

Utjecaj praha kore mandarine na svojstva isplaka složenog sastava

Mesarić, Ivan

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:243961>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij naftnog rударства

**UTJECAJ PRAHA KORE MANDARINE NA SVOJSTVA ISPLAKA SLOŽENOG
SASTAVA**

Diplomski rad

Ivan Mesarić

N4423

Zagreb, 2024.

UTJECAJ PRAHA KORE MANDARINE NA SVOJSTVA ISPLAKA SLOŽENOG SASTAVA

Ivan Mesarić

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

Sažetak

Uloge isplake pri izradi kanala bušotine su brojne pri čemu je kontrola filtracijskih i reoloških svojstava od ključne važnosti. Aditivi se dodaju u isplaku radi poboljšavanja svojstava. Otpad u naftnom rudarstvu potrebno je ispravno odlagati, te aditivi kao dio isplake često budu štetni za okoliš. U današnje vrijeme provode se brojna istraživanja kako bi se biorazgradivi aditivi implementirali u naftnu industriju. U ovom radu ispitivane su isplake u kojima je kao aditiv korišten prah kore mandarine (PKM) veličine čestica do 0,1 mm. U dvije osnovne isplake na bazi vode, složenog sastava, dodan je prah kore mandarine kao aditiv u različitim koncentracijama. Postupnom promjenom koncentracije karboksimetilceluloze kao glavnog aditiva za kontrolu filtracijskih svojstava i dodavanjem praha kore mandarine kao supstituciju za karboksimetilcelulozu, dobivene su isplake čija su svojstva podvrgnuta ispitivanjima. Rezultati su pokazali da se dodavanjem praha kore mandarine kao aditiva u kombinaciji s karboksimetilcelulozom smanjuje filtracija, dok pri dodavanju 15 g/L praha kore mandarine u osnovnu isplaku A, u kojoj je koncentracija karboksimetilceluloze 5 g/L, dolazi do smanjenja volumena filtrata za čak 29 % u odnosu na osnovnu isplaku A. Dodavanjem 30 g/L praha kore mandarine u osnovnu isplaku B (dručijeg sastava s koncentracijom karboksimetilceluloze od 2 g/L) dolazi također do smanjenja volumena filtrata za 29 % u odnosu na osnovnu isplaku B no dolazi i do izraženih promjena reoloških svojstava. Zaključeno je kako prah kore mandarine u različitim koncentracijama utječe na reološka i filtracijska svojstva složenih isplaka, te su najbolji rezultati vidljivi pri kombiniranju standardnog aditiva za kontrolu filtracije karboksimetilceluloze u koncentraciji od 5 g/L i optimalne koncentracije praha kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm od 15 g/L. Prah kore mandarine, uz dodatna ispitivanja, ima budućnost kao isplačni aditiv u naftnoj industriji.

Ključne riječi: Isplaka, ispitivanje, filtracijska svojstva, reološka svojstva, prah kore mandarine

Diplomski rad sadrži: 43 stranice, 12 tablica, 18 slika i 20 referenci.

Jezik izvornika: Hrvatski

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

Mentori: Izv. prof. dr. sc. Borivoje Pašić, RGNF
viši asistent dr. sc. Igor Medved, RGNF

Pomagao pri izradi: dipl.ing. Bojan Kuhar, RGNF

Ocenjivači: Izv. prof. dr. sc. Borivoje Pašić, RGNF
Prof. dr. sc. Katarina Simon, RGNF
Izv. prof. dr. sc. Gordana Bilić, RGNF

**INFLUENCE OF MANDARIN PEEL POWDER ON THE FILTRATION AND RHEOLOGICAL
PROPERTIES OF COMPLEX WATER-BASED DRILLING MUDS**

Ivan Mesarić

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

Abstract

The roles of drilling fluids are numerous in the drilling operations, where the control of filtration and rheological properties is of key importance. Additives are added to drilling fluids to improve properties. Waste in oil industry must be disposed of properly, and additives as part of the drilling fluids are often harmful to the environment. Nowadays, numerous researches are being carried out in order to implement biodegradable additives in the oil industry. In this paper, drilling fluids were examined in which tangerine peel powder with a particle size of up to 0,1 mm was used as an additive. In two basic water-based drilling fluids, with a complex composition, mandarin peel powder was added as an additive in different concentrations. By gradually changing the concentration of carboxymethylcellulose as the main additive for controlling filtration properties and adding mandarin peel powder as a substitution for carboxymethylcellulose, drilling fluids were obtained whose properties were subjected to tests. The results showed that the addition of mandarin peel powder as an additive in combination with carboxymethylcellulose reduces filtration, while adding 15 g of mandarin peel powder in basic drilling fluid A, in which the concentration of carboxymethylcellulose is 5 g/L, results in a decrease in filtrate volume by as much as 29 % compared to basic drilling fluid A. Adding 30 g/L of mandarin peel powder to basic drilling fluid B (of a different composition with a concentration of carboxymethylcellulose 2 g/L) also results in a 29 % decrease in the filtrate volume compared to basic drilling fluid B, but significant changes in rheological properties also occur. It was concluded that mandarin peel powder in different concentrations affects the rheological and filtration properties of the complex drilling fluids, and the best results are visible when combining the standard carboxymethylcellulose filtration control additive in a concentration of 5 g/L and the optimal concentration of mandarin peel powder with particle size up to 0.1 mm of 15 g/L. Mandarin peel powder, with additional tests, has a future as a drilling fluid additive in the oil industry.

Keywords: drilling mud, drilling mud, rheological parameters, filtration, mandarin peel powder

Thesis contains: 43 pages, 12 tables, 18 figures and 20 references.

Original in: Croatian

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

Supervisor: Associate professor Borivoje Pašić, PhD.
Senior assistant Igor Medved, PhD

Tech. assistance: Sc. ing. Bojan Kuhar

Reviewers: Associate professor Borivoje Pašić, PhD
Tenured professor Katarina Simon, PhD
Associate professor Gordana Bilić, PhD

Defence date: September 30, 2024, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb

SADRŽAJ

| | |
|---|------------|
| POPIS SLIKA | II |
| POPIS TABLICA | III |
| POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA | IV |
| 1. UVOD | 1 |
| 2. PREGLED PROVEDENIH ISTRAŽIVANJA NA BIOOTPADU KAO POTENCIJALNOM ADITIVU ZA ISPLAKU | 3 |
| 2.1. Mljeveni češer borova kao aditiv u isplaci | 3 |
| 2.2. Prah kore krumpira kao aditiv u isplaci | 3 |
| 2.3. Prah kore zrna soje kao aditiv u isplaci..... | 4 |
| 2.4. Prah listova palme kao aditiv u isplaci | 4 |
| 2.5. Prah kore mandarine kao aditiv u isplakama..... | 4 |
| 3. OPREMA I ADITIVI KORIŠTENI TIJEKOM ISPITIVANJA..... | 6 |
| 3.1. Fann viskozimetar | 8 |
| 3.2. API filter preša..... | 9 |
| 3.3. Ostali uredaji..... | 11 |
| 3.4. Sastav ispitivane isplake i aditivi korišteni za njenu pripremu..... | 12 |
| 3.4.1. Bentonit..... | 12 |
| 3.4.2. Barit | 13 |
| 3.4.3. CMC – karboksilmetilceluloza | 13 |
| 3.4.4. KOH (kalijev hidroksid) i NaOH (kaustična soda)..... | 13 |
| 3.4.5. NaCl – natrijev klorid | 13 |
| 3.4.6. Duo-Vis..... | 13 |
| 3.4.7. Spersen | 14 |
| 4. CILJEVI I NAČIN PROVOĐENJA ISTRAŽIVANJA | 15 |
| 4.1. Ciljevi istraživanja..... | 15 |
| 4.2. Isplake korištene u ispitivanjima | 16 |
| 5. REZULTATI PROVEDENIH LABORATORIJSKIH ISPITIVANJA | 19 |
| 6. DISKUSIJA I ANALIZA REZULTATA..... | 26 |
| 7. ZAKLJUČAK..... | 39 |
| 8. LITERATURA | 41 |

POPIS SLIKA

| | |
|---|----|
| Slika 3-1. Fann viskozimetar | 9 |
| Slika 3-2. API filter preša | 10 |
| Slika 3-3. Digitalna vaga | 11 |
| Slika 3-4. Mješalica za isplaku i uzorak pripremljene isplake za ispitivanje | 11 |
| Slika 3-5. Vaga za isplaku | 12 |
| Slika 3-6. Aditivi za pripremu osnovne isplake A..... | 14 |
| Slika 3-7. Aditivi za pripremu osnovne isplake B..... | 14 |
| Slika 4-1. Sito veličine 0,1 mm kroz koje je prosijavan prah kore mandarine..... | 15 |
| Slika 6-1. Usporedba izmjerениh smičnih naprezanja dobivenih na Fann viskozimetru za isplaku A, C i D | 27 |
| Slika 6-2. Vrijednosti desetosekundnog gela i desetominutnog gela za sve varijante isplake A, C i D..... | 28 |
| Slika 6-3. Vrijednosti naprezanja pri pokretanju za sve varijante isplake A, C i D | 29 |
| Slika 6-4. Vrijednosti plastične viskoznosti za sve varijante isplake A, C i D | 30 |
| Slika 6-5. Usporedba rezultata mjerena filtracije dobivenih na API filter preši za isplake A, C i D..... | 31 |
| Slika 6-6. Usporedba smičnih naprezanja dobivenih na Fann viskozimetru za isplaku B .. | 33 |
| Slika 6-7. Vrijednosti desetosekundnog gela i desetominutnog gela za sve varijante isplake B .. | 34 |
| Slika 6-8. Vrijednosti naprezanja pri pokretanju za sve varijante isplake B .. | 35 |
| Slika 6-9. Vrijednosti plastične viskoznosti za sve varijante isplake B .. | 36 |
| Slika 6-10. Usporedba rezultata mjerena filtracije dobivenih na API filter preši za isplaku B .. | 37 |

POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 4-1. Sastav osnovne isplake A | 16 |
| Tablica 4-2. Sastav isplake C | 17 |
| Tablica 4-3. Sastav isplake D | 17 |
| Tablica 4-4. Sastav osnovne isplake B | 18 |
| Tablica 5-1. Rezultati mjerena smičnih naprezanja i reoloških svojstava na Fann viskozimetru za isplaku A | 19 |
| Tablica 5-2. Rezultati mjerena filtracije na API filter preši za isplaku A | 20 |
| Tablica 5-3. Rezultati mjerena smičnih naprezanja i reoloških svojstava na Fann viskozimetru za isplaku C | 21 |
| Tablica 5-4. Rezultati mjerena filtracije dobiveni na API filter preši za isplaku C | 21 |
| Tablica 5-5. Rezultati mjerena smičnih naprezanja i reoloških svojstava na Fann viskozimetru za isplaku D | 22 |
| Tablica 5-6. Rezultati mjerena filtracije dobiveni na API filter preši za isplaku D | 23 |
| Tablica 5-7. Rezultati mjerena smičnih naprezanja i reoloških svojstava na Fann viskozimetru za isplaku B | 24 |
| Tablica 5-8. Rezultati mjerena filtracije dobiveni na API filter preši za isplaku B | 25 |

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA

| Oznaka | Jedinica | Opis |
|----------|---------------|---------------------------|
| L | μm | duljina |
| p | Pa | tlak |
| τ_0 | Pa | naprezanje pri pokretanju |
| μ_p | Pa s | plastična viskoznost |
| ρ | g/L | gustoća |
| V | L | volumen |
| m | g | masa |
| t | min | vrijeme |

1. UVOD

Isplaka je jedan od ključnih faktora u procesu izrade kanala bušotine. Kako bi dlijeto moglo napredovati neophodno je da se s dna kanala bušotine uklone sve krhotine razrušene stijene, u čemu ključnu ulogu ima isplaka. Također je važno spomenuti i neke od mnogih drugih uloga isplake poput stvaranja protutlaka na stijenke bušotine, a samim time i sprječavanje dotoka fluida iz okolnih podzemnih slojeva što je zapravo primarna barijera u kontroli tlaka u bušotinama; hlađenja samog dlijeta, zadržavanja, krhotina u stanju lebdenja, podmazivanja dlijeta i dr (Gaurina-Međimurec, 2009a). Na isplaku otpada više od 15 % ukupnih troškova izrade kanala bušotine te je zato potrebno posebnu pažnju posvetiti pravilnom odabiru tipa i sastava isplake za svaku pojedinu buštinu (Fattah i Lashin, 2016) Evolucijski razvoj isplake od mješavine obične vode i gline do kompleksnih mješavina organskih i anorganskih komponenta rezultat je kontinuiranog razvoja u naftnom rudarstvu od njegovih početaka pa sve do današnjih dana. Isplaka pored zadaća za koje je određena, mora biti istovremeno što jeftinija i ekološki prihvatljivija kako bi se smanjio njen, ali i općenito utjecaj procesa izrade kanala bušotine na okoliš (Fattah i Lashin, 2016).

S obzirom na različite stijene koje se nalaze u podzemlju te koje se različito ponašaju kod njihovog mehaničkog razrušavanja, izbor isplake uvelike utječe na brzinu, sigurnost i efikasnost izrade kanala bušotine u njima. Dodavanjem različitih aditiva mijenjaju se i svojstva isplaka, odnosno za različite situacije dodaju se različiti aditivi koji su neophodni kako bi isplaka izvršavala sve svoje zadaće. Isplake se dijele s obzirom na kontinuiranu fazu: na bazi vode, na bazi ulja te sintetičke isplake. Voda u kombinaciji s glinenim česticama, uglavnom bentonitom te ostalim potrebitim aditivima čini najčešće korištenu vrstu isplake u naftnom rudarstvu. Globalno više od 80 % bušaćih operacija obavlja se uz primjenu isplake na bazi vode, te je njena primjena najčešća zbog niske cijene, jednostavne pripreme i održavanja fizikalnih i kemijskih svojstava te ekološke prihvatljivosti. Za razliku od isplaka na bazi vode, osnova uljnih isplaka je dizelsko gorivo ili mineralno ulje što ih odmah u početku čini ekološki neprihvatljivima u većem dijelu svijeta, odnosno u područjima gdje su stroži ekološki propisi (Gaurina-Međimurec, 2009b).

Čvrste čestice u isplaci se dijele na aktivne i neaktivne. Koloidi čestice su aktivne čvrste čestice, većinom gline, te je njihova veličina između 0,005 i 1 mikrometar i one uglavnom utječu na filtracijska i reološka svojstva isplake (Caenn i suradnici, 2011). Čvrste čestice kao što su silt ili barit su inertne čestice veličine između 1 i 50 mikrometara te direktno

utječu na gustoću isplake tj. posljedično na hidrostaticki tlak stupca isplake (Caenn i suradnici, 2011). Pijesak je također inertna čvrsta čestica veličine između 50 i 420 mikrometara (Caenn i suradnici, 2011) te je jako dobar premoščivač pora u stijenama, no ipak često nepoželjan zbog svojih abrazivnih djelovanja na bušaču opremu. Aditivi poput galenita, hematita, guar gume, škroba, tanina, različitih soli i drugi bitno utječu na gustoću, filtraciju, reološka te druga svojstva isplake (Caenn i suradnici, 2011).

U naftnom rudarstvu, otpad osim u proizvodnji ugljikovodika nastaje i pri istraživanju, bušenju i opremanju bušotina. Osim odbačene isplake, otpad iz procesa bušenja čine i krhotine razrušenih stijena. Također, što je veći volumen isplake potreban za izradu kanala bušotine, to je veći volumen otpada koji pritom nastaje. Odbačena isplaka često sadrži soli, kiseline, lužine i teške metale koji su štetni i toksični za okoliš pa ju je pritom i nužno zbrinuti na ispravan način. Krhotine, iako od prirodnog materijala, u direktnom su dodiru s isplakom što znači da je i njih potrebno zbrinuti na odgovarajući način nakon posebne obrade (Medved i suradnici, 2022). Nakon slojne vode, isplaka čini volumno drugi najveći otpad proizведен u naftnom rudarstvu te ukoliko se ne zbrine na odgovarajući način može štetno utjecati na okoliš (Al-Saba i suradnici, 2018).

Zbrinjavanje otpada nije samo problem naftne industrije, već i globalno. Na različite načine pokušava se reducirati njegovo stvaranje u različitim granama industrije a potencirati recikliranje i ponovna upotreba. Zbog svega navedenog i naftna industrija okreće se sve više istraživanju novih aditiva koji će biti alternativa komercijalnim aditivima, kako bi se isplaku učinilo manje opasnom i toksičnom za ljude i okoliš, te smanjilo količinu otpada koji je potrebno odgovarajuće zbrinuti.

Biološki otpad odnosno otpadci od proizvodnje hrane i prehrambenih proizvoda, mogli bi se iskoristiti kao ekološki prihvatljivi i biorazgradivi aditivi za pripremu isplake. U ovom diplomskom radu ispitana je utjecaj kora mandarine, kao potencijalnog aditiva, na svojstva isplake.

2. PREGLED PROVEDENIH ISTAŽIVANJA NA BIOOTPADU KAO POTENCIJALNOM ADITIVU ZA ISPLAKU

Različita su znanstvena istraživanja provedena u svrhu pronalaženja prirodnih, ekološki prihvatljivih aditiva koji bi se koristili kao zamjena za komercijalne aditive. Tome je pripomogla ideja o iskorištavanju biootpada kao aditiva u isplaci. Aditivi koji se dodaju u isplaku radi podešavanja njenih fizikalnih i kemijskih svojstava dodatno povećavaju ukupnu cijenu isplake. Stoga se diljem svijeta provode ispitivanja kojima je cilj ispitati utjecaj biootpada kao potencijalnog aditiva u isplaci. Biootpad različitih tvari poput, pulpe masline, kukuruznog škroba, pulpe breskve, praha ljske kokosa i kora od zrna soje neki su od primjera materijala (potencijalnih aditiva) koji su se dodavali u isplaku u različitim koncentracijama.

2.1. Mljeveni češer borova kao aditiv u isplaci

Borovi su rašireni diljem svijeta, pogotovo na sjevernoj polutci Zemlje, a velike količine otpalih češera u šumama i na tlu govori o visokoj dostupnosti pa samim time niskoj cijeni. Češeri su nutritivno beskorisni, te nisu interesantni prehrambenoj industriji, ali je prah češera prirodni izvor celuloze koja se inače naširoko primjenjuje u industriji. Al Khalaf i suradnici (2022) proveli su istraživanje u kojem su u isplaku na bazi vode dodali prah češera u smislu reguliranja reoloških i filtracijskih svojstava. Tijekom ispitivanja uočeno je poboljšanje filtracijskih svojstava, odnosno volumen filtrata se značajno smanjio, dok je isplačni oblog bio tanak. Također je vidljiv pozitivan utjecaj na reološka svojstva gdje čvrstoća gela i plastična viskoznost nisu premašivali dozvoljene vrijednosti. U budućnosti Al Khalaf i suradnici (2022) planiraju provesti istraživanje pod visokim tlakom i temperaturom kako bi se dodatno ispitao utjecaj na reološka svojstva u tim uvjetima.

2.2. Prah kore krumpira kao aditiv u isplaci

Prema Al-Hameedu i suradnicima (2019b) utjecaj praha kore krumpira na gustoću isplake je zanemariv jer je riječ o materijalu male gustoće. Što se tiče utjecaja na reološka svojstva, pri koncentraciji od 1 % praha kore krumpira u isplaci nema posebnog utjecaja na plastičnu viskoznost, dok kod koncentracija od 2 %, 3 % i 4 % dolazi do umjerenog povećanja. Pri koncentraciji praha od 1 % i 2 % u isplaci dolazi do povećanja vrijednosti naprezanja pri pokretanju i čvrstoće gela iznad prihvatljive granice. Najbolji utjecaj ovog aditiva vidi se kod smanjenja volumena filtrata i smanjenja debljine isplačnog obloga. Prah

kore krumpira pokazao se kao dobar razrjeđivač i aditiv za smanjenje filtracije i pH vrijednosti.

2.3. Prah kore zrna soje kao aditiv u isplaci

Al-Saba i suradnici (2018) su proveli istraživanje u kojem je prah od kore zrna soje ispitivan kao aditiv za kontrolu filtracije i reoloških svojstava u isplaci na bazi vode. Ispitivanja su pokazala kako prah od kore od zrna soje u koncentraciji od 5 g/L u odnosu na referentnu isplaku nije pokazao promjenu rezultata tijekom mjerjenja plastične viskoznosti, no ipak je smanjio volumen filtrata za 60 %, povećao vrijednost naprezanja pri pokretanju za 28 %, dok je čvrstoće gela povećao za 640 % u odnosu na referentnu isplaku.

2.4. Prah listova palme kao aditiv u isplaci

Palma je standardni dio agrikulture u arapskim i ekvatorskim zemljama stoga je i vrlo dostupna i jeftina. Al-Hameedi i suradnici (2019a) su dodali prah listova palme u referentnu isplaku u koncentraciji od 1 % i 2 %. Ovaj aditiv pokazao se kao odličan za smanjenje vrijednosti čvrstoće gela i naprezanja pri pokretanju, no ako prah nije jednoliko usitnjen, dolazi do povećanja plastične viskoznosti. Prah listova palme može se koristiti kao aditiv za kontrolu filtracije gdje je pokazao puno veću sposobnost kontrole u odnosu na referentne isplate na bazi vode.

2.5. Prah kore mandarine kao aditiv u isplakama

Al-Hameedi i suradnici (2019c) su koru mandarine osušili i usitnili, te ju potom prosijali da bi dobili prah veličine između 210 i 230 mikrometara. Prah kore mandarine (PKM) kao aditiv dodan je u bentonitnu isplaku na bazi vode te je ispitivan utjecaj praha kore mandarine na reološka i filtracijska svojstva isplate. Sve je uspoređivano s isplakom u koju je dodana polianionska celuloza (engl. *polyanionic cellulose - PAC-LV*) koja je odličan aditiv za kontrolu filtracije. Gotovo da i nije došlo do promjene gustoće isplate pri zamjeni PAC-LV prahom kore mandarine. Međutim, došlo je do povećanja plastične viskoznosti i naprezanja pri pokretanju pri koncentracijama od 3 % i 4 %, dok su koncentracije od 1 % i 2 % dale zadovoljavajuće rezultate pri mjerjenju reoloških svojstava. Značajno je bilo i smanjenje filtracije uz zadovoljavajuću debljinu isplačnog obloga za sve koncentracije PKM. U praksi su koncentracije PAC-LV koje se dodaju u isplaku puno manje, no zbog lakših prikazivanja rezultata uzimane su jednakе vrijednosti. Nažalost, to je

dalo nepovoljne rezultate pri mjerenu 3 % i 4 % PAC-LV kao aditiva te ispitivanja nisu mogla biti u potpunosti napravljena zbog toga što su reološka svojstva bila previsoka upravo zbog prevelike koncentracije PAC-LV-a dodanog u isplaku. Prema Al-Hameediu i suradnicima (2019c) prah kore mandarine se u ovom istraživanju pokazao kao dobar aditiv za kontrolu filtracije.

Sabljak (2024) je napravio istraživanje u kojem je osušenu koru mandarine usitnio te prosijao u četiri različite skupine veličine čestica (frakcije) u rasponu od 0,063 mm do 0,1 mm (A frakcija), od 0,05 mm do 0,063 mm (frakcija B), od 0,045 mm do 0,05 mm (Frakcija C) i čestice manje od 0,045 mm (frakcija D). Ove frakcije su u različitim koncentracijama dodavane u osnovnu bentonitnu isplaku na bazi vode. Rezultati dobiveni ispitivanjem na API filter preši ukazuju da s povećanjem koncentracije praha kore mandarine dolazi do smanjenja filtracije u odnosu na osnovnu isplaku. Najveće smanjenje dale su isplake s koncentracijom PKM od 2 % na volumen vode, veličine čestica od 0,05 mm do 0,063 mm i čestice manje od 0,045 mm. Također je zaključio kako veličina čestica ne utječe na smanjenje filtracije. Što se tiče mjerena na uređaju za određivanje mogućnosti stvaranja premoštenja na licu formacije (engl. *Permeability Plugging Tester-PPT*) uređaju, utvrđeno je da su početni gubici (engl. *Spurt loss*) smanjeni kod isplaka s veličinom čestica manjom od 0,045 mm.

Medved i suradnici (2022) proveli su istraživanje u Laboratoriju za bušotinske fluide na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu. Tamo su koru mandarine sušili dva dana na 90 °C te potom ostavili jedan dan na uvjetima unutar laboratorijskih uslovnih uvjeta. Usitnjavanjem i prosijavanjem dobili su čestice podijeljene s obzirom na veličinu čestica u dvije grupe (frakcije); čestica manje od 0,1 mm i čestice veličine između 0,1 mm i 0,16 mm. Referentna isplaka sastojala se od jedne litre vode, 60 g bentonita i 1 g kaustične sode. U tu isplaku dodavane su frakcije u koncentracijama od 0,5 %, 1 %, 1,5 % i 2 %. Što se tiče rezultata mjerena filtracije, najučinkovitije rezultate dale su isplake s najvećom koncentracijom PKM, preciznije najbolji rezultat je dala frakcija veličine čestica između 0,1 mm i 0,16 mm. Također je zaključeno kako prah kore mandarine bitno utječe na reološka svojstva. S porastom koncentracije praha kore mandarine dodavanog u osnovnu isplaku dolazi i do porasta reoloških svojstava i desetosekundnog gela. Utjecaj na desetominutni gel je zanemariv, osim većih čestica u koncentraciji od 2 % gdje je porast vrijednosti gela veći za 45 %. U ovom radu je dokazano da veličina čestice, uz koncentraciju, utječe na volumen filtrata, te reološka svojstva.

3. OPREMA I ADITIVI KORIŠTENI TIJEKOM ISPITIVANJA

Neka od svojstava isplake koja su ključna u cijelokupnom procesu izrade kanala bušotine su gustoća, reološka svojstva i filtracija.

Uzgon je sila koja je suprotna sili teži, a djeluje na tijela uronjena u fluid. Veća gustoća isplake rezultira većom silom uzgona što pozitivno djeluje na sposobnost isplake pri iznošenju krhotina te istovremeno smanjuje i opterećenje na kuki uzrokovano težinom niza bušaćih alatki. Međutim, ono što je puno bitnije je utjecaj gustoće isplake na hidrostatički tlak i savladavanje slojnih tlakova tijekom bušenja. Stoga je vrlo važno da gustoća isplake ostane u odgovarajućem rasponu vrijednosti, točnije iznad minimalne gustoće koja drži slojni tlak pod kontrolom te ispod maksimalne gustoće koja ne uzrokuje frakturiranje (razdiranje) stijena. U suprotnom može doći do dotoka fluida iz sloja ili pak do stvaranja pukotina te posljedično gubljenja isplake u iste te pukotine u stijeni (Gaurina-Međimurec, 2009a). Kako s dubinom raste temperatura i tlak podzemnih slojeva stijena tako je potreban i veći protutlak na stijenke, a samim time i veća gustoća isplake. Bentonit povećava gustoću isplake, no ponekad je potreban dodatni oteživač kako bi se slojni tlak držao pod kontrolom. Osim spomenutog bentonita, kao oteživači primjenjuju se netopive čvrste čestice poput barita (BaSO_4), hematita (Fe_2O_3), galenita (PbS) ili kalcijevog karbonata (CaCO_3) i dr. U praksi je to najčešće barit (BaSO_4) koji ima gustoću od 4200 kg/m^3 te je ekološki inertan, lako dostupan i jeftiniji u odnosu na druge aditive (Marinović i suradnici, 2020). Više od 80 % proizvedenog barita u svijetu primjenjuje se u naftnoj industriji (Oluwasegun Afolayan i suradnici, 2021). Također postoje topive soli koje ne povećavaju količinu čvrstih čestica u isplaci, a ipak djeluju kao oteživači. To su spojevi poput natrijevog klorida (NaCl) ili kalcijevog klorida (CaCl_2).

Filtracija je izdvajanje tekuće faze iz isplake u poroznu stijenu. Tijekom izrade kanala bušotine, bušaći preko gustoće isplake direktno utječu na tlak stupca isplake, tako da on bude veći od slojnog tlaka kako bi se moglo nesmetano bušiti uz zadržavanje kontrole nad bušotinom. Filtracija tekuće faze isplake u stijenu rezultat je ove razlike tlakova (Gaurina-Međimurec, 2009a). Isplaka miruje u statičkim uvjetima, a cirkulira u dinamičkim uvjetima te se u oba slučaja odvija filtracija. Razlika je u tome što je tijekom statičke filtracije isplačni oblog sve deblji, dok kod dinamičke filtracije dolazi do trenja i erodiranja samog obloga pa on ne mijenja svoju debljinu nakon što se brzina erodiranja i brzina stvaranja obloga izjednače. Tijekom bušenja kontrolira se statička filtracija da se izbjegne debeli isplačni oblog koji može rezultirati prihvatom i zaglavom bušaćih alatki, ali i

dinamička filtracija kako ne bi došlo do prevelikog gubitka isplake u raskriveni sloj (Gaurina-Međimurec, 2009a). Preveliki volumen filtrata može dovesti do pojave nestabilnosti kanala bušotine, ali i do oštećenja ležišne stijene ukoliko se filtracija odvija unutar ležišne stijene. Početni gubitak filtrata i čestica iz isplake naziva se „spurt loss“ i on se odvija tako dugo dok ne nastane isplačni oblog. On mora biti tanak kako ne bi došlo do diferencijalnog prihvata, žilav za očvršćivanje stijenki kanala i nepropustan kako bi daljnja filtracija u stijenu bila što manja (Idress i Luqman Hasan, 2019).

Reologija je znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem protoka fluida i njihovom deformacijom pri djelovanju sile. Odabir isplake s odgovarajućim reološkim svojstvima uvelike može pomoći poboljšanju napretka bušenja (Agwu i suradnici, 2020). Reološka svojstva isplake presudna su u svakoj uspješnoj izradi kanala bušotine, a ona obuhvaćaju plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju te čvrstoću gela. Kontinuirano iznošenje nabušenih čestica stijene te njihovo izdvajanje na površini, zadržavanje krhotina u stanju lebdenja za vrijeme prestanka cirkulacije, otpori protjecanju čimbenici su koji su definirani reološkim svojstvima korištene isplake (Davoodi i suradnici, 2017).

Plastična viskoznost je otpornost fluida protjecanju koje je rezultat mehaničkog trenja između tekuće i krute faze isplake. Osnovni reološki model koji se primjenjuje za opisivanje protoka pojedinog fluida je Bingham plastični model (Gaurina-Međimurec, 2009a). Smanjenjem veličine (usitnjavanjem) razrušenih čestica stijene dolazi do povećanja plastične viskoznosti isplake što je nepoželjno te može rezultirati zaglavom alata zbog prevelike debljine isplačnog obloga i posljedično smanjenja promjera kanala bušotine, smanjenjem hidrauličke snage i otežanog rada pumpe zbog prevelike gustoće isplake (Agwu i suradnici, 2020).

Naprezanje pri pokretanju predstavlja otpor fluida pokretanju (cirkulaciji) koje je uzrokovano međusobnim privlačnim silama između čvrstih čestica. Kod fluida koji se ponašaju prema Bingham modelu, smično je naprezanje linearna funkcija smične brzine nakon što se premaši naprezanje pri pokretanju (Gaurina-Međimurec, 2009a).

Čvrstoća gela je smično naprezanje izmjereno pri maloj smičnoj brzini nakon 10 sekundi mirovanja isplake, što daje početnu čvrstoću gela (gel u cirkulaciji) i nakon 10 minuta što daje desetominutnu čvrstoću gela (gel u mirovanju). Vrijednost početne čvrstoće gela mora biti između 0,5 Pa i 1,0 Pa, a vrijednost desetominutnog između 5,0 Pa i 10,0 Pa (Gaurina-Međimurec, 2009a). Taloženje krhotina u kanalu bušotine te posljedično zasipavanje i prihvatanje bušaćih alatki, teško izdvajanje krhotina iz isplake na

površini i previsoki tlak na dno bušotine problemi su koji se javljaju ako vrijednosti reoloških parametara nisu u zadanom rasponu (Agwu i suradnici, 2020).

Također, ne smije se zanemariti utjecaj pH vrijednosti na reološka svojstva isplake. Raspon u kojem bi se pH vrijednost trebala održavati je između 8 i 10 (Gamal i suradnici, 2019). U slučaju da pH nije unutar zadanog raspona dolazi do povećanja vrijednosti reoloških svojstava i negativnog utjecaja na filtraciju. Neki od aditiva koji se primjenjuju za podešavanje pH vrijednosti isplake su natrijev hidroksid (NaOH) i kalijev hidroksid (KOH) (Gamal i suradnici, 2019).

3.1. Fann viskozimetar

Fann viskozimetar (Slika 3-1.) je uređaj za izravno očitavanje vrijednosti sličnog naprezanja koji omogućuje mjerjenje pri šest različitih sličnih brzina. Ključni dijelovi uređaja su rotor, bob, čašica za mjerjenje i torzijska opruga pomoću kojih se mjeri slično naprezanje. Vrijednosti sličnog naprezanja očitavaju se direktno na uređaju u $\text{lb}/100 \text{ ft}^2$ te se množenjem s brojem 0,51 pretvaraju u Paskale (Pa) (Gaurina-Međimurec, 2009a). Mjereni fluid se nalazi u prstenastom prostoru između vanjskog cilindra (rotor) koji rotira i unutarnjeg cilindra (bob) koji miruje i povezan je s ranije spomenutom oprugom. Vanjski cilindar rotirajući željenom brzinom (jedna od šest mogućih) uzrokuje otporno djelovanje fluida koje ostvaruje okretni moment na bobu te se prenosi na preciznu torzijsku oprugu na čijem vrhu se nalazi otklonska kazaljka s pripadajućom skalom. Volumen koji je određen za testiranje svakog fluida iznosi 350 mL te je mjera označena utorom unutar čaše za testiranje. Linija na rotoru označava dubinu do koje se isti mora uroniti unutar čaše, u slučaju predubokog uranjanja može doći do oštećenja ležajeva osovine. Slične brzine koje uređaj ovog modela omogućuje su 1022 s^{-1} (600 okr/min), 511 s^{-1} (300 okr/min), 341 s^{-1} (200 okr/min), 170 s^{-1} (100 okr/min), 10 s^{-1} (6 okr/min) i 5 s^{-1} (3 okr/min), slične brzine se dobivaju tako da se brzina okretaja po minuti pomnoži s vrijednošću 1,7034. Različite kombinacije položaja ručice mjenjača i prekidača rezultiraju željenom brzinom rotacije. Mijenjanje brzine moguće je samo kada uređaj radi inače može također doći do oštećenja. Čvrstoća gela se mjeri na način da se uzorak miješa pri brzini od 1022 s^{-1} (600 okr/min) tako dugo dok se kazaljka ne stabilizira, potom se ručica mjenjača stavi na položaj od 3 okretaja u minuti, a zatim se uređaj isključi. Nakon određenog vremena mirovanja (u konkretnom slučaju 10 sekundi odnosno 10 minuta) nakon kojeg se želi očitati vrijednost čvrstoće gela uključuje se uređaj pri brzini rotacije od 5 s^{-1} (3 okr/min) i očitava najveći

otklon (engl. *Peak*) na brojčaniku. Očitane vrijednosti odgovaraju desetosekundnoj odnosno desetominutnoj čvrstoći gela (FANN Instrument Company, 2016).



Slika 3-1. Fann viskozimetar

3.2. API filter preša

Ovaj uređaj primjenjuje se za mjerjenje filtracije i indirektno određivanje debljine isplačnog obloga koji nastaje prilikom ispitivanja isplaka ili cementnih kaša. Mjerjenje se vrši pri temperaturi okoline i tlaku od 7 bara. Uredaj (Slika 3-2.) se sastoji od boce s komprimiranim zrakom za ostvarivanje tlaka, filter čelije s sitom montirane u okviru, filter

papira, te graduirane menzure koja se koristi za sakupljanje filtrata i određivanje njegovog volumena.

Prije mjerenja u dno ćelije postavi se sito te filter papir, potom se u istu ulije isplaka. Ćelija s poklopcem postavi se unutar okvira te se pritisne T vijkom kako ne bi došlo do propuštanja, dok se ispod ćelije postavlja graduirana menzura (American Petroleum Institute, 2014). Nakon što je sve spremno, otvara se ventil te se tlak iz boce širi kroz gumene cijevi do ćelije te kreće mjerjenje koje se odvija 30 minuta, a na svakih 2,5 minuta bilježi se volumen filtrata u menzuri. Bilo bi idealno da uopće nema filtrata te bi gubitak isplake u okolnu stijenu bio nula, odnosno pozitivnim rezultatom ispitivanja filtracije se smatra čim manji volumen dobivenog filtrata iz isplake. Kako bi općenito došlo do filtracije, tri stavke moraju biti zadovoljene. Prvo je da mora postojati fluid (u ovom slučaju isplaka), drugo je da mora postojati propustan medij (sito i filter papir), a treće je da fluid unutar ćelije mora biti pod većim tlakom od tlaka okoline što znači da postoji diferencijalni tlak. Nakon 30 minuta otvara se ćelija te se provjerava isplačni oblog, koji mora biti tanak, žilav i nepropustan (Gaurina-Međimurec, 2009a).



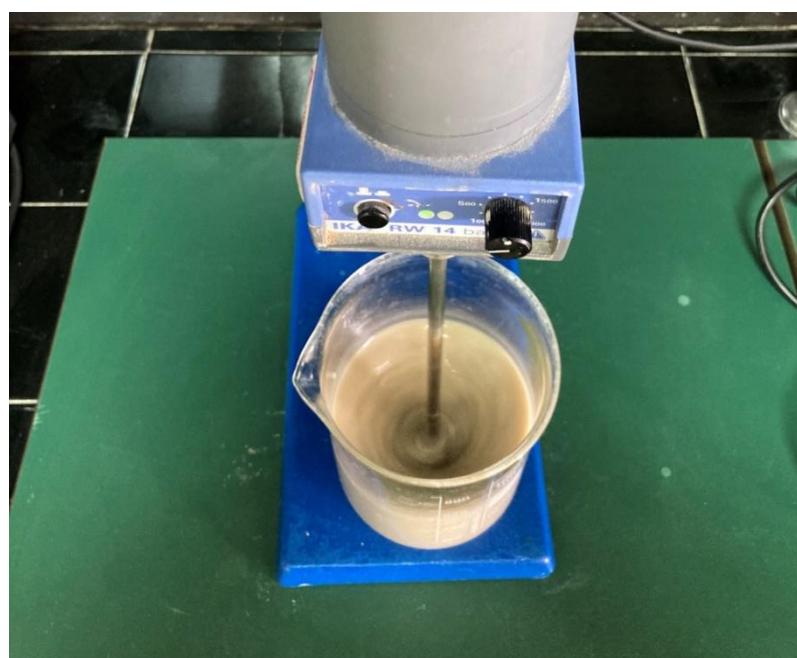
Slika 3-2. API filter preša

3.3. Ostali uređaji

Uređaji koji su se još koristili pri mjerjenjima su digitalna vaga (Slika 3-3.), blender za usitnjavanje, miješalica za pripremu isplake (Slika 3-4.), vaga za određivanje gustoće isplake (Slika 3-5.).



Slika 3-3. Digitalna vaga



Slika 3-4. Miješalica za isplaku i uzorak pripremljene isplake za ispitivanje



Slika 3-5. Vaga za isplaku

3.4. Sastav ispitivane isplake i aditivi korišteni za njenu pripremu

Osnovna isplaka A (OIA) i osnovna isplaka B (OIB) su obje na bazi vode te u nastavku naveden njihov sastav. Za pripremu osnovne isplake A korišteni su sljedeći aditivi: bentonit, CMC, KOH, barit i NaCl koji su vidljivi na Slici 3-6. Dok su prema Slici 3-7., bentonit, CFL (Spersene), NaOH, CMC, Duo-Vis i barit korišteni za pripremu osnovne isplake B. U radu su također ispitivane isplaka C sa smanjenim udjelom CMC-a u odnosu na osnovnu isplaku A za 2,5 g i isplaka D sa smanjenim udjelom CMC-a u odnosu na osnovnu isplaku A za 1,25 g.

3.4.1. Bentonit

Bentonit je glina koja, kao i atapulgit, ima ulogu povećanja viskoznosti i čvrstoće gela što pospješuje iznošenje krhotina iz bušotine. Bitno je naglasiti da se ne otapa u vodi već tvori bentonitnu suspenziju i veže vodu na sebe te pritom bubri što omogućava smanjenje

filtracije jer stvara tanak, žilav i nepropustan oblog. Bentonit se sastoji od tri sloja pri kojem je srednji aluminatni sloj pozitivno nabijen te veže na sebe negativno nabijene silikatne slojeve. Pločice bentonita su pri užim rubnim dijelovima pozitivno nabijene, a na većim plošnim dijelovima negativno što im omogućava spajanje licem na rub te dolazi do stvaranja gela. Osim što pospješuje kontrolu filtracije, stvara kvalitetan isplačni oblog, povećava viskoznost i iznošenje krhotina iz bušotine, poboljšava i suspenziju oteživača te ne dozvoljava njihovo taloženje u isplačnim bazenima ili kanalu bušotine (Gaurina-Međimurec, 2009a).

3.4.2. Barit

Barit je čvrsta kemijski inertna čestica kojoj je glavna uloga povećanje gustoće isplake čime se osigurava i potreban hidrostaticki tlak na dno bušotine za kontrolu slojnog tlaka (Gaurina-Međimurec, 2009b). Njegova gustoća je oko $4200\text{-}4300 \text{ kg/m}^3$ (Gaurina-Međimurec, 2009a) te njegovo dodavanje u isplaku uvelike utječe na povećanje njene gustoće do maksimalno 2640 kg/m^3 (Gaurina-Međimurec, 2009a).

3.4.3. CMC – karboksilmetylceluloza

Ovaj aditiv uobičajeno se koristi za kontrolu i smanjenje filtracije. Postoji podjela na tri vrste s obzirom na viskoznost, CMC visoke, srednje i male viskoznosti, koje se onda primjenjuju ovisno o željenim svojstvima isplake (Gaurina-Međimurec, 2009b).

3.4.4. KOH (kalijev hidroksid) i NaOH (kaustična soda)

Kalijev hidroksid je jaka lužina te pri rukovanju njome treba obavezno koristiti rukavice i zaštitnu opremu. Njegova namjena je podešavanje pH vrijednosti kaljiskih isplaka. Kaustična soda u obliku listića je također jaka lužina te treba pažljivo rukovati njome, a glavna zadaća je podešavanje pH vrijednosti isplaka (Gaurina-Međimurec, 2009a).

3.4.5. NaCl – natrijev klorid

Natrijev klorid je sol koja se topi u isplaci i povećava gustoću isplake, a da pritom ne povećava sadržaj čvrstih čestica (Gaurina-Međimurec, 2009a).

3.4.6. Duo-Vis

Duo-Vis je biopolimer koji pomaže postići željenu viskoznost i ostvaruje smanjenje filtracije za isplake s malo čvrstih čestica.

3.4.7. Spersen

Spersen je organski lignosulfonat koji djeluje kao razrjeđivač ili dispergator u isplakama te im smanjuje viskoznost. Organski se lignosulfonati češće primjenjuju od anorganskih jer se mogu koristiti u dubokim bušotinama gdje su više temperature (Riise, 2018). Njihova sposobnost adsorbiranja na površinu gline omogućava im inhibiranje bubrenja iste. Također stvaraju viskozne slojeve s česticama gline pri čemu nastaju tanki i nepropusni slojevi čime se smanjuje filtracija (Gaurina-Međimurec, 2009a).



Slika 3-6. Aditivi za pripremu osnovne isplake A



Slika 3-7. Aditivi za pripremu osnovne isplake B

4. CILJEVI I NAČIN PROVOĐENJA ISTRAŽIVANJA

Za ispitivanje je korištena osušena i dehidrirana kora mandarine koja je stavljena u sjeckalicu radi usitnjavanja. Potom je prosijana kroz sito 0,1 mm (Slika 4-1.) čime se izdvojio prah željene veličine čestica za ispitivanje (čestice manje od 0,1 mm). Prah kore mandarina manji od 0,1 mm dodavan je u osnovnu isplaku A (OIA) u koncentracijama od 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L i 20 g/L. Svaka isplaka je nakon pripreme bila podvrgnuta ispitivanju na ranije spomenutim uređajima nakon čega se ustanovilo može li prah kore mandarine kao aditiv zamijeniti CMC. Ista mjerena su ponovljena za 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L i 20 g/L praha kore mandarine kada je koncentracija CMC smanjena s 5,0 g/L, koliko je iznosila koncentracija za pripremu osnovne isplake A, na 2,5 g/L (isplaka C). Završno, prije ispitivanja osnovne isplake A, koncentracija CMC smanjena je s 5,0 g/L na 3,75 g/L što predstavlja isplaku D te su mjerena ponovljena. Prah kore mandarine veličine 0,1 mm i manji dodavan je u osnovnu isplaku B (OIB) u vrijednostima od 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L, 25 g/L i 30 g/L. Dobiveni rezultati uspoređeni su i prikazani tablično i grafički.



Slika 4-1. Sito veličine 0,1 mm kroz koje je prosijavan prah kore mandarine

4.1. Ciljevi istraživanja

Dvije isplake na bazi vode korištene su za laboratorijska ispitivanja na Fann viskozimetru, filter preši i vagi za isplaku. Cilj je bio provjeriti kako prah kore mandarine utječe na isplake složenog sastava te na gustoću, filtraciju i reološka svojstva istih, te može li prah kore mandarine zamijeniti CMC u smislu uspješne kontrole filtracije. Naime, dosadašnja ispitivanja u kojima se ispitivao prah kore mandarine kao potencijalni aditiv,

provođena su na isplakama pojednostavljenog sastava odnosno bentonitnim suspenzijama. S obzirom da svaka isplaka sadrži veći broj aditiva koji su neophodni da bi isplaka ispunjavala sve svoje zadaće, neophodno je svaki novi aditiv ispitati u isplakama složenog sastava. Na taj način moguće je procijeniti utjecaj novog aditiva na isplaku u cjelini, ali i potencijalno na svaki pojedini primijenjeni aditiv.

Konačni cilj istraživanja bio je provjeriti može li se prah kore mandarine dodavati kao aditiv za kontrolu filtracije pri čemu reološka svojstva ostaju u prihvatljivim granicama te koja je optimalna koncentracija koja mora biti dodana u isplaku da bi se to ostvarilo. Također je provjereno može li prah kore mandarine ne samo biti dodan u isplaku za poboljšanje određenih svojstva već i da u potpunosti zamijeni komercijalne aditive koji su se pokazali nujučinkovitim u praksi.

4.2. Isplake korištene u ispitivanjima

Nakon ranije opisane pripreme praha kore mandarine željene veličine čestica, svaka isplaka bila je ispitana na vagi za isplaku gdje joj je određena gustoća. Nakon toga ispitivanje je nastavljeno na Fann viskozimetru gdje su izmjerena smična naprezanja pri različitim smičnim brzinama od 1022 s^{-1} (600 okr/min), 511 s^{-1} (300 okr/min), 341 s^{-1} (200 okr/min), 170 s^{-1} (100 okr/min), 10 s^{-1} (6 okr/min) i 5 s^{-1} (3 okr/min) te je na istom uređaju izmjerena desetosekundni gel i potom desetominutni gel za svaku ispitivanu isplaku. Na filter preši održena je filtracija isplake i to tako da se u menzuri mjerio volumen filtrata narednih 30 minuta upisujući vrijednost svakih 2,5 minute. Sastavi ispitivanih isplaka navedeni su u Tablicama 4-1. do 4-4.

Tablica 4-1. Sastav osnovne isplake A

| Sastav isplake | OIA | A1 | A2 | A3 | A4 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Voda (L) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Bentonit (g/L) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| CMC (g/L) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| KOH (g/L) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Barit (g/L) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |

| Sastav isplake | OIA | A1 | A2 | A3 | A4 |
|---|-----|----|----|----|----|
| NaCl (g/L) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Prah kore mandarine <0,1 mm (g/L) | / | 5 | 10 | 15 | 20 |

Tablica 4-2. Sastav isplake C

| Sastav isplake | OIA | C1 | C2 | C3 | C4 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| Voda (L) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Bentonit (g/L) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| CMC (g/L) | 5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| KOH (g/L) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Barit (g/L) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| NaCl (g/L) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Prah kore mandarine <0,1 mm (g/L) | / | 5 | 10 | 15 | 20 |

Tablica 4-3. Sastav isplake D

| Sastav isplake | OIA | D1 | D2 | D3 | D4 |
|-----------------------|-----|------|------|------|------|
| Voda (L) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Bentonit (g/L) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| CMC (g/L) | 5 | 3,75 | 3,75 | 3,75 | 3,75 |
| KOH (g/L) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Barit (g/L) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| NaCl (g/L) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

| Sastav isplake | OIA | D1 | D2 | D3 | D4 |
|---|-----|----|----|----|----|
| Prah kore mandarine <0,1 mm (g/L) | / | 5 | 10 | 15 | 20 |

Tablica 4-4. Sastav osnovne isplake B

| Sastav isplake | OIB | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 | B6 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Voda (L) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Bentonit (g/L) | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Spersen CFL (g/L) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| NaOH (g/L) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| CMC (g/L) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Duovis (g/L) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Barit (g/L) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Prah kore mandarine <0,1 mm (g/L) | / | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |

5. REZULTATI PROVEDENIH LABORATORIJSKIH ISPITIVANJA

U nastavku ovog poglavlja tablično su prikazani svi rezultati koji su dobiveni na Fann viskozimetru i API filter preši. Usporedba rezultata unutar pojedine tablice pokazuje koja koncentracija praha kore mandarine daje najbolje rezultate, kod pojedine isplake u kombinaciji s ostalim aditivima. Gustoća u nastavku nije komentirana zato što PKM nema značajan utjecaj na promjenu gustoće isplake. Rezultati ispitivanja provedenih u ovom radu vidljivu su u Tablicama 5-1. – 5-8.

Pomoću izmijerenih vrijednosti smičnih naprezanja pri različitim smičnim brzinama na Fann viskozimetru izračunavaju se vrijednosti plastične viskoznosti (μ_p) i naprezanja pri pokretanju (τ_0) prema formulama 3-1. i 3-2.

$$\mu_p = \frac{\tau_{1020} - \tau_{510}}{1020 - 510} [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (3-1)$$

$$\tau_0 = \tau_{1020} - 2 * (\tau_{1020} - \tau_{510}) [\text{Pa}] \quad (3-2)$$

Gdje su:

τ_{1020} – smično naprezanje kod smične brzine 1020 s^{-1}

τ_{510} – smično naprezanje kod smične brzine 510 s^{-1}

Tablica 5-1. Rezultati mjerena smičnih naprezanja i reoloških svojstava na Fann viskozimetru za isplaku A

| Fann viskozimetar | | Smično naprezanje [Pa] | | | | |
|--------------------------------------|-----|------------------------|----|----|----|----|
| Smična brzina [s^{-1}] | OIA | A1 | A2 | A3 | A4 | |
| 1022 | 16 | 18 | 24 | 29 | 57 | |
| 511 | 10 | 11 | 13 | 18 | 38 | |
| 341 | 8 | 8 | 10 | 13 | 29 | |
| 170 | 5 | 5 | 6 | 8 | 20 | |
| 10 | 2 | 2 | 1 | 2 | 6 | |
| 5 | 2 | 1 | 1 | 2 | 6 | |
| | | Čvrstoća gela [Pa] | | | | |
| 10 s | | 3 | 3 | 3 | 4 | 15 |

| | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 10 min | 18 | 16 | 9 | 23 | 34 |
| τ_0 [Pa] | 4 | 4 | 2 | 7 | 19 |
| μ_p [Pa s] | 0,012 | 0,014 | 0,022 | 0,022 | 0,037 |

Prema podacima iz Tablice 5-1. vidljivo je da povećanjem koncentracije praha kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm rastu i vrijednosti izmjerena smičnih naprezanja ispitivane isplake. To je posebice vidljivo kod isplake A4 u koju je za razliku od osnovne isplake OIA dodano 20 g/L PKM veličine čestica do 0,1 mm. Isplaka A4 daje nepovoljan rezultat desetosekundnog i desetominutnog gela dok ostale isplake zadovoljavaju uvjet.

Tablica 5-2. Rezultati mjerenja filtracije na API filter preši za isplaku A

| Vrijeme filtracije (min) | OIA | A1 | A2 | A3 | A4 |
|--------------------------------|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| | API filtracija (mL) | | | | |
| 2,5 | 2,5 | 2,0 | 0,5 | 1,0 | 1,5 |
| 5,0 | 3,5 | 3,0 | 2,5 | 2,0 | 2,5 |
| 7,5 | 4,5 | 4,0 | 3,5 | 3,0 | 3,5 |
| 10,0 | 5,5 | 5,0 | 4,0 | 3,5 | 4,5 |
| 12,5 | 6,5 | 5,5 | 4,5 | 4,5 | 5,0 |
| 15,0 | 7,0 | 6,5 | 5,0 | 5,0 | 5,5 |
| 17,5 | 7,5 | 7,0 | 5,5 | 5,5 | 6,0 |
| 20,0 | 8,0 | 7,5 | 6,0 | 6,0 | 6,5 |
| 22,5 | 9,0 | 8,0 | 6,5 | 6,5 | 7,0 |
| 25,0 | 9,5 | 8,5 | 7,0 | 7,0 | 7,5 |
| 27,5 | 10,0 | 9,0 | 7,5 | 7,5 | 8,0 |
| 30,0 | 10,5 | 9,5 | 8,0 | 7,5 | 8,5 |

Prema podatcima navedenim u Tablici 5-2., može se zaključiti da povećanjem koncentracije PKM veličine čestica do 0,1 mm dolazi do smanjenja filtracije, no ono nije linearno, već je najveće smanjenje volumena filtrata vidljivo kod koncentracije od 15 g/L.

Tablica 5-3. Rezultati mjerjenja smičnih naprezanja i reoloških svojstava na Fann viskozimetru za isplaku C

| Fann viskozimetar | | Smično naprezanje [Pa] | | | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------|-------|-------|
| Smična brzina [s^{-1}] | OIA | C1 | C2 | C3 | C4 |
| 1022 | 16 | 13 | 16 | 22 | 46 |
| 511 | 10 | 8 | 10 | 13 | 30 |
| 341 | 8 | 7 | 7 | 10 | 23 |
| 170 | 5 | 4 | 5 | 6 | 16 |
| 10 | 2 | 2 | 2 | 2 | 7 |
| 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 6 |
| Čvrstoća gela [Pa] | | | | | |
| 10 s | 3 | 4 | 3 | 5 | 18 |
| 10 min | 18 | 16 | 15 | 20 | 35 |
| τ_0 [Pa] | 4 | 3 | 4 | 4 | 14 |
| μ_p [Pa s] | 0,012 | 0,0098 | 0,012 | 0,018 | 0,031 |

Lagano smanjenje izmjerenih vrijednosti smičnih naprezanja vidljivo je kod isplake C1 s koncentracijom CMC-a od 2,5 g/L u koju je dodano u odnosu na baznu isplaku OIA 5 g/L PKM veličine čestica do 0,1 mm. Prema podatcima navedenim u Tablici 5-3. porast vrijednosti reoloških svojstava povećanjem koncentracije PKM veličine čestica do 0,1 mm u C isplaci, je sličan kao i na primjeru dodavanja PKM u osnovnu isplaku A. U ovom slučaju opet isplaka C4 s koncentracijom PKM od 20 g/L veličine čestica do 0,1 mm ostvaruje nepovoljan rezultat glede čvrstoće gela, dok su ostale isplake unutar granice.

Tablica 5-4. Rezultati mjerjenja filtracije dobiveni na API filter preši za isplaku C

| Vrijeme filtracije (min) | OIA | C1 | C2 | C3 | C4 |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| API filtracija (mL) | | | | | |
| 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,0 | 1,5 | 2,0 |
| 5,0 | 3,5 | 4,0 | 3,5 | 3,0 | 3,5 |
| 7,5 | 4,5 | 5,0 | 4,5 | 3,5 | 4,5 |

| Vrijeme filtracije (min) | OIA | C1 | C2 | C3 | C4 |
|--------------------------|---------------------|------|------|-----|------|
| | API filtracija (mL) | | | | |
| 10,0 | 5,5 | 6,0 | 5,5 | 4,5 | 5,5 |
| 12,5 | 6,5 | 7,0 | 6,0 | 5,0 | 6,0 |
| 15,0 | 7,0 | 8,0 | 7,0 | 6,0 | 7,0 |
| 17,5 | 7,5 | 9,0 | 7,5 | 6,5 | 7,5 |
| 20,0 | 8,0 | 9,5 | 8,0 | 7,0 | 8,0 |
| 22,5 | 9,0 | 10,0 | 8,5 | 7,5 | 8,5 |
| 25,0 | 9,5 | 10,5 | 9,0 | 8,0 | 9,0 |
| 27,5 | 10,0 | 11,0 | 10,0 | 8,5 | 9,5 |
| 30,0 | 10,5 | 11,5 | 10,5 | 9,0 | 10,0 |

Prema podatcima navedenim u Tablici 5-4. vidljiv je porast volumena filtrata kod isplake C1 u koju je dodana najmanja koncentracija PKM od 5 g/L veličine čestica do 0,1 mm. S daljnjim povećanjem koncentracije PKM dolazi do smanjenja volumena filtrata u odnosu na osnovnu isplaku A.

Tablica 5-5. Rezultati mjerena smičnih naprezanja i reoloških svojstava na Fann viskozimetru za isplaku D

| Fann viskozimetar | | Smično naprezanje [Pa] | | | | |
|----------------------------|-----|------------------------|----|----|----|--|
| Smična brzina [s^{-1}] | OIA | D1 | D2 | D3 | D4 | |
| 1022 | 16 | 16 | 18 | 24 | 41 | |
| 511 | 10 | 10 | 11 | 14 | 28 | |
| 341 | 8 | 8 | 8 | 11 | 22 | |
| 170 | 5 | 6 | 5 | 7 | 15 | |
| 10 | 2 | 2 | 2 | 2 | 6 | |
| 5 | 2 | 2 | 1 | 2 | 5 | |
| Čvrstoća gela [Pa] | | | | | | |
| 10 s | 3 | 4 | 3 | 5 | 13 | |
| 10 min | 18 | 21 | 15 | 26 | 37 | |

| | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|------|-------|
| τ_0 [Pa] | 4 | 4 | 4 | 4 | 15 |
| μ_p [Pa s] | 0,012 | 0,012 | 0,014 | 0,02 | 0,025 |

Dodavanjem sve veće koncentracije PKM veličine čestica do 0,1 mm u isplaku D, gdje je promijenjena koncentracija CMC-a s 5 g/L na 3,75 g/L u odnosu na osnovnu isplaku A, vidljiv je sličan porast izmjerениh vrijednosti smičnih naprezanja. U ovom slučaju isplake D3 i D4 ne zadovoljavaju uvjet čvrstoće gela te ispitivanje tih isplaka daje previsoke rezultate. Vrijednosti ostalih isplaka su u gornjoj granici prihvatljivosti.

Tablica 5-6. Rezultati mjerjenja filtracije dobiveni na API filter preši za isplaku D

| Vrijeme filtracije (min) | OIA | D1 | D2 | D3 | D4 |
|--------------------------------|---------------------|------|-----|-----|-----|
| | API filtracija (mL) | | | | |
| 2,5 | 2,5 | 2,0 | 2,0 | 1,0 | 2,0 |
| 5,0 | 3,5 | 3,5 | 3,0 | 2,0 | 3,0 |
| 7,5 | 4,5 | 4,5 | 4,0 | 3,0 | 4,0 |
| 10,0 | 5,5 | 5,5 | 5,0 | 4,0 | 5,0 |
| 12,5 | 6,5 | 6,0 | 5,5 | 5,0 | 5,5 |
| 15,0 | 7,0 | 7,0 | 6,0 | 5,5 | 6,0 |
| 17,5 | 7,5 | 7,5 | 7,0 | 6,0 | 7,0 |
| 20,0 | 8,0 | 8,0 | 7,5 | 6,5 | 7,5 |
| 22,5 | 9,0 | 8,5 | 8,0 | 7,0 | 8,0 |
| 25,0 | 9,5 | 9,5 | 8,5 | 7,5 | 8,5 |
| 27,5 | 10,0 | 10,0 | 9,0 | 8,0 | 9,0 |
| 30,0 | 10,5 | 10,5 | 9,5 | 8,5 | 9,5 |

Tablica 5-6. prikazuje kako najveće smanjenje volumena filtrata daje isplaka D3 kojoj je sastav identičan kao OIA samo s manjom koncentracijom CMC-a od 3,75 g/L. Generalno gledajući, porastom koncentracije PKM veličine čestica do 0,1 mm dolazi u

pravilu do smanjenja volumena filtrata te svakako manjih izmjerениh vrijednosti u odnosu na osnovnu isplaku OIA.

Tablica 5-7. Rezultati mjerena smičnih naprezanja i reoloških svojstava na Fann viskozimetru za isplaku B

| Fann viskozimetar | | Smično naprezanje [Pa] | | | | | |
|----------------------------------|-------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Smična brzina [s^{-1}] | OIB | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 | B6 |
| 1022 | 20 | 23 | 31 | 34 | 38 | 56 | 59 |
| 511 | 14 | 16 | 20 | 22 | 26 | 37 | 39 |
| 341 | 11 | 13 | 16 | 18 | 20 | 28 | 32 |
| 170 | 8 | 9 | 12 | 12 | 14 | 19 | 21 |
| 10 | 4 | 4 | 4 | 4 | 6 | 6 | 6 |
| 5 | 3 | 3 | 3 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| Čvrstoća gela [Pa] | | | | | | | |
| 10 s | 5 | 6 | 7 | 7 | 10 | 11 | 11 |
| 10 min | 18 | 19 | 19 | 20 | 24 | 24 | 26 |
| τ_0 [Pa] | 8 | 9 | 9 | 10 | 14 | 18 | 19 |
| μ_p [Pa s] | 0,012 | 0,014 | 0,022 | 0,024 | 0,024 | 0,037 | 0,039 |

Iz podataka prikazanih u Tablici 5-7 vidljiv je kontinuirani porast izmjerenih vrijednosti smičnih naprezanja kod svih ispitivanih isplaka s prahom kore mandarine u odnosu na osnovnu isplaku (OIB). Najznačajniji porast prema Tablici 5-7. vidljiv je kod isplaka B5 i B6 gdje je u odnosu na sastav isplake OIB dodano 25 g/L odnosno 30 g/L praha kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm. Zadovoljavajuće vrijednosti desetosekundnog gela daju sve isplake, dok su s obzirom na čvrstoću desetosekundnog gela isplake B4 i B5 blizu gornje granice uvjeta, a isplaka B6 prelazi dozvoljenu vrijednost.

Tablica 5-8. Rezultati mjerjenja filtracije dobiveni na API filter preši za isplaku B

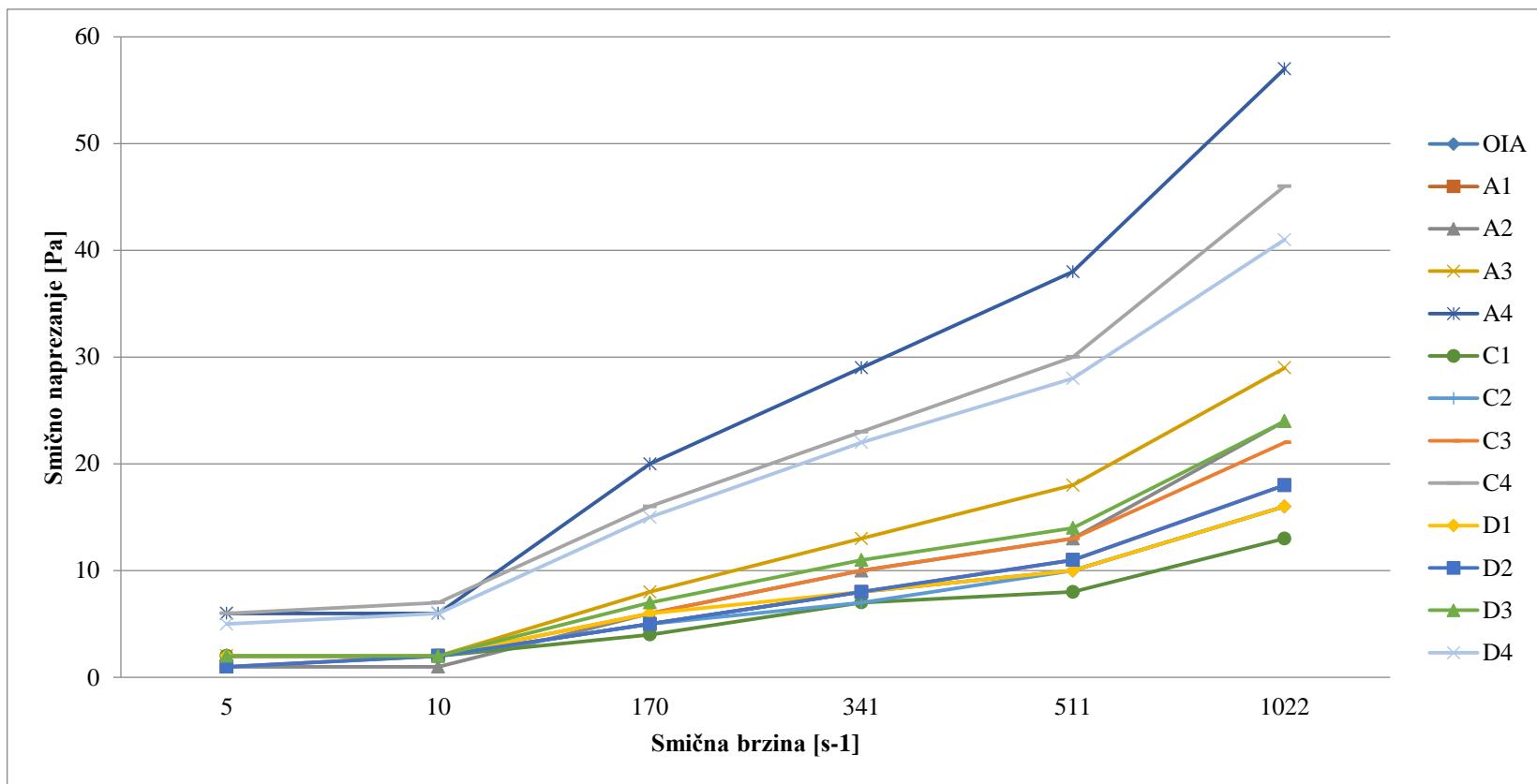
| Vrijeme filtracije (min) | OIB | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 | B6 |
|--------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| API filtracija (mL) | | | | | | | |
| 2,5 | 2,0 | 2,0 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,0 | 1,0 |
| 5,0 | 3,5 | 3,0 | 2,5 | 2,5 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| 7,5 | 4,5 | 4,0 | 3,5 | 3,5 | 3,0 | 3,0 | 2,5 |
| 10,0 | 5,5 | 5,0 | 4,5 | 4,0 | 4,0 | 3,5 | 3,5 |
| 12,5 | 6,5 | 5,5 | 5,0 | 5,0 | 4,5 | 4,5 | 4,0 |
| 15,0 | 7,0 | 6,0 | 6,0 | 5,5 | 5,0 | 5,0 | 4,5 |
| 17,5 | 8,0 | 7,0 | 6,5 | 6,0 | 5,5 | 5,5 | 5,0 |
| 20,0 | 8,5 | 7,5 | 7,0 | 6,5 | 6,0 | 6,0 | 5,5 |
| 22,5 | 9,0 | 8,0 | 7,5 | 7,0 | 6,5 | 6,5 | 6,0 |
| 25,0 | 9,5 | 8,5 | 8,0 | 7,5 | 7,0 | 7,0 | 6,5 |
| 27,5 | 10,0 | 9,0 | 8,5 | 8,0 | 7,5 | 7,5 | 7,0 |
| 30,0 | 10,5 | 9,5 | 9,0 | 8,5 | 8,0 | 8,0 | 7,5 |

Prema podatcima navedenim u Tablici 5-8. smanjenje volumena filtrata u odnosu na osnovnu isplaku OIB najveće je kod isplake B6 u koju je dodano 30 g/L praha kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm. Općenito, s povećanjem koncentracije praha kore mandarine dodavanog u osnovnu isplaku B, vidljiv je jasan pad volumena filtrata isplake. Ovakvo kontinuirano smanjenje nije vidljivo kod isplaka A, C i D gdje je najveće smanjenje volumena filtrata dobiveno dodavanjem 15 g/L PKM, te je povećanjem na 20 g/L vidljiv nešto veći volumen filtrata nego što daje isplaka s 15 g/L PKM.

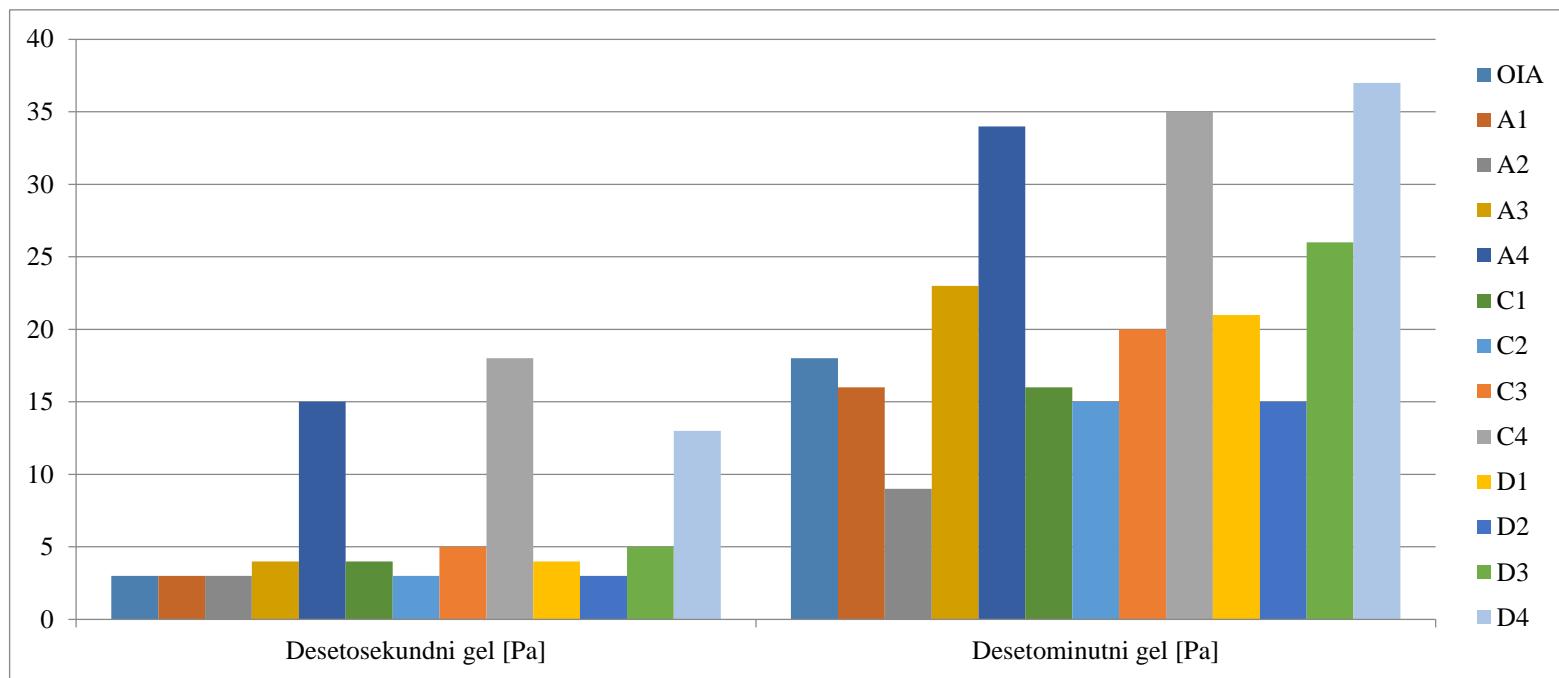
6. DISKUSIJA I ANALIZA REZULTATA

Usporedbe rezultata promjene reoloških i filtracijskih svojstava za ispitivane isplake s različitim sastavima i različitim koncentracijama praha kore mandarine vidljive su na Slikama 6-1. – 6-8.

Prema Slici 6-1. vidljivo je kako su najveća smična naprezanja izmjerena u isplakama s koncentracijama od praha kore mandarine 20 g/L. Najveće smično naprezanje izmjereno je pri ispitivanju isplake A4. Isplaka C4 u koju je dodano 20 g/L PKM te je koncentracija CMC smanjena na 2,5 g/L (s 5 g/L koliko ona iznosi u baznoj isplaci OIA), daje manje vrijednosti smičnih naprezanja od A4 gdje je koncentracija CMC-a 5 g/L. Još veće sniženje vrijednosti smičnih naprezanja u isplakama u koje su dodane koncentracije od PKM 20 g/L, vidljivo je kod isplake D4 gdje je koncentracija CMC-a smanjena na 3,75 g/L. To ukazuje da CMC definitivno uz kontrolu filtracijskih svojstava, ima utjecaj i na reološka svojstva. Sve ostale ispitivane isplake s koncentracijama PKM nižim od 20 g/L daju prihvatljive rezultate glede smičnih naprezanja. Jedino smanjenje vrijednosti reoloških svojstava u odnosu na OIA daje isplaka C1 u kojoj je koncentracija CMC-a 2,5 g/L te je dodano 5 g/L PKM veličine čestica manjih od 0,1 mm.

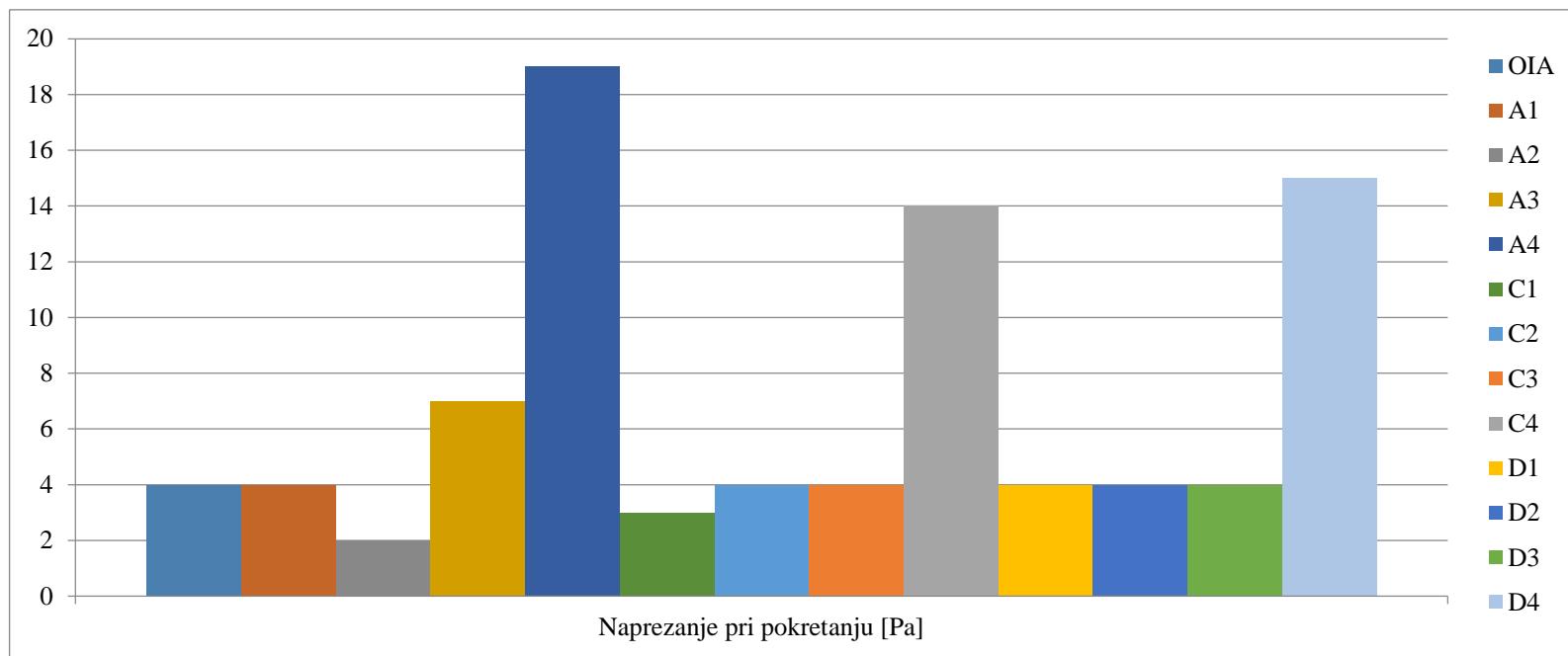


Slika 6-1. Usporedba izmjerjenih sмиčnih naprezanja dobivenih na Fann viskozimetru za isplaku A, C i D

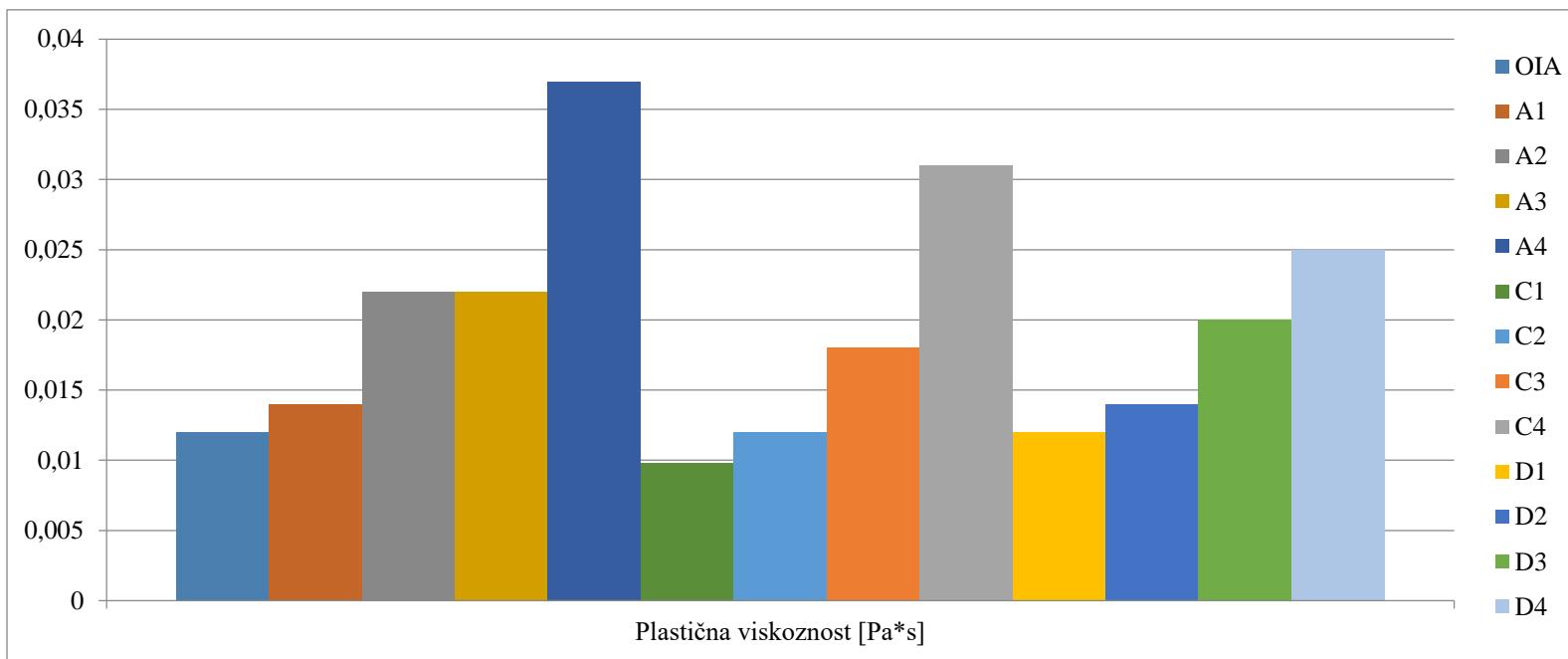


Slika 6-2. Vrijednosti desetosekundnog gela i desetominutnog gela za sve varijante isplake A, C i D

Slika 6-2. pokazuje kako sve isplake zadovoljavaju uvjet čvrstoće gela desetosekundnog gela osim isplaka A4, C4 i D4 koje se ističu svojim previsokim vrijednostima. Očekivano, iste isplake s koncentracijom od 20 g/L PKM veličine čestica do 0,1 mm ne zadovoljavaju ni uvjet desetominutnog gela, dok se ostale isplake nalaze ispod ili na gornjoj granici vrijednosti.

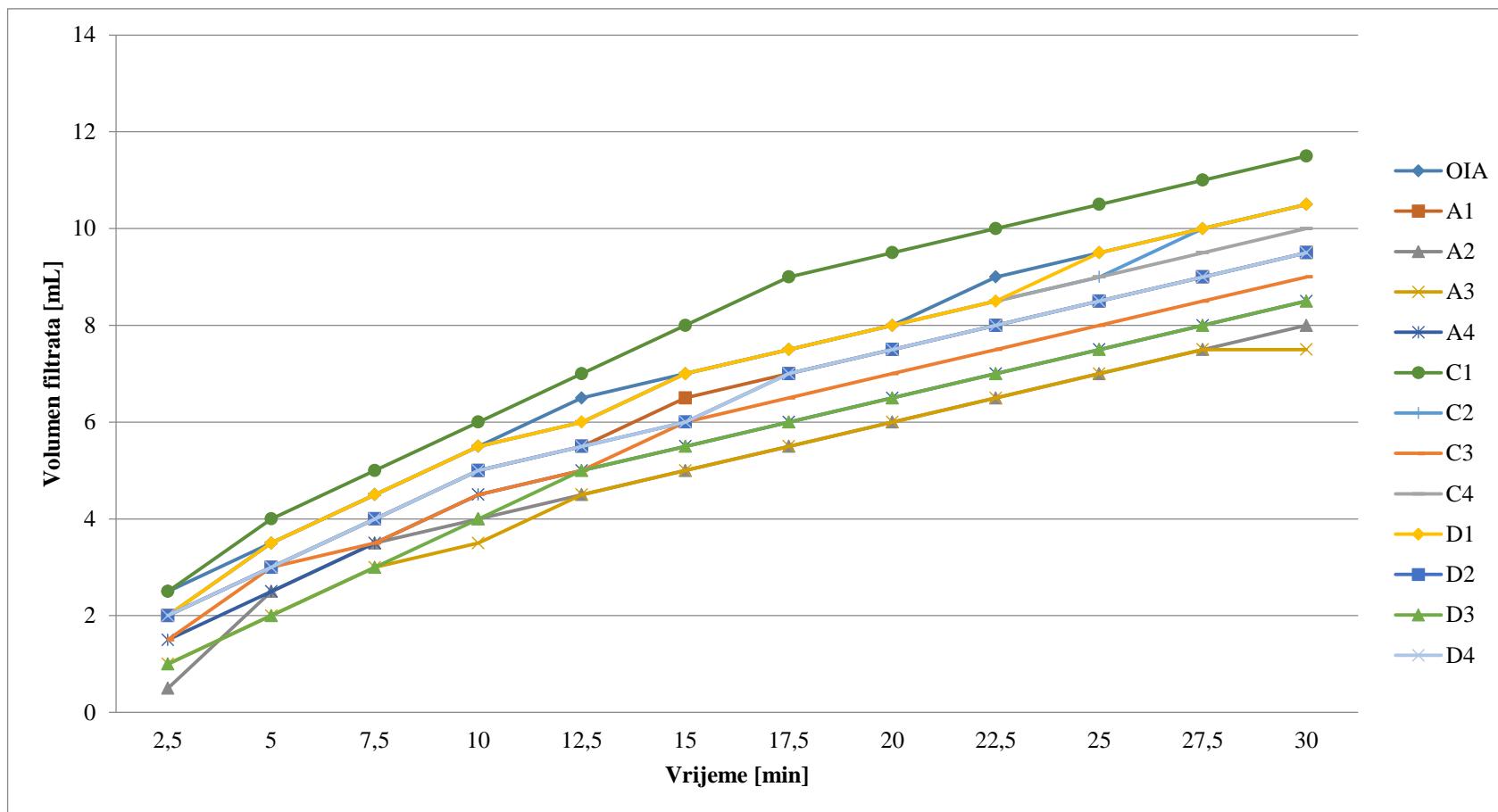


Slika 6-3. Vrijednosti naprezanja pri pokretanju za sve varijante isplake A, C i D



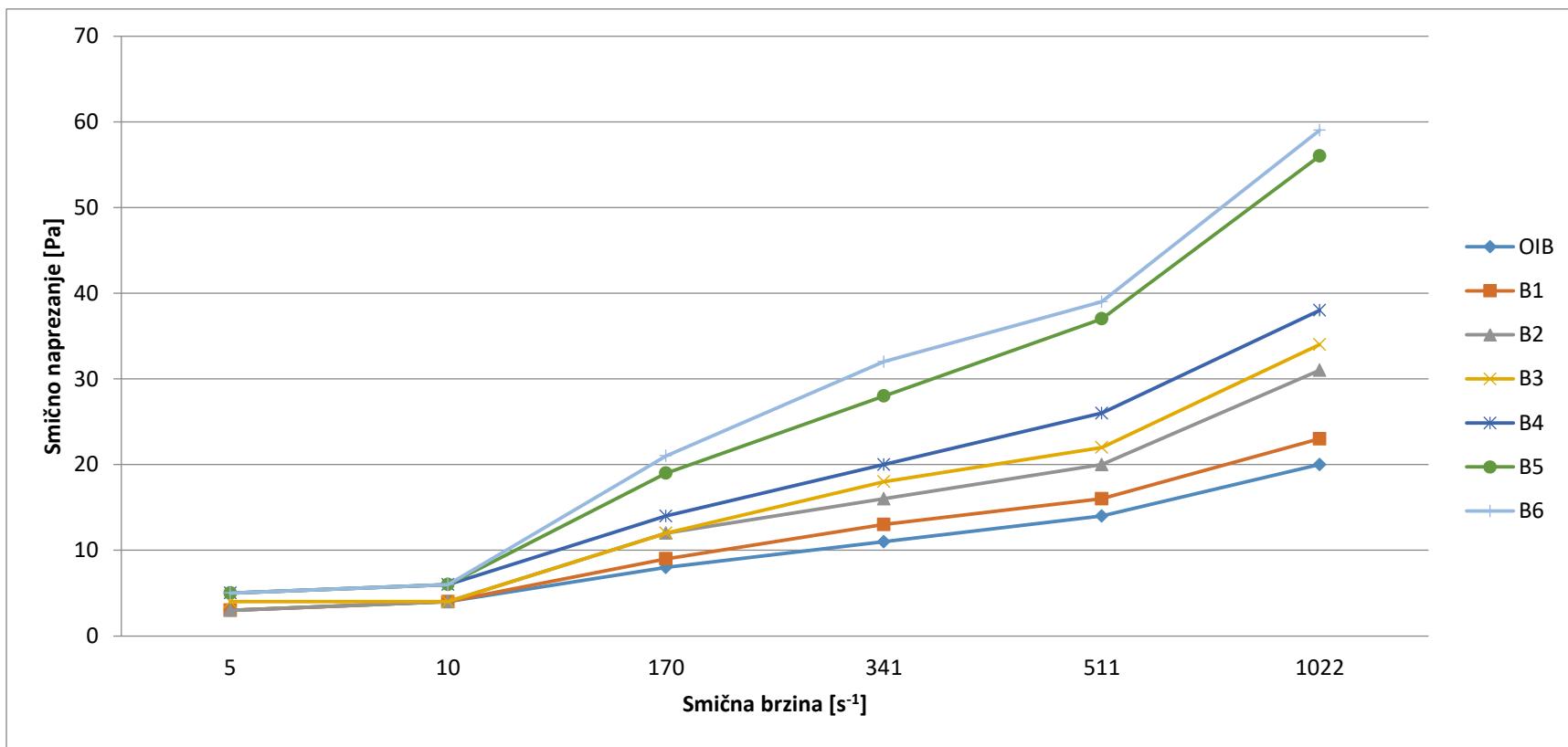
Slika 6-4. Vrijednosti plastične viskoznosti za sve varijante isplake A, C i D

Vrijednosti plastičnih viskoznosti prema Slici 6-4. i naprezanja pri pokretanju prema Slici 6-3. dosta su slične. Najveće odskakanje vidljivo je pri isplakama A4, C4 i D4 u koje je dodan PKM veličine čestica do 0,1 mm u koncentraciji od 20 g/L. Treba napomenuti kako je isplaka A4 s koncentracijom CMC-a od 5 g/L dala neprihvatljive rezultate glede naprezanja pri pokretanju, te ju prate isplake C4 i D4, no isplaka C4 u kojoj je koncentracija CMC-a 2,5 g/L daje bolje rezultate od isplake A4 i D4 u kojoj je koncentracija CMC-a 3,75 g/L.



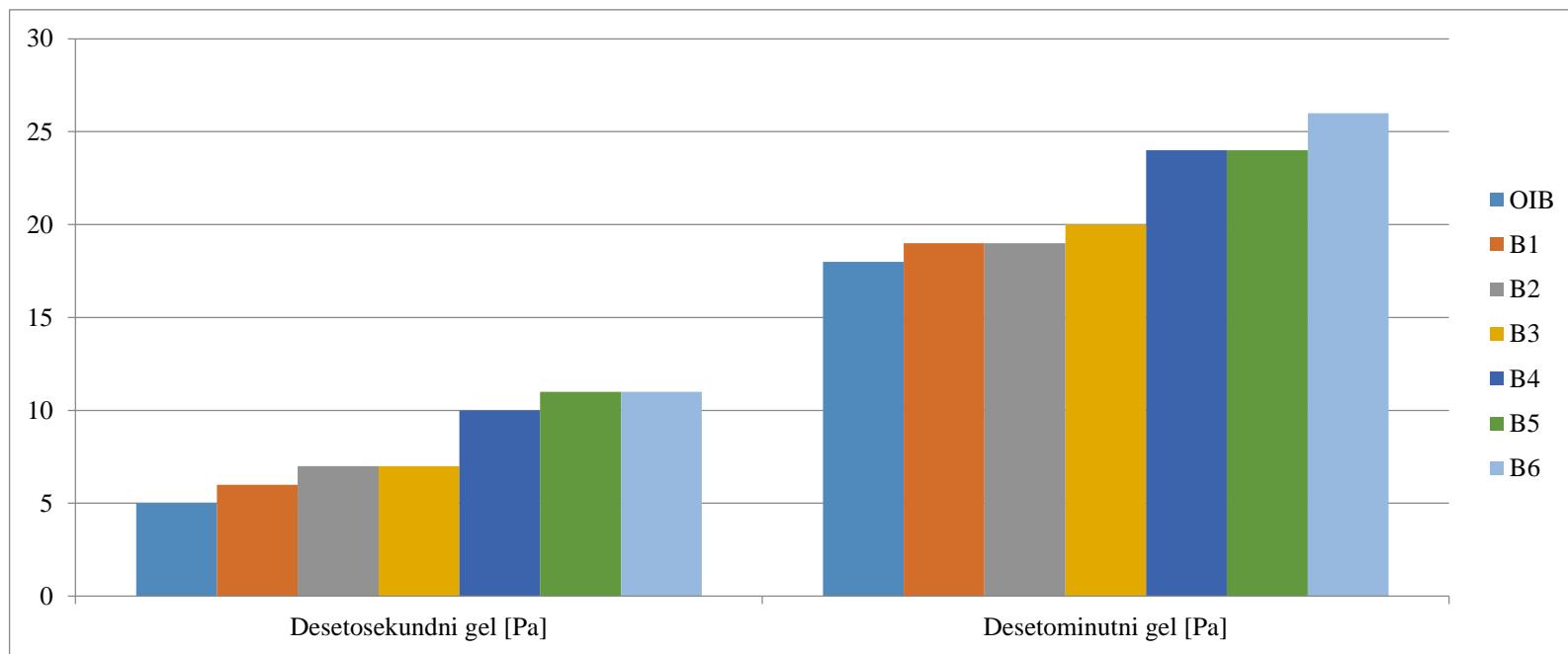
Slika 6-5. Usporedba rezultata mjerenja filtracije dobivenih na API filter preši za isplake A, C i D

Prema podatcima prikazanim na Slici 6-5. vidljivo je kako dodavanjem PKM veličine čestica do 0,1 mm u svim isplakama rezultira smanjenjem volumena filtrata ili barem zadržavanje iste vrijednosti, izuzev isplake C1 u kojoj je koncentracija CMC-a smanjena na 2,5 g/L te je dodano 5 g/L PKM veličine čestica do 0,1 mm. Kod isplaka C1 i D1 vidljivo je da zbog izostanka CMC-a ne dolazi do dodatnog smanjenja volumena filtrata što je i za očekivati jer je CMC aditiv za kontrolu filtracije. Ipak s dodavanjem većih koncentracija PKM čestica veličine do 0,1 mm dolazi do smanjenja filtracije u odnosu na vrijednost izmjerenu kod osnovne isplake. Najveće smanjenje filtracije u odnosu na osnovnu isplaku izmjereno je kod isplake A3 s koncentracijom PKM od 15 g/L i koncentracijom CMC-a od 5 g/L pri. Općenito, najmanje vrijednosti volumena filtrata vidljive su za isplake A3, C3 i D3 s koncentracijom praha kore mandarine od 15 g/L veličine čestica do 0,1 mm. Sve prikazano govori kako prah kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm u kombinaciji s CMC-om uvelike može utjecati i poboljšati kontrolu filtracije.



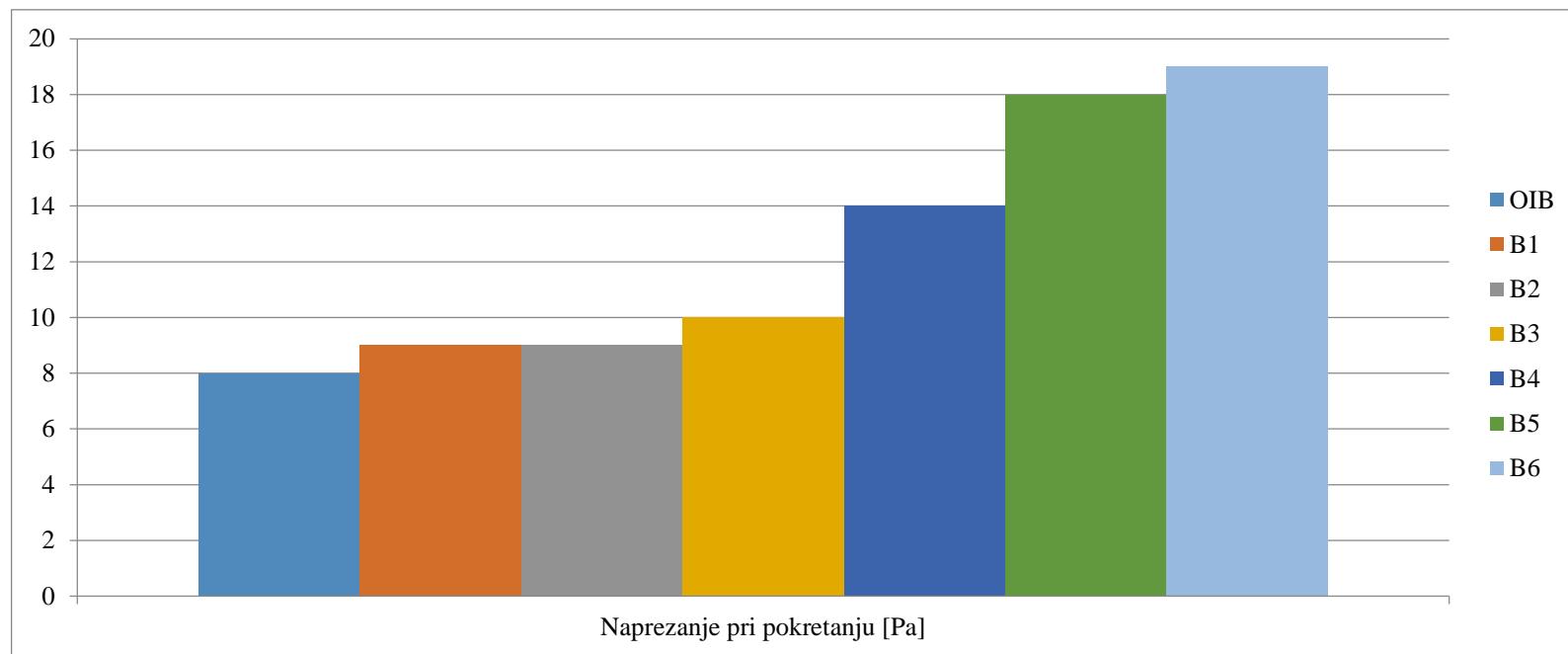
Slika 6-6. Usporedba smičnih naprezanja dobivenih na Fann viskozimetru za isplaku B

Prema podatcima prikazanim na Slici 6-6. vidljiv je linearan porast smičnih naprezanja dodavanjem praha kore mandarine veličine čestica manjih od 0,1 mm u osnovnu isplaku OIB. Isplake B5 i B6 ističu se s nepovoljnim rezultatima što je bilo i za očekivati s obzirom na prijašnja istraživanja i rezultate. U prethodnim mjerjenjima, dodavanje PKM veličine čestica do 0,1 mm u koncentraciji od 5 g/L u isplake A, C i D daje rezultate slične onima koje daje OIA glede reoloških mjerena. Ovdje to nije slučaj, već je odmah vidljiv porast vrijednosti smičnih naprezanja.

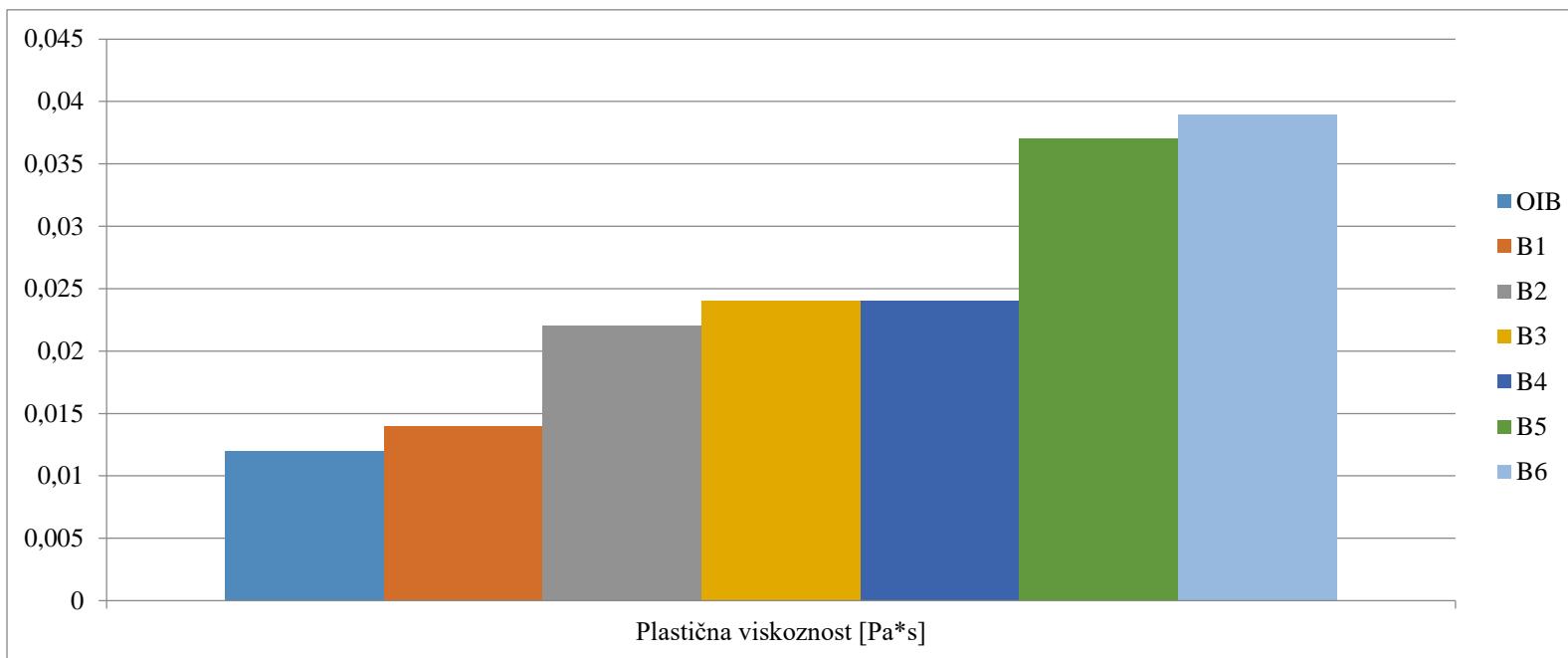


Slika 6-7. Vrijednosti desetosekundnog gela i desetominutnog gela za sve varijante isplake B

Prema Slici 6-7. vidljiv je kontinuirani porast vrijednosti desetosekundnog odnosno desetominutnog gela s porastom koncentracije PKM veličine čestica do 0,1 mm u isplaci. Kako isplaka s 5 g/L PKM veličine čestica do 0,1 mm daje najbliže rezultate onima koje je dala OIB, tako i isplaka B6 s najvećom ispitivanom koncentracijom PKM od 30 g/L daje najviše vrijednosti čvrstoće gela te one prelaze gornju granicu.

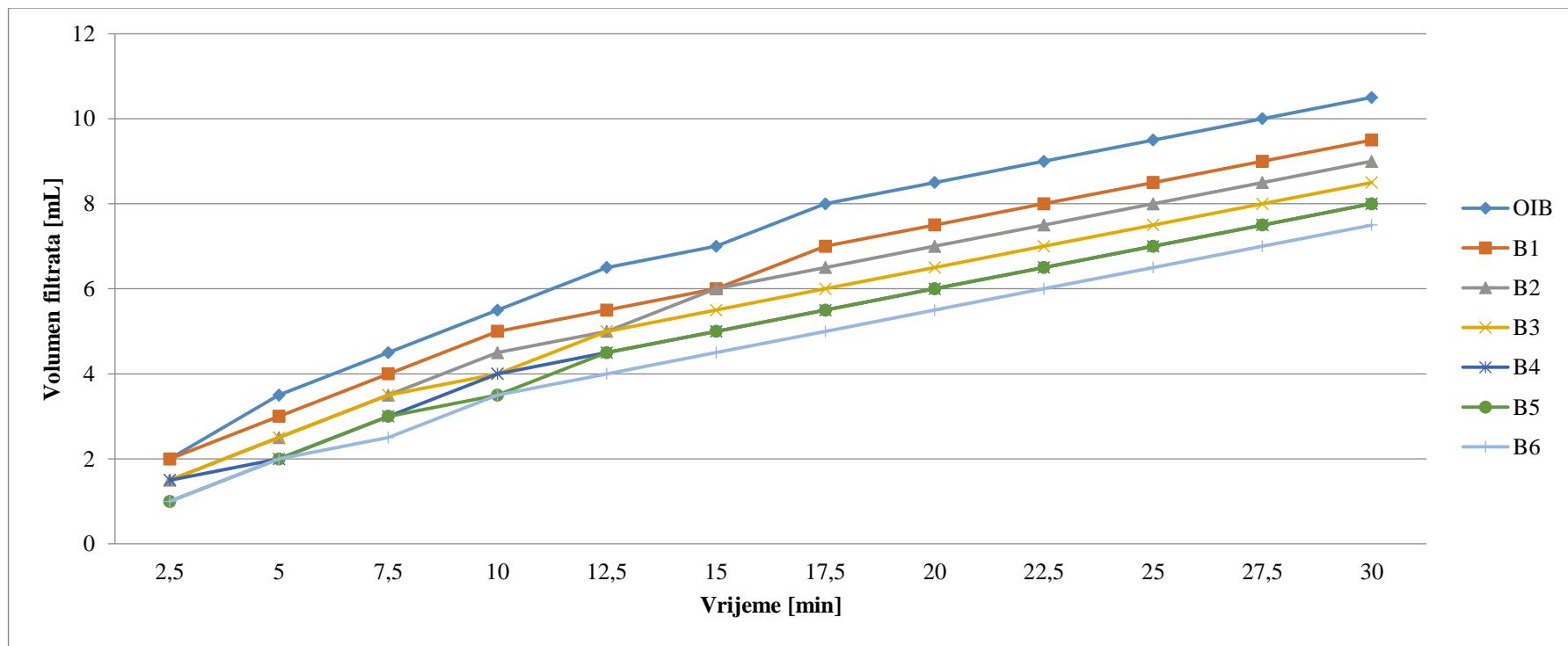


Slika 6-8. Vrijednosti naprezanja pri pokretanju za sve varijante isplake B



Slika 6-9. Vrijednosti plastične viskoznosti za sve varijante isplake B

Prema Slici 6-8. vidljivo je kako isplake B5 i B6 prelaze gornju granicu naprezanja pri pokretanju i daju nepovoljne rezultate. Također je vidljiv porast vrijednosti naprezanja pri pokretanju s povećanjem koncentracije PKM u isplaci. To se isto može reći i za vrijednosti plastične viskoznosti prema Slici 6-9. gdje najveću vrijednost daje isplaka B6, a vrijednost najbližu OIB daje isplaka B1 s najmanjom koncentracijom od 5 g/L PKM veličine čestica do 0,1 mm.



Slika 6-10. Usporedba rezultata mjerjenja filtracije dobivenih na API filter preši za isplaku B

Slika 6-10. pokazuje kontinuirani pad volumena filtrata u isplakama s povećanjem koncentracije praha kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm u odnosu na osnovnu isplaku OIB. Samim time najbolje rezultate i najveću kontrolu filtracije daje isplaka B6 s izmjerenim volumenom filtrata nakon 30 minuta mjerjenja manjim za 3 mL u odnosu na osnovnu isplaku OIB. No s obzirom da isplake B5 i B6 daju iznimno nepovoljne rezultate glede smičnih naprezanja, kao gornju granicu koncentracije praha kore mandarine treba uzeti veličine čestica do 0,1 mm u koncentraciji 20 g/L PKM .

Zaključno, uspoređujući isplake A, C i D, vidljivo je kako za iste koncentracije dodanog PKM veličine čestica do 0,1 mm, te smanjenjem koncentracije CMC-a dolazi do manje efikasnosti pri kontroli filtracije. Usporedbom rezultata za sve tri isplake u koje je dodano 5 g/L praha kore mandarine, isplaka A1 s 5 g/L CMC-a daje bolje rezultate nego kad je koncentracija CMC-a smanjena na 2,5 g/L (C1 isplaka). Isplaka D1 s 3,75 g/L CMC-a daje bolje rezultate od isplake C1, no ipak slabije od isplake A1. Isto je vidljivo pri koncentracijama PKM od 20 g/L, gdje opet najnižu vrijednost volumena filtrata daje isplaka A4 s 5 g/L CMC-a, dok nešto veći volumen filtrata daje isplaka C4 s 2,5 g/L CMC-a. Isplaka D4 s 3,75 g/L CMC-a te 20 g/L praha kore mandarine, po vrijednostima volumena filtrata nalazi se između isplaka A4 i C4. Uspoređujući s OIA, vidljiv je napredak glede kontrole filtracije kod svih isplaka s povećanjem koncentracije PKM, osim kod isplaka C1 (5 g/L PKM) i C2 (10 g/L PKM) gdje je koncentracija CMC-a 2,5 g/L, te kod isplake D1 (5 g/L PKM) s koncentracijom CMC-a od 3,75 g/L. Najveće smanjenje volumena filtrata vidljivo je kod isplake A3 gdje je koncentracija PKM 15 g/L, a koncentracija CMC-a 5 g/L.

Isplaka B6 s 30 g/L PKM i koncentracijom CMC-a od 2 g/L daje jednak smanjenje volumena filtrata u odnosu na OIB (s 10,5 mL na 7,5 mL) kao i isplaka A3 u odnosu na OIA (s 10,5 mL na 7,5 mL). Kod isplaka A, C i D dodavanjem koncentracija PKM većih od 15 g/L dolazi do povećanja volumena u odnosu na isplake s 15 g/L PKM dok kod B isplaka najveće smanjenje volumena filtrata daje isplaka B6 s najvećom koncentracijom PKM od 30 g/L (no ne zadovoljava reološka svojstva). Za kraj je bitno naglasiti kako isplake A i B nisu istog sastava te su korišteni različiti aditivi i različite vrijednosti kod pripreme istih (između ostalog, OIA sadrži 5 g/L CMC-a, a OIB 2 g/L CMC-a).

7. ZAKLJUČAK

Porast svjetskog broja stanovništva uzrokuje povećanje otpada na globalnoj razini. Recikliranju i kružnom gospodarstvu teži današnje društvo i industrija. Isplaka kao otpad u naftnom rudarstvu predstavlja ozbiljan problem zbog toksičnih komponenti od kojih aditivi čine glavni dio. Biootpad je materijal koji može služiti raznim svrhama poput prirodnog gnojenja, proizvodnje lijekova ili stvaranja energije. Biootpad se može u naftnom rudarstvu koristiti kao aditiv za poboljšanje svojstava isplake. Jednostavna razgradnja i laka dostupnost glavne su prednosti koje biootpad čine potencijalnim za zamjenu dosadašnjih komercijalnih aditiva. Ako se tome doda uspješnost kontrole filtracijskih svojstava uz prihvatljivu promjenu reoloških svojstava, biootpad kao aditiv može mijenjati ili potpomagati komercijalne aditive.

U ovom radu potvrđeno je kako prah kore mandarine ima utjecaj na reološka i filtracijska svojstva složenih isplaka. Istraživanje je provedeno u Laboratoriju za bušotinske fluide RGNF-a. U dvije isplake složenog sastava dodavan je prah kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm u različitim koncentracijama. Na pripremljenim isplakama provedeno je više od 20 ispitivanja. Osnovna isplaka A sadržavala je 5 g/L CMC-a, dok je u isplakama C i D koncentracija CMC-a smanjena na 2,5 g/L odnosno 3,75 g/L. Potom je u isplake dodavan prah kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm u koncentracijama od 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L i 20 g/L. U isplaku B koja je drukčijega sastava dodavan je prah kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm u koncentracijama od 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L, 25 g/L i 30 g/L. Nakon pripreme svake zasebne isplake provedena su ispitivanja njihovih svojstava na Fann viskozimetru i API filter preši.

Najbolje rezultate pri smanjivanju volumena filtrata za isplake sastava A, C i D daje isplaka A3 koja, između ostalog, sadrži 5 g/L CMC-a i 15 g/L praha kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm, te je volumen filtrata u odnosu na osnovnu isplaku A smanjen za gotovo 29 %. Isplaka D3, u kojoj je koncentracija CMC-a 3,75 g/L i koncentracija praha kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm 15 g/L, smanjuje volumen filtrata u odnosu na osnovnu isplaku A za 19 %. Isplaka C3, gdje je koncentracija CMC-a 2,5 g/L i koncentracija praha kore mandarine, veličine čestica do 0,1 mm 15 g/L, smanjuje volumen filtrata u odnosu na osnovnu isplaku A za 14 %. Priloženi podaci govore kako prah kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm najbolje djeluje u koncentraciji od 15 g/L, a posebice u kombinaciji s CMC-om od 5 g/L.

Ispitivanje isplake B6 u kojoj je koncentracija CMC-a 2 g/L (cjelokupno drukčiji sastav od osnovne isplake A) i 30 g/L praha kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm, daje najbolje rezultate te smanjuje volumen filtrata u odnosu na osnovnu isplaku B za 29 %. Međutim, bitno je primijetiti kako ta koncentracija narušava reologiju, pa je potrebno dobro uravnotežiti željeno smanjenje filtracije i posljedično povećanje reoloških svojstava.

Pregledom rezultata ispitivanja, postavljena se hipoteza, prema kojoj filtracijska i reološka svojstva složenih isplaka ovise o prahu kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm kao i njihovoj koncentraciji u isplaci, potvrđuje. Ipak potpuna zamjena CMC-a prahom kore mandarine nije najučinkovitija, već su najbolji rezultati vidljivi pri kombinaciji ova dva aditiva pri koncentraciji praha kore mandarine veličine čestica do 0,1 mm od 15 g/L i koncentraciji CMC-a od 5 g/L. Provedeno istraživanje pokazuje da prah kore mandarine pozitivno utječe na kontrolu filtracije kao aditiv u isplakama složenog sastava.

Prah kore mandarine kao aditiv u isplaci ima budućnost u naftnoj industriji, no do pokušne primjene u praksi potrebno je provesti još brojna laboratorijska istraživanja.

8. LITERATURA

1. AGWU, O.E., AKPABIO, J.U., EKPENYONG, M.E., INYANG, U.G., ASUQUO, D.E., EYOH, I.J., ADEOYE, O.S. 2020. *A critical review of drilling mud rheological models*. Journal of Petroleum Science and Engineering 203 (2021), 108659. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108659>
2. AL-HAMEEDI, A.T.T., ALKINANI, H. H., DUNN-NORMAN, S., AL-ALWANI, M. A., FELIZ, J. D., ALSHAMMARI, A. F., ALBAZZAZ, H. W. 2019a. *Laboratory Study of Environmentally Friendly Drilling Fluid Additives to be used a Thinner in Water-Based Muds*. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference. doi:10.2118/197846-ms
3. AL-HAMEEDI, A. T. T., ALKINANI, H. H., DUNN-NORMAN, S., ALASHWAK, N. A., ALSHAMMARI, A. F., ALKHAMIS, M. M., ALSABA, M. T. 2019b. *Environmental Friendly Drilling Fluid Additives: Can Food Waste Products be Used as Thinners and Fluid Loss Control Agents for Drilling Fluid?* SPE Symposium: Asia Pacific. Health, Safety, Security, Environment and Social Responsibility. doi:10.2118/195410-ms
4. AL-HAMEEDI, A.T.T., ALKINANI, H.H., DUNN-NORMAN, S., AL-ALWANI, M., ALSHAMMARI, A.F., ALKHAMIS, M.M., MUTAR, R.A., AL-BAZZAZ, W.H. 2019c. *Experimental investigation of environmentally friendly drilling fluid additives (mandarin peels powder) to substitute the conventional chemicals used in water-based drilling fluid*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. 10, 407-417
5. AL KHALAF, H., MOHAMMED, N. A., FEDERER KOVACSNE, G. 2022. *Evaluation of using waste pinecones as an eco-friendly additive to water-based mud*. Scientific paper. Hungary: Department of Petroleum Engineering, Faculty of Earth Science, University of Miskolc, 3515, Miskolc. doi: 10.17794/rgn.2022.2.1
6. AL-SABA, M. T., AMADI, K. W., AL-HADRAMY, K. O., DUSHAISHI, M. F. A., AL-HAMEEDI, A., ALKINANI, H. 2018. *Experimental Investigation of Bio-Degradable Environmental Friendly Drilling Fluid Additives Generated from Waste*. SPE International Conference and Exhibition on Health, Safety, Security, Environment and Social Responsibility. doi:10.2118/190655-ms
7. American Petroleum Institute (API). 2014. *LPLT Filter-Press Series 300 Manual*.

8. CAENN, R., DARLEY, H.C.H., GRAY, G.R. 2011. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. Sixth Edition. Waltham, USA: Gulf Professional Publishing
9. DAVOODI, SH., RAMAZANI S.A., A., JAMSHIDI, S., JAHROMI, A.F. 2017. A novel field applicable mud formula with enhanced fluid loss properties in High Pressure-High Temperature well condition containing pistachio shell powder. Journal of Petroleum Science and Engineering 162 (2018), str. 378-385. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.12.059>
10. FATTAH, K.A., LASHIN, A. 2016. *Investigation of mud density and weighting materials effect on drilling fluid filter cake properties and formation damage*. Journal of African Earth Sciences. 117, str. 345-357
11. FANN Instrument Company. 2016. *FANN-Model 35 viscometer manual*.
12. GAMAL, H., ELKATATNY, S., BASFAR, S., AL-MAJED, A. 2019. *Effect of pH on Rheological and Filtration Properties of Water-Based Drilling Fluid Based on Bentonite*. Sustainability (2019) 11 (23), 6714. <https://doi.org/10.3390/su11236714>
13. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2009.a, Bušotinski Fluidi i Isplaka – I dio: Zadaci isplake, Zagreb
14. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2009.b, Bušotinski Fluidi I Isplaka – III dio: Vrste isplake, Zagreb
15. IDRESS, M., LUQMAN HASAN, M. 2019. *Investigation of different environmental-friendly waste materials as lost circulation additive in drilling fluids*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology (2020), 10: str. 233-242. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-00752-z>
16. MARINOVIĆ, S., TROŠKOT ČORBIĆ, T., GORIČNIK, T., UZORINAC NASIPAK, N., ČIZMEK, V. 2020. *Stabilizacija krhotina razrušenih stijena zagađenih otpadnom isplakom*. Kemijska Industrija, 69 (7-8), str. 377-385. <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.056>
17. MEDVED, I., GAURINA-MEDIMUREC, N., NOVAK MAVAR, K., MIJIĆ, P. 2022. *Waste Mandarin Peel as an Eco-Friendly Water-Based Drilling Fluid Additive*. Energies, 15, 2591. <https://doi.org/10.3390/en15072591>
18. OLUWASEGUN AFOLAYAN, D., RASAK ADETUNJI, A., ONWUALU, A.P., OGODO, O., AMANKWAH, R.K. 2021. *Characterization of barite reserves in Nigeria for use as weighting agent in drilling fluid*. Journal of Petroleum Exploration

- and Production Technology, 11:2157-2178. <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01164-8>
19. RIISE, C. 2018. *Effect of MWCNT on Duovis biopolymer based laboratory drilling: Experimental and Stimulation studies*, Master's thesis, University of Stavanger, Faculty of Science and Technology
 20. SABLJAK, F. 2024. *Utjecaj veličine čestica praha kore mandarina na filtracijska svojstva isplake na bazi vode : diplomska rad*, Master's thesis, University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

IZJAVA

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

IVAN MESARIĆ, Ivan Mesić



KLASA: 602-01/24-01/169
URBROJ: 251-70-12-24-2
U Zagrebu, 26. 9. 2024.

Ivan Mesarić, student

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/24-01/169, URBROJ: 251-70-12-24-1 od 24.09.2024. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

UTJECAJ PRAHA KORE MANDARINE NA SVOJSTVA ISPLAKA SLOŽENOG SASTAVA

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada Izv. prof. dr. sc. Borivoje Pašić nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu i komentora dr. sc. Igor Medved.

Mentor:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje Pašić

(titula, ime i prezime)

Komentor:

(potpis)

dr. sc. Igor Medved

(titula, ime i prezime)

Predsjednica povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Karolina
Novak Mavar

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv. prof. dr. sc. Borivoje
Pašić

(titula, ime i prezime)