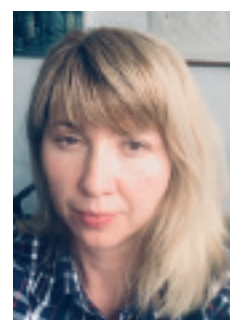


Pojava i suzbijanje asfaltenskih emulzija tijekom kiselinske obrade ležišta

Occurrence and inhibition of asphaltene emulsions during acid treatments

dr. sc. Slavica Marinović
INA - Industrija nafte d.d.
slavica.martinovic@ina.hr



Ključne riječi: kiselinska obrada ležišta, asfaltenske emulzije

Key words: oilwell acidizing treatments, asphaltene sludge



Sažetak

Pojava asfaltenskih emulzija sve je češći problem tijekom kiselinske obrade ležišta. Mnogi kemijski procesi mogu uzrokovati stvaranje emulzija. Sve starija nafta polja u Republici Hrvatskoj kao i primjena sekundarnih i tercijarnih metoda pridobivanja nafte značajno povećavaju mogućnost stvaranja asfaltenskih emulzija. Ključni faktor, koji uvelike povećava mogućnost stvaranja emulzije je nafta s visokim udjelom asfaltena. U radu su opisani osnovni kemijski mehanizmi koji dovode do stvaranja asfaltenskih emulzija kao i postupci koji se primjenjuju kod suzbijanja njihovog stvaranja kao što su: izbor odgovarajuće vrste kiseline, smanjenje koncentracije kiseline, predispiranje ležišta sa aromatskim organskim otapalom, kontrola iona željeza i odgovarajući aditivi za kiseline.



Abstract

The occurrence of asphaltene sludge is an increasingly common problem that occurs during acid treatment of the reservoir. Many chemical processes caused the formation of sludge. Oilfields mature and secondary and tertiary methods in oilfield production in Croatia significantly increase the possibility of appearing asphaltene sludge. The sludging tendency of the oil increased with the concentration of asphaltenes. The paper describes the basic chemical mechanisms that lead to the formation of asphaltene sludge, as well as the methods used to control sludge: type of acid, reduction of acid concentration, pre-flushing of the reservoir with aromatic organic solvent, control of iron ions and appropriate acid additives.

1. Uvod

Kiselinska obrada ležišta je jedna od najdjelotvornijih i najčešće primjenjivana metoda stimulacijskih radova tijekom kojih se djelovanjem kiselina na stijene uklanja njezino oštećenje u smislu smanjene

propusnosti ili joj se povećava prirodna (mala) propusnost u neposrednom okolišu kanala bušotine. Otopine kiseline djeluju kao otapalo stijenskog materijala i čestica koje zapunjavaju porni prostor a potječu od radnih bušotinskih fluida ili pokretnih čestica stijena (Gaurina-Međimurac, 2004).

Postupak kiselinske obrade, kao i dobiveni rezultati trebaju biti dizajnirani prema specifičnostima tretirane bušotine i litološkog sastava stijena kao i specifične prirode dobivenih ležišnih fluida. Interakcija između kiseline korištene tijekom kiselinske obrade i nafte u ležištu (ili podmazivača iz isplake – dizelsko gorivo) može uzrokovati dva osnovna mehanizma oštećenja ležišta, koja posljedično utječu i na učinkovitost kiselinske obrade ležišta. Ovi mehanizmi uključuju formiranje otpornih organskih taloga i izdvajanje asfaltnskih emulzija (engl. *asphaltene sludge*) uzrokovanih interakcijom s kiselinom. U ovom radu je detaljno opisan mehanizam i uzroci stvaranja asfaltnskih emulzija koju mogu nastati tijekom kiselinske obrade ležišta, kao i metode i postupci koji se koriste kao preventivne radnje ili načini uklanjanja već formiranih emulzija.

2. Asfaltene

Asfaltene su kompleksna smjesa velikih organskih molekula pretežno aromatske strukture, obogaćene heteroatomima, koji se razlikuju po topljivosti u određenim otapalima. Netopljivi su u n-alkanima (poput n-pentan, n-heksan i n-heptan), a topljivi u aromatskim otapalima, primjerice toluenu i benzenu. Sastoje se od polikondenziranih aromatskih i naftenskih prstenova supstituiranih u parafinskim lancima (Balen, 2019).

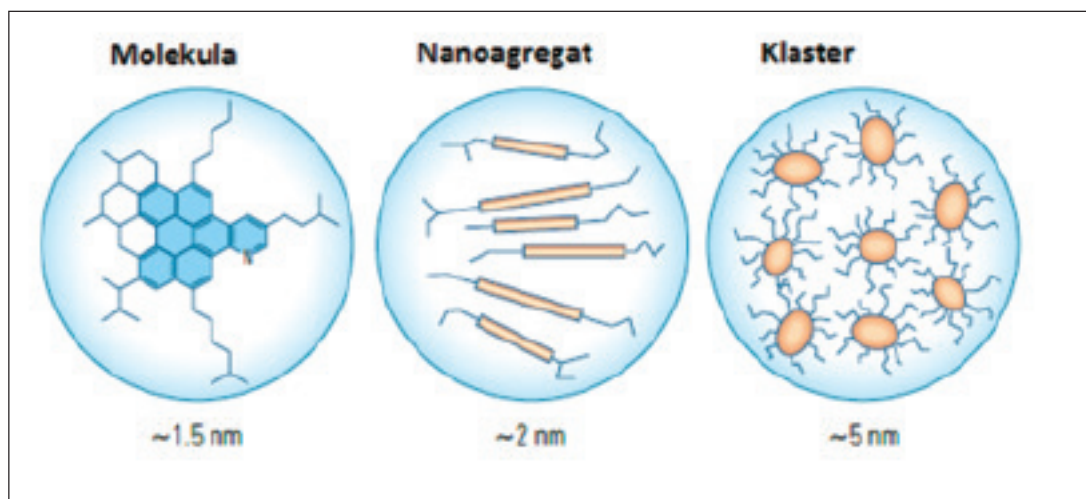
Primarni elementi u asfaltenima su vodik, ugljik, kisik, dušik i sumpor s malim količinama vanadija i nikala.

Molekulska masa ovisi o uzorku, i može varirati, pri čemu je srednja vrijednost od 750 Da, a širina distribucije od 400-1000 FWHM (engl. *Full width at half maximum*), što odgovara molekulskoj masi 500-1800 Da (Mullins, 2016). Postoji nekoliko teorijskih strukturnih modela asfaltna, no samo ih nekolicina odgovara dobivenim eksperimentalnim podacima.

Struktura asfaltna se često opisuje Yen-Mullins-ovim modelom (model otoka tj. engl. *island model*) (Slika 1). Yen-Mullins-ov model opisuje molekulu asfaltna kao jedan policiklički aromatski prsten (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) molekulske mase oko 750 Da, najčešće u rasponu od 500–1000 Da na kojem se nalaze bočni alkilni lanci.

Prema Yen-Mullins-ovom modelu (Mullins, 2016) asfaltene se u naftama mogu nalaziti u tri različite strukture: kao molekule asfaltna, nanoagregati individualnih asfaltnskih molekula i klasteri nanoagregata (Slika 1). U normalnim naftama asfaltene se nalaze u formi nanoagregata disperziranih u nafti. Svaki nanoagregat može imati do 6 molekula asfaltna. U teškim visokoasfaltnim naftama formiraju se klasteri asfaltna koje mogu sadržavati i do 8 nanoagregata asfaltna (slika 1).

Asfaltene prisutni u sirovoj nafti potencijalno su problem tijekom transporta, miješanja, pohranjivanja i rafiniranja. Mogući problemi su taloženje, korozija i začepljenje. Pod određenim uvjetima može doći do prelaska u čvrsto stanje, što za posljedicu može imati potpuno zaustavljanje procesa u kojima su asfaltene prisutni. Asfaltene često uzrokuju i stvaranje asfaltnskih taloga u cijevima i drugoj proizvodnoj opremi (slika 2).



Slika 1. Yen–Mullins–ov model asfaltna (Mullins, 2016)



Slika 2. Asfaltene. Laboratorijski uzorak asfaltene iz nafte (lijevo); začepljenje cijevi uzrokovanih asfaltenima (desno)

3. Stvaranje asfaltenskih emulzija

Asfaltenska emulzija nastaje kada sirova nafta dođe u kontakt s kiselinom. Razlikuje se od prirodnog asfaltenskog taloga koji nastaje u procesu migracije i deasfaltizacije nafte u ležištu.

Jednom formiranu asfaltensku emulziju je vrlo teško ukloniti zbog izuzetno velikih problema kod raslojavanja emulzije i slabe topivosti u različitim organskim otapalima. Osim toga, stvaranje asfaltenskih emulzija, osim sirove nafte mogu uzrokovati i tekućine niske površinske napetosti kao što su kerozin i/ili dizel koji se koriste kao aditivi u isplaci za bolje podmazivanje i/ili čišćenje ležišta i alata koji se koriste kod izrade i testiranja bušotine.

Postoji nekoliko kemijskih komponenti koje se koriste u kiselinskim obradama ležišta, a za koje je pouzdano utvrđeno da potiču stvaranje asfaltenskih emulzija. Primarni čimbenici koji potiču i djeluju na stvaranje asfaltenskih emulzija (Jacobs, 1989) su:

- Uporaba klorovodične (HCl) kiseline tijekom kiselinske obrade ležišta potiče stvaranje asfaltenskih emulzija;
- Povećanje koncentracije klorovodične kiseline rezultirat će većom vjerojatnošću stvaranja emulzije;
- Kiselina kontaminirana ionima željeza, posebno trovalentnim željezom (Fe^{3+} ion; feri spojevi) ubrzavaju stvaranje asfaltenskih emulzija;
- Mješavina kiselina: klorovodična i fluorovodična kiselina (HCl:HF) smanjuje mogućnost stvaranja emulzija u odnosu na čistu klorovodičnu kiselinu iste koncentracije;
- Upotreba tekućina niske površinske napetosti, poput plinskog ulja ili dizelskog goriva, uzrokuju stvaranje emulzija;
- Neki inhibitori korozije koji se dodaju u kiseline potiču stvaranje emulzija.

3.1. Utjecaj povećanje koncentracije kiseline na stvaranje asfaltenskih emulzija

Korištenjem klorovodične kiseline (HCl) niže koncentracije i/ili mješavine kiselina HCl:HF kod kiselinske obrade ležišta ostvaruju se brojne prednosti, u prvom redu smanjenje korozijskih procesa, što uključuje smanjenje količine dodanih aditiva: inhibitora korozije, aditiva za smanjene koncentracije željeznih iona, sredstva protiv stvaranja emulzija i dr. Istraživanja pokazuju da upotreba 28% klorovodične kiseline drastično povećava mogućnost stvaranja asfaltenskih emulzija. Eksperimenti provedeni na 231 različitim uzoraka nafte korištenjem 28% HCl dovode do povećanog stvaranje asfaltenskih emulzija za čak 126%, dok 15% HCl povećava stvaranje emulzija za samo 8% (Houchin i sur. 1990). Upotreba kiseline niže koncentracije drastično smanjuje mogućnost stvaranja emulzija. Upotreba mješavine kiselina HCl:HF u omjeru 12:3 daje bolje rezultate u odnosu na upotrebu otopine čiste klorovodične kiseline.

3.2. Utjecaj kontaminacije kiseline ionima željeza na stvaranje asfaltenskih emulzija

Većina istraživanja (Jacobs, 1989, Jacobs i Thorne, 1986, Wong i sur. 1997) koja se bave problematikom stvaranje asfaltenskih emulzija uzrokovanih kiselinskom obradom ležišta ističe kako ioni željeza potiču stvaranje emulzija. Oba iona željeza (Fe^{2+} i Fe^{3+}) potiču stvaranje emulzije, ali Fe^{3+} (trovalentno željezo) značajno ubrzava stvaranje emulzija. Kompleksi trovalentnog željeza i porfirina su izrazito stabilni. Ovaj kompleks i drugi kompleksi Fe^{3+} iona djeluju kao katalizatori oksidacijske polimerizacije pirola i indola koji se inače odvijaju kod nižih pH vrijednosti (Houchin i sur. 1990).

Fe^{3+} ioni obično nastaju u proizvodnom cjevima, a Fe^{2+} ioni uglavnom nastaju kao rezultat otapanja željezom bogatih minerala (siderit i kloritne gline) uslijed niske pH vrijednosti. Iako se Fe^{2+} može oksidirati do Fe^{3+} iona, većina kiselina koje se koriste ipak nemaju tako visoku moć oksidacije, pa je zbog toga naglasak uvijek na kontroli koncentracije Fe^{3+} iona u cjevima. Za kontrolu koncentracije trovalentnog željeza koji je glavni krivac za stvaranje asfaltenskih emulzija najčešće se koristi postupak podešavanja jačine i vrste kiseline, kao i dodavanje različitih aditiva za smanjene koncentracije željeza. Literaturni podaci su donekle zbunjujući oko upotrebe, odnosno zamjene klorovodične kiseline s octenom kiselinom (CH_3COOH). Istraživanja su pokazala da miješanje klorovodične kiseline s octenom u odgovarajućim omjerima značajno smanjuje mogućnost stvaranja emulzija (Jacobs i Thorne, 1986). Najbolje

rezultate daje mješavina 15% klorovodične kiseline (HCl) i 15% octene kiseline (CH_3COOH) u omjeru 50:50. Istraživanja su također pokazala da stvoreni željezov (III) klorid (FeCl_3) koji nastaje uslijed kontakta Fe^{3+} iona i klorovodične kiseline ima 2,7 puta veći oksidacijski potencijal u kontaktu s naftom u odnosu na željezov (II) acetat ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) koji nastaje uslijed kontakta Fe^{3+} iona i octene kiseline (Houchin i sur. 1990). To potvrđuje hipotezu o oksidacijsko-polimerizacijskoj reakciji stvaranja emulzije prilikom kontakta željezom kontaminirane kiseline i nafte i/ili podmazivača iz isplake.

Dodavanje aditiva za smanjenje koncentracije željeza u kiselinu je redovni postupak tijekom kiselinske obrade ležišta. Većina tih aditiva se dodaje kako bi se spriječilo taloženje željezo (III) hidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Aditivi su se pokazali učinkoviti za smanjenje stvaranja željezo (III) hidroksida, ali potpuno neučinkoviti za stvaranje asfaltenskih emulzija.

4. Postupci koji se koriste kod suzbijanja i uklanjanja asfaltenskih emulzija

Najznačajniji postupak koji se koristi, jednako učestalo kako kod suzbijanja tako i kod uklanjanja već formiranih asfaltenskih emulzija, je ispiranje s organskim otapalima. Ukoliko postoji velika mogućnost za stvaranje emulzije, postupak ispiranja je potrebno provesti prije postupka kiselinske obrade ležišta.

4.1. Predispiranje s aromatskim otapalom

Postupak predispiranja ležišta organskim otapalima, a prije kiselinske obrade ležišta, je postupak koji se preporuča za otapanje organskih taloga, razbijanje emulzije, kao i uklanjanje organskih aditiva iz isplake (plinsko ulje, dizelsko gorivo). Ukoliko se organski talozi i aditivi prethodno ne otope može doći do stvaranja asfaltenskih emulzija tijekom dodatka kiseline, pri kiselinskoj obradi. Postupak predispiranja organskim otapalima značajno sprečava stvaranje emulzija. Najčešće se koriste aromatska otapala. Osnovi razlog korištenja aromatskih otapala je činjenica da su asfalteni topivi jedino u aromatskim otapalima (toluen, ksilen). Wong i sur. (1997) su utvrdili da je najučinkovitije otapalo koje sadrži minimalno 60% aromatskog otapala, a ostatak alkohol /ili eter. Ksilen sa izopropilnim alkoholom u volumnom omjeru 2:1 ili etilen-glikolmonobutil-eter (EGMBE) u volumnom omjeru 2:1 ili 3:1 se najčešće koristi. Predispiranjem ležišta sa ovim otapalima smanjuje koncentraciju asfaltena

njihovim otapanjem i liftiranjem iz bušotine, tj. sprječava se kontakt asfaltena i kiseline. Primjena postupka predispiranja aromatskim otapalom prije kiselinske obrade se preporuča za nafte za koje se očekuje visoki sadržaj asfaltena ili ako se tijekom bušenja koristi isplaka na bazi ulja (ili ispaka na bazi vode u koju je dodano dosta podmazivača). Isto otapalo se koristi i za uklanjanje već formiranih asfaltenskih emulzija.

4.2. Aditivi koji sprečavaju stvaranje asfaltenskih emulzija

Prvi aditivi koji su se koristili za sprečavanje stvaranja emulzija (engl. *anti-sludge* aditivi) su po kemijskom sastavu alkil-aril sulfonska kiselina. Budući da ovi spojevi slabo topivi u kiselini, dolazi do raslojavanja otopine što smanjuje učinkovitost samog aditiva. (Houchin i sur. 1990). Danas se češće koriste oksilati dogolančastih alkohola zbog bolje topivosti u kiselini. Preporuka je kiselinu u koju se dodaje aditiv za sprečava stvaranje emulzija testirati u laboratorijskim uvjetima prije primjene na terenu.

4.3. Utjecaj korozivskih inhibitora na stvaranje asfaltenske emulzije

Korozivski inhibitori se dodaju u kiseline kako bi spriječili utjecaj kiselina na metalne površine u bušotini. Dodatna prednost je da neki inhibitori utječu i na smanjenje stvaranja emulzije. Inhibitori korozije trebaju se kombinirati prema drugim aditivima, a posebno aditivima koji sprečavaju stvaranje emulzija (engl. *anti-sludge* aditivi). Količina dodanog korozivskog inhibitora ovisi o nekoliko faktora, u prvom redu o koncentraciji *anti-sludge* aditiva, temperaturi u ležištu, te drugim aditivima kako bi se postigla dobra topivost dodanih komponenti i spriječilo stvaranje asfaltenskih emulzija.

5. Zaključak

Nafte odgovarajućih svojstava kao i prisustvo tekućina niske površinske napetosti u bušotinama (dizelsko gorivo, plinsko ulje) potiču stvaranje asfaltenskih emulzija.

Asfaltenske emulzije se češće stvaraju kod nafte koji imaju visoki sadržaj asfaltena (veći od 3 mas.%)

Smanjenje koncentracije kiseline, upotreba organskih kiselina, predispiranje bušotine s aromatskim otapalom, odgovarajuća kontrola koncentracije iona željeza, te aditivi koji se dodaju kiselini značajno smanjuju mogućnost stvaranja asfaltenskih emulzija.

Literatura

1. BALEN, T.: Analiza asfaltena, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019, 9 p.
2. GAURINA-MEĐIMURAC, N.: Kemijske obrade ležišnih stijena, Rudarsko-geološko –naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2004, 35 p.
3. HOUCHIN, L.R., DUNLAP, D.O., ARNOLD, B.D., DOMKE, K.M.: The Occurrence and Control of Acid-Induced Asphaltene Sludge, Society of Petroleum Engineers 19410, 1990, 99-106.
4. HOUCHIN, L.R., HUDSON, L.M.: The Prediction, Evaluation, and Treatment of Formation Damage Caused by Organic Deposition, Society of Petroleum Engineers 14818, 1986, 83-89.
5. JACOBS, I.C., THORNE, M.A.: Asphaltene Precipitation During Acid Stimulation Treatments, Society of Petroleum Engineers 14823, 1986, 131-134.
6. JACOBS, I.C.: Chemical Systems for the Control of Asphaltene Sludge During Oilwell Acidizing Treatments, Society of Petroleum Engineers 18475, 1989, 159-162.
7. Lira-Galeana, C., Hammami, A.: Wax Precipitation from Petroleum Fluids: A Review. In Asphaltenes and Asphalts, ed. T.F. Yen and G.V. Chilingarian Vol 2, Amsterdam, The Netherlands: Developments in Petroleum Science, Elsevier Science B.V., 2000, 40B, 21, 557–608.
8. MANNING, F.S. and THOMPSON, R.E.: Oilfield Processing, Volume Two: Crude Oil, PennWell, 1995.
9. MULLINS, O.C.: Asphaltenes, Oilfield Review 2016, Schlumberger
10. WONG, T.C., HWANG, R.J., BEATY, D.W., DOLAN, J.D., McCARTY, R. A., FRANZEN, A. L.: Acid-Sludge Characterization and Remediation Improve Well Productivity and Save Cost in the Permian Basin, Society of Petroleum Engineers 1997, 51-58.