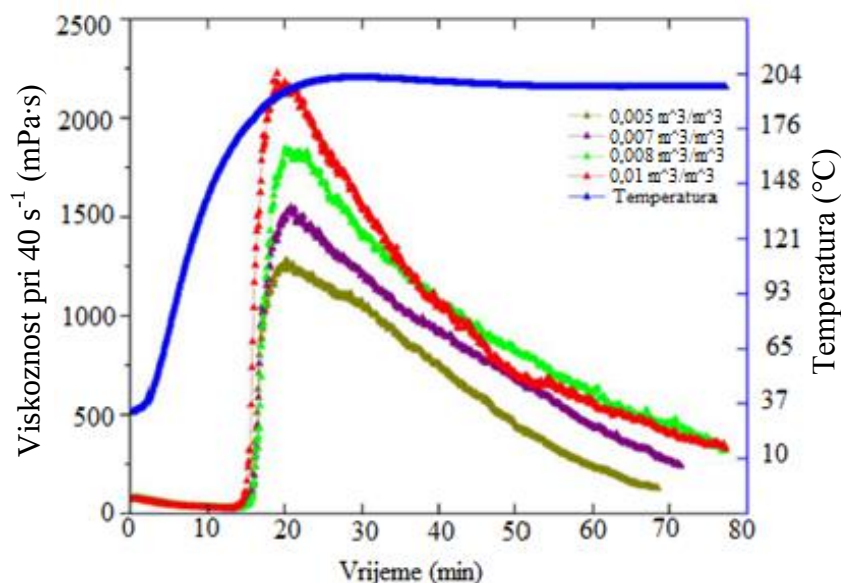
Metalni umreživači (titan i cirkon) su razvijeni zbog ograničenja borata na temperature ispod 121 °C i pH vrijednost fluida iznad 8. Razvijeni su u formi metalnog liganda (*engl. metal ligand*) korištenjem trietanol amina (*engl. triethanol amine*), mliječne kiseline (*engl. lactic acid*) i acetilacetona (*engl. acetylacetone*). Ligand predstavlja atom ili molekulu koja se veže na metalni ion na način da su ligandi elektron-donori, a metalni ioni su elektron-akceptori. U kontaktu s vodom, metal postaje aktivan i počinje proces umreženja. Dodavanjem različitih aditiva titan i cirkon u funkciji umreživača mogu biti stabilni u širokim rasponu temperatura do 170 °C i pH vrijednosti fluida od 3,5 do 10,5. Metalni umreživači stvaraju jake kovalentne veze s polimerima što čini umreženi gel osjetljivim na visoke smične brzine. Ako se veza između polimera i umreživača razbije, ne može doći do ponovnog umreženja. Za sprječavanje degradacije gela zbog smične brzine, umreženje treba početi nakon što fluid za frakturiranje prođe 2/3 duljine tubinga. Odgodu umreženja nije teško ostvariti jer je za postizanje reakcije između metala i polimera potrebno više vremena nego za reakciju nemetala s polimerom. Nedostatak metalnih umreživača je velika količina taloga koja nastaje nakon degradacije gela i uzrokuje oštećenje odnosno smanjenje vodljivosti pukotine. Ioni titan i cirkon imaju naboj 4^+ tako da se mogu umrežiti s polimerima pomoću cis-hidroksilne skupine. Na slici 4.7. prikazan je primjer umrežavanja guara metalnim umreživačima (titan i cirkon) (Montgomery, 2013b).



Slika 4.7. Umrežavanje guara s metalima Ti^{+4} i Zr^{+4} (Montgomery, 2013b)

4.5.3. Nanoumreživači

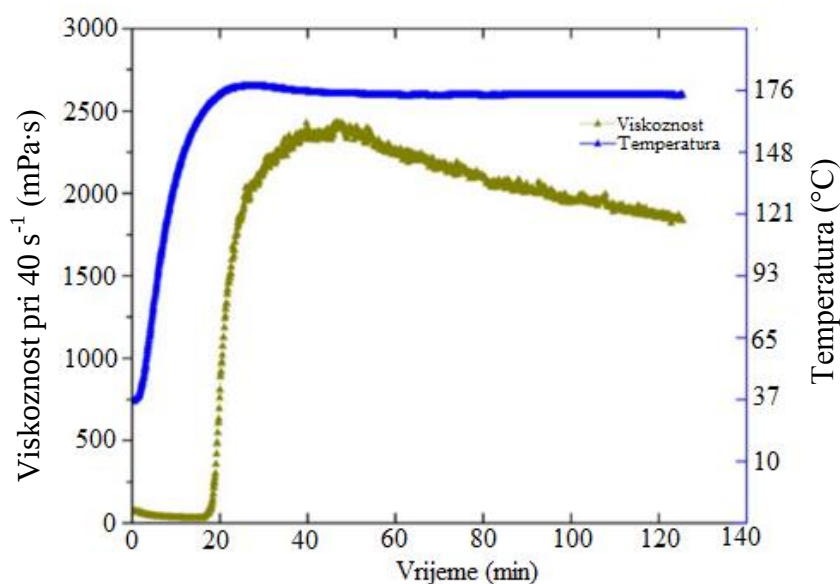
Fluidi s guarom i njegovim derivatima za frakturiranje stijena u kojima su temperature od $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne mogu se koristiti jer pri tim temperaturama dolazi do degradiranja polimera. Prema tome, tijekom frakturiranja u uvjetima visokih temperatura treba koristiti termalno stabilne sintetičke polimere kao što su polimeri na bazi akrilamida (Liang i Al-Muntasheri, 2015). U radu Lianga i Al-Muntasheria opisani su i prikazani rezultati laboratorijskih ispitivanja fluida na bazi akrilamida, umreženog cirkonom uz dodatak 9 mg/ml nanočestica. Nanoumreživači (*engl. nano-crosslinkers*) predstavljaju fluide u kojima je suspendirana određena količina nanočestica. Na slici 4.8. prikazana je ovisnost viskoznosti fluida s $5,39\text{ kg/m}^3$ akrilamidnog polimera umreženog s različitim količinama nanoumreživača pri temperaturi $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ i smičnoj brzini 40 s^{-1} (Liang i Al-Muntasheri, 2015).



Slika 4.8. Ovisnost viskoznosti fluida s $5,39 \text{ kg/m}^3$ akrilamida umreženog različitim količinama nanoumreživača o vremenu pri temperaturi 200°C (Liang i Al-Muntasheri, 2015)

Na prikazanoj slici 4.8. može se vidjeti profil viskoznosti gela umreženog sa $0,005 \text{ m}^3/\text{m}^3$ i s $0,0005 \text{ m}^3/\text{m}^3$ do $0,01 \text{ m}^3/\text{m}^3$ nanoumreživača. Mjerenja su napravljena pri smičnoj brzini od 40 s^{-1} , a količina dodanih nanočestica bila je 9 mg/ml . Na temelju podataka prikazanih na slici 4.8 može se zaključiti da se povećanjem koncentracije nanoumreživača povećava vrijednost viskoznosti ispitnog fluida što ujedno i produljuje vrijeme stabilnosti gela. Gel se smatra stabilnim sve dok mu je vrijednost viskoznosti veća od $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (Liang i Al-Muntasheri, 2015).

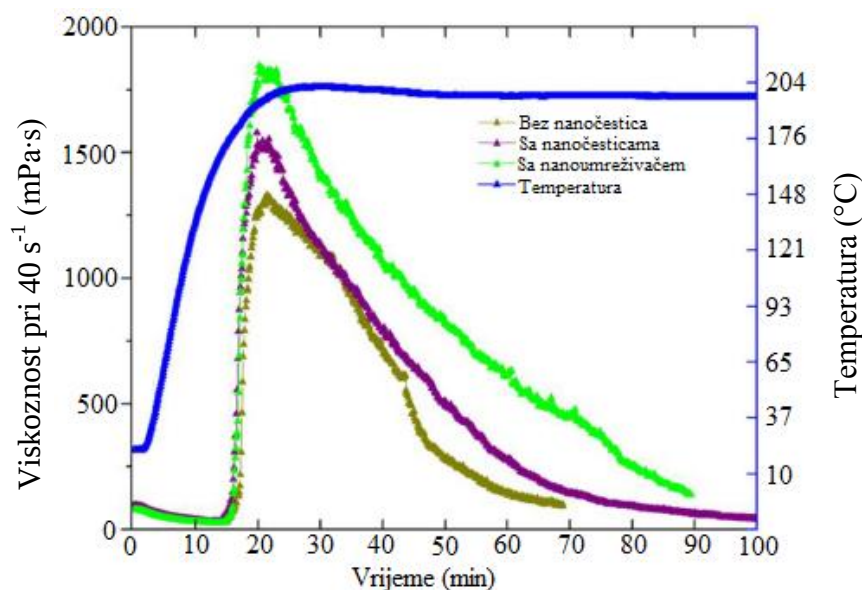
Na slici 4.9. prikazana je ovisnost viskoznosti fluida s $5,39 \text{ kg/m}^3$ akrilamida, umreženog s $0,008 \text{ m}^3/\text{m}^3$ nanoumreživača, o vremenu pri temperaturi 175°C (Liang i Al-Muntasheri, 2015).



Slika 4.9. Ovisnost viskoznosti fluida s $5,39 \text{ kg/m}^3$ akrilamida umreženog s $0,008 \text{ m}^3/\text{m}^3$ nanoumreživačem o vremenu pri temperaturi $175 \text{ }^\circ\text{C}$ (Liang i Al-Muntasheri, 2015)

Analizom slika 4.8. i 4.9. može se usporediti profil viskoznosti fluida s $5,39 \text{ kg/m}^3$ akrilamida umreženog s $0,008 \text{ m}^3/\text{m}^3$ nanoumreživača pri temperaturama $175 \text{ }^\circ\text{C}$ i $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Usporedbom se može zaključiti da umrežavanje fluida pri temperaturi $175 \text{ }^\circ\text{C}$ počinje nekoliko minuta kasnije u odnosu na umrežavanje fluida pri temperaturi $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Također se može vidjeti da se viskoznost fluida pri $200 \text{ }^\circ\text{C}$ smanjuje brže nego pri temperaturi $175 \text{ }^\circ\text{C}$ te 70 minuta nakon početka mjerenja vrijednost viskoznosti fluida pri temperaturi $200 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, a pri $175 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $2250 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Na temelju prethodnih dvaju mjerenja može se zaključiti da se na visokim temperaturama značajno smanjuje viskoznost fluida (Liang i Al-Muntasheri, 2015).

Na slici 4.10. prikazana je ovisnost viskoznosti fluida pri smičnoj brzini 40 s^{-1} i temperaturi $200 \text{ }^\circ\text{C}$ za fluid bez nanočestica, s nanočesticama i s nanoumreživačem. Svi fluidi su bazirani na $5,39 \text{ kg/m}^3$ akrilamidnom polimeru (Liang i Al-Muntasheri, 2015).



Slika 4.10. Ovisnost viskoznosti fluida s $5,39 \text{ kg/m}^3$ akrilamida bez nanočestica, s nanočesticama i s nanoumreživačem o vremenu pri temperaturi $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Liang i Al-Muntasheri, 2015)

Za fluid bez nanočestica maksimalna viskoznost je $1300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, a gel ostaje stabilan 70 minuta od početka mjerenja kada mu vrijednost viskoznosti pada ispod $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Dodavanjem nanočestica (9 mg/ml), maksimalna viskoznost fluida nakon umrežavanja je $1500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ te fluid ostaje stabilan 75 minuta nakon početka mjerenja kad mu se vrijednost viskoznosti smanji na $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Dodavanjem $0,008 \text{ m}^3/\text{m}^3$ nanoumreživača u fluid koji sadrži 9 mg/ml nanočestica maksimalna vrijednost viskoznosti nakon umrežavanja je $1800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ i fluid se održava stabilnim 90 minuta nakon početka mjerenja. Nakon analize slike 4.10. može se zaključiti da korištenje nanoumreživača produljuje vrijeme stabilnosti gela što rezultira uspješnijim frakturiranjem (Liang i Al-Muntasheri, 2015).

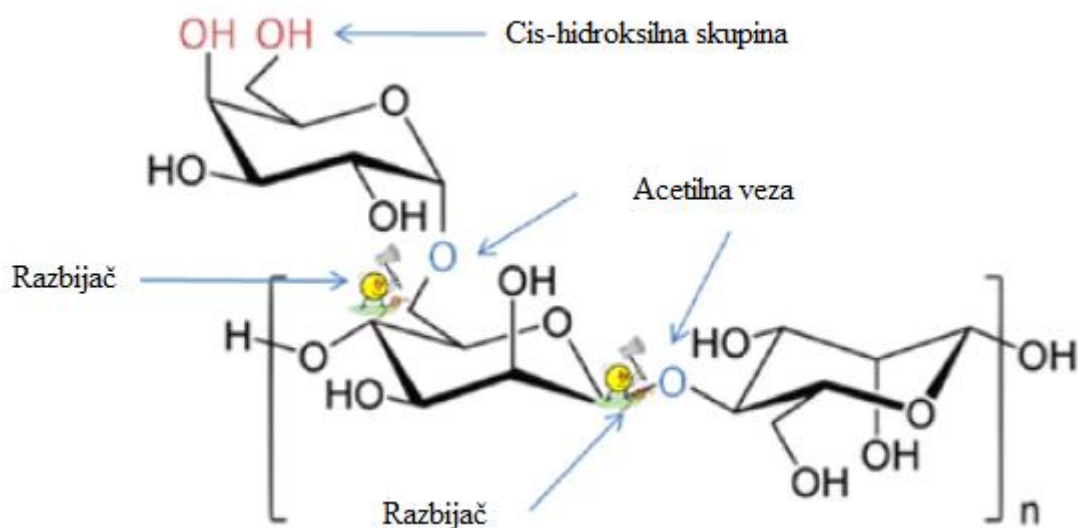
Prednosti ovog fluida za frakturiranje su što ne zahtjeva nikakvu dodatnu površinsku opremu u odnosu na dosadašnju. Osnovni polimer može biti hidratiran na isti način kao guar i ostali sintetički polimeri. Nanoumreživač je u obliku tekuće suspenzije i s njim se postupa kao i s prethodno upotrebljivanim umreživačima. Korištenjem opisanog fluida smanjena je koncentracija polimera od 25% do 50% u odnosu na dosadašnje korištene fluide. Prikazani laboratorijski rezultati pokazuju da je fluid stabilan pri temperaturama od 175 do $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Očekivano je i bolje čišćenje pukotina nakon završetka procesa frakturiranja zbog upotrebe niže koncentracije polimera (Liang i Al-Muntasheri, 2015).

4.6. Razbijači

Razbijači (*engl. breakers*) su tvari koje omogućuju kontroliranu degradaciju viskoznog fluida u slabo viskozni fluid. Time se, nakon frakturiranja, ostvaruje lakši povratak fluida za frakturiranje iz ležišta na površinu. Dodavanjem razbijača u fluid, smanjuje se molekulska masa polimera, a time i viskoznost samog fluida. Teoretski, ovi aditivi trebaju biti potpuno neaktivni tijekom procesa frakturiranja sve dok se ne zaustave sisaljke. Nakon prestanka protiskivanja fluida treba početi njihovo djelovanje na fluid i degradiranje gela. U praksi je to veoma teško postići jer njihovo djelovanje ovisi o temperaturi fluida koja uvelike varira s vremenom. U svrhu toga, razvijeni su razbijači u kapsulama koja se nakon nekog vremena otopi i razbijač počne djelovati. Kao razbijači najčešće se koriste oksidi, kiseline, enzimi, stabilizatori viskoznosti (Montgomery, 2013b).

4.6.1. Oksidni razbijači

Oksidni razbijači (*engl. oxidizer*) djeluju tako što razbijaju acetilnu vezu u polimeru i na taj način ostvaruju smanjenje viskoznosti fluida, odnosno degradaciju gela. Oksidi koji se najčešće koriste kao razbijači su amonijev i natrijev persulfat te kalcijev i magnezijev peroksid (Montgomery, 2013b). Amonijev persulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ i natrijev persulfat $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ su vrlo jaki oksidi koji formiraju kisik kad temperatura premaši 50 °C. Nastale molekule kisika se vežu za polimer i razlažu ga na šećere. Ukoliko se povratak fluida za frakturiranje ne obavi odmah nakon završetka frakturiranja, nastali šećeri će formirati netopive taloge koji uzrokuju smanjenje vodljivosti pukotine. Kalcijev i magnezijev peroksid (CaO_2 i MgO_2) otpuštaju kisik u kontaktu s vodom. Kod upotrebe ovih razbijača razbijanje gela je kontrolirano količinom peroksida otopljenog u vodi. Ovi razbijači su manje ovisni o temperaturi od persulfata, pa se iz tog razloga upotrebljavaju pri niskim temperaturama. Svi navedeni oksidi su veoma jaki oksidanti i mogu uzrokovati zapaljenje pri izlaganju organskim tvarima. Na slici 4.11. prikazano je djelovanje oksida na guar (Montgomery, 2013b).



Slika 4.11. Djelovanje oksida na guar (Montgomery, 2013b)

4.6.2. Enzimi

Enzimi (*engl. enzymes*) su proteini koji djeluju kao katalizatori. Vežu se na polimer i omogućuju ubrzanje reakcije koja se trenutno odvija. Najčešći enzimi upotrebljavani za potrebe hidrauličkog frakturiranja su hemiceluloza, celuloza, amilaza i pektinaza. Navedeni enzimi su osjetljivi na temperaturu i pH vrijednost. Njihova upotreba je ograničena na temperature do 66 °C (150 °F) i pH vrijednost fluida između 4 i 9. Upravo zbog toga su razvijeni enzimi povezani guarom koji aktivno djeluju na temperaturama većim od 148 °C (300 °F) (Montgomery, 2013b).

4.6.3. Stabilizatori viskoznosti

Stabilizatori viskoznosti (*engl. viscosity stabilizers*) se dodaju u fluid u svrhu sprječavanja smanjenja viskoznosti pri visokim ležišnim temperaturama. Ovi aditivi omogućuju stabilnost fluidima na temperaturama do 175 °C (350 °F). Najčešće upotrebljavani stabilizatori viskoznosti su metanol i natrijev tiosulfat koji je učinkovitiji i manje štetan pri upotrebi od metanola (Montgomery, 2013b).

4.6.4. Kiseline

Kiseline (*engl. acids*) kao razbijači djeluju tako što se vežu na polimer i razbijaju gel. Za razliku od ostalih razbijača one stvaraju znatnu količinu netopivih taloga. Primarna upotreba kiselina je za kemijsku obradu stijena, ali se mogu upotrebljavati i za završno čišćenje pukotina gdje se dovoljna količina razbijača nije upotrijebila ili gdje gel nije razbijen. Kiseline koje se najčešće upotrebljavaju su klorovodična (HCl) i octena kiselina (CH₃COOH) (Montgomery, 2013b).

4.7. Puferi

Puferi (*engl. buffers*) su otopine slabih kiselina i njihovih soli ili slabih baza i njihovih soli. Oni služe za kontrolu pH vrijednosti baznog fluida, podešavanje brzine umrežavanja, hidrataciju polimera te aktiviranje pojedinih razbijača (Čikeš, 2003; Harris, 1988). Fluidi za frakturiranje obično imaju pH vrijednost od 3 do 10. Kako bi se spriječila promjena pH vrijednosti fluida za frakturiranje, u njega se dodaju puferi (Harris, 1988). Neki puferi se otapaju polagano, pa se mogu koristiti za odgodu vremena umrežavanja zbog smanjenja trenja u tubing. Najčešće se vrijeme umrežavanja podešava tako da umrežavanje polimera počinje kad fluid dosegne 2/3 duljine tubinga. Korištenjem određenog pufera može se poboljšati temperaturna stabilnost fluida umreženih boratom. U tablici 4.2. prikazani su najčešće upotrebljavani puferi (Montgomery, 2013b).

Tablica 4.2. Kemijski spojevi za podešavanje pH vrijednosti fluida za frakturiranje (Montgomery, 2013b)

Kemijski spojevi - puferi	
Narijev bikarbonat (NaHCO ₃)	Mravlja kiselina (CH ₂ O ₂)
Natrijev karbonat (Na ₂ CO ₃)	Fumarna (Alomaleinska) kiselina (C ₄ H ₄ O ₄)
Natrijev hidroksid (NaOH)	Magnezijev oksid (MgO)
Natrijev fosfat (Na ₃ PO ₄)	Klorovodična kiselina (HCl)

4.8. Baktericidi

Baktericidi (biocidi) su tvari koje se dodaju u fluid za frakturiranje zbog sprječavanja degradacije polimera koji se koriste za stvaranje gela pod djelovanjem anaerobnih bakterija koje se nalaze u vodi za pripremu fluida. Upravo su zbog toga sastavni dio svakog fluida utisnutog u bušotinu. Dodavanjem biocida u fluid za frakturiranje sprječava se unos sulfatreducirajućih bakterija u ležište. Veoma je važno spriječiti razvijanje bakterija u ležištu jer uz njihovu aktivnost može nastati korozivni, kiseli plin sumporovodik. Osim toga, ispravno odabran baktericid sprječava aktivnost enzima koje bakterije otpuštaju. Neki od najčešće korištenih baktericida su kvaternarni amini, amidi, aldehidi i klor-dioksid (ClO_2). Prilikom korištenja baktericida potrebno je koristiti više različitih baktericida jer neke bakterije mogu postati otporne na određeni baktericid ukoliko se on kontinuirano koristi (Montgomery, 2013b).

5. Podupirači

Nakon završetka protiskivanja fluida za frakturiranje, pukotine se pod utjecajem geostatičkog tlaka počinju zatvarati. Uloga podupirača (*engl. proppants*) je sprječavanje zatvaranja pukotina te održavanje njihove stabilnosti nakon obavljenog hidrauličkog frakturiranja odnosno tijekom pridobivanja ugljikovodika. Podupirači trebaju biti čvrsti, otporni na drobljenje i koroziju te imati malu gustoću zbog kvalitetnijeg prijenosa fluidom. Najčešće korišteni podupirači su kvarcni pijesak (*engl. silica sand*), pijesak obložen smolom (*engl. resin-coated sand*) te keramički podupirači (*engl. ceramic proppants*) (<http://petrowiki.org>, 2015). Veličina zrna podupirača u fluidu za frakturiranje nije jednaka već je distribuirana unutar određenih granica propisanih API standardom (*engl. American Petroleum Institute*). Najčešće korišteni promjer zrna podupirača je (Čikeš, 2003):

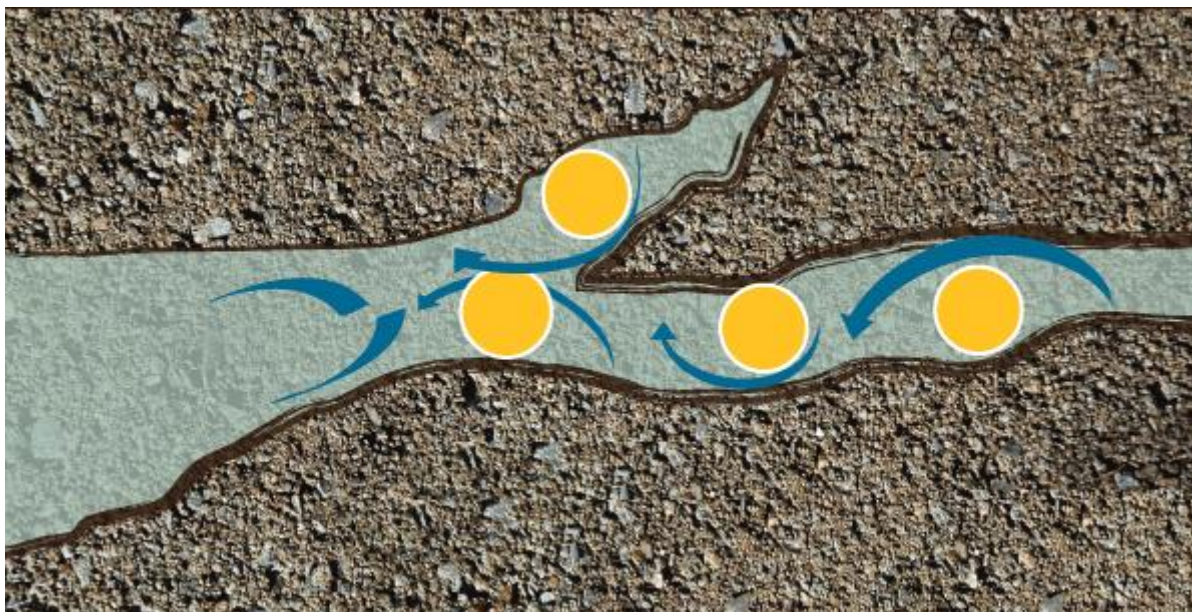
- od 1,68 mm do 0,84 mm (12/20 mesha),
- od 1,2 mm do 0,58 mm (16/30 mesha),
- od 0,84 mm do 0,42 mm (20/40 mesha).

Gustoća podupirača utječe na njegovo gibanje i raspored u pukotini. Podupirač veće gustoće je teže suspendirati u fluidu za frakturiranje i prenositi duboko u pukotinu. Podupirači veće tlačne čvrstoće imaju veću gustoću, a ona se kreće od 2650 kg/m^3 za kvarcni pijesak do 3500 kg/m^3 za keramičke podupirače (Čikeš, 2003).

Kvarcni pijesak (*engl. silica sand*) se koristi za podupiranje pukotina u ležišnim stijenama do dubine od 2 500 metara. Prije upotrebe, mora biti testiran kako bi se utvrdila njegova čvrstoća (<http://petrowiki.org>, 2015). Tlačna čvrstoća kvarcnog pijeska je 414 bara, što je ujedno i tlak zatvaranja pukotine stabilizirane kvarcnim pijeskom (Čikeš, 2003). Kvarcni pijesci su najčešće korišteni podupirači zbog svoje dostupnosti i niskih troškova (<http://petrowiki.org>, 2015). **Pijesci obloženi smolom** (*engl. resin-coated sand*) se koriste u ležištima gdje je potrebna veća čvrstoća i otpornost na drobljenje podupirača u odnosu na kvarcne pijeske (<http://petrowiki.org>, 2015). Njihova tlačna čvrstoća (tlak zatvaranja pukotine) je 552 bara (Čikeš, 2003). Oni imaju sposobnost vezivanja sa drugim podupiračima te na taj način mogu spriječiti istiskivanje podupirača iz pukotine u bušotinu. Ovisno o potrebi, smola kojom je obloženo zrno pijeska može biti ojačana pod utjecajem temperature što uzrokuje umrežavanje oligomera u 3D strukturu. Glvani nedostatak pijesaka obloženih smolom su visoki troškovi (<http://petrowiki.org>, 2015). **Keramički podupirači** (*engl. ceramic proppants*) se sastoje od sinteriranog boksita. Njihova gustoća može varirati te je proporcionalna s njihovom čvrstoćom. Tlačna čvrstoća (tlak zatvaranja

pukotine) keramičkih podupirača je 690 bara (Čikeš, 2003). Njihova primjena je ograničena zbog visokih troškova pa se koriste samo kod dubina frakturiranja većih od 3000 m gdje su potrebni čvrsti podupirači zbog velikih naprezanja (<http://petrowiki.org>, 2015).

Vodljivost pukotine ovisi o njezinoj širini i propusnosti podupirača. U teoriji, propusnost podupirača, bez utjecaja geostatičkog tlaka, je od $9,86 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ do $1,97 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. No, zbog utjecaja geostatičkog tlaka, korozije, drobljenja, trošenja tijekom proizvodnje te taloga ostalog od frakturiranja propusnost podupirača će biti manja od teoretske. Efektivni tlak predstavlja razliku između geostatičkog tlaka i tlaka fluida u ležištu. Proizvodnjom ležišnog fluida, tlak fluida u ležištu se smanjuje što uzrokuje povećanje efektivnog tlaka na podupirač. Podupirač treba biti odabran tako da zadrži određenu vrijednost propusnosti unatoč utjecaju navedenih čimbenika (<http://petrowiki.org>, 2015). Na slici 5.1. prikazano je djelovanje podupirača u pukotini te protjecanje fluida kroz pukotinu.

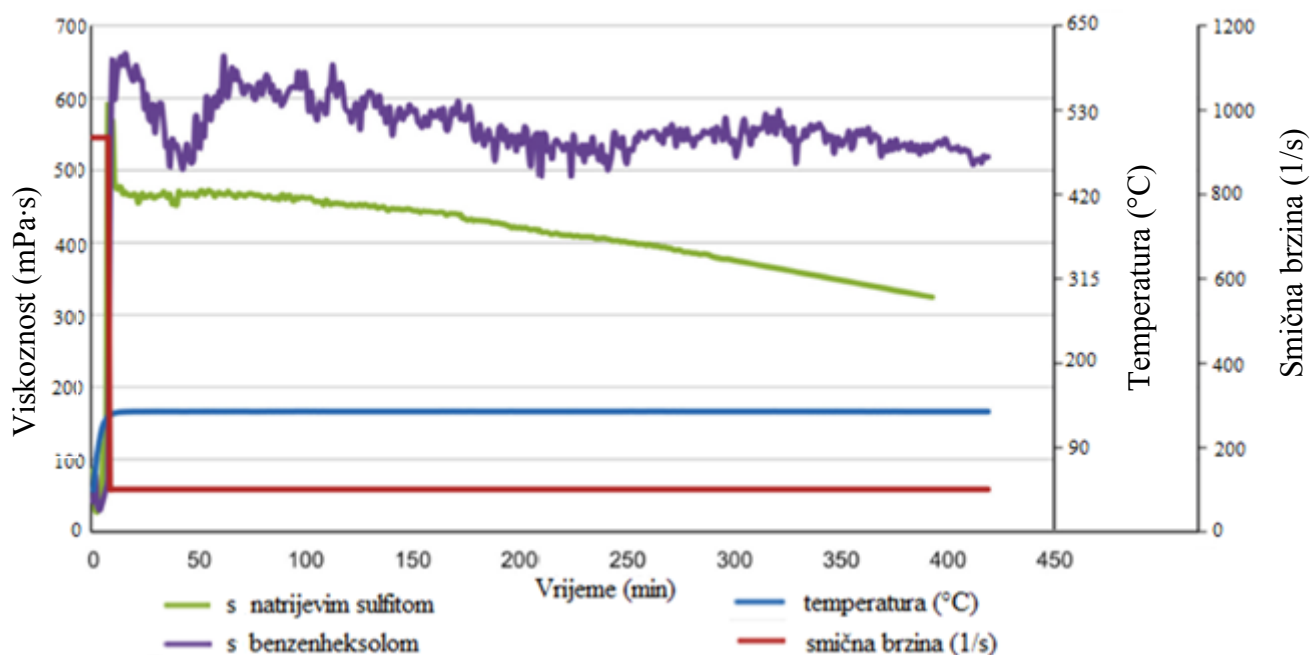


Slika 5.1. Prikaz protjecanja fluida u pukotini stabiliziranoj podupiračem
(www.forbes.com, 2014)

6. Primjeri fluida za frakturiranje

6.1. Biorazgradivi (bez sumpora) gel za visokotemperaturne bušotine

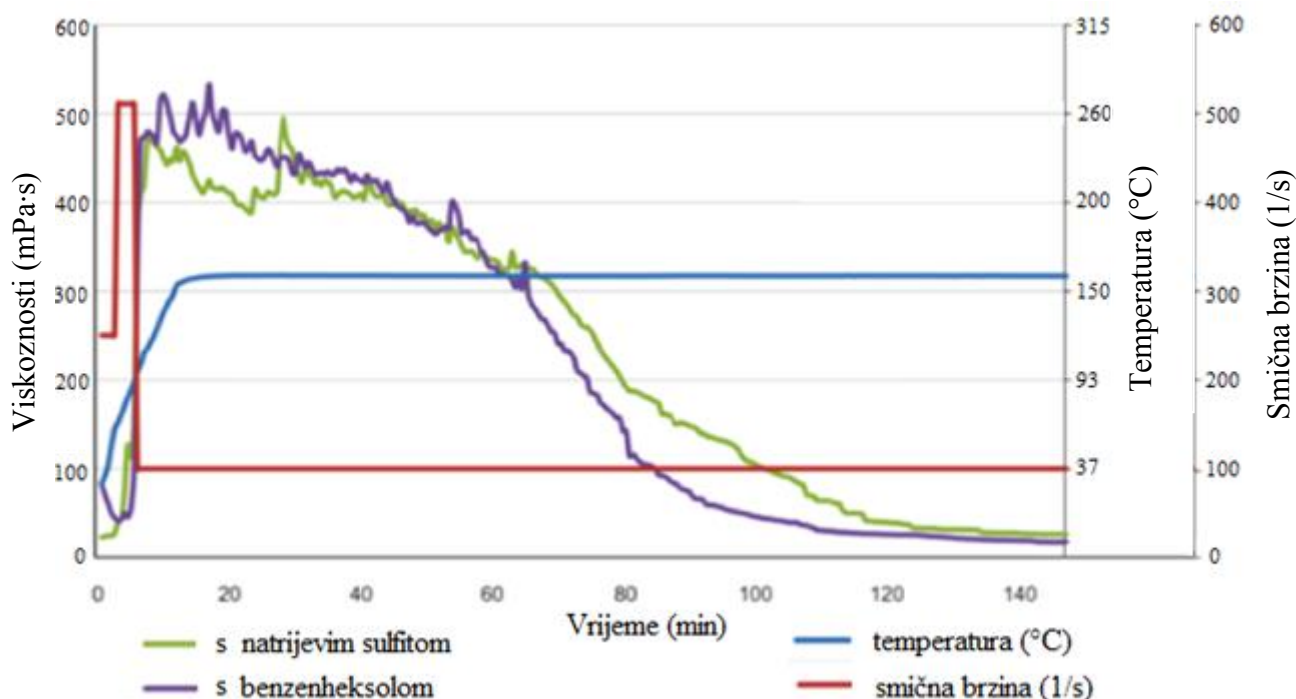
Razvijanjem tehnologije bušenja, ležišta ugljikovodika se buše do sve većih dubina gdje vladavaju uvjeti visokog tlaka i temperature. U takvim uvjetima za izvođenje hidrauličkog frakturiranja nužno je da fluid održava odgovarajuću vrijednost viskoznosti za stvaranje pukotine i prijenos podupirača. Temperaturna stabilnost fluida za frakturiranje ovisi o kvaliteti umrežavanja između umreživača i polimera. Sljedeći čimbenik koji utječe na stabilnost fluida je prisutnost kisika. Kisik u fluid ulazi na površini iz zraka tijekom procesa utiskivanja. U uvjetim visokog tlaka i temperature kisik je sklon reagiranju s visokolančanim polimerima. Tom reakcijom uzrokuje njihovu razgradnju u niskolančane polimere što smanjuje vrijednost viskoznosti. Za sprječavanje reakcija kisika s polimerima koriste se materijali koji sadrže sumpor (natrijev tiosulfat i natrijev sulfit). Poznato je da sumporni materijali imaju štetan utjecaj na okoliš pa u svrhu pronalaska alternativne zamjene, Chetan i Songire (2015) su ispitivali utjecaj bezsumpornog materijala na stabilnost gela u uvjetima visoke temperature. Mjerili su vrijednosti viskoznosti pomoću Chandler 5550 HPHT viskozimetra pri 140 °C i 160 °C. Fluid za mjerenje pri 140 °C pripremljen je od vode, 4,8 kg/m³ hidroksipropil guara (HPG), 0,0065 m³/m³ boratnog umreživača (XL), 3,6 kg/m³ natrijeva sulfita (aditiv sa sumporom) i 3,6 kg/m³ benzenheksola (aditiv bez sumpora). Rezultati su prikazani na slici 6.1. (Chetan i Songire, 2015).



Slika 6.1. Ovisnost viskoznosti gela sa i bez sumpornih materijala o vremenu pri temperaturi 140 °C (Chetan i Songire, 2015)

Sa slike 6.1. može se vidjeti kako oba aditiva postižu zadovoljavajuću vrijednost viskoznosti 350 minuta nakon početka mjerenja. Prednost aditiva bez sumpora (benzenheksol) je što ostvaruje višu vrijednost viskoznosti s istom količinom gelirajućeg aditiva i nije štetan za okoliš jer u svom sastavu ne sadrži sumpor (Chetan i Songire, 2015).

Za mjerenje pri 160 °C u sastavu fluida količina hidroksipropil guara (HPG) se povećala na 6 kg/m³, boratnog umreživača (XL) na 0,0075 m³/m³, natrijeva sulfita i benzenheksola na 4,8 kg/m³. Rezultati mjerenja prikazani su na slici 6.2. (Chetan i Songire, 2015).



Slika 6.2. Ovisnost viskoznosti gela sa i bez sumpornih materijala o vremenu pri temperaturi 160 °C (Chetan i Songire, 2015)

Na temelju rezultata prikazanih na slici 6.2. može se zaključiti da se povišenjem temperature narušava stabilnost gelova, bez obzira na njegov sastav. Također se može vidjeti da 100 minuta nakon početka mjerenja gel bez sumpora ima vrijednost viskoznosti veću od 100 mPa·s, za razliku od gela sa sumporom čija je vrijednost ispod 100 mPa·s. Sukladno prikazanim rezultatima, za frakturiranje u uvjetima visoke temperature, fluidi bez sumpora pružaju bolju stabilnost gela u odnosu na fluide sa sumporom (Chetan i Songire, 2015).

U istraživanju je ispitan i utjecaj fluida na propusnost stijene. Kao jezgra za ispitivanje upotrebljen je Berea pješčenjak. Dimenzije jezgre su: duljina 5 cm, promjer 2,5 cm. Jezgra je zasićena slanom vodom (KCl) te ima poroznost 15 % i propusnost za plin od $2,467 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ (250 mD) do $4,934 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ (500 mD). Dobiveni rezultati propusnosti su prikazani u tablici 6.1. (Chetan i Songire, 2015).

Tablica 6.1. Vrijednosti propusnosti jezgre Berea pješčenjaka (Chetan i Songire, 2015)

Temperatura (°C)	140
Geostatički tlak (bar)	82
Tlak nasuprot perforiranog intervala (bar)	13
Početna propusnost s 2 % KCl-a (m²)	$4,638 \cdot 10^{-14}$
Završna propusnost s 2 % KCl-a (m²)	$4,145 \cdot 10^{-14}$
Zadržana vrijednost propusnosti (%)	89,88

U zaključku Chetana i Songira ističe se da su čistači kisika (*engl. oxygen scavenger*) nužni u frakturiranju pri visokim temperaturama. Također naglašavaju da su bezsumporni čistači u odnosu na sumporne čistače bolji jer ostvaruju bolju temperaturnu stabilnost i ekološki su prihvatljiviji. Osim toga, prilikom upotrebe benzenheksola (aditiva bez sumpora) potrebna je manja koncentracija gelirajućeg aditiva za postizanje željene viskoznosti, što ujedno smanjuje oštećenje ležišne stijene (Chetan i Songire, 2015).

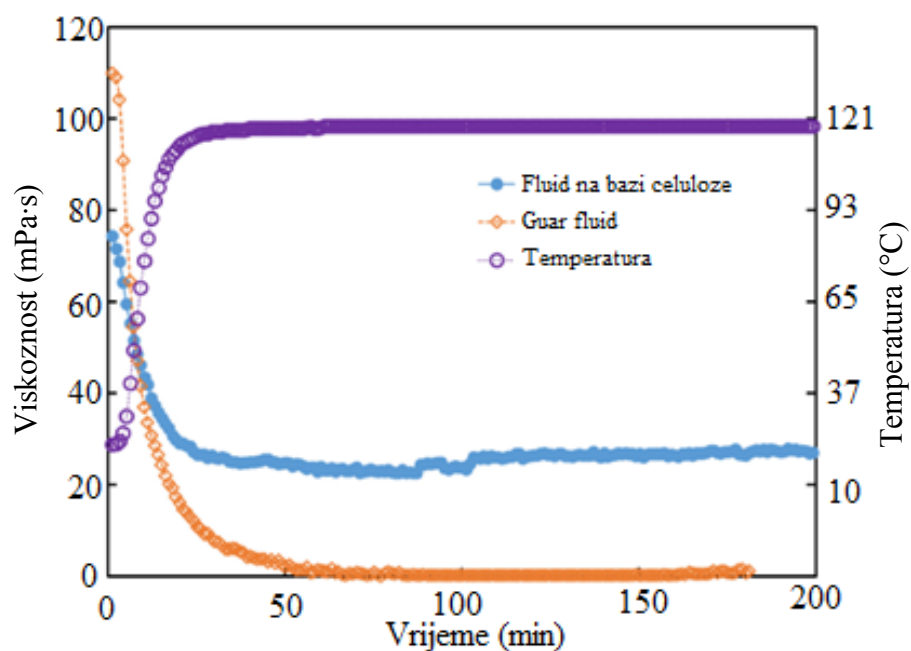
6.2. Fluid na bazi celuloze za uvjete visokog tlaka i temperature

U svom radu, Zhao i Nasr-El-Din (2015), ispitivali su djelotvornost celuloze (viskozifer, gelirajući aditiv) umjesto guar. Ispitana su reološka svojstva fluida i taloženje podupirača te su uspoređena s fluidom na bazi guar. Ispitni fluidi su pripremljeni miješanjem viskozifera (celuloza i guar) i deionizirane vode uz dodatak kalijeva klorida (5 % tež. viskozifera). (Zhao i Nasr-El-Din, 2015). Sastavi fluida prikazani su u tablici 6.2.

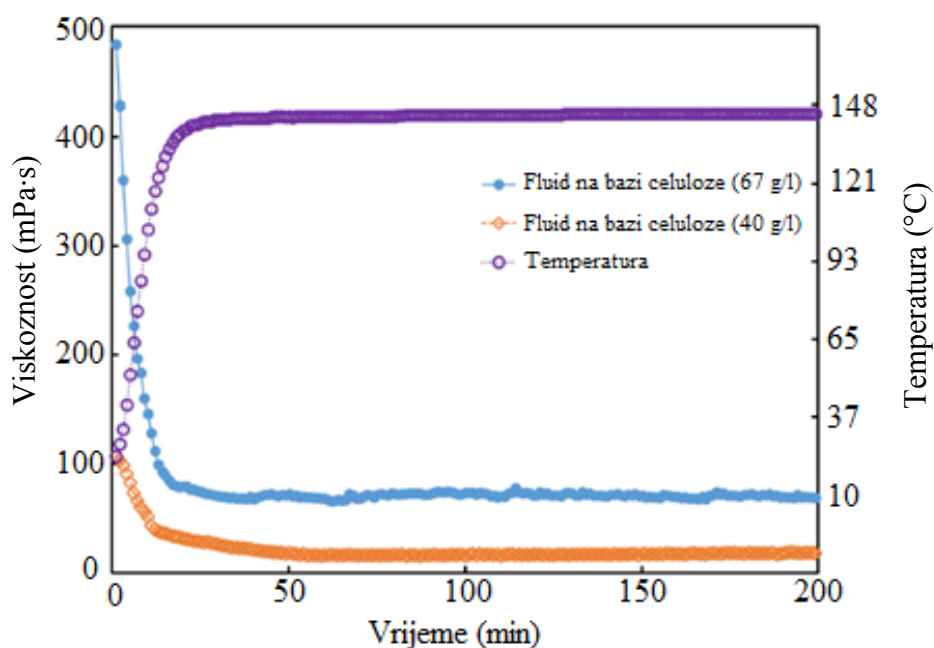
Tablica 6.2. Sastav fluida korištenih za ispitivanje (Zhao i Nasr-El-Din, 2015)

Vrsta fluida	Koncentracija viskozifera (g/l)	Količina vode (l)	Količina viskozifera (kg)	Količina KCl-a (kg)
Fluid na bazi celuloze	40	1850	74	3,7
Fluid na bazi celuloze	67	560	37,52	1,876
Fluid na bazi guar	40	3785	151,4	7,57

Dobiveni rezultati viskoznosti pri različitim temperaturama prikazani su na slikama 6.3. i 6.4.



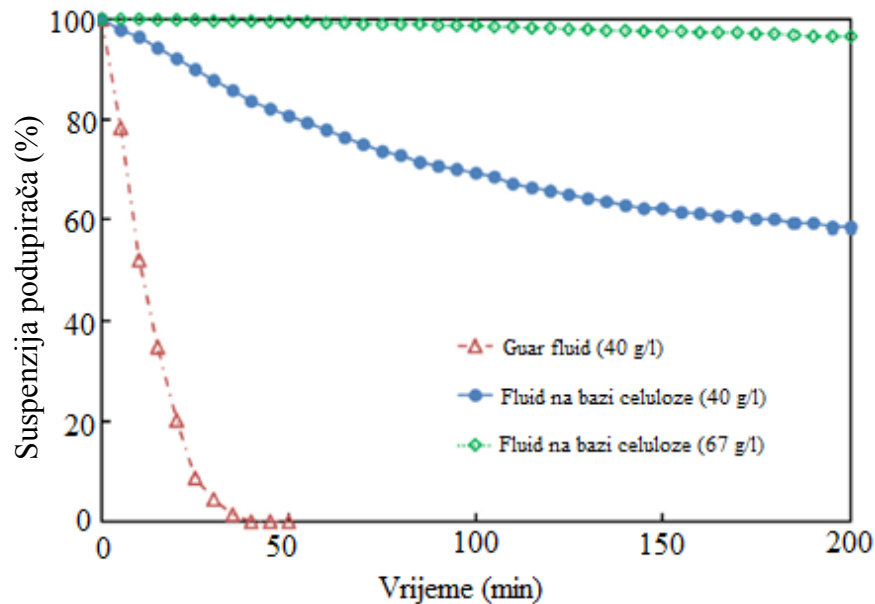
Slika 6.3. Viskoznost fluida na bazi celuloze (40 g/l) i guar fluida (40 g/l) pri 118 °C i smičnoj brzini 40 s^{-1} (Zhao i Nasr-El-Din, 2015)



Slika 6.4. Viskoznost fluida na bazi celuloze (40 i 67 g/l) pri temperaturi 146 °C i smičnoj brzini 40 s^{-1} (Zhao i Nasr-El-Din, 2015)

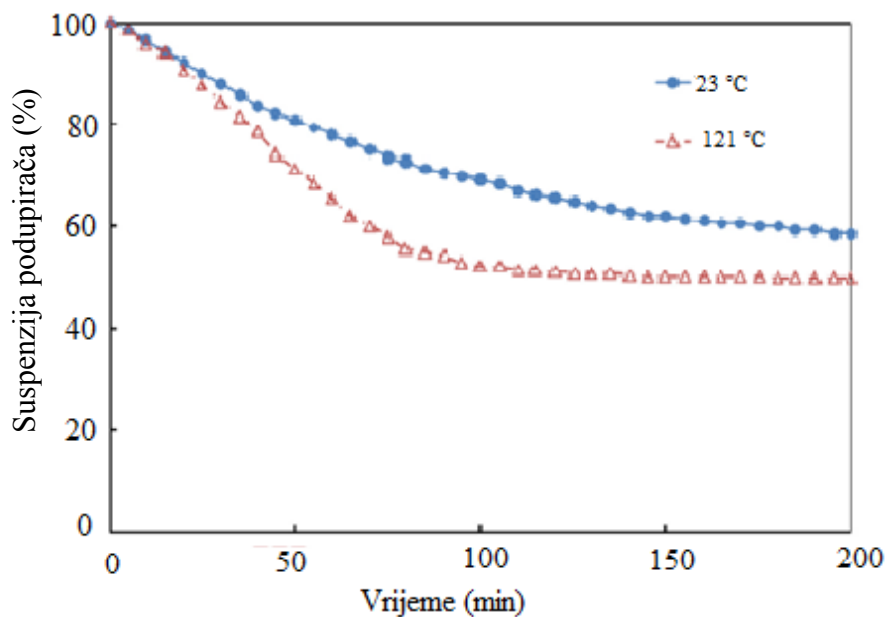
Taloženje podupirača ispitivalo se u statičkim uvjetima. Kao podupirač koristio se Ottawa pijesak. Prosječni promjer podupirača bio je 0,215 milimetara, a gustoća $2,65 \text{ g/cm}^3$. Sposobnost fluida na bazi celuloze da zadrži podupirač u suspenziji određena je pri

temperaturi 23 °C i 120 °C. U svim testovima u fluide je dodano 479 kg/m³ podupirača (Zhao i Nasr-El-Din, 2015). Rezultati ispitivanja taloženja podupirača prikazani su na slikama 6.5. i 6.6.



Slika 6.5. Taloženje podupirača fluida na bazi celuloze (40 g/l i 67 g/l) i guar fluida (40 g/l) sa 479 kg/m³ podupirača pri 23 °C (Zhao i Nasr-El-Din, 2015)

Na temelju podataka prikazanih na slici 6.5. vidljivo je da se u guar fluidu 100 % podupirača istaložilo 50 minuta nakon početka mjerenja, dok je u fluidu na bazi celuloze 84 % podupirača ostalo u suspenziji. Nakon 200 minuta, u fluidu na bazi celuloze 59 % podupirača je ostalo u suspenziji. Ispitivanje je provedeno i za fluid na bazi celuloze s koncentracijom celuloze 67 g/l u kojem je, 200 minuta nakon početka mjerenja, 97 % podupirača ostalo u suspenziji (Zhao i Nasr-El-Din, 2015).



Slika 6.6. Taloženje podupirača fluida na bazi celuloze (40 g/l) pri 23 °C i 120 °C (Zhao i Nasr-El-Din, 2015)

Na slici 6.6. prikazana je usporedba rezultata taloženja podupirača za fluid na bazi celuloze s koncentracijom viskozifera 40 g/l pri temperaturama 23 °C i 120 °C. Na temelju prikazanih rezultat vidljivo je da je 50 % podupirača ostalo u suspenziji pri temperaturi 120 °C i 62 % podupirača pri temperaturi 23 °C nakon 145 minuta od početka mjerenja. No, vidljivo je da nakon 200 minuta je količina suspendiranog podupirača pri temperaturi 120 °C ostala ista, dok je pri temperaturi 23 °C u suspenziji ostalo 60 % podupirača (Zhao i Nasr-El-Din, 2015).

Kao zaključak ispitivanja Zhao i Nasr-El-Din navode da fluidi na bazi celuloznog viskozifera pokazuju bolju temperaturnu stabilnost od fluida na bazi guara te da ostvaruju veću vrijednost viskoznosti koja je proporcionalna koncentraciji viskozifera u fluidu. Osim toga, omogućuju i bolju suspenziju podupirača kao što je vidljivo na slikama 6.5. i 6.6. (Zhao i Nasr-El-Din, 2015).

7. Laboratorijsko ispitivanje odabranog fluida za frakturiranje u bušotini Kal-8

U eksperimentalnom dijelu diplomskog rada ispitivana su svojstva fluida odabranog za frakturiranje stijena u bušotini Kalinovac 8 (Kal-8) na eksploatacijskom polju ugljikovodika Kalinovac. Ulazni podaci za ispitivanje su temperatura 165 °C, što je ujedno i ležišna temperatura, i vrijeme trajanja stabilnosti gela od 1,5 sati.

Sastav ispitivanih fluida za frakturiranje prikazan je u tablici 7.1. Fluidi su na bazi vode te predstavljaju gelove SF 660 i SF 670 kompanije Schlumberger. Fluid oznake SF 660 je gel koji sadrži 7,2 kg/m³ (60 lb/1000 gal) viskozifera J 347 (HPG), dok fluid oznake SF 670 sadrži 8,4 kg/m³ (70 lb/1000 gal) viskozifera J 347 (HPG).

* Svi podaci o količinama aditiva u prikazanoj tablici izraženi su na 1 l vode.

Tablica 7.1. Sastav fluida za frakturiranje naslaga u bušotini Kalinovac 8 (Kal-8)

Aditiv	Količina		Funkcija
	SF 660	SF 670	
voda	1000 ml	1000 ml	bazni fluid
formalin	0,1 ml	0,1 ml	baktericid
D 47	0,1 ml	0,1 ml	antipjenušavac
KCl	12 ml	12 ml	stabilizator gline
J 353	3,6 g	3,6 g	stabilizator gela
Na ₂ CO ₃	0,1 g	0,1 g	pufer
OS-02	1 ml	1 ml	površinski aktivna tvar
D2 (dizel)	50 ml	50 ml	smanjivač trenja
J 347 (HPG)	7,2 g	8,4 g	viskozifer
J 444	3,8 ml	3,8 ml	umreživač
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,03 g	0,03 g	razbijač gela

U laboratoriju su ispitivana sljedeća svojstva odabranih fluida: viskoznost, temperatura umreživanja te pH vrijednost. Za mjerenje viskoznosti korišten je viskozimetar FANN 50 RCO koji je prikazan na slici 7.1. To je rotacijski viskozimetar koji omogućava simuliranje ležišnog tlaka i temperature. Tlak na uređaju je postavljen na 13 bara i ne može se mijenjati, dok se temperatura podešava po želji ispitivača.



Slika 7.1. Rotacijski viskozimetar FANN 50 RCO

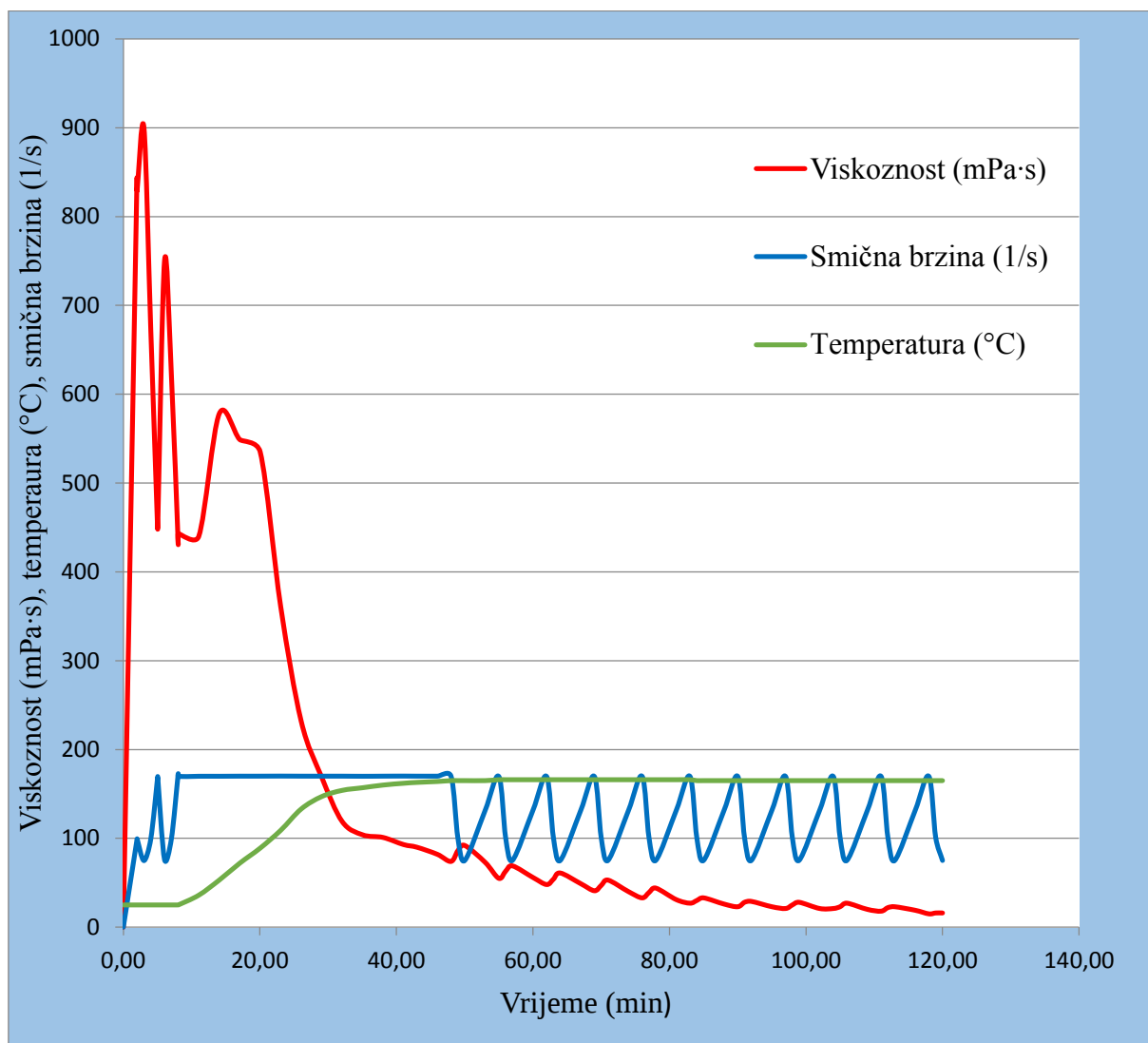
Vrijednost temperature umrežavanja postignuta je korištenjem vodene kupelji u kojoj se gel zagrijava do temperature na kojoj će početi umrežavanje. Za gel upotrebljavan prilikom ovog mjerenja vrijednost temperature umrežavanja je 40 °C. No, treba naglasiti da rezultati dobiveni upotrebom vodene kupelji nisu precizni već se vrijednost postignute temperature uzima s određenim koeficijentom odstupanja (+/- 5 °C). Za određivanje pH vrijednosti upotrebljen je pH meter 704 (slika 7.2.).



Slika 7.2. pH Meter 704

Obavljeno je pet mjerenja promjene viskoznosti kroz vrijeme pri različitim temperaturama (165 °C, 140 °C, 120 °C i 80 °C) i različitim količinama viskozifera - gelirajućeg aditiva (7,2 g/l vode i 8,4 g/l vode) . U prvom mjerenju, izmjerena pH vrijednost odabranog fluida bila je 6,2. Upravo zbog toga je količina pufera (Na_2CO_3) povećana za 0,1 g u odnosu na vrijednost navedenu u tablici 7.1, uzrokujući time

povećanje pH vrijednosti na 9,5. Novodobivena pH vrijednost omogućuje formiranje umreženog gela. Nakon podešavanja pH vrijednosti, na viskozimetru je postavljena temperatura na 165 °C, što ujedno predstavlja temperaturu u bušotini Kalinovac - 8. Mjerenje viskoznosti je trajalo 120 minuta. Dobiveni rezultati promjene viskoznosti s vremenom prikazani su na slici 7.3.

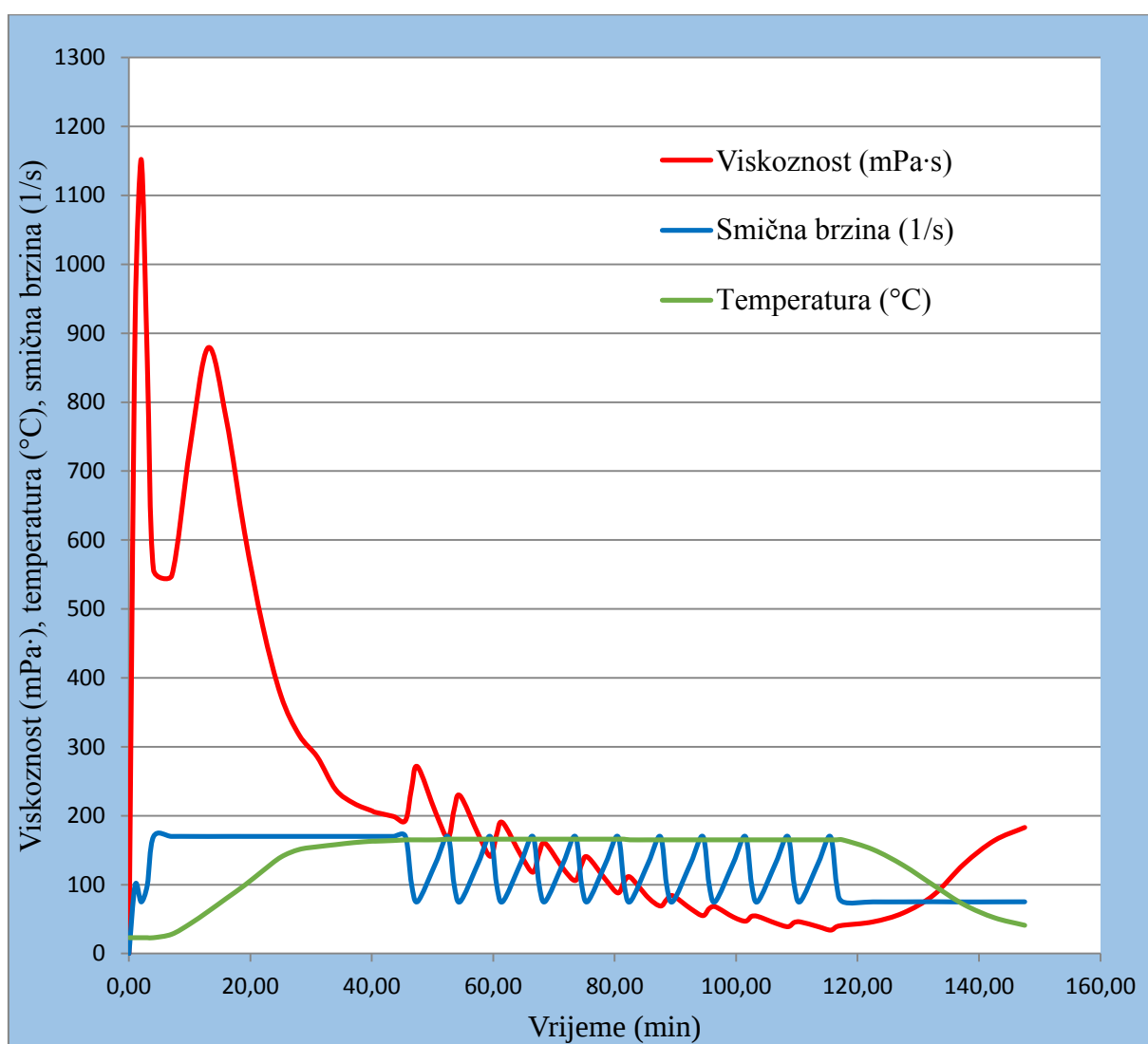


Slika 7.3. Promjena viskoznosti ispitivanog fluida (gel SF 660) s vremenom pri 165 °C

Na temelju rezultata mjerenja prikazanih na slici 7.3. može se vidjeti da se gel počeo umrežavati nakon 15 minuta pri temperaturi oko 40 °C. Postepenim povećanjem temperature do 165 °C vidljiv je nagli pad vrijednosti viskoznosti do 100 mPa·s. Iskustveno se navedena vrijednost viskoznosti uzima kao granična za frakturiranje. Zatim se na istoj temperaturi mjerenje nastavilo idući 80 minuta. Vrijednost viskoznosti se

nastavila smanjivati ispod vrijednosti 100 mPa·s, kao što je i vidljivo na slici 7.3. Kao zaključak prvog mjerenja može se istaknuti da pripremljeni gel nije stabilan pod utjecajem temperature od 165 °C, te da vrijeme njegove stabilnosti nije dovoljno za izvedbu frakturiranja.

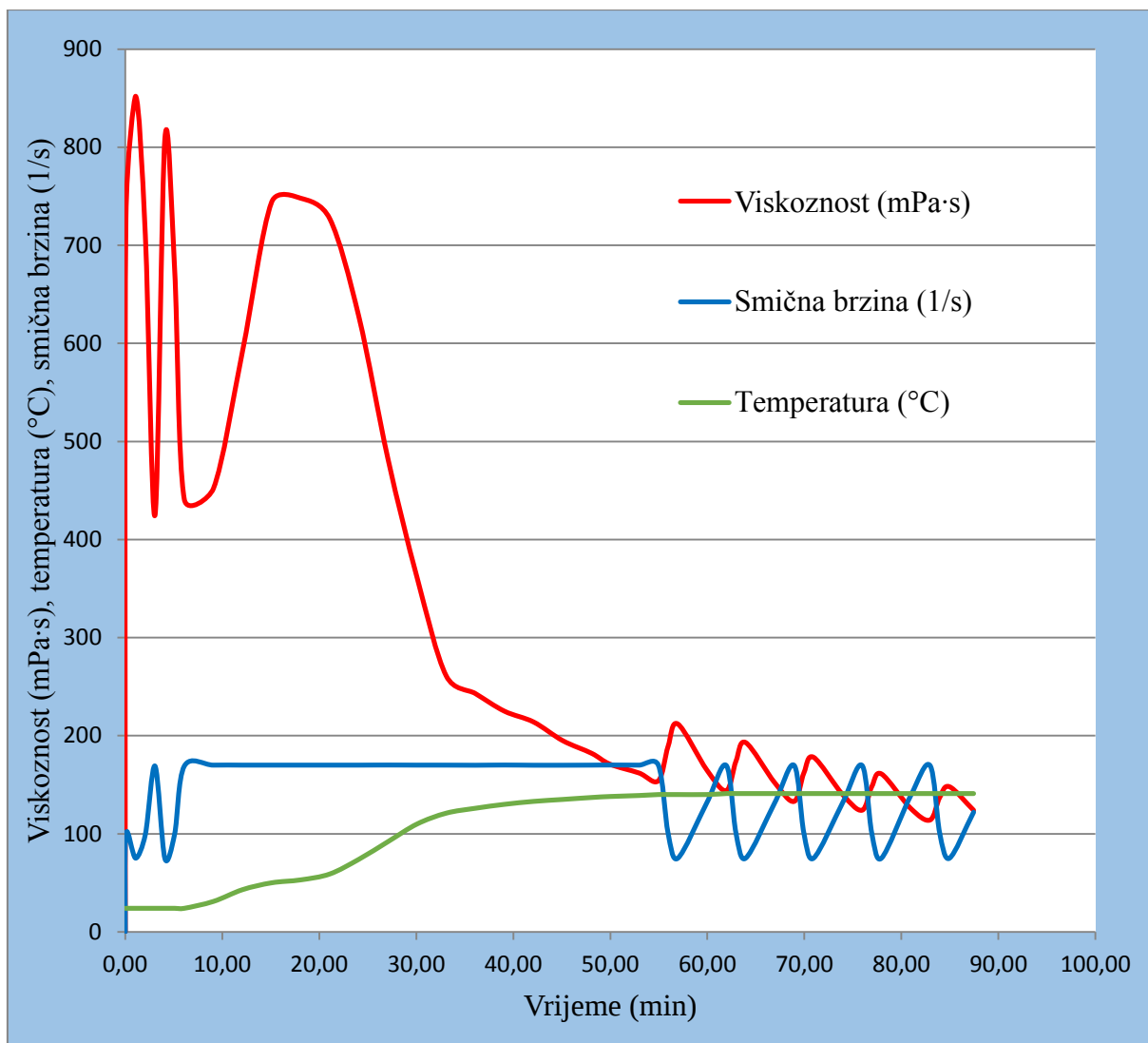
Nakon analize rezultata iz prvog mjerenja, u sastavu ispitivanog fluida povećana je količina gelirajućeg aditiva sa 7,2 g na 8,4 g kako bi se dobio viskozniji gel. Ovakav gel predstavlja Schlumbergerov gel oznake SF 670. Izmjerena pH vrijednost novonastalog fluida je 9,4 što zadovoljava uvjet za umrežavanje. Temperatura mjerenja je postavljena na 165 °C. Rezultati mjerenja su prikazani na slici 7.4.



Slika 7.4. Promjena viskoznosti ispitivanog fluida (gel SF 670) s vremenom pri 165 °C

Usporedbom slika 7.3. i 7.4. može se vidjeti da su temperature i vremena početka umrežavanja otprilike jednaka, ali je viskoznost gela SF 670 nakon umrežavanja za 400 mPa·s veća od viskoznosti gela SF 660. Daljnim promatranjem prethodnog grafa vidljivo je da se s povećanjem temperature viskoznost gela smanjuje te da je, nakon postizanja željene temperature, 50 minuta od početka mjerenja, gel stabilan. Tijekom vremena pod djelovanjem temperature viskoznost se postepeno smanjuje, ali je gel i dalje stabilan sve do 80-te minute kad njegova viskoznost pada ispod 100 mPa·s. Rezultati drugog mjerenja pokazuju da gel SF 670 ne zadovoljava uvjet vremena trajajnja stabilnosti gela za izvedbu hidrauličkog frakturiranja.

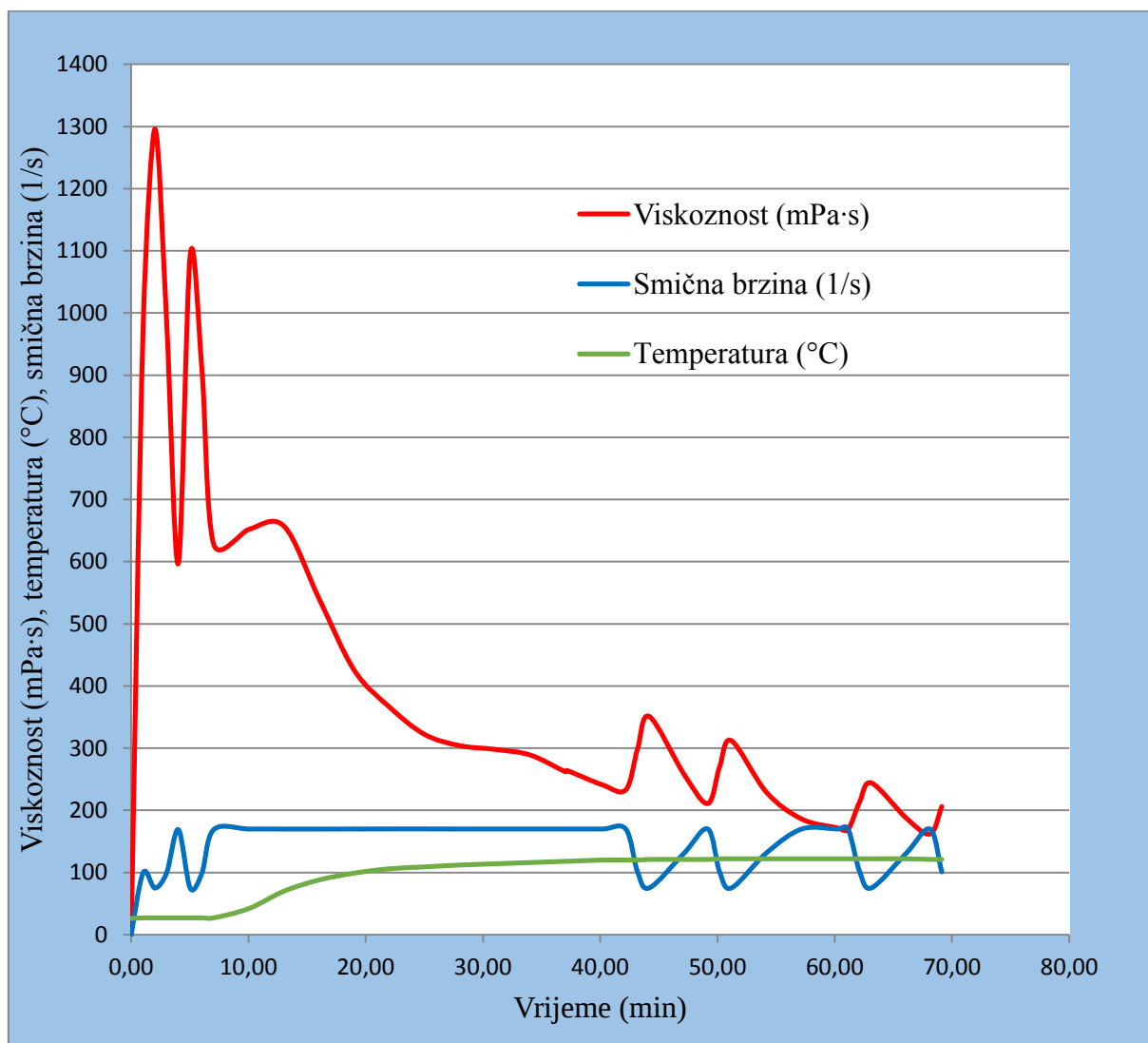
Rezultati prvog i drugog mjerenja pokazuju da gelovi SF 660 i SF 670 ne zadovoljavaju uvjet vremena stabilnosti gela za izvedbu frakturiranja te da na temperaturi od 165 °C viskoznost gela kod prvog mjerenja pada ispod 100 mPa·s nakon 40 minuta, a kod drugog mjerenja nakon 80 minuta. U svrhu pronalaska rješenja, treće mjerenje se temelji na iskustvenoj pretpostavci da će fluid za frakturiranje tijekom procesa utiskivanja pothladiti ležište. Stoga je temperatura, na FANN 50 RCO viskozimetru, za sljedeće mjerenje postavljena na 140 °C. Izmjerena pH vrijednost ispitivanog fluida je 9,4. Dobiveni rezultati prikazani su na slici 7.5.



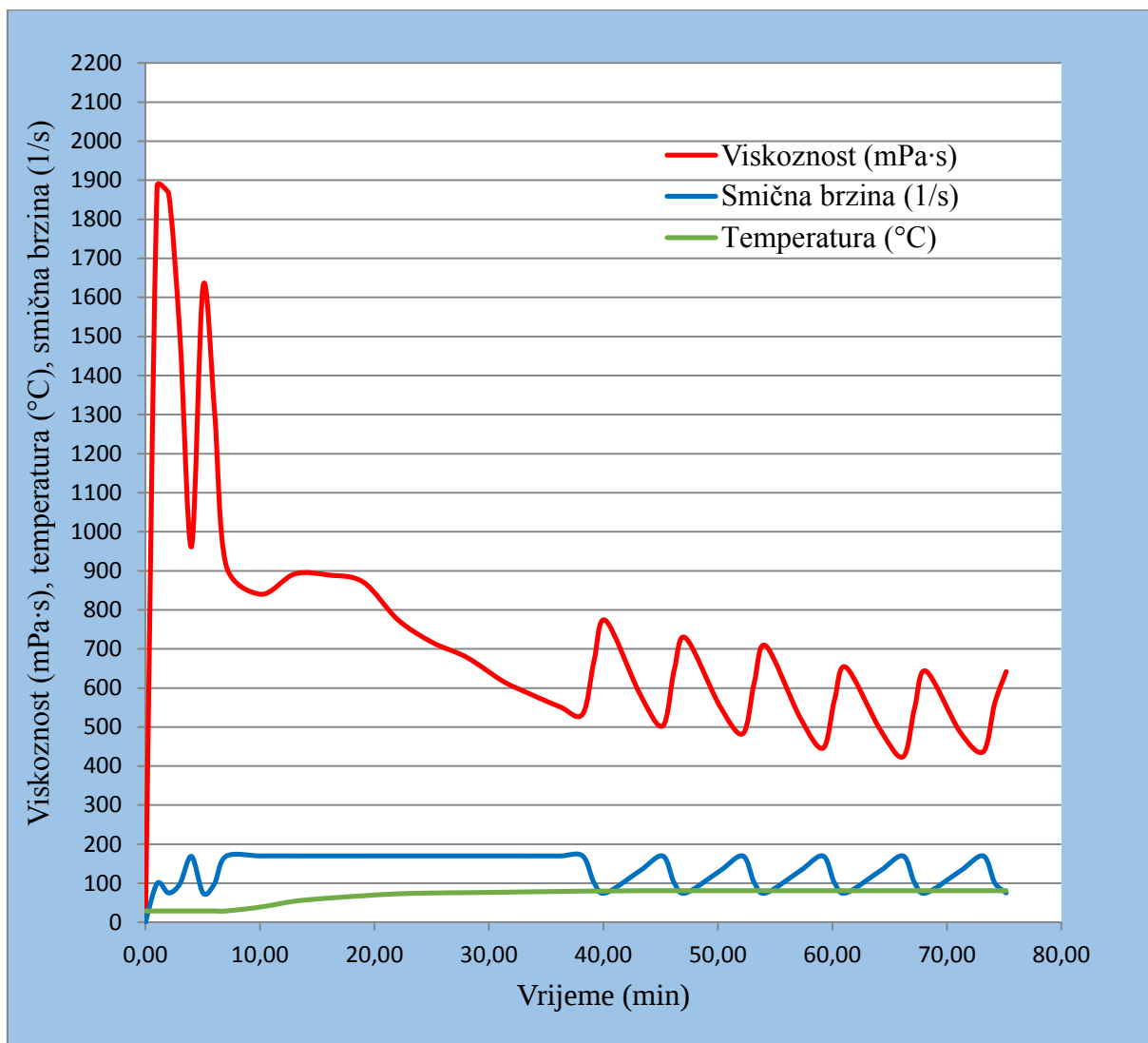
Slika 7.5. Promjena viskoznosti ispitivanog fluida (gel SF 670) s vremenom pri 140 °C

Sa grafa prikazanog na slici 7.5. vidljiva je promjena viskoznosti prilikom utjecaja temperature 140 °C u odnosu na temperaturu 165 °C. Gel se duže vrijeme umrežavao te je njegova degradacija započela 10 minuta nakon završetka umrežavanja u odnosu na rezultate u prethodnim mjerenjima kad je degradacija počela odmah nakon završetka umrežavanja. Početkom degradacije uočava se nagli pad viskoznosti te u trenutku postizanja ciljane temperature 45 minuta nakon početka mjerenja vrijednost viskoznosti je viša od 100 mPa·s. Nastavkom mjerenja vrijednost viskoznosti se zadržala iznad 100 mPa·s sve do završetka ispitivanja. Dobiveni rezultati zadovoljavaju početne uvjete vremena stabilnosti za izvođenje hidrauličkog frakturiranja.

Mjerenja su pravedena i za gel SF 670 pri temperaturama 120 °C i 80 °C kako bi se utvrdio utjecaj temperature manje od ležišne na viskoznost gela. Rezultati su prikazani na slikama 7.6. i 7.7. te se ne uzimaju u obzir za projektiranje hidrauličkog frakturiranja jer se utiskivanjem radnog fluida ležišna temperatura može smanjiti samo do 140 °C te se ne može smanjiti do odabranih temperatura mjerenja (80 °C i 120 °C).



Slika 7.6. Promjena viskoznosti ispitivanog fluida (gel SF 670) s vremenom pri 120 °C



Slika 7.7. Promjena viskoznosti ispitivanog fluida (gel SF 670) s vremenom pri 80 °C

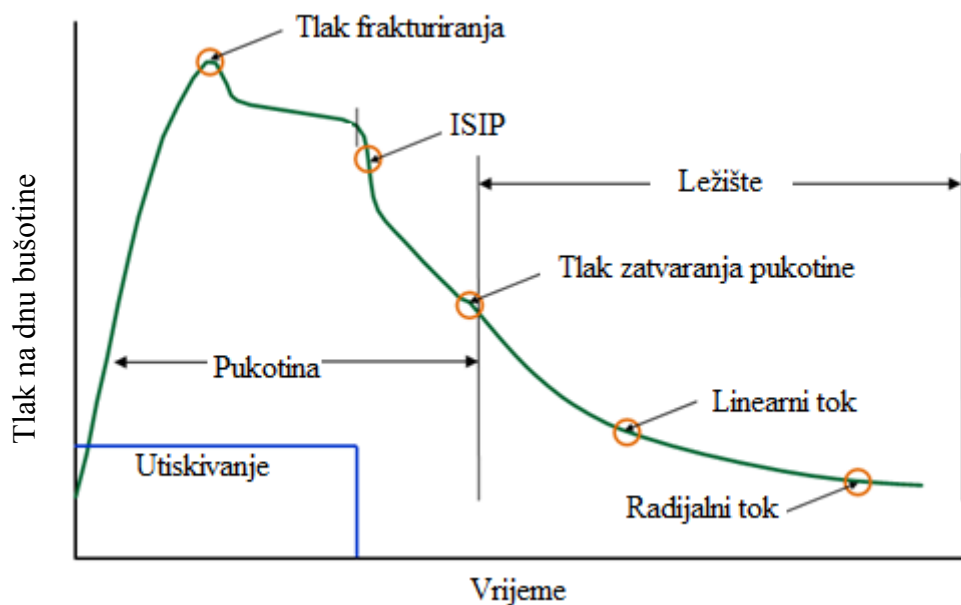
Na temelju podataka prikazanih na slikama 7.6. i 7.7. može se zaključiti da se viskoznost pod utjecajem temperature smanjuje kao i kod prethodno prikazanih grafova. Umrežavanje gela počinje desetak minuta nakon početka mjerenja pri temperaturi 40 °C. U posljednja dva mjerenja viskoznost gela nakon umrežavanja zanemarivo se povećala u usporedbi s prva tri mjerenja. Razlog tome je svojstvo umreživača (J 444) čija se djelotvornost ostvaruje pri temperaturama većim od 140 °C. Gelovi ostaju stabilni 70 minuta nakon početka mjerenja, ali nisu prikladni za izvedbu hidrauličkog frakturiranja jer se temperatura ležišta uz pothlađivanje fluidom za frakturiranje ne smanjuje do odabranih temperatura mjerenja.

Na temelju rezultata laboratorijskih ispitivanja odlučeno je da će se za izvedbu hidrauličkog frakturiranja u bušotini Kal-8 koristiti gel SF 670. Promatranjem ponašanja viskoznosti pri temperaturi 140 °C i iskustvenom pretpostavkom o pothlađivanju ležišta samim fluidom za frakturiranje zaključeno je da će gel odgovarati uvjetima koji vladaju u bušotini (temperatura ležišta 165 °C) te da će zadovoljiti uvjet o potrebnom vremenu stabilnosti od 1,5 sati. Nakon završetka laboratorijskih testiranja, sljedeći korak je simulacija hidrauličkog frakturiranja u odabranom računalnom programu te terenski dio hidrauličkog frakturiranja.

Prije početka frakturiranja ležišta potrebno je ustanoviti vrijednost ležišnog tlaka i propusnosti ležišne stijene, naročito za ležišta niske propusnosti. U te svrhe koristi se *Minifrac* test. Minifrac je testiranje izvedeno bez podupirača prije procesa frakturiranja. Namjera testa je stvaranje kratke pukotine tijekom utiskivanja kako bi se promatralo njeno zatvaranje uslijed pada tlaka. Test počinje utiskivanjem fluida u bušotinu. Nakon kratkog perioda utiskivanja oprema na ušću bušotine se zatvori te se promatra pad tlaka nekoliko sati ili dana, ovisno o propusnosti formacije. Podaci koji se dobiju iz Minifrac testa su (URL3):

- tlak zatvaranja pukotine (P_c)
- početni tlak zatvaranja (ISIP)
- neto tlak frakture (ΔP_{net})
- koeficijent gubitka fluida
- propusnost ležišne stijene (k)
- ležišni tlak (P_i)

Na slici 7.8. prikazano je uobičajeno ponašanje tlaka prilikom Minifrac testa.



Slika 7.8. Uobičajeno ponašanje tlaka prilikom Minifrac testa (www.fekete.com, 2012)

Svaki Minifrac test počinje utiskivanjem radnog fluida bez podupirača kroz određeni vremenski period. Tijekom utiskivanja vrijednost tlaka na dno bušotine premaši vrijednost tlaka frakturiranja (P_f) uslijed čega dolazi do stvaranja pukotina u stijeni i smanjenja tlaka na dno bušotine. Završetkom utiskivanja pukotine se počinju zatvarati pod utjecajem geostatičkog tlaka uzrokujući time daljnje smanjenje tlaka na dno bušotine od početne (ISIP) do krajnje vrijednosti tlaka zatvaranja pukotine (P_c). Razlika između početne i krajnje vrijednosti tlaka zatvaranja pukotine je čisti tlak frakture (P_{net}). Definiran je kao tlak unutar pukotine potreban za održavanje iste stabilnom.

8. Primjer projektiranja hidrauličkog frakturiranja u bušotini Letičani-3

Bušotina Letičani-3 smještena je na eksploatacijskom naftnom polju s otopljenim plinom Letičani. Razlog hidrauličkog frakturiranja je povećanje pridobivanja nafte koje je 2012. godine smanjeno na ispod 2 m³/dan. Prije hidrauličkog frakturiranja obavljena su dva kiselinska pranja perforacija te „Gas gun“ stimulacija ležišta, no ti radovi nisu dali željene rezultate. Upravo zbog toga odlučeno je bušotinu hidraulički frakturirati kako bi se povećala dodirna površina bušotine s ležištem i ostvarilo intenzivnije pridobivanje nafte. Zbog sličnosti svojstava ležišta Letičani, na bušotini Letičani-3 očekivani su rezultati slični onima koji su postignuti frakturiranjem u bušotini Letičani-5 gdje je nakon frakturiranja pridobivanje nafte povećano s 5 m³/dan na 31 m³/dan. U tablici 8.1. prikazane su karakteristike ležišta nafte „Letičani“ za bušotinu Letičani-3 (Rubes i Jelić-Balta, 2015).

Tablica 8.1. Karakteristike ležišta nafte „Letičani“ za bušotinu Letičani-3 (Rubes i Jelić-Balta, 2015).

Tip ležišta	Slojno, antiklinalno
Ležišna stijena	Kvarc-tinčasti pješčenjak s prijelazom u grubi silt
Fluid	Nafta s otopljenim plinom
Interval ležišta	1425 m – 1450 m
Debljina	25 m
Šupljikavost	21 %
Propusnost	$2,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$
Ležišni tlak	117 bar
Ležišna temperatura	88 °C
Pokrovne stijene	Lapor
Zasićenje vodom	50 %

Tehnički podaci o bušotini Letičani-3 te popis opreme korištene za izvedbu hidrauličkog frakturiranja prikazani su na slici 8.1.

Za projektiranje hidrauličkog frakturiranja Ina upotrebljava softver *Meyer Fracturing Simulations* (MFRAC suite 10). U programu se uz ulazne podatke o bušotini (volumen, tubing, zaštitne cijevi, odklon, perforacije), ležištu (vrsta ležišne stijene i ležišnog fluida, filtracija fluida, propusnost, šupljikavost) i fluidu za frakturiranje (tip fluida, viskoznost, umreživači, vrsta podupirača) kao izlazni podaci dobiju: ponašanje tlaka u ležištu, širina i duljina pukotine, optimalna količina podupirača, trodimenzionalni prodor fluida te naprezanje u ležišnim stijenama.

Za potrebe frakturiranja u bušotinu je ugrađena dubinska radna oprema koja zadovoljava sljedeće pretpostavljene uvjete (Rubes i Jelić-Balta, 2015):

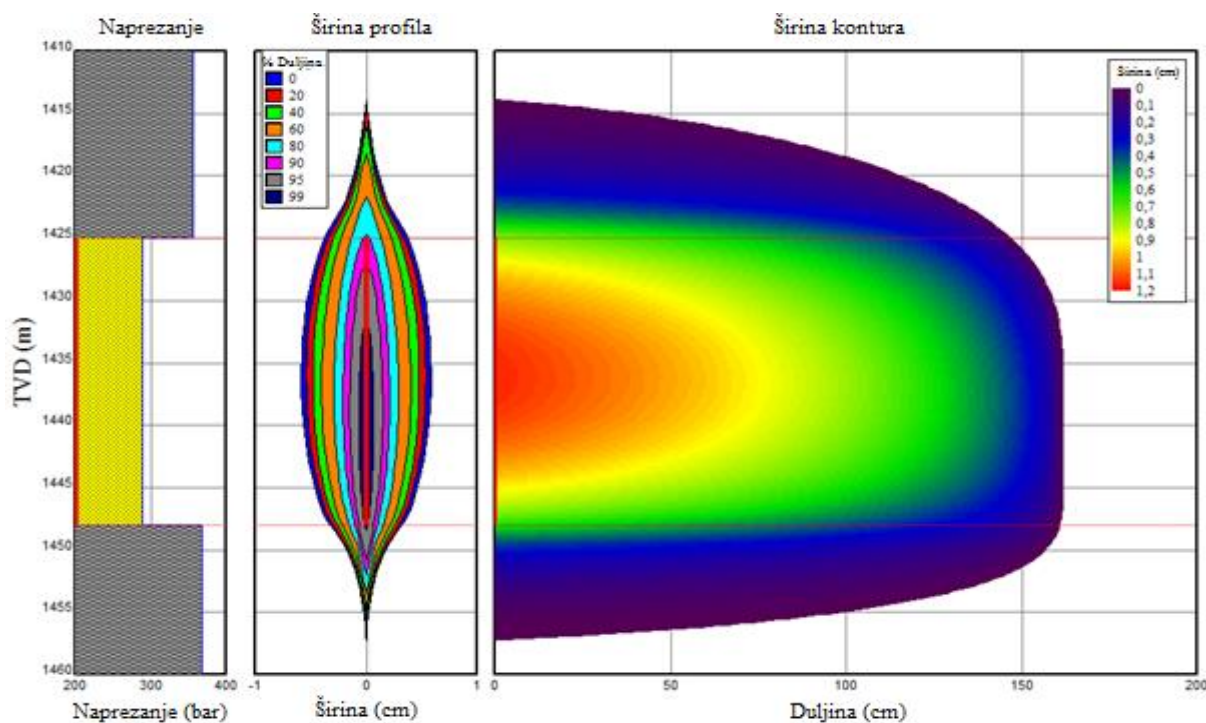
- obujamska masa fluida u tubingu i koloni z.c.: $0.80 - 1.65 \text{ kg/dm}^3$;
- maksimalni tlak na perforacijama: 250 - 600 bar;
- maksimalni tlak na ušću u dinamičkim uvjetima: 600 bar;
- maksimalni tlak na ušću u statičkim uvjetima: 150 bar;
- maksimalni tlak na koloni z.c: 100 bar;
- temperatura na perforacijama: $86 - 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Nakon ugrađene dubinske radne opreme izvršen je Mini Frak test kako bi se ustanovilo ponašanje pukotine stvorene uslijed djelovanja tlaka. Za Mini Frak test koristio se vodeni gel SF 650 (30 m^3) te voda sa smanjivačem trenja (7 m^3), dok se za hidrauličko frakturiranje koristio SF 650 gel sastava prikazanog u tablici 8.2. (Rubes i Jelić-Balta, 2015).

Tablica 8.2. Sastav fluida za frakturiranje u bušotini Letičani-3 (Rubes i Jelić-Balta, 2015)

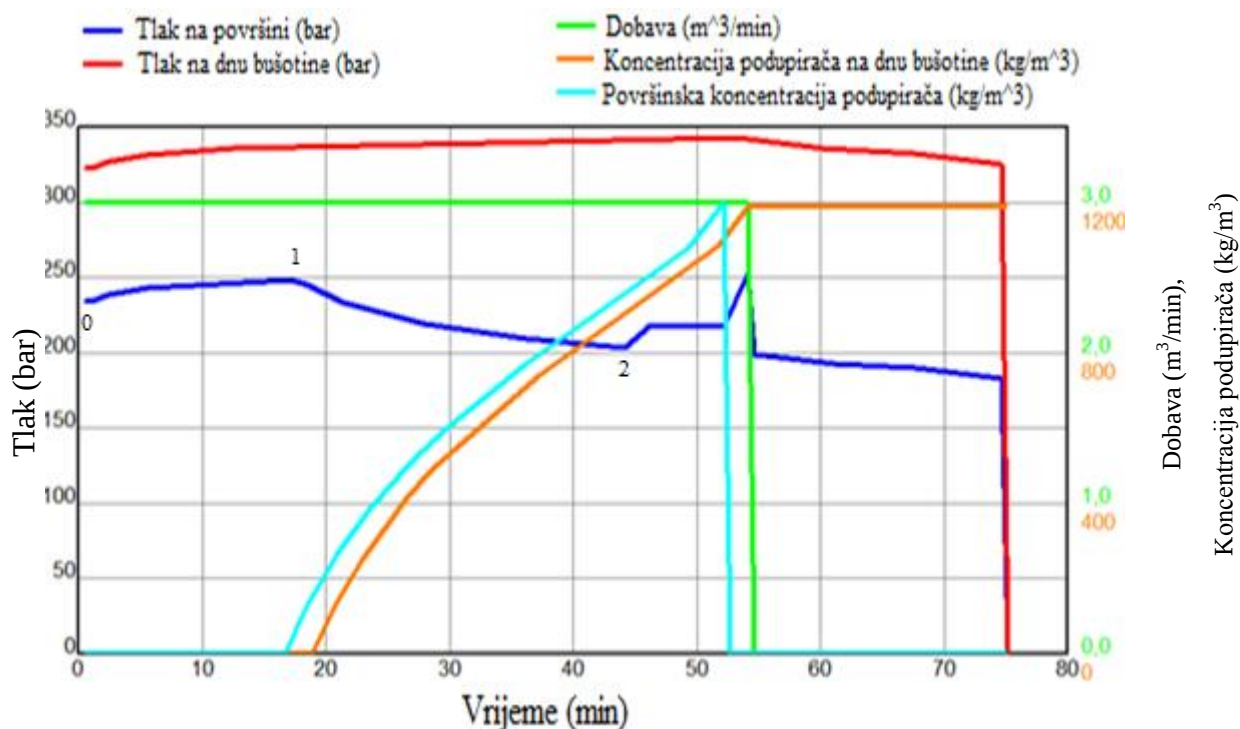
Aditiv	Količina za 1 m³ gela
KCl (stabilizator gline)	12 l
D-47 (antipjenušavac)	0,25 l
AVACID F25 (baktericid)	1 l
J 347 (HPG, viskozifer)	6 kg
Cemtec OS-02 (PAT)	1 l
AP (razbijač)	0,075 kg
Na ₂ CO ₃ (regulator pH vrijednosti)	0,6 kg
J 444 (umreživač)	1,5 l
J 450 (umreživač)	0,91 l
J 353 (stabilizator)	2,4 kg

Osim aditiva navedenih u tablici 8.2., u sastavu fluida za frakturiranje koristile su se dvije vrste podupirača, Econo Prop (granulacije 20-40 mesh) i pijesak obložen smolom (granulacije 16-30 mesh). Hidrauličko frakturiranje se izvodilo utiskivanjem radnog fluida konstantnim protokom od 3000 l/min. Za frakturiranje je pripremljen 133 m³ radnog fluida, 15 520 kg Econo Prop podupirača te 25 374 kg pijeska obloženog smolom (Rubes i Jelić-Balta, 2015). Korištenjem MFRAC suite 10 programa dobiveni su podaci za frakturiranje stijena u bušotini Letičani-3 koji su prikazani na slikama 8.2. i 8.3.



Slika 8.2. Prikaz podataka o širini i duljini pukotina te naprezanju u stijenama korištenjem MFRAC suite 10 programa za bušotinu Letičani-3 (Habijanec, 2016)

Na slici 8.2. vidljiva je raspodjela naprezanja u odnosu na dubinu za pokrovne i podinske stijene (lapor) te za ležišnu stijenu (kvarc-tinjčasti pješčenjak s prijelazom u grubi silt). Osim toga, prikazana je dubina prodora radnog fluida i raspodjela veličine pukotina. Raspon pukotina iznosi od 0 do 1,2 cm. Pukotine veće širine ($> 0,6$ cm) nalaze se ležišnoj stijeni, dok se pukotine manje širine nalaze u pokrovnim i podinskim stijenama te za ovaj slučaj 140 metara od perforacija. Širina pukotine se smanjuje udaljavanjem od perforacija. Na slici 8.3. prikazana je promjena tlaka, dobave i koncentracije podupirača tijekom hidrauličkog frakturiranja.



Slika 8.3. Promjena tlaka, dobave i koncentracije podupirača tijekom hidrauličkog frakturiranja bušotine Letičani-3 (Habijanec, 2016)

Na temelju podataka prikazanih na slici 8.3. može se zaključiti da se tlak na dno bušotine (BHP) povećava sve dok traje proces utiskivanja fluida za frakturiranje, nakon čega se ostvaruje blago smanjenje njegove vrijednosti. Za razliku od vrijednosti tlaka na površini koji se utiskivanjem povećava dok je koncentracija podupirača u fluidu jednaka nuli (linija 0-1). Povećanjem koncentracije podupirača, zbog njihovog djelovanja na dno bušotine, smanjuje se tlak na površini (linija 1-2). Svijetlo-plava i narančasta linija predstavlja koncentraciju podupirača na površini, odnosno na dnu bušotine. Kao što je vidljivo s grafa, završetkom utiskivanja koncentracija podupirača na površini jednaka je nuli (nakon 52 min), dok koncentracija podupirača na dnu ostaje konstantna (od 54 do 75 min) i iznosi $1200 \text{ kg}/\text{m}^3$. Završetak protiskivanja fluida s podupiračem uzrokuje smanjenje tlaka na površini i na dnu bušotine (od 54 do 75 min).

9. Utjecaj fluida za frakturiranje na okoliš

Oko utjecaja fluida za frakturiranje na okoliš i zdravlje ljudi odvijaju se brojne rasprave između naftnih kompanija i agencija za zaštitu okoliša.

Kao potencijalne opasnosti, agencije za zaštitu okoliša (*engl. Environmental Protection Agency - EPA*) izdvajaju sljedeće: kemikalije koje se nalaze u sastavu fluida za frakturiranje, zagađenje vodonosnika, potrese, odlaganje radnog fluida nakon frakturiranja i mogućnost izlijevanja fluida za frakturiranje na površini. U sastav fluida, uz vodu i podupirač, ulaze aditivi od kojih neki posjeduju toksična svojstva. Toksične kemikalije u sastavu fluida za frakturiranje zauzimaju od 1 do 2 % ukupnog volumena fluida što se u odnosu na količinu radnog fluida mjeri u tonama (www.earthworksaction.org, 2012). Prema člancima Earthworksa (neprofitabilna organizacija za zaštitu zajednice i okoliša od mineralnog i energetskog razvoja), mogućnost zagađenja vodonosnika s pitkom vodom uvelike se povećava provođenjem frakturiranja. Kao obranu za svoj argument navode hidrogeološka istraživanja o ležištima ugljena za koje se smatra da sadrže visokokvalitetnu vodu. Istraživanja pokazuju da frakturiranje u blizini takvih ležišta zagađuje vodu štetnim tvarima iz fluida za frakturiranje (www.earthworksaction.org, 2012). Osim zagađenja vodonosnika, postoje zabilježeni slučajevi površinskog zagađenja fluidima za frakturiranje. Takva zagađenja se događaju zbog nepravilnog skladištenja ili odlaganja materijala za frakturiranje, nesreća prilikom transporta i neprikladnog rukovanja materijalom na mjestu izvođenja procesa. Uz zagađenja, kao posljedicu hidrauličkog frakturiranja navode se i potresi. Za potrese se smatra da ih izaziva frakturiranje stijena ili utiskivanje otpadne vode u utisne bušotine. U južnom Coloradu (ležište ugljena) i u područjima plinskih ležišta u Oklahomi i Arkansasu zabilježeni su potresi, za koje se smatra da su uzrokovani hidrauličkim frakturiranjem (<http://en.wikipedia.org>, 2014).

S druge strane, naftne kompanije štite svoje interese i razvijaju tehnologiju hidrauličkog frakturiranja prema cilju što manjeg negativnog utjecaja na okoliš i zdravlje. Potvrđuju sigurnost vodonosnika provođenjem različitih studija. Agencija za zaštitu okoliša (*engl. Environmental Protection Agency - EPA*) i Vijeće za zaštitu vode (*engl. Ground Water Protection Council - GWPC*) proveli su studije kojima se potvrđuje da nije zabilježen nijedan slučaj zagađenja vodonosnika, uzimajući u obzir da se u SAD-u frakturiralo otprilike milijun bušotina (<http://instituteeforenergyresearch.org>, 2011). Napredak se vidi i kod upotrebe štetnih aditiva budući da se novijim tehnologijama u

sastavu fluida za frakturiranje nalazi manje od 0,5 % toksičnih tvari ili se upotrebljavaju odgovarajući zamjenski biorazgradivi aditivi. U razvoju tehnologije frakturiranja ističe se Schlumberger. Njihova nova tehnologija uključuje frakturiranje korištenjem manje količine materijala bez ugrožavanja izdašnosti ležišta, nove načine cementiranja kao što su ekspandirajući ili samozacjeljujući cementi (*engl. self-healing cements*) koji osiguravaju integritet cementnog kamena, transparentnost prilikom uporabe toksičnih tvari i čišće izvore energije za izvođenje operacije frakturiranja (Pena i dr., 2013).

Proces hidrauličkog frakturiranja se izvodi desetljećima (od 1947.). Kao i za brojne druge tehničke procese, postoje različiti oblici rizika koji se mogu pojaviti. Stoga se ne može sa sigurnošću tvrditi da li je proces bezopasan ili opasan. Uz prethodno navedene prednosti i nedostatke može se zaključiti da se odgovor na postavljeno pitanje krije negdje između suprotstavljenih stajališta.

10. Zaključak

Tijekom proces frakturiranja mogu se koristiti fluidi na bazi vode, ulja, kiseline, alkohola, plinizirani fluidi te pjene. Fluidi za frakturiranje se koriste kako bi se stvorila pukotina i osigurala njezina stabilnost podupiračima. Izbor odgovarajućeg fluida ovisi o ležišnoj temperaturi i ležišnom tlaku te o vrsti ležišne stijene. Ovisno o potrebama frakturiranja, svojstva fluida za frakturiranja mogu se podešavati dodavanjem različitih aditiva (viskoziferi, umreživači, razbijači gela, puferi, baktericidi, stabilizatori gline, smanjivači trenja). Odabrani fluid za frakturiranje mora imati određenu vrijednost viskoznosti i treba biti stabilan tijekom frakturiranja kako bi se osiguralo stvaranje pukotina u ležišnoj stijeni. Stvaranjem pukotina željenih duljina i širina povećava se indeks proizvodnosti ležišta, što je primarna funkcija hidrauličkog frakturiranja. U radu su navedene i opisane nove vrste fluida i aditiva koji su tehnološki djelotvorniji, temperaturno stabilniji i ekološki prihvatljiviji.

U radu je također opisan postupak laboratorijskog ispitivanja viskoznosti fluida pri različitim temperaturama: 80 °C, 120 °C, 140 °C i 165 °C i uz variranje udjela viskozifera utvrđeno je da je fluid – gel SF 670 pogodan za frakturiranje stijena u bušotini Kalinovac-8. Uspješno obavljenim ispitivanjima ovaj rad može poslužiti kao osnova za daljni rad na poboljšanju indeksa produktivnosti za ležišta na polju Kalinovac. Međutim, zbog nedostatka financijskih sredstava planirano frakturiranje ležišnih stijena u bušotini Kalinovac-8 je do daljnjeg odgođeno pa koraci koji slijede nakon laboratorijskih ispitivanja nisu opisani. Upravo zbog toga u radu je ukratko prikazan primjer dizajniranja i izvedbe frakturiranja u bušotini Letićani-3. Materija prikazana u ovom radu predstavlja kvalitetnu podlogu za razumijevanje važnosti sastava i svojstava fluida za frakturiranje te njihova utjecaja na uspješnost procesa frakturiranja, a time u konačnici i na povećanje indeksa proizvodnosti.

11. **Popis literature**

1. AZIZOV, E., QUINTERO, H. J., SAXTON, K., SESSAREGO, S., 2015., *Carboxymethylcellulose a Cost Effective Alternative to Guar, CHMPG and Surfactant-Based Fluid Systems*, SPE-175904-MS, Unconventional Resources Conference, Calgary, Alberta, Canada, October 20-22.
2. BLAMBLE, E. A., PYNCHION, J., 2016., *Guar Replacement with Synthetic Polymers – Utica Shale Case Histories*, SPE-179012-MS, SPE International Conference & Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA, February 24-26.
3. CHETAN, P., SONGIRE, S., 2015., *A Sulfur-Free and Biodegradable Gel Stabilizer for High Temperature Fracturing Applications*, SPE-175786-MS, Technical Conference and Exhibition, Cairo, Egypt, September 14-16.
4. COLTRI, C., GANDOSSI, L., 2016., *An overview of Hydraulic Fracturing and other Simulation Technologies for Shale Gas Exploitation*, Associazione Nazionale di Impiantistica Industriale, Giugno 9-10, pp. 22-33.
5. ČIKEŠ, M. 2003., *Obrada stijena u bušotinama: predavanja u ak.god 2004/05*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
6. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2004., *Kemijske obrade ležišnih stijena: interna skripta*, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
7. HABIJANEC, Ž., 2016., *Uvod u hidraulička frakturiranja*, Predavanje, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, svibanj.
8. HARRIS, P. C., 1988., *Fracturing- Fluid Additives*, Journal of Petroleum Technology, October, pp. 1277-1279.
9. LIANG, F., AL-MUNTASHERI, G., 2015., *Reduced Polymer Loading, High Temperature Fracturing Fluids using Nano-crosslinkers*, SPE-177469-MS, International Petroleum Exhibition and Conference, Abu Dhabi, UAE, November 9-12.
10. MONTGOMERY, C., 2013.a, *Fracturing Fluids*, Chapter 1, International Conference for Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing, Brisbane, Australia, May.
11. MONTGOMERY, C. 2013.b, *Fracturing Fluids Components*, Chapter 2, International Conference for Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing, Brisbane, Australia, May.

12. RUBES, P., JELIĆ-BALTA, J., 2015., *Program izvođenja rudarskih radova hidrauličkog frakturiranja sloja bušotine Letičani-3 (Let-3) na eksploatacijskom polju Letičan*, Dopuna projekta, Ina, Zagreb, lipanj.
13. YANG, J., LU, Y., ZHOU, C., CUI, W., GUAN, B., QIU, X., LIU, P., MING, H., 2015., *Supramolecular Viscoelastic Surfactant Fluid for Hydraulic Fracturing*, SPE-175762-MS, Technical Conference and Exhibition, Cairo, Egypt, September 14-16.
14. ZHAO, H., NASR-EL-DIN, H.A., 2015., *A New Fracturing Fluid for HP/HT Applications*, SPE-174204-MS, SPE European Formation Damage Conference and Exhibition, Budapest, Hungary, June 3-5.

Internetske adrese:

15. CUADRILLA, 2012., History, <http://www.cuadrillaresources.com/what-we-do/hydraulic-fracturing/history/> (9.2.2017)
16. EARTHWORKS, Hydraulic Fracturing – What it is, https://www.earthworksaction.org/issues/detail/hydraulic_fracturing_101#.WKIaWw8rJdg (21.12.2016.)
17. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2016., The Hydraulic Fracturing Water Cycle, <https://www.epa.gov/hfstudy/hydraulic-fracturing-water-cycle> (9.2.2017)
18. FEKETE ASSOCIATES INC., 2012., Mini Frac Tests, http://www.fekete.com/SAN/TheoryAndEquations/WellTestTheoryEquations/Mini_frac.htm (12.12.2016.)
19. FORBES, 2014., Fracking Sand Among The Best Pure Shale Plays, <http://www.forbes.com/sites/greatspeculations/2014/09/26/fracking-sand-among-the-best-pure-shale-plays/#14e88550c80a> (9.2.2017)
20. INSTITUTE FOR ENERGY RESEARCH, 2011., Hydraulic Fracturing – Is it safe? <http://instituteeforenergyresearch.org/analysis/hydraulic-fracturing-is-it-safe/> (21.12.2016.)
21. PENA, A., LIMA, J., KRAEMER, C., 2013., New technologies reduce environmental footprint, <http://www.slb.com/search.aspx?q=new%20technologies%20reduc> (21.12.2016.)
22. PETROWIKI, PEH: Hydraulic Fracturing, http://petrowiki.org/PEH%3A_Hydraulic_Fracturing (29.11.2016.)

23. PROPUBLICA, What Is Hydraulic Fracturing?,
<https://www.propublica.org/special/hydraulic-fracturing-national> (9.2.2017)
24. SCHLUMBERGER, 2010., High-Performance Crosslinked Borate Fluid System,
<http://www.slb.com/search.aspx?q=borate%20crosslinked> (28.1.2017.)
25. SUCHY, D. R., NEWELL, K. D., 2012., Hydraulic Fracturing of Oil and Gas Wells in Kansas, <http://www.kgs.ku.edu/Publications/PIC/pic32.html> (9.2.2017)
26. WATTS R., 2014., Hydraulic Fracturing, *The American Oil and Gas Reporter*,
<http://www.aogr.com/web-exclusives/exclusive-story/fluid-systems-energized-nitrogen-carbon-dioxide-optimize-frac-effectiveness> (12.12.2016.)
27. WIKIPEDIA, Environmental impact of hydraulic fracturing in United States https://en.wikipedia.org/wiki/Environmental_impact_of_hydraulic_fracturing_in_the_United_States#Seismicity (21.12.2016.)

IZJAVA:

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

Josip Tomić