

Svojstva i mehanizam nastajanja emulzija voda – sirova nafta u dubokim bušotinama*

KUI 07/2004
Prispjelo 22. siječnja 2003.
Prihvaćeno 11. srpnja 2003.

M. Tomić i Z. Krilov**

CROSCO d.o.o., Naftni servisi, član INA Grupe, Lovinčićeva 1, HR 10 000 Zagreb

**INA d.d., Sektor strateškog razvoja, istraživanja i investicija, Lovinčićeva 1, HR 10 000 Zagreb

U ovom radu prikazani su rezultati laboratorijskih istraživanja uzroka formiranja vrlo stabilne emulzije voda – sirova nafta na primjeru duboke bušotine s jednog od naftnih polja u Podravskom bazenu, Sjeverna Hrvatska (dubina zalijeganja ležišta 2728 – 2746 m, slojna temperatura 145 °C, ležišni tlak 260 bara). Laboratorijskim testovima simulirani su *in-situ* uvjeti nastajanja emulzije miješanjem originalne, asfaltenima bogate sirove nafte i sintetske slojne (mineralizirane) vode, odnosno filtrata isplake, čija su fizikalna i kemijska svojstva prethodno analizirana. Nastale emulzije ispitivane su određivanjem fizikalnih svojstava (viskoznost, stabilnost, mjerenje veličine globula dispergirane faze).

Utvrđeno je da na formiranje stabilnih emulzija voda – sirova nafta u uvjetima vrtloženja tijekom procesa pridobivanja u sustavu: porozna sredina – perforacije – uzlazne cijevi, dominantan utjecaj ima sastav nafte (posebice udjel i vrsta asfaltena, kao i polarnih organskih tvari), zatim prisustvo koloidnih čestica glina (porijeklom iz mineralnog sastava ležišnih stijena ili iz isplake) te polimerni materijali upotrijebljeni kao aditivi u bušotinskim fluidima.

U radu je dokazano da visoka ležišna temperatura (145 °C), nasuprot općeprihvaćenim principima, ne sprječava generiranje stabilne emulzije u razmatranom konkretnom primjeru.

Stabilne emulzije formirane u pribušotinskoj zoni i dubinskoj i površinskoj opremi zbog povećane viskoznosti imaju znatno manju mobilnost od same sirove nafte (u razmatranom slučaju i do 40 puta), pa povećani otpori pri protjecanju rezultiraju smanjenom proizvodnošću iz bušotine, a u krajnjoj konzekvenciji i umanjenoj financijskoj dobiti pri proizvodnji u takvim uvjetima.

Ključne riječi: *Emulzija, sirova nafta – voda, proizvodnja nafte*

Uvod

Smanjenje proizvodnosti naftnih bušotina intenzivno se proučava još od početka industrijske proizvodnje ugljikovodika. Oštećenja ležišnih stijena, kao jedan od osnovnih uzroka ove negativne pojave, ovise o mnogim čimbenicima od kojih su najvažniji: geološka građa stijena nosilaca, termodinamski uvjeti (slojni tlak i temperatura), režim proizvodnje fluida (vodonaporni ili režim otopljenog plina) te fizikalna i kemijska svojstva fluida (plin, nafta, slojna voda). U kompleksu ove problematike često bitnu ulogu ima slojna voda. Slojna voda može utjecati na režim proizvodnje, zatim na taloženje i odlaganje kamenca, procese korozije, smanjenja propusnosti stijena zbog migracije finih glinovitih čestica te stvaranje stabilnih emulzija.

U literaturi se mogu naći brojni radovi u kojima su proučavani i opisani različiti uvjeti formiranja stabilnih emulzija^{1,2,3,4,5,6} te uvjeti i tehnološki postupci odvajanja sirove nafte i slojne vode iz stabilnih emulzija.^{1,7} Unatoč brojnim istraživanjima i dosegnutim rezultatima, problemi nastajanja stabilnih emulzija u tehnološkom procesu proizvodnje nafte nisu riješeni. Dapače, problemi su postali još aktualniji jer se

za isplake i druge tehnološke fluide rabe polimerni materijali (prirodni i sintetski) koji mogu pogodovati stvaranju stabilnih emulzija voda – sirova nafta. Aktualnost problema koje uzrokuju stabilne emulzije u tehnološkom procesu proizvodnje, sabiranja i transporta sirove nafte opisali su Kokal i suradnici.⁸ Na jednom od najvećih podzemskih naftnih polja u području Saudijske Arabije (sirova nafta kvalitete Arab Medium Crude Oil, 25 °API) u procesu proizvodnje formira se stabilna vrlo viskozna emulzija (viskoznost i do nekoliko tisuća mPa s) s udjelom vode od 50–70 %. Tehnološka rješenja odvajanja sirove nafte iz ove vrlo stabilne emulzije rezultirala su velikim financijskim dobitkom.⁸

Emulzija se najčešće definira kao dvokomponentni sustav u kojem je jedna tekuća faza fino dispergirana u drugoj tekućoj fazi, a te dvije tekuće faze se pri standardnim uvjetima ne miješaju. Temeljem ove definicije emulzije se mogu podijeliti u dvije osnovne skupine: emulzije tipa o/w (ulje u vodi) u kojima je uljna faza (o) fino dispergirana u vodenoj fazi (w), te emulzije tipa w/o (voda u ulju) u kojima je vodena faza fino dispergirana u uljnoj fazi. Pored tih »jednostavnih« tipova emulzija postoje i složeniji sustavi kao npr. mikroemulzije i multikomponentne emulzije.^{4,9,10,11}

Za proces emulgiranja potrebno je svladati sile napetosti koje vladaju na površinama komponenata sustava, jer se emulzije, s termodinamskog stajališta, razlikuju od dvoslojnih ili grubo dispergiranih sistema tekućina, sadržajem slo-

*Dio rezultata objavljenih u ovom radu prezentiran je na XVII. hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, 10. – 13. 6. 2001., Knjiga sažetaka, str. 185.

bodne energije. Slobodna energija formiranja globula emulzije⁶ prikazana je jednadžbom (1):

$$\Delta G_{\text{form.}} = \Delta A \gamma_{1,2} - T \Delta S, \quad (1)$$

gdje je:

$\Delta G_{\text{form.}}$ – slobodna energija formiranja globula emulzije, J cm⁻²

ΔA – promjena površine, cm²

$\gamma_{1,2}$ – međupovršinska napetost, N m⁻¹

T – temperatura, K

ΔS – promjena entropije tijekom formiranja globula emulzije, J K⁻¹.

Slobodna energija formiranja globula emulzije ($\Delta G_{\text{form.}}$) mjera je povećanja energije sustava pod određenim uvjetima kada se međupovršina tog sustava poveća za jedinicu.

Dispergiranjem jedne tekućine (npr. ulja) u drugoj tekućini (npr. vodi) u obliku sitnih globula, međupovršina sustava (ΔA) bitno se povećava. Tako npr., ako se 10 mL ulja fino dispergira u vodi, pri čemu nastanu globule promjera 0,1 μm (emulzija tipa o/w), tada je međupovršina sustava oko 300 m², drugim riječima površina je oko milijun puta veća od početne površine.

S obzirom da je $\Delta A \gamma_{1,2} \gg T \Delta S$, slijedi da formiranje emulzije nije spontani proces, već na njega utječu fizikalni čimbenici (brzina miješanja, temperatura) i kemijska svojstva tekućina iz kojih nastaje emulzija. Općenito je utvrđeno da na formiranje stabilnih emulzija voda – sirova nafta (tip w/o) utječu određeni kemijski spojevi prisutni u sirovoj nafti (asfalteni, smole, voskovi), zatim udjeli finih čestica – posebice glina u proizvedenom fluidu, temperatura te turbulentno gibanje fluida pri protjecanju kroz pribušotinsku zonu i proizvodnu opremu.^{3,11}

Proizvodni interval naftne bušotine C_x, locirane u Podravskom bazenu Sjeverne Hrvatske, izbušen je uz uporabu polimerne isplake na bazi vode. Sastav isplake i fizikalno-kemijska svojstva njezina filtrata prikazani su tablicama 1 i 2.

Tablica 1 – Sastav isplake

Table 1 – Drilling mud composition

Komponenta Component	Masa* Mass* m / g
Bentonit Bentonite	6,30
Karboksimetil celuloza (LV) Carboxymethylcellulose (LV)	5,85
Sintetski polimer Synthetic polymer	2,70
Dispergator (lignosulfonat bez kroma) Dispersant (Chromium free lignosulfonate)	4,05
Kaustična soda (NaOH) Caustic (NaOH)	0,50

* dodano u 1000 mL vode

* added to 1000 mL of water

Tablica 2 – Svojstva filtrata isplake

Table 2 – Mud filtrate properties

pH	8,48
Relativna gustoća pri 20 °C Relative density at 20 °C	1,003
Električna otpornost pri 20 °C Resistivity at 20 °C	3,35 Ω m
Masena koncentracija soli (TDS) Mass concentration of salt (TDS)	2,32 g L ⁻¹
Viskoznost pri 20 °C Viscosity at 20 °C	1,12 mPa s
Površinska napetost pri 40 °C Surface tension at 40 °C	50,5 mN m ⁻¹

Nakon završenih radova bušenja, bušotina je opremljena za proizvodnju nafte iz naslaga raskrivenih na dubini 2728–2746 m, u kojima vlada statička temperatura (engl. BHST – Bottom Hole Static Temperature) od 145 °C. U početnoj fazi osvajanja ove bušotine i ispitivanja njezinih proizvodnih mogućnosti na površinu je klipovanjem dobivana vrlo viskozna sirova nafta s $w = 3\text{--}5\%$ »vezane« vode. U nastavku proizvodnog ispitivanja na površinu je počeo dolaziti fluid koji je po izgledu i viskoznosti bio sličan bitumenu, uz povremenu pojavu sirove nafte i slobodne vode. Tijekom ovih radova utvrđeno je i sukcesivno smanjenje brzine dotoka fluida iz naslaga u bušotinu.

Preliminarnim analizama utvrđeno je da je proizvedena bituminozna masa viskozna emulzija tipa w/o (voda u nafti). Radi utvrđivanja uvjeta pod kojima nastaje emulzija provedena su opsežna laboratorijska ispitivanja tako da su u eksperimentima simulirani uvjeti koji vladaju u naftnom sloju i proizvodnoj opremi bušotine C_x.

U ovom radu prikazani su rezultati laboratorijskih istraživanja uzroka formiranja stabilnih emulzija voda – sirova nafta na primjeru proizvodne problematike jedne duboke bušotine (oznake C_x) iz fundusa naftnog polja u Podravskom bazenu Sjeverne Hrvatske. Laboratorijskim testovima simulirani su *in-situ* uvjeti nastajanja stabilnih emulzija miješanjem originalne asfaltenima bogate sirove nafte i sintetske slojne vode, odnosno filtrata isplake, čija su fizikalna i kemijska svojstva prethodno utvrđena.

Ekperimentalni dio

Materijal

Za ispitivanja su upotrebljavani:

- sirova nafta iz bušotine C_x (podaci o sastavu u tablici 3);
- frakcije sirove nafte (destilacija pri atmosferskom tlaku, tablica 3);
- sintetska slojna voda (pripremljena temeljem analize slojne vode iz bušotine C_x, tablica 4);
- filtrat isplake (sastav i svojstva u tablicama 1 i 2).

Tablica 3 – Svojstva sirove nafte (uzorak iz bušotine C_x, Podravski bazen, Hrvatska)Table 3 – Crude oil properties (C_x well sample, Drava basin, Croatia)

Relativna gustoća pri 20 °C Relative density at 20 °C	0,849	
API gustoća, °API Gravity, °API	35,0	
Površinska napetost pri 40 °C, mN m ⁻¹ Surface tension at 40 °C, mN m ⁻¹	33,2	
Maseni udjel sumpora, w/% Sulphur mass fraction, w/%	0,27	
Stinište, °C Pour point, °C	20,0	
Udjel asfaltena, w/% Asphaltenes, w/%	2,80	
	pri 30 °C at 30 °C	14,5
Viskoznost, mPa s Viscosity, mPa s	pri 40 °C at 40 °C	6,7
	pri 50 °C at 50 °C	5,4

Destilacija pri atmosferskom tlaku

Distillation (atmospheric)

Oznaka frakcije Fraction	Vrelište Boiling T/°C	Prinos Yield w/%	Relativna gustoća pri 20 °C Rel. density at 20 °C
Laka frakcija (L) Light fraction (L)	do 200 to 200	26,23	0,750
Srednja frakcija (M) Medium fraction (M)	200–300 200–300	21,88	0,865
Teški ostatak (H) High fraction (H)	iznad 300 above 300	49,50	0,980
Gubitak pri destilaciji Distillation loss		2,39	

Laboratorijska ispitivanja

a) testovi formiranja emulzija

Ovim testovima ispitivani su uvjeti pod kojima dolazi do formiranja emulzije miješanjem promjenljivih omjera sirove nafte i vodenih faza različitog sastava. S obzirom da je statička temperatura na dnu bušotine C_x relativno visoka

Tablica 4 – Podaci o uzorkovanoj i sintetskoj slojnoj vodi

Table 4 – Reservoir and synthetic brine properties

	Slojna voda (uzorak iz bušotine C _x) Reservoir brine (sample from well C _x)	Sintetska slojna voda Synthetic brine
pH	8,89	7,02
Relativna gustoća pri 20 °C Relative density at 20 °C	1,0024	1,0030
Električna otpornost pri 20 °C, Ω m Resistivity at 20 °C, Ω m	1,931	1,890
Površinska napetost pri 40 °C, mN m ⁻¹ Surface tension at 40 °C, mN m ⁻¹	–	68,8
Kationi, mg L ⁻¹ Cations, mg L ⁻¹		
NH ₄ ⁺	10,1	6,7
Na ⁺	1049	1201
K ⁺	136	0
Mg ²⁺	0,90	2,6
Ca ²⁺	13,0	14,4
Sr ²⁺	0,22	0
Ba ²⁺	0	0
Željezo (ukupno) Iron (total)	96	0
Anioni, mg L ⁻¹ Anions, mg L ⁻¹		
Cl ⁻	1301	1381
Br ⁻	0	0
I ⁻	0	0
HCO ₃ ⁻	324	436
CO ₃ ²⁻	67,2	0
SO ₄ ²⁻	362	358
Masena koncentracija soli (TDS), mg L ⁻¹ Total dissolved solids (TDS), mg L ⁻¹	3359	3359

(BHST=145 °C), serija testova formiranja emulzije provedena je na temperaturi 82 °C (temperatura niža od vrelišta uljne faze). Na toj temperaturi ispitivani su uvjeti formiranja emulzije varirajući udjele uljne faze (sirova nafta ili frakcije) i vodene faze (sintetska slojna voda, filtrat isplake ili njihove smjese). Druga serija eksperimenata provedena je na temperaturi 145 °C. Emulzije na temperaturi 82 °C pripravljane su u zatvorenom mješaču, uz brzinu vrtnje osovine miješalice od 700 ili 1500 min⁻¹, a vrijeme miješanja bilo je jedan sat. Na temperaturi 145 °C emulzije su pripravljane u autoklavu (specijalna posuda s miješanjem pomoću magneta). Podaci o omjerima uljne (o) i vodene faze (w) u sastavu emulzije, brzini miješanja, tempe-

raturi, veličini globula, električnoj stabilnosti i tipu emulzije prikazani su u tablicama 5, 6, 7 i 8.

b) određivanje tipa emulzije

Za određivanje tipa emulzije primijenjene su dvije metode: metoda namakanja (slika 1)^{12,13} i metoda mjerenja električnog otpora.^{12,13}

c) mjerenje veličine i oblika globula emulzije

Za mjerenje veličine i oblika globula emulzija služio je optički mikroskop tvrtke Leitz koji ima video kameru.

Tablica 5 – Podaci o pripremljenim emulzijama: sirova nafta – sintetska slojna voda

Table 5 – Emulsion generation data: crude oil – synthetic brine

Uzorak (broj) Sample (No.)	Omjer Ratio o/w	Brzina** Stirring speed** n / min ⁻¹	Temperatura Temperature T / °C	Tip emulzije Emulsion type	Veličina globula Droplet size range μm	Električna stabilnost Electrical stability ES / V
1	10:90	1500	82	w/o	1–20	58
2	15:85	1500	82	w/o	1–20	66
3	20:80	1500	82	w/o	1–20	56
4	25:75	1500	82	w/o	1–20	70
5	30:70	700	82	w/o	1–20	60
6	50:50	700	82	w/o	1–20	92
7*	50:50	700	82	w/o	1–20	148
8	50:50	1500	82	w/o	1–7	190
9	70:30	700	82	w/o	1–20	178
10	90:10	700	82	w/o	1–20	770
11	50:50	700	145	w/o	1–20	63
12	50:50	900	145	w/o	1–20	62

* deionizirana voda kao vodena faza

** brzina vrtnje osovine miješalice, min⁻¹

Napomena: pH vrijednost vodene faze: 7,02

* deionized water as aqueous phase

** stirring speed, min⁻¹

Note: pH value of aqueous phase 7.02

Tablica 6 – Podaci o pripremljenim emulzijama: sirova nafta – filtrat isplake

Table 6 – Emulsion generation data: crude oil – mud filtrate

Uzorak (broj) Sample (No.)	Omjer Ratio o/w	Brzina* Stirring speed* n / min ⁻¹	Temperatura Temperature T / °C	Tip emulzije Emulsion type	Veličina globula Droplet size range μm	Električna stabilnost Electrical stability ES / V
21	90:10	700	82	w/o	1–20	570
22	80:20	700	82	w/o	1–20	940
23	30:70	1500	82	w/o	1–20	120
24	10:90	1500	82	w/o	1–20	70

* brzina vrtnje osovine miješalice, min⁻¹

Napomena: pH vrijednost vodene faze 8,48

* stirring speed, min⁻¹

Note: pH value of aqueous phase 8.48

Tablica 7 – Podaci o pripravljenim emulzijama: sirova nafta – sintetska slojna voda uz dodatak bentonita

Table 7 – Emulsion generation data: crude oil – synthetic brine contaminated with bentonite

Uzorak (broj) Sample (No.)	Omjer Ratio o/w	Brzina* Stirring speed* n / min^{-1}	Temperatura Temperature $T / ^\circ\text{C}$	Betonit Bentonite $w / \%$	Tip emulzije Emulsion type	Veličina globula Droplet size range μm	Električna stabilnost Electrical stability ES / V
31	87:10	700	82	3	w/o	1–20	1300
32	85:10	700	82	5	w/o	1–20	1270
33	17:80	700	82	3	o/w**	4–80	n.a.
34	15:80	700	82	5	o/w**	4–80	n.a.

* brzina vrtnje osovine miješalice, min^{-1}
 ** emulzija tipa o/w nije točno definirana
 Napomena: pH vrijednost vodene faze 7,02
 n.a.: nema odgovora na instrumentu

* stirring speed, min^{-1}
 ** o/w type of emulsion not clearly defined
 Note: pH value of aqueous phase 7.02
 n.a.: data not available, no response at ESM display

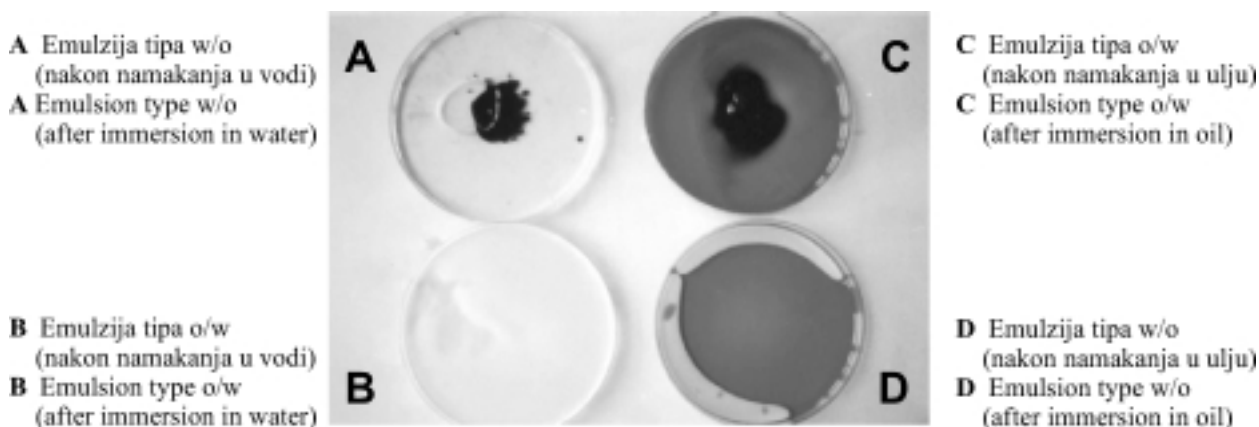
Tablica 8 – Utjecaj pH vrijednosti vodene faze na svojstva emulzije

Table 8 – Influence of aqueous phase pH value change to emulsion properties

Uzorak (broj) Sample (No.)	Omjer Ratio o/w	Brzina* Stirring speed* n / min^{-1}	pH	Temperatura Temperature $T / ^\circ\text{C}$	Tip emulzije Emulsion type	Veličina globula Droplet size range μm	Električna stabilnost Electrical stability ES / V
41	50:50	700	1,07	82	w/o	1–7	76
42	50:50	700	4,88	82	w/o	1–7	89
43	50:50	700	9,04	82	w/o	1–7	117
44	50:50	700	11,25	82	w/o	1–7	415

* brzina vrtnje osovine miješalice, min^{-1}
 Napomena: vodena faza je sintetska slojna voda

* stirring speed, min^{-1}
 Note: aqueous phase is synthetic brine



Slika 1 – Određivanje tipa emulzije – metodom namakanja
 Fig. 1 – Emulsion type identification – immersion method

d) mjerenje površinske i međupovršinske napetosti

Za mjerenje površinske i međupovršinske napetosti primijenjena je metoda prstena, a mjerenja su provedena instrumentom Autotensiomat model 215 tvrtke Fisher.

e) mjerenje električne stabilnosti emulzije

Za mjerenje električne stabilnosti w/o emulzije primijenjen je ESM (Electrical Stability Meter) instrument tvrtke Fann Instrument Corp., Houston, SAD.^{14,15,16}

f) mjerenje viskoznosti

Viskoznost emulzija pripremljenih u laboratoriju te bezvodne sirove nafte iz bušotine C_x mjerena je simulirajući uvjete protoka kroz uzlazne cijevi od utoka fluida iz raskrivnog proizvodnog intervala kroz perforacije (statička slojna temperatura 145 °C) do uređaja na površini (dinamička temperatura na ušću bušotine, WHDT = 45 °C, engl. Wellhead Dynamic Temperature). Mjerenja viskoznosti provedena su simulirajući hidrodinamske uvjete pri proizvodnji iz bušotine C_x (gradijent sniženja temperature proizvedenog fluida od sloja do površine odabran je u iznosu od 0,208 °C min⁻¹).

Mjerenje viskoznosti provedeno je na viskozimetru Haake Model 8780 i viskozimetru Fann Model 50c.

Rezultati i rasprava

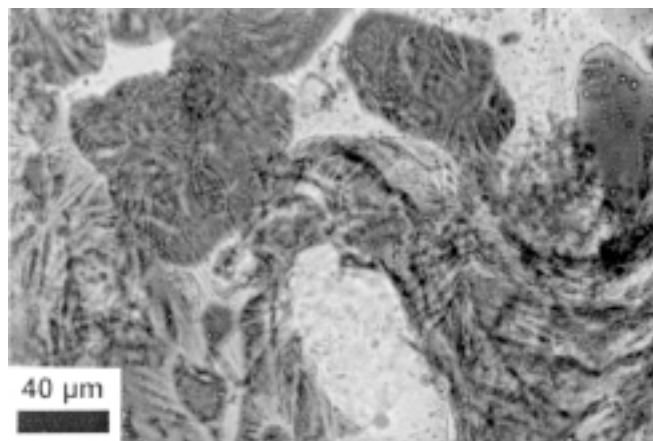
Emulzije sirove nafte i vode koje nastaju tijekom proizvodnje, kako iz novootkrivenih naftnih ležišta tako i starijih, iz kojih se pored sirove nafte proizvodi i velika količina slojne vode, predstavljaju tehnološki i ekonomski problem. Rezultati istraživanja ovog kompleksnog problema potvrdili su da postoje neki opći zakoni kojima se može opisati mehanizam nastajanja emulzija,^{1,2,11} ali svaki pojedinačni proces treba zasebno proučiti.^{5,6,8,12,13,17}

Proces emuliranja i formiranje stabilnih emulzija tipa w/o prije svega ovisi o sastavu sirove nafte. Iz rezultata analiza može se zaključiti da sirova nafta iz bušotine C_x sadrži asfaltene ($w = 2,8\%$), visokomolekularne parafinske voskove, smole i polarne organske tvari (organske kiseline*).

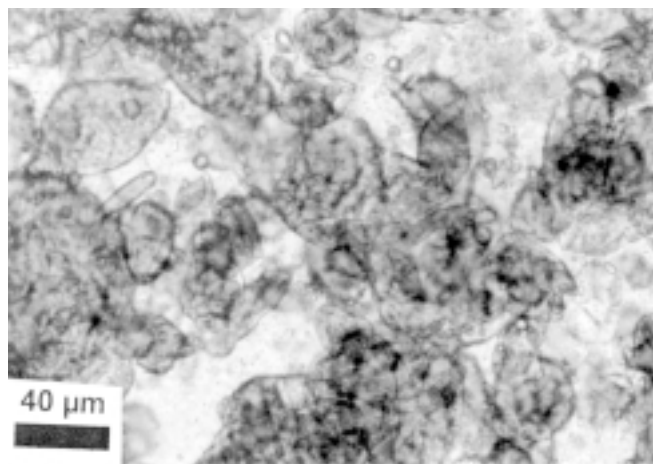
Tijekom procesa proizvodnje iz bušotine C_x na površinu je dolazila vrlo viskozna bituminozna masa. Analizom je utvrđeno da je to bila vrlo stabilna emulzija tipa w/o (voda u sirovoj nafti) s različitim udjelima vodene faze i sirove nafte. Radi utvrđivanja mehanizma formiranja tako stabilnih emulzija, u laboratoriju su pripremljeni uzorci emulzija miješanjem različitih omjera sirove nafte iz bušotine C_x , sintetske slojne vode, filtrata isplake uz dodatak bentonita (finih glinenih čestica). Nadalje, ispitivanja su provedena i radi utvrđivanja utjecaja pH vrijednosti na formiranje emulzije određenog tipa te njenu stabilnost. Rezultati tih istraživanja prikazani su u tablicama 5, 6, 7 i 8.

Iz dobivenih rezultata vidi se da su svi laboratorijski pripremljeni uzorci emulzija bili tipa w/o, osim uzoraka 33 i 34 (tablica 7). Uzorci 33 i 34 bili su pripremljeni miješanjem originalne sirove nafte (C_x) i sintetske slojne vode uz dodatak bentonita. Utvrđeno je da su ti uzorci bili multikomponentne emulzije. U slučaju kada je maseni udjel bentonita bio 3 % (uzorak 33, slika 2), tada je prevladavala sirova nafta kao kontinuirana faza, a kada je udjel bentonita bio $w = 5\%$ (uzorak 34, slika 3), tada je kontinuirana faza bila sintetska slojna voda. Opisani rezultati navode na pretpostavku da se u ovim slučajevima radi o složenim sustavima multikomponentnih emulzija (npr. w/o/w i/ili o/w/o).

* Raspoloživi podaci o kiselinom broju, mjenom na uzorcima sirove nafte iz bušotina Podravskog bazena (Istočna Slavonija), ukazuju da je njegova vrijednost u prosjeku 0,108 mg g⁻¹ KOH, a vrijednost kiselinog broja za teški ostatak (nakon destilacije istih uzoraka na temperaturi iznad 300 °C) iznosi 0,110 mg g⁻¹ KOH.



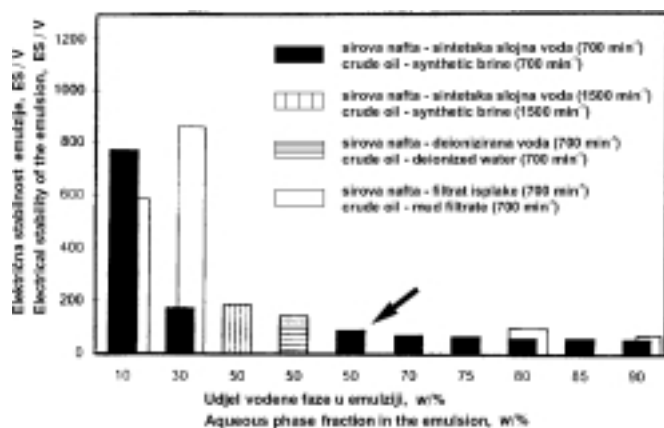
Slika 2 – Emulzija – uzorak 33 (tablica 7). Povećanje 250 ×.
Fig. 2 – Emulsion – sample 33 (table 7). Magnification 250 ×.



Slika 2 – Emulzija – uzorak 34 (tablica 7). Povećanje 250 ×.
Fig. 2 – Emulsion – sample 34 (table 7). Magnification 250 ×.

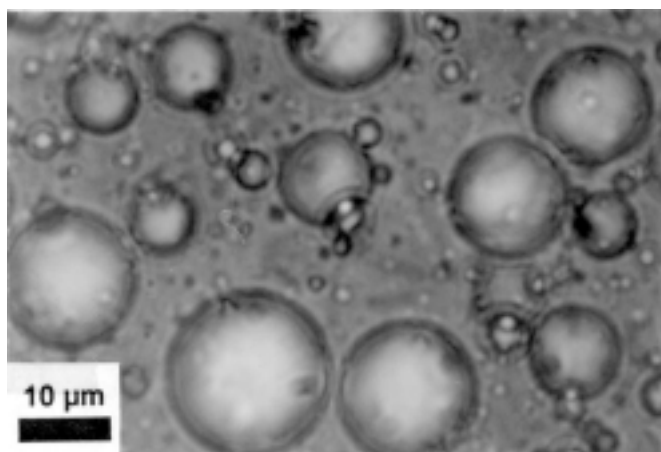
Stabilnost emulzija tipa w/o pripremljenih u laboratoriju mjerena je ESM instrumentom. Tom metodom određivan je maksimalni električni napon (ES) koji uzrokuje pucanje tanke uljne ovojnice globule. Kada se električno polje poveća do kritične vrijednosti, tada dolazi do pucanja tanke uljne ovojnice. Električna stabilnost emulzije (ES) mjera je kinematičke stabilnosti i funkcija je električnog naboja, viskoznosti kontinuirane faze te veličine i oblika globula. Rezultati mjerenja prikazani su u tablicama 5, 6, 7 i 8 te na slici 4. Mjerenjima je utvrđeno da se povećanjem udjela vodene faze u emulziji smanjuje stabilnost emulzije (tablica 5, uzorci 1–10).

Nadalje, laboratorijskim eksperimentima potvrđeno je da stabilnost emulzije ovisi o brzini miješanja faza tijekom njihova formiranja^{12,13,17}, što se može uočiti uvidom u tablicu 5, gdje uzorci 6 i 8 imaju isti udjel sirove nafte i vodene faze, no svojstva su im različita budući da je uzorak 8 pripremljen dvostruko bržim miješanjem. U uzorku 6 (slika 5) veličina globula bila je u rasponu od 1 do 20 μm, a u uzorku 8 od 1 do 7 μm (tablica 5). Prema tome, zaključeno je da se povećanjem brzine miješanja (intenzivnim turbulentnim miješanjem tijekom procesa proizvodnje nafte) formiraju sitnije globule emulzije zbog čega se povećava njihova stabilnost.

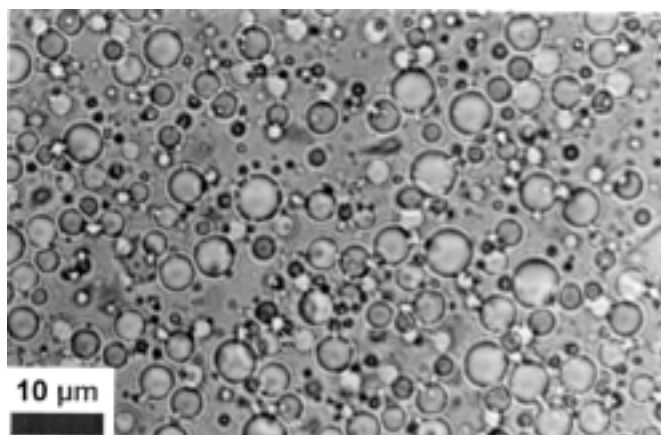


Slika 4 – Ovisnost stabilnosti emulzije o količini vodene faze. Emulzije su formirane na $T = 82^\circ\text{C}$. osim uzorka označenog strelicom (145°C , uzorak 11, tablica 5). Mjereno metodom ESM.

Fig. 4 – Dependence of emulsion stability on aqueous phase content. Emulsions formed at $T = 82^\circ\text{C}$, except sample pointed by arrow ($T = 145^\circ\text{C}$, sample 11, Table 5). Measured using Electrical Stability Meter.

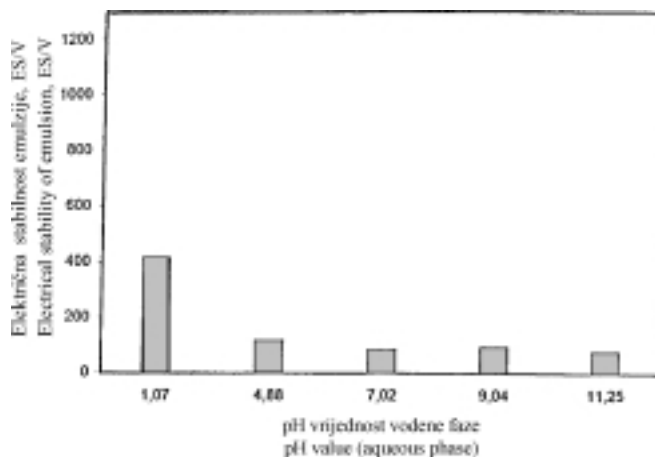


Slika 5 – Emulzija – uzorak 6 (tablica 5). Povećanje $1000\times$.
Fig. 5 – Emulsion – sample 6 (table 5). Magnification $1000\times$.



Slika 6 – Emulzija – uzorak 42 (tablica 8). Povećanje $1000\times$.
Fig. 6 – Emulsion – sample 42 (table 8). Magnification $1000\times$.

Stabilnost emulzije ovisi i o pH vrijednosti vodene faze. Utvrđeno je da se povećanjem pH vrijednosti vodene faze povećavaju promjeri globula emulzije (slike 5 i 6), a to uzrokuje smanjenje stabilnosti emulzije (tablica 8). Dobiveni

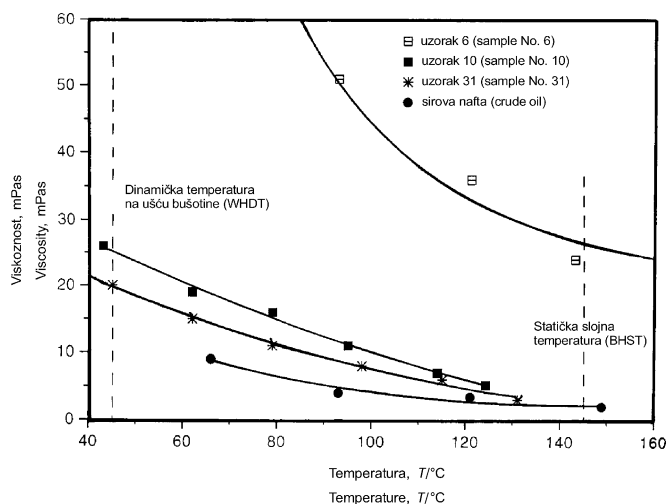


Slika 7 – Ovisnost stabilnosti emulzije o pH vrijednosti vodene faze. Emulzije su generirane miješanjem 50 % sirove nafte i 50 % sintetske slajne vode; pH vrijednost podešavana je dodavanjem HNO_3 ili NaOH . Mjerenja su provedena uporabom ESM instrumentom.

Fig. 7 – Dependence of emulsion stability on pH value (aqueous phase). Emulsion generated by mixing 50 % crude oil and 50 % synthetic brine; pH adjusted by adding HNO_3 or NaOH . Measured using Electrical Stability Meter.

rezultati pokazali su da formiranje tankog čvrstog filma ovisi o sastavu nafte (sadržaju asfaltena, smola, voskova, polarnih organskih tvari – kiselina). Nadalje, utvrđeno je da je taj film čvršći kod nižih pH vrijednosti (tablica 8, slika 7).

Rezultati mjerenja viskoznosti bezvodne sirove nafte i različitih kompozicija emulzija dani su na slici 8. Mjerenjima je utvrđeno da emulzije imaju znatno više vrijednosti viskoznosti od bezvodne sirove nafte, a viskoznost emulzija ovisna je o temperaturi i udjelu vodene faze u emulziji. Emulzija u kojoj je omjer nafte i sintetske slajne vode bio 50:50 (uzorak 6, tablica 5) imala je viskoznost na temperaturi 145°C (dakle na statičkoj temperaturi ležišta BHST) osam puta veću od viskoznosti bezvodne sirove nafte. Na temperaturi od 95°C (to je temperatura fluida na polovici puta od perforiranog intervala do ušća bušotine C_x) viskoznost emulzije uzorka 6 bila je deset puta veća od viskoznosti



Slika 8 – Usporedba viskoznosti sirove nafte i emulzije u uvjetima proizvodnje iz bušotine C_x

Fig. 8 – Emulsion vs. crude oil viscosity under simulated well production conditions (well C_x)

sti bezvodne sirove nafte. Snižanjem temperature na 45 °C (dinamička temperatura na ušću bušotine C_x) viskoznost emulzije uzorka 6 povećala se za oko 300 puta u odnosu na viskoznost bezvodne sirove nafte. Time je objašnjena pojava vrlo viskozne bituminozne mase tijekom procesa proizvodnje nafte iz bušotine C_x . Stabilne emulzije, formirane u pribušotinskoj zoni i podzemnoj proizvodnoj opremi, zbog povećane viskoznosti, imaju znatno manju mobilnost od bezvodne sirove nafte.

Dobiveni rezultati ispitivanja potvrđuju hipotezu da se emulzije mogu formirati *in-situ* u pribušotinskoj zoni, a ta činjenica vrlo je važna kod odabira radnih fluida, koji se rabe u svim fazama rudarskih operacija, od izrade kanala bušotine, preko njezina opremanja sve do procesa proizvodnje iz bušotine. Povećani otpori pri protjecanju emulzije rezultiraju smanjenom proizvodnjom bušotine, a u krajnjoj konzekvenciji i smanjenoj financijskoj dobiti pri umanjenoj proizvodnji nafte u takvim uvjetima.

Zaključak

1. Nafta određenih fizikalno-kemijskih svojstava, miješanjem sa slojnom vodom, filtratom isplake ili njihovim smjesama, može formirati emulzije w/o, odnosno o/w tipa.

2. Proces emulgiranja ovisi o sastavu sirove nafte (udjel asfaltena, smola, visokomolekularnih parafinskih voskova, polarnih organskih tvari – organske kiseline), zatim o uvjetima miješanja (turbulenciji tijekom proizvodnje fluida) te sastavu uporabljenih fluida za obavljanje radova u bušotinama (udjel polimera u isplaci i drugim radnim fluidima).

3. Iz provedenih laboratorijskih istraživanja dokazano je da visoka ležišna temperatura (145 °C), nasuprot opće prihvaćenim principima, ne sprječava generiranje vrlo stabilnih viskoznih emulzija tipa w/o u ovom realnom sustavu.

4. Povećani otpori pri protjecanju vrlo viskoznih emulzija uzrokuju smanjenje proizvodnosti naftnih bušotina, a rezultat toga je umanjena financijska dobit.

5. Ovi rezultati bit će poticaj za nastavak istraživanja i proučavanja procesa protjecanja emulzija kroz porozni medij simulirajući uvjete u naftnom ležištu i pribušotinskoj zoni (turbulentno gibanje, temperatura, količina i vrsta tvari koje uzrokuju formiranje stabilnih emulzija – prirodne i/ili sintetske površinsko-aktivne tvari).

Popis simbola Symbols

°API – gustoća
– gravity

$$^{\circ}\text{API} = \frac{1415}{d} - 131,5$$

d – relativna gustoća nafte
– relative density of crude oil

w – maseni udjel, %
– mass fraction, %

Literatura References

1. F. E. Love, *Oil and Gas International* **2** (1962) 56.
2. R. Pal, S. N. Bhattacharya, E. Rhodes, *Can. J. Chem. Eng.* **64** (1986) 3.
3. S. L. Kokal, B. B. Main, R. Woo, *Flow of Emulsions in Porous Media, Emulsion Fundamentals and Application in the Petroleum Industry*, L. L. Schram (Ed.) Am. Chem. Soc., Washington D. C., 1992, pp. 19.
4. M. M. Stecker, G. B. Benedek, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 6519.
5. E. J. Johansen, I. M. Skjarvo, T. Lund, J. Sjoblom, H. Soderlund, G. Bostrom, *Colloids and Surfaces* **34** (1988/89) 353.
6. H. Kr. Kotlar, O. M. Selle, M. H. Kristensen, *Formation Damage Due to Fines Stabilized Water-in-Oil Emulsions: Possible Mechanism of Plugging the Near Wellbore Area*, paper SPE 31117 presented at the SPE Int. Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, La., U.S.A., Feb. 14–15. 1996, pp. 457.
7. J. E. Strassner, *J. Petr. Technol. March* (1968) 303.
8. S. Kokal, A. Ad-Yousif, N. S. Meerampilai, M. Ad-Awaisi, *Very Thick Crude Emulsions: A Field Case Study of a Unique Crude Production Problem*, paper SPE 71467 presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, La., U.S.A., Sept. 30 – Oct. 3, 2001.
9. P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*, 2nd ed., Reinhold, New York, 1965, pp. 162.
10. P. Aronson, M. F. Petko, *J. Colloid Interface Sci.* **159** (1993) 134.
11. J. R. Becker, *Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes*, Penn Well publ. Comp., Tulsa, Ok., U.S.A., 1997, pp. 6–29.
12. Z. Krilov, M. Tomić, *A Laboratory Study of Downhole Generated Mud Filtrate – Brine – Crude Oil Emulsions*, paper SPE 37289 presented at the SPE Int. Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, U.S.A. Feb. 18.-21.1997., pp. 711.
13. Z. Krilov, M. Tomić, G. Babich, *The Properties of Water-in-Crude Oil Emulsion Formed Under High Bottom Hole Temperature*, Second Int. Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production, Rio de Janeiro, Brasil, August 31. – September 03. 1997., Proceedings, paper 22.
14. F. B. Growcock, C. F. Ellis, D. D. Schmidt, *SPE Drilling & Completion*, March, 1994, 39.
15. RP13B, *Recommended Practice for Standard Procedure for Field Testing Drilling Fluids*, 12th ed., API, Dallas, 1988.
16. B. C. Crittendon, *Device for Measuring Stability of Water-in-Oil Emulsions*, U. S. Patent No. 2,859,404 (1958).
17. P. H. Janssen, C. Noik, C. Dalmazone, *Emulsion Formation in a Model Choke-valve*, paper SPE 71473 presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, La., U.S.A., Sept. 30 – Oct. 3, 2001.

SUMMARY

Properties and Generating Mechanism of Water-in-Crude Oil Emulsions in Deep Oil Wells

M. Tomić and Z. Krilov*

During the initial production from several wells at oil field C in Southern Drava basin – Croatia, the oil production was reduced due to w/o emulsion generated somewhere downhole as indicated in produced fluid.

A payzone in Well Cx was drilled using polymeric water base mud. After well completion the zone at depth 2746–2728 m (Bottom hole static temperature, BHST=145°C) was perforated. The well was unloaded and a very viscous bituminous like material was obtained at surface by swabbing. The continuous swabbing brought the well on sporadic production of oil and water with decreased flow rate. The samples of produced fluid were collected and analyzed in laboratory in order to find out the cause of flow rate reduction.

Experiments were carried out in order to simulate possible conditions of emulsion generation downhole and to characterize and explain this process. Five kinds of tests were run: (1) emulsion generation tests, (2) emulsion type determination, (3) microscopy – investigating droplet size and shape, (4) emulsion stability tests, and (5) fluid viscosity measurements under the simulated bottom-to-wellhead flow conditions.

Tests were carried out using samples of (1) crude oil and its distillation fractions, (b) synthetic formation water, (c) mud filtrate and (d) bentonite.

Results of *emulsion generation tests* conducted at 82 °C demonstrated the existence of long term stable emulsions in most cases. During mixing period it has been noticed that the samples with aqueous phase content higher than 70% required more than double mixing speed (700 vs. 1500 rpm) for emulsification. The experiments done under reservoir temperature conditions (145 °C), proved the hypothesis that emulsion could be formed and remained stable near wellbore zone, in-situ. This finding has an extremely important impact in making decision for selecting appropriate methods of well and/or fluid treatment downhole, to increase oil production after breaking of emulsion in-situ.

Considering *emulsion type determination* test results (using deionized water as inorganic solvent and diesel oil as an organic one) it may be concluded that in all cases except two samples the generated emulsions were water-in-oil (w/o) type. Even the emulsion samples with aqueous phase content as high as 90% appeared to be w/o type.

Analysing the *droplet size* data it could be pointed out that in case of emulsions composed of crude oil and synthetic formation water the droplet size ranges from 1 to 20 µm. On the other hand, when bentonite was added the droplet size range was increased (4 to 80 µm). The mixing rate also influenced the droplet size. Mixing at about twice higher rate resulted in much smaller (1 to 7 µm) droplet size, which confirms the earlier reported results. Also, samples with lower *pH value* of aqueous phase demonstrated smaller droplet diameter (1 to 7 µm) than the ones having the same composition but pH higher than 7. Samples of emulsion, generated under high temperature conditions (145 °C), showed the same droplet size range as the ones, generated at 82 °C.

Results of *electrical stability* (ES) measurement provided the data for correlation of ES with o/w ratio. Generally saying, evident is a tendency characterized in the way, that the decrease of the aqueous phase content increased the electrical stability of emulsion.

Lowering the *pH value* of aqueous phase resulted in the tendency of getting higher ES values. This matches the findings about asphaltenes which make very stable rigid films around water phase droplets in a low pH environment.

The study of *viscosity change* under simulated well production conditions demonstrated the oil mobility restriction. The most drastic viscosity increase was evidenced in the case of 50:50 o/w ratio (about ten times higher viscosity in comparison with sole crude oil at temperature 95 °C – half a way from perforations to the wellhead).

Results of test indicate reduced fluid mobility due to emulsification. Photomicrographs, ES measurement and chemical analysis data, signify that particular crude generates a stable w/o emulsion under a relatively high oilwell reservoir temperature (145 °C). The contamination with bentonite particles strongly affects the emulsification process, increasing the emulsion stability and changing its type. Asphaltenes and polar organic molecules showed a dominant role in emulsification mechanism. The formation of studied hard to break emulsions in near wellbore zone as well as inside downhole tubulars, could strongly reduce the oil well productivity as demonstrated in lab simulation experiments.

CROSCO Oil Services, member of INA Group,
Lovinčičeva 1, HR 10000 Zagreb, Croatia
* INA Oil Co., Sector of Strategic Development, Exploration and Investment,
Lovinčičeva 1, HR 10000 Zagreb, Croatia

Received January 22, 2003
Accepted July 11, 2003