# Povećanje stabilnosti kanala bušotine primjenom isplake s nanočesticama

Mijić, Petar

## Doctoral thesis / Disertacija

2020

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:169:787017

*Rights / Prava:* <u>Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0</u> <u>međunarodna</u>

Download date / Datum preuzimanja: 2025-03-14



Repository / Repozitorij:

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







Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Petar Mijić

# POVEĆANJE STABILNOSTI KANALA BUŠOTINE PRIMJENOM ISPLAKE S NANOČESTICAMA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Petar Mijić

# POVEĆANJE STABILNOSTI KANALA BUŠOTINE PRIMJENOM ISPLAKE S NANOČESTICAMA

DOKTORSKI RAD

Mentorica: Prof. dr. sc. Nediljka Gaurina-Međimurec

Zagreb, 2020.



Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Petar Mijić

# IMPROVING WELLBORE STABILITY USING NANOPARTICLE-BASED DRILLING FLUIDS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: Prof. Nediljka Gaurina-Međimurec

Zagreb, 2020.

## ZAHVALE

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Nediljki Gaurini-Međimurec na svim komentarima, diskusijama, prepravkama, uloženom trudu i iznimnom strpljenju tijekom vođenja ovog rada, kao i na velikoj motivaciji pruženoj kroz zajednički rad na zanimljivim i izazovnim projektima u proteklih šest godina.

Zahvaljujem se članovima povjerenstva, prof. dr. sc. Katarini Simon, doc. dr. sc. Borivoju Pašiću te prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na svim korisnim komentarima i sugestijama koje su rad učinile boljim.

Posebno se zahvaljujem svojim roditeljima Branki i Vjekoslavu, bratu Filipu i sestri Mariji na bezuvjetnoj ljubavi i podršci tijekom cjelokupnog školovanja te na povjerenju koje su imali u mene.

Na posljetku, veliko hvala mojoj supruzi Ivani koja je podnijela najveći teret mojeg angažmana na ovom istraživanju, na beskrajnom strpljenju, podršci i pomoći.

### SAŽETAK

Najsloženiji problemi u tehnologiji izrade dubokih bušotina proizlaze iz narušene stabilnosti stijenki kanala bušotine zbog djelovanja različitih mehaničkih i fizikalno-kemijskih čimbenika. Nestabilnost kanala bušotine javlja se tijekom bušenja kroz različite stijene uključivo šejlove u kojima su pore nanodimenzija i iznose prosječno od 10 do 30 nm. Klasični aditivi na takvim stijenama ne mogu stvoriti kvalitetan isplačni oblog, ali se to može postići ukoliko se u isplaku dodaju nanočestice jer one mogu ući u pore šejlova, fizički ih čepiti te smanjiti prodor filtrata, a time i prijenos tlaka iz kanala bušotine. Na taj način postiže se očvršćavanje stijenki i povećava stabilost kanala bušotine.

U okviru ovog doktorskog rada provedena su laboratorijska ispitivanja utjecaja veličine i koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> (veličine 8, 20, 60 i 80 nm), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (veličine 20, 30 do 60 i 100 nm), TiO<sub>2</sub> (veličina 30 do 50 nm) te Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (veličine 20 do 30 nm i 50 nm) na sljedeća svojstva isplake: 1) gustoću, 2) reološka svojstva pri sobnoj temperaturi i temperaturi 50 °C, 3) API filtraciju, 4) debljinu isplačnog obloga, 5) PPT filtraciju odnosno sposobnost isplake s nanočesticama da čepi pore keramičkog diska pri diferencijalnim tlakovima od 34,5 i 55 bar te temperaturi 88 °C, 6) mazivost isplake te 7) utjecaj isplake bez i s nanočesticama na bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta. Ispitivanja su provedena u tri faze, a nanočestice su dodavane u 4 koncentracije: 0,5, 1, 3 i 5 % mas.

U prvoj fazi laboratorijskog ispitivanja utvrđen je utjecaj veličine i koncentracije nanočestica na svojstva 7 %-tne bentonitne suspenzije na temelju čega su odabrani oni tipvi, veličine i koncentracije nanočestica kod kojih je izmjereno da mogu povećati stabilnost kanala bušotine. U drugoj i trećoj fazi laboratorijskih ispitivanja s odabranim nanočesticama je utvrđen utjecaj veličine i koncentracije nanočestica na svojstva isplake složenijeg sastava koje bi mogle imati terensku primjenu.

Na temelju provedenog laboratorijskog ispitivanja utvrđeno je da se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>, veličine 8 i 20 nm u isplaku na bazi vode povećava stabilnost kanala bušotine, ali je najbolji rezultati postignut dodavanjem nanočestica veličine 8 nm u koncentraciji 5% mas. Osim toga, utvrđena je mogućnosti primjene isplake s nanočesticama u praksi za povećanje stabilnosti kanala bušotine te izradu kanala bušotine kroz naslage sklone bubrenju i zarušavanju.

Ključene riječi: nestabilnost kanala bušotine, šejl, nanočestice, filtracijska svojstva, bubrenje

#### **EXTENDED ABSTRACT**

The most complicated problems in deep-well drilling technology derive from the damaged borehole walls due to the action of different mechanical and physio-chemical factors. Insufficient borehole stability occurs during drilling through different rocks including shales whose pores are of nano-dimensions and average in size from 10 to 30 nm. Classical additives to such rocks cannot produce a high-quality mud cake, but this can be achieved if nanoparticles are added to the drilling mud. They can enter shale pores, physically plug them and reduce the penetration of the filtrate, thereby reducing the pressure transfer from the wellbore to shale rocks. This results in strengthening of the well walls and increases the stability of the wellbore.

In this doctoral thesis, laboratory tests regarding the influence of the size and concentration of SiO<sub>2</sub> nanoparticles (sizes 8, 20, 60 and 80 nm), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sizes 20, 30 to 60 and 100 nm), TiO<sub>2</sub> (size 30 to 50 nm) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sizes 20 do 30 nm and 50 nm) were performed. The following drilling mud properties are determined: 1) density, 2) rheological properties at room temperature and temperature 50 °C, 3) API filtration, 4) mud cake thickness, 5) PPT filtration, the ability of mud with nanoparticles to plug pores of the ceramic disc, at differential pressures of 55 bar and 34.5 bar and a temperature of 88 °C, 6) lubricating properties of the mud and 7) influence of mud without and with nanoparticles on the swelling of laboratory-prepared pellets. The tests were performed in three phases, and the nanoparticles were added in 4 concentrations of 0.5, 1, 3 and 5 wt%.

In the first phase of laboratory testing, the influence of nanoparticle size and concentration on the properties of 7 wt% bentonite suspension was determined. In total, the properties of 41 muds, which all have different compositions, were examined. According to these measurement, particular types, sizes, and concentrations of nanoparticles were selected due to their ability to increase the stability of the wellbore. This was determined by measurements. Thus, SiO<sub>2</sub> nanoparticles (sizes 8 and 20 nm), TiO<sub>2</sub> (sizes 30 to 50 nm) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sizes 20 to 30 nm) in concentrations of SiO<sub>2</sub> (1, 3 and 5 wt%), TiO<sub>2</sub> (1 and 3 wt%) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 wt%) were selected for conducting the second phase laboratory tests.

In the second phase of laboratory tests with selected nanoparticles, the influence of nanoparticles on the properties of mud A, which has a more complex composition was determined. Mud A was prepared by adding an additive to reduce filtration PAC R at a concentration of 1 g/l in the bentonite suspension used in the first phase. In total, the properties of 10 muds of different compositions were examined. According to these measurement, specific types, sizes, and

concentrations of nanoparticles were selected, based on the measurements pointing to their ability to increase the wellbore stability. Based on the results of the second phase, only  $SiO_2$  nanoparticles (sizes 8 and 20 nm) in concentrations of 1, 3 and 5 wt% were selected for further tests in the final third phase of the influence of nanoparticles on the wellbore stability.

In the third phase, the test was performed using a mud prepared so that optimal rheological properties for the muds from the second phase were adjusted by increasing the concentration of PAC R additive to 2 g/l and additive barite was added to prepare a higher density mud. This is important for the safe drilling of the wellbore to prevent unwanted inflow into the wellbore. According to laboratory testing, SiO<sub>2</sub> nanoparticles were shown to be the only ones that can be added to water-based muds with the aim of increasing the wellbore stability. Other nanoparticles tested in this doctoral thesis were found to be able to partially increase the wellbore stability but can be used to adjust other mud properties. For example, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles could be used to adjust rheological properties.

Several discoveries were made during the testing performed for the purpose of the creation of this doctoral thesis: a procedure to examine the effect of concentration and size of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on water-based mud properties under atmospheric and simulated well conditions was designed; it was found that improving filtration and lubricating properties of water-based muds depends on the type, concentration and size of added nanoparticles; the addition of TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles partially increases the stability of the wellbore but has a significant impact on increasing the rheological parameters of water-based mud; adding SiO<sub>2</sub> nanoparticles up to 20 nm in the water-based mud increases the stability of the wellbore, but the best results were achieved by adding SiO<sub>2</sub> nanoparticles (size 8 nm) at a concentration of 5 wt%.

Finally, the possibilities of applying drilling mud enriched by nanoparticles, primarily SiO<sub>2</sub>, to increase the stability of the wellbore and drilling through rocks prone to swelling and collapse were determined.

Key words: Wellbore instability, shale, nanoparticles, filtration properties, swelling

# SADRŽAJ

SA	ŽETAKI
EX	TENDED ABSTRACTII
PO	PIS SLIKAVII
PO	PPIS TABLICA XV
1.	UVOD1
	1.1. Proizvodnja nanočestica
	1.2. Nanofluidi
	1.2.1. Jednostupanjski postupak5
	1.2.2. Dvostupanjski postupak5
	1.3. Karakterizacija nanočestica6
2.	STABILNOST KANALA BUŠOTINE8
3.	PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA11
4.	TIPOVI NANOČESTICA U ISPLAKAMA
5.	ISPITIVANJE UTJECAJA NANOČESTICA NA STABILNOST KANALA
BU	JŠOTINE I SVOJSTVA ISPLAKE40
	5.1. Utjecaj nanočestica na očvršćavanje stijenki kanala bušotine
	5.2. Utjecaj nanočestica na smanjenje propusnosti šejlova i povećanje stabilnosti
	kanala bušotine
	5.3. Utjecaj nanočestica na bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta47
	5.4. Utjecaj nanočestica na smanjenje torzije i povećanje mazivosti
	5.5. Utjecaj nanočestica na filtracijska svojstva isplaka51
	5.6. Utjecaj nanočestica na reološka svojstva isplaka58
6.	LABORATORIJSKA ISPITIVANJA66
	6.1. I. faza ispitivanja67
	$6.1.1.$ Utjecaj koncentracije nanočestica Si $O_2$ -80 nm na svojstva bentonitne suspenzije i
	bubrenje peleta74
	6.1.2. Utjecaj koncentracije nanočestica Si $O_2$ -60 nm na svojstva bentonitne suspenzije i
	bubrenje peleta83

6.1.3. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-20 nm na svojstva bentonitne suspenzije	e i
bubrenje peleta	.91
6.1.4. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-8 nm na svojstva bentonitne suspenzije	i
bubrenje peleta	100
6.1.5. Analiza rezultata I. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine nanočestica	a
SiO2 na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta	108
6.1.6. Utjecaj koncentracije nanočestica $Al_2O_3$ -100 nm na svojstva bentonitne suspenz	zije
i bubrenje peleta	119
6.1.7. Utjecaj koncentracije nanočestica $Al_2O_3$ -30 do 60 nm na svojstva bentonitne	
suspenzije i bubrenje peleta	128
6.1.8. Utjecaj koncentracije nanočestica $Al_2O_3$ -20 nm na svojstva bentonitne suspenzi	je i
bubrenje peleta	136
6.1.9. Analiza rezultata I. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine nanočestica	я
$Al_2O_3$ na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta	143
6.1.10. Utjecaj koncentracije nanočestica Ti $O_2$ -30 do 50 nm na svojstva bentonitne	
suspenzije i bubrenje peleta	153
6.1.11. Analiza rezultata I. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine nanočestic	са
TiO2 na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta	161
6.1.12. Utjecaj koncentracije nanočestica $Fe_2O_3$ -50 nm na svojstva bentonitne	
suspenzije i bubrenje peleta	169
6.1.13. Utjecaj koncentracije nanočestica Fe2O3-20 do 30 nm na svojstva bentonitne	
suspenzije i bubrenje peleta	177
6.1.14. Analiza rezultata I. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine nanočestic	ca
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta	186
6.1.15. Zaključak I. faze ispitivanja	195
6.2. II. faza ispitivanja 1	.96
6.2.1. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-20 nm na svojstva A isplake i bubrenje	
peleta2	201
$6.2.2.$ Utjecaj koncentracije nanočestica Si $O_2$ -8 nm na svojstva A isplake i bubrenje	
peleta2	209

	6.2.3. Utjecaj koncentracije nanočestica TiO2-30 do 50 nm na svojstva A isplake i
	bubrenje peleta217
	6.2.4. Utjecaj koncentracije nanočestica $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm na svojstva A isplake i
	bubrenje peleta225
	6.2.5. Analiza rezultata II. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine odabranih
	nanočestica na svojstva A isplake i bubrenje peleta233
	6.3. III. faza ispitivanja
	$6.3.1.$ Utjecaj koncentracije nanočestica Si $O_2$ -20 nm na svojstva isplake B i bubrenje
	peleta
	6.3.2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-8 nm na svojstva isplake B i bubrenje
	peleta
	6.3.3. Analiza rezultata III. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine odabranih
	nanočestica na svojstva isplake B i bubrenje peleta
7.	UTJECAJ VELIČINE I KONCENTRACIJE NANOČESTICA SIO2 NA SVOJSTVA
ISP	PITANIH ISPLAKA
8.	UTVRÐIVANJE MEHANIZMA ČEPLJENJA PORA NANOČESTICAMA IZ
ISP	PLAKE
9.	ZAKLJUČAK
10.	LITERATURA

### POPIS SLIKA

Slika 1-1. Usporedni prikaz veličina različitih tvari	2
Slika 1-2. Povećanje specifične površine usitnjavanjem makročestice u nanočestice	
Slika 1-3. Kuglični mlin	4
Slika 1-4. Jednostupanjski postupak pripreme nanofluida	5
Slika 1-5. Dvostupanjski postupak pripreme nanofluida	6
Slika 1-6. TEM snimka Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanofluida	7
<b>Slika 1-7.</b> SEM snimka nanočestica SiO <sub>2</sub> unutar Atoka šejla	7
Slika 2-1. Najčešće grupe minerala glina	9
Slika 2-2. Interakcija minerala gline s vodom	9
<b>Slika 4-1.</b> Nanočestice $SiO_2$ i $TiO_2$ suspendirane u vodi i nanočestice $SiO_2$ u obliku prah	a36
Slika 4-2. TEM snimke suhih nanočestica SiO <sub>2</sub> (lijevo) i nanočestica SiO <sub>2</sub> suspendiranil	ı u vodi
(desno)	
Slika 4-3. Nanočestice Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u obliku praha (lijevo) i nanočestice Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> suspendirane u	vodi
(desno)	
Slika 4-4. TEM snimke nanočestica TiO2 prosječne veličine 18 nm (lijevo) i prosječne v	veličine
30 do 50 nm suspendiranih u vodi u koncentraciji 40 % mas. (desno)	
<b>Slika 4-5.</b> Nanočestice Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u obliku praha	
Slika 4-6. TEM snimke nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> prosječne veličine 30 nm (lijevo) i prosječne	veličine
20 nm dispergiranih u vodi u koncentraciji 10 % mas. (desno)	
Slika 5-1. Gradijenti tlakova u bušotini i okolnim stijenama	
Slika 5-2. Materijali za očvršćavanje stijenki kanala bušotine povećavaju tlak iniciranja	
pukotina	
Slika 5-3. Materijali za zatvaranje mjesta gubljenja isplake i materijali za očvršćavanje s	stijenki
kanala bušotine	
Slika 5-4. Djelovanje nanočestica na smanjenje filtracije te povećanje stabilnosti kanala	
bušotine	
Slika 5-5. Procedura ispitivanja utjecaja nanočestica na bubrenje peleta	
Slika 5-6. Uređaj za određivanje mazivosti isplaka kompanije OFITE	
Slika 5-7. API filter preša	
	VII

	50
Slika 5-8. HTHP filter preša	
Slika 5-9. Fann viskozimetar	
Slika 5-10. OFITE Model 900 viskozimetar	
Slika 6-1. Tijek ispitivanja isplaka sa $SiO_2$ nanočesticama u I. fazi	70
Slika 6-2. Tijek ispitivanja isplaka s Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanočesticama u I. fazi	71
Slika 6-3. Tijek ispitivanja isplaka s TiO2 nanočesticama u I. fazi	72
Slika 6-4. Tijek ispitivanja isplaka s Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanočesticama u I. fazi	73
Slika 6-5. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO <sub>2</sub> -80 nm tijel	kom 1 440
minuta	
Slika 6-6. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO <sub>2</sub> -80 nm nak	on 2 i 24
sata	
Slika 6-7. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -80 i	nm tijekom
1 440 minuta	
Slika 6-8. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -80 i	nm izraženo u
postotcima nakon 2 i 24 sata	
Slika 6-9. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO <sub>2</sub> -60 nm tijel	kom 1 440
minuta	
Slika 6-10. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO <sub>2</sub> -60 nm na	kon 2 i 24
sata	
Slika 6-11. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -60	) nm tijekom
1 440 minuta	
Slika 6-12. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -60	nm izraženo
u postotcima nakon 2 i 24 sata	91
<b>Slika 6-13.</b> Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO <sub>2</sub> -20 nm tij	ekom 1 440
minuta	97
<b>Slika 6-14.</b> Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO <sub>2</sub> -20 nm na	kon 2 i 24
sata	
<b>Slika 6-15.</b> Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20	nm tijekom
1 440 minuta	
<b>Slika 6-16.</b> Bubrenie peleta u bentonitnoi suspenziii bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20	nm izraženo
u postotcima nakon 2 i 24 sata	90
	VIII

Slika 6-18. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO <sub>2</sub> -8 nm nakon 2 i 24         sata       106         Slika 6-19. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm tijekom       1440 minuta         1 440 minuta       107         Slika 6-20. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata       108         Slika 6-21. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO <sub>2</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama       110         Slika 6-22. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -80 nm	<b>Slika 6-17.</b> Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO <sub>2</sub> -8 nm tijekom 1 440 minuta
Slika 6-19. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm tijekom         1 440 minuta       107         Slika 6-20. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata       108         Slika 6-21. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO <sub>2</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama       110         Slika 6-22. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO <sub>2</sub> 110         Slika 6-23. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -80 nm.       116         Slika 6-24. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm.       117         Slika 6-25. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm.       117         Slika 6-26. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm.       118         Slika 6-27. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom 1 440       125         Slika 6-28. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji panočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom 1 440       126         Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm       127         Slika 6-30. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm       127         Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm tijekom	Slika 6-18. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO <sub>2</sub> -8 nm nakon 2 i 24 sata
1 440 minuta.       107         Slika 6-20. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata       108         Slika 6-21. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO <sub>2</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama       110         Slika 6-22. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO <sub>2</sub> 110         Slika 6-23. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -80 nm.       116         Slika 6-24. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -60 nm.       117         Slika 6-25. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm.       117         Slika 6-26. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm.       118         Slika 6-27. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm.       118         Slika 6-28. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom 1 440       125         Slika 6-29. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom 1 140 minuta.       127         Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm       127         Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji bez i s nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm tijekom 1 440 minuta.       127         Slika 6-32. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al	Slika 6-19. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm tijekom
Slika 6-20. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata       108         Slika 6-21. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO <sub>2</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama       110         Slika 6-22. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO <sub>2</sub> 110         Slika 6-23. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -80 nm.       116         Slika 6-24. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm.       117         Slika 6-26. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm.       118         Slika 6-26. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm.       118         Slika 6-26. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm.       118         Slika 6-27. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm.       118         Slika 6-28. Bubrenje peleta u vodi i vođenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom 1 440       125         Slika 6-29. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom 1 440 minuta.       127         Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm       127         Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vođenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm tijekom 1 440 minuta.       134         Sl	1 440 minuta
Silka 6-21. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO2 na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama         SiO2       110         Slika 6-22. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO2       112         Slika 6-23. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO2-80 nm       116         Slika 6-24. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO2-60 nm       117         Slika 6-25. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO2-20 nm       117         Slika 6-26. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO2-8 nm       118         Slika 6-27. Bubrenje peleta u vodi i vođenoj suspenziji nanočestica Al2O3-100 nm tijekom 1 440       125         Slika 6-28. Bubrenje peleta u vodi i vođenoj suspenziji nanočestica Al2O3-100 nm tijekom 1 440       126         Slika 6-29. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al2O3-100 nm tijekom 1 440 minuta       127         Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al2O3-100 nm       127         Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vođenoj suspenziji nanočestica Al2O3-30 do 60 nm tijekom 1 440 minuta       127         Slika 6-32. Bubrenje peleta u vodi i vođenoj suspenziji nanočestica Al2O3-30 do 60 nm tijekom 1 440 minuta       134	<b>Slika 6-20.</b> Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata
pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO2	<b>Slika 6-21.</b> Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO <sub>2</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje
SiO2       110         SiO2       110         Slika 6-22. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO2       112         Slika 6-23. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO2-80 nm.       116         Slika 6-24. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO2-60 nm.       117         Slika 6-25. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO2-20 nm.       117         Slika 6-26. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO2-8 nm.       118         Slika 6-27. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenziji nanočestica Al2O3-100 nm tijekom 1 440       125         Slika 6-28. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al2O3-100 nm tijekom 1 440       126         Slika 6-29. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al2O3-100 nm tijekom 1 440 minuta.       127         Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al2O3-100 nm tijekom 1 440 minuta.       127         Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji bez i s nanočestica Al2O3-100 nm tijekom 1 440 minuta.       127         Slika 6-32. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al2O3-30 do 60 nm tijekom 1 440 minuta.       124         Slika 6-32. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al2O3-30 do 60 nm tijekom 1 440 minuta.       134	pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama
Slika 6-22. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO2	SiO <sub>2</sub>
Slika 6-23. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -80 nm	<b>Slika 6-22.</b> Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO <sub>2</sub>
Slika 6-24. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -60 nm	Slika 6-23. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -80 nm
Slika 6-25. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm	Slika 6-24. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -60 nm
Slika 6-26. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm	Slika 6-25. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm117
Slika 6-27. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom 1 440         minuta       125         Slika 6-28. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm nakon 2 i 24       126         Slika 6-29. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom       127         Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm       127         Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm       127         Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm tijekom       1440 minuta         1 440 minuta       127         Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm tijekom       1440 minuta         1 440 minuta       134         Slika 6-32. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm nakon 2 i	Slika 6-26. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm
minuta	Slika 6-27. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom 1 440
Slika 6-28. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm nakon 2 i 24         sata       126         Slika 6-29. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom       1 440 minuta         1 440 minuta       127         Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm       127         Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm       127         Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm tijekom       140 minuta         1 440 minuta       134         Slika 6-32. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm nakon 2 i	minuta
sata	Slika 6-28. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm nakon 2 i 24
Slika 6-29. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom         1 440 minuta       127         Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm         izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata       127         Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vođenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm tijekom       124         1 440 minuta       134         Slika 6-32. Bubrenje peleta u vodi i vođenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm nakon 2 i	sata
1 440 minuta	<b>Slika 6-29.</b> Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm tijekom
<ul> <li>Slika 6-30. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm</li> <li>izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata</li></ul>	1 440 minuta
<ul> <li>127</li> <li>Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm tijekom</li> <li>1 440 minuta</li></ul>	<b>Slika 6-30.</b> Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama $Al_2O_3$ -100 nm
<ul> <li>Slika 6-31. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm tijekom</li> <li>1 440 minuta</li></ul>	izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata
1 440 minuta	<b>Slika 6-31.</b> Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm tijekom
<b>Slika 6-32.</b> Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm nakon 2 i	1 440 minuta
24 sata 134	<b>Slika 6-32.</b> Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm nakon 2 i 24 sata
Slika 6.33 Bubrenie neleta u u bentonitnoi susnenziii bez i s nanočesticama $\Delta l_{0}$ -30 do 60 nm	Slika 6-33 Bubrenie neleta u u bentonitnoi susnenziji bez i s nanočesticama $\Delta l_0 \Omega_{c-3}$ 0 do 60 nm
tijekom 1 440 minuta	tijekom 1 440 minuta

<b>Slika 6-34</b> Bubrenie peleta u bentonitnoi suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -30 do 60 nm
izrožono u postotojmo nekon 2 i 24 sete
$\frac{1}{1}$
Silka 6-35. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanocestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm tijekom I 440
minuta
<b>Slika 6-36.</b> Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm nakon 2 i 24
sata141
Slika 6-37. Bubrenje peleta u u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm
tijekom 1 440 minuta
Slika 6-38. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm izraženo
u postotcima nakon 2 i 24 sata
Slika 6-39. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje
pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Slika 6-40.</b> Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 147
Slika 6-41. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm 151
Slika 6-42. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm
<b>Slika 6-43.</b> Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm 152
Slika 6-44. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm tijekom
1 440 minuta
Slika 6-45. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm nakon
2 i 24 sata
Slika 6-46. Bubrenje peleta u u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm
tijekom 1 440 minuta
Slika 6-47. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm
izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata159
Slika 6-48. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO <sub>2</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje
pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama 162
<b>Slika 6-49.</b> Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama TiO <sub>2</sub> 164

Slika 6-51. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm tijekom 1 440
minuta
Slika 6-52. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm nakon 2 i 24
sata 175
Slika 6-53. Bubrenje peleta u u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm
tijekom 1 440 minuta
Slika 6-54. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm izraženo
u postotcima nakon 2 i 24 sata 177
Slika 6-55. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm tijekom
1 440 minuta
Slika 6-56. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm nakon 2 i
24 sata
<b>Slika 6-57.</b> Bubrenje peleta u u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm
tijekom 1 440 minuta
Slika 6-58. Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm
izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata185
Slika 6-59. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje
pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama 187
<b>Slika 6-60.</b> Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Slika 6-61.</b> Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm 193
Slika 6-62. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm
Slika 6-63. Tijek ispitivanja isplaka s SiO <sub>2</sub> nanočesticama u II. fazi
Slika 6-64. Tijek ispitivanja isplaka s TiO <sub>2</sub> nanočesticama u II. fazi
Slika 6-65. Tijek ispitivanja isplaka s Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanočesticama u II. fazi
Slika 6-66. Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm tijekom 1 440
minuta
Slika 6-67. Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm izraženo u postotcima
nakon 2 i 24 sata
Slika 6-68. Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm tijekom 1 440
minuta
XI

Slika 6-69. Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm izraženo u postotcima
nakon 2 i 24 sata
Slika 6-70. Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm tijekom 1 440
minuta
Slika 6-71. Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm izraženo u
postotcima nakon 2 i 24 sata
Slika 6-72. Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm tijekom 1 440
minuta
Slika 6-73. Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm izraženo u
postotcima nakon 2 i 24 sata
Slika 6-74. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na plastičnu viskoznost i
naprezanje pri pokretanju A isplaka pri sobnoj temperaturi
Slika 6-75. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na indeks toka i indeks
konzistencije A isplaka pri sobnoj temperaturi
Slika 6-76. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na čvstoće 10-s i 10-min gela
A isplaka pri sobnoj temperaturi
Slika 6-77. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na plastičnu viskoznost i
naprezanje pri pokretanju A isplaka pri temperaturi 50 °C
Slika 6-78. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na indeks toka i indeks
konzistencije A isplaka pri temperaturi 50 °C
Slika 6-79. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na čvstoće 10-s i 10-min gela
A isplaka pri temperaturi 50 °C
Slika 6-80. Debljine isplačnih obloga A isplaka s odabranim nanočesticama
Slika 6-81. Bubrenje peleta u isplaci A SiO <sub>2</sub> -8 nm
Slika 6-82. Bubrenje peleta u u isplaci A SiO <sub>2</sub> -20 nm
Slika 6-83. Bubrenje peleta u isplaci A TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm
Slika 6-84. Tijek ispitivanja B isplaka s SiO <sub>2</sub> nanočesticama u III. fazi
Slika 6-85. Bubrenje peleta u B isplaci bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm tijekom 1 440
minuta
Slika 6-86. Bubrenje peleta u B isplaci bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm izraženo u postotcima
nakon 2 i 24 sata
XII

Slika 6-87. Bubrenje peleta u B isplaci bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm tijekom 1 440
minuta
Slika 6-88. Bubrenje peleta u B isplaci bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm izraženo u postotcima
nakon 2 i 24 sata
Slika 6-89. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO <sub>2</sub> na plastičnu viskoznost i
naprezanje pri pokretanju B isplaka pri sobnoj temperaturi
Slika 6-90. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO2 na indeks toka i indeks
konzistencije B isplaka pri sobnoj temperaturi
Slika 6-91. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO <sub>2</sub> na čvrstoće 10-s i 10-min
gela B isplaka pri sobnoj temperaturi
Slika 6-92. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO <sub>2</sub> na plastičnu viskoznost i
naprezanje pri pokretanju B isplaka pri temperaturi od 50 °C
Slika 6-93. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO <sub>2</sub> na indeks toka i indeks
konzistencije B isplaka pri temperaturi od 50 °C
Slika 6-94. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO <sub>2</sub> na čvrstoće 10-s i 10-min
gela B isplaka pri temperaturi od 50 °C
Slika 6-95. Debljine isplačnih obloga B isplaka s odabranim nanočesticama
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO <sub>2</sub> -8 nm
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-8 nm
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-8 nm
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-8 nm
<ul> <li>Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO<sub>2</sub>-8 nm</li></ul>
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-8 nm.274Slika 6-97. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-20 nm.274Slika 7-1. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na API filtraciju.277Slika 7-2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na API filtraciju.277Slika 7-3. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 1 % mas.278Slika 7-4. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 3 % mas.279
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-8 nm.274Slika 6-97. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-20 nm.274Slika 7-1. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na API filtraciju.277Slika 7-2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na API filtraciju.277Slika 7-3. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 1 % mas.278Slika 7-4. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 3 % mas.279Slika 7-5. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 5 % mas.279
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-8 nm.274Slika 6-97. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-20 nm.274Slika 7-1. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na API filtraciju.277Slika 7-2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na API filtraciju.277Slika 7-3. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 1 % mas.278Slika 7-4. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 3 % mas.279Slika 7-5. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 5 % mas.279Slika 7-6. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na PPT filtraciju 5 % mas.279
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-8 nm.274Slika 6-97. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-20 nm.274Slika 7-1. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na API filtraciju.277Slika 7-2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na API filtraciju.277Slika 7-3. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 1 % mas.278Slika 7-4. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 3 % mas.279Slika 7-5. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 5 % mas.279Slika 7-6. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na PPT filtraciju .280Slika 7-7. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na PPT filtraciju .281
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-8 nm.274Slika 6-97. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-20 nm.274Slika 7-1. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na API filtraciju.277Slika 7-2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na API filtraciju.277Slika 7-3. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 1 % mas.278Slika 7-4. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 3 % mas.279Slika 7-5. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 5 % mas.279Slika 7-6. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na PPT filtraciju280Slika 7-7. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na PPT filtraciju281Slika 7-8. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 1 % mas.281
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-8 nm.274Slika 6-97. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-20 nm.274Slika 7-1. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na API filtraciju.277Slika 7-2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na API filtraciju .277Slika 7-3. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 1 % mas.278Slika 7-4. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 3 % mas.279Slika 7-5. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 5 % mas.279Slika 7-6. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na PPT filtraciju280Slika 7-7. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na PPT filtraciju281Slika 7-8. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 1 % mas.282Slika 7-9. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 1 % mas.282
Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-8 nm.274Slika 6-97. Bubrenje peleta u isplaci B SiO2-20 nm.274Slika 7-1. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na API filtraciju.277Slika 7-2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na API filtraciju .277Slika 7-3. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 1 % mas.278Slika 7-4. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 3 % mas.279Slika 7-5. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju za koncentraciju 5 % mas.279Slika 7-6. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na PPT filtraciju .280Slika 7-7. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 1 % mas.281Slika 7-8. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 1 % mas.282Slika 7-9. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 1 % mas.282Slika 7-9. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 1 % mas.282Slika 7-9. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 1 % mas.282Slika 7-9. Utjecaj veličine nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 1 % mas.282Slika 7-10. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 5 % mas.282Slika 7-10. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 na PPT filtraciju za koncentraciju 5 % mas.282

Slika 7-11. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO <sub>2</sub> veličine 8 nm na bubrenje nakon 24
sata
Slika 7-12. Utjecaj veličine nanočestica SiO <sub>2</sub> na bubrenje nakon 24 sata za koncentraciju
1 % mas
Slika 7-13. Utjecaj veličine nanočestica SiO <sub>2</sub> na bubrenje nakon 24 sata za koncentraciju
3 % mas
Slika 7-14. Utjecaj veličine nanočestica SiO <sub>2</sub> na bubrenje nakon 24 sata za koncentraciju
5 % mas
Slika 8-1. Izmjerene vrijednosti zeta-potencijala za isplake koje sadrže nanočestice $SiO_2$ veličine
20 nm
Slika 8-2. Izmjerene vrijednosti zeta-potencijala za isplake koje sadrže nanočestice SiO <sub>2</sub> veličine
8 nm
Slika 8-3. SEM snimka isplačnog obloga nakon PPT filtracije s isplakom koja sadrži nanočestice
SiO <sub>2</sub> veličine 8 nm u B isplaci
<b>Slika 8-4.</b> SEM snimka nanočestica SiO <sub>2</sub> u isplačnom oblogu
<b>Slika 8-5.</b> SEM snimka keramičkog diska propusnosti 0,75 $\mu$ m <sup>2</sup> nakon PPT filtracije isplake koja
sadrži nanočestice SiO <sub>2</sub>
Slika 8-6. Primjer čepljenja pora keramičkog diska čvrstim česticama iz isplake
Slika 8-7. Usporedni prikaz SEM snimki peleta nakon bubrenja u A isplaci bez nanočestica (a) i
5 % mas. nanočestica SiO <sub>2</sub> -8 nm (b)
Slika 8-8. Povećanje stabilnosti kanala bušotine primjenom isplake s nanočesticama

### **POPIS TABLICA**

Tablica 1-1. Primjeri upotrebe nanotehnologije	. 1
Tablica 4-1. Pregled tipa, veličine i koncentracije nanočestica korištenih u dosadašnjim	
ispitivanjima	31
Tablica 5-1. Vrste stijena, propusnosti, dimenzije pora te materijali koji se koriste za	
čepljenje4	16
Tablica 5-2.         Vrijednosti koeficijenata trenja različitih isplaka         4	19
Tablica 5-3. Utjecaj vrste, veličine i koncentracije nanočestica korištenih u različitim	
laboratorijskim istraživanjima na mazivost isplake5	50
Tablica 5-4. Utjecaj vrste, veličine i koncentracije nanočestica korištenih u različitim	
laboratorijskim istraživanjima na filtracijska svojstva isplake5	54
Tablica 5-5. Utjecaj vrste, veličine i koncentracije nanočestica korištenih u laboratorijskim	
istraživanjima na reološka svojstva ispitivanih isplaka $\epsilon$	50
<b>Tablica 6-1.</b> Podaci o korištenim nanočesticama SiO2	57
Tablica 6-2. Podaci o korištenim nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58
<b>Tablica 6-3.</b> Podaci o korištenim nanočesticama $TiO_2$	58
Tablica 6-4. Podaci o korištenim nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59
Tablica 6-5.Sastav bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama	59
Tablica 6-6. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO2-80 nm	74
Tablica 6-7. Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama	
SiO <sub>2</sub> -80 nm	75
Tablica 6-8. Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama	
SiO2-80 nm za pojedini reološki model7	76
Tablica 6-9. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastor	m
prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO <sub>2</sub> -80 nm	77
Tablica 6-10. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s	5
nanočesticama SiO <sub>2</sub> -80 nm7	78
Tablica 6-11. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama	
SiO <sub>2</sub> -80 nm	79
Tablica 6-12. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO2-60 nm	33
Х	(V

Tablica 6-13. Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama
SiO <sub>2</sub> -60 nm
Tablica 6-14. Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
SiO <sub>2</sub> -80 nm za pojedini model85
Tablica 6-15. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u
prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO <sub>2</sub> -60 nm
Tablica 6-16. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s
nanočesticama SiO <sub>2</sub> promjera 60 nm87
Tablica 6-17. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
SiO <sub>2</sub> -60 nm
<b>Tablica 6-18.</b> Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO2-20 nm91
Tablica 6-19. Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama
SiO <sub>2</sub> -20 nm
Tablica 6-20. Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
SiO <sub>2</sub> -20 nm
Tablica 6-21. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u
prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO <sub>2</sub> -20 nm
Tablica 6-22. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s
nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm95
Tablica 6-23. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
SiO <sub>2</sub> -20 nm
Tablica 6-24. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm100
Tablica 6-25. Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama
SiO <sub>2</sub> -8 nm
Tablica 6-26. Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
SiO2-8 nm za pojedini reološki model102
Tablica 6-27. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u
prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO <sub>2</sub> -8 nm103
Tablica 6-28. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s
nanočesticama SiO <sub>2</sub> promjera 8 nm103

Tablica 6-29. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
SiO <sub>2</sub> -8 nm
Tablica 6-30. Utjecaj nanočestica SiO2 na gustoću bentonitne suspenzije       109
Tablica 6-31. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO <sub>2</sub> na API filtraciju bentonitne
suspenzije111
Tablica 6-32. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO2 na početnu i PPT filtraciju
bentonitne suspenzije s nanočesticama SiO <sub>2</sub> 113
<b>Tablica 6-33.</b> Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica $SiO_2$ na bubrenje peleta u vodenim
suspenzijama nanočestica SiO <sub>2</sub> 114
Tablica 6-34. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO <sub>2</sub> na bubrenje peleta u bentonitnoj
suspenziji s nanočesticama SiO <sub>2</sub> 115
<b>Tablica 6-35.</b> Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm
Tablica 6-36. Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm
Tablica 6-37. Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm za pojedini reološki model
Tablica 6-38. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u
prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm 122
Tablica 6-39. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s
nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm
Tablica 6-40. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm
<b>Tablica 6-41.</b> Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm 128
Tablica 6-42. Očitana smična naprezanja za bentonitnu suspenziju bez i s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -
30 do 60 nm
Tablica 6-43. Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm za pojedini reološki model
Tablica 6-44. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u
prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm
Tablica 6-45. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s
nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm132
XVII

Tablica 6-46. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm
<b>Tablica 6-47.</b> Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al2O3-20 nm
Tablica 6-48. Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm
Tablica 6-49. Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm za pojedini reološki model
Tablica 6-50. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u
prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm
Tablica 6-51. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s
nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm
Tablica 6-52. Utjecaj nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na gustoću bentonitne suspenzije
Tablica 6-53. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na API filtraciju bentonitne
supenzije146
Tablica 6-54. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na početnu i PPT filtraciju
bentonitne suspenzije s nanočesticama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 148
<b>Tablica 6-55.</b> Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na bubrenje peleta u vodenim
suspenzijama nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 149
<b>Tablica 6-56.</b> Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na bubrenje peleta u bentonitnoj
suspenziji s nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 150
<b>Tablica 6-57.</b> Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama TiO2-30 do 50 nm
Tablica 6-58. Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama
TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm
Tablica 6-59. Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm za pojedini reološki model155
Tablica 6-60. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u
prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm156
Tablica 6-61. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s
nanočesticama TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm156
Tablica 6-62. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama
TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm
XVIII

Tablica 6-63. Utjecaj nanočestica TiO2 na gustoću bentonitne suspenzije	l
Tablica 6-64. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO2 na API filtraciju bentonitne	
suspenzije	3
Tablica 6-65. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO2 na početnu i PPT filtraciju	
bentonitne suspenzije s nanočesticama TiO <sub>2</sub> 165	5
Tablica 6-66. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO2 na bubrenje peleta u vodenim	
suspenzijama nanočestica TiO <sub>2</sub>	5
Tablica 6-67. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO <sub>2</sub> na bubrenje peleta u bentonitnoj	
suspenziji s nanočesticama TiO <sub>2</sub> 167	7
Tablica 6-68. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm	)
Tablica 6-69. Očitana smična naprezanja za bentonitnu suspenziju bez i s nanočesticama	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm	)
Tablica 6-70. Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm za pojedini reološki model17	l
Tablica 6-71. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u	
prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm	2
Tablica 6-72. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s	
nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm	3
Tablica 6-73. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm	1
Tablica 6-74. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm 178	3
Tablica 6-75. Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	
20 do 30 nm	3
Tablica 6-76. Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm za pojedini reološki model179	)
Tablica 6-77. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u	
prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm	)
Tablica 6-78. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s	
nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm	l
<b>Tablica 6-79.</b> Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do	
30 nm	2
XI	X

Tablica 6-80. Utjecaj nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na gustoću bentonitne suspenzije
Tablica 6-81. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanočestica na API filtraciju
bentonitne suspenzije
Tablica 6-82. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na početnu i PPT filtraciju
bentonitne suspenzije s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 190
Tablica 6-83. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na bubrenje peleta u vodenim
suspenzijama nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 191
Tablica 6-84. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na bubrenje peleta u bentonitnoj
suspenziji nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tablica 6-85. Nanočestice odabrane za II. fazu ispitivanja
Tablica 6-86. Sastav ispitivanih isplaka u II. fazi    197
<b>Tablica 6-87.</b> Gustoće A isplaka bez i s nanočesticama SiO2-20 nm
Tablica 6-88. Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm pri
sobnoj temperaturi
Tablica 6-89. Očitana smična naprezanja za isplake A bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm pri
temperaturi od 50 °C
Tablica 6-90. Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm pri
sobnoj temperaturi
Tablica 6-91. Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm pri
temperaturi 50 °C
Tablica 6-92. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za A isplake
s i bez nanočestica SiO <sub>2</sub> -20 nm
Tablica 6-93. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga A isplake bez i s
nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm
Tablica 6-94. Gustoće A isplaka bez i s nanočesticama SiO2-8 nm
Tablica 6-95. Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm pri
sobnoj temperaturi
Tablica 6-96. Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm pri
sobnoj temperaturi
Tablica 6-97. Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm pri
temperaturi 50 °C
XX

Tablica 6-98. Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm pri
temperaturi 50 °C
Tablica 6-99. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za A isplake
s i bez nanočestica SiO <sub>2</sub> -8 nm
Tablica 6-100. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga A isplake bez i s
nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm
Tablica 6-101. Gustoće A isplaka bez i s nanočesticama TiO2-30 do 50 nm       217
<b>Tablica 6-102. O</b> čitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm
pri sobnoj temperaturi
Tablica 6-103. Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama TiO <sub>2</sub> -30 do 50
nm pri sobnoj temperaturi
<b>Tablica 6-104.</b> Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm
pri temperaturi 50 °C
Tablica 6-105. Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama TiO <sub>2</sub> -30 do 50
nm pri temperaturi 50 °C
Tablica 6-106. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za A
isplake s i bez nanočestica TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm
Tablica 6-107. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga A isplake bez i s
nanočesticama TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm
<b>Tablica 6-108.</b> Gustoće A isplake bez i s nanočesticama Fe2O3-20 do 30 nm
<b>Tablica 6-109.</b> Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30
nm pri sobnoj temperaturi
Tablica 6-110. Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30
nm pri sobnoj temperaturi
<b>Tablica 6-111.</b> Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30
nm pri temperaturi od 50 °C
Tablica 6-112. Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30
nm pri temperaturi 50 °C
Tablica 6-113. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za A
isplake s i bez nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm

Tablica 6-114. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga A isplake bez i s
nanočesticama Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm
Tablica 6-115. Utjecaj nanočestica SiO2 na gustoću A-SiO2 isplake
Tablica 6-116. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na API filtraciju A
isplaka
Tablica 6-117. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica na bubrenje peleta u A isplaci s
nanočesticama SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> i Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tablica 6-118. Sastav ispitivanih B isplaka u III. fazi
Tablica 6-119. Gustoće isplaka bez i s nanočesticama SiO2-20 nm
<b>Tablica 6-120.</b> Očitana smična naprezanja za B isplake bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm pri
sobnoj temperaturi
<b>Tablica 6-121.</b> Vrijednosti reoloških parametara B isplaka bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm pri
sobnoj temperaturi
Tablica 6-122. Očitana smična naprezanja za isplake bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm pri
temperaturi od 50 °C
Tablica 6-123. Vrijednosti reoloških parametara B isplaka bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm pri
temperaturi 50 °C
Tablica 6-124. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za B isplake
s i bez nanočestica SiO <sub>2</sub> -20 nm
Tablica 6-125. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga B isplake bez i s
nanočesticama SiO <sub>2</sub> -20 nm
<b>Tablica 6-126.</b> Podaci o PPT filtraciji isplaka B bez i s nanočesticama SiO2-20 nm
Tablica 6-127. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO <sub>2</sub> -20 nm na povećanje/smanjenje
koeficijenta trenja B isplake
Tablica 6-128. Gustoće B isplaka bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm
Tablica 6-129. Očitana smična naprezanja za B isplake bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm pri
sobnoj temperaturi
Tablica 6-130. Vrijednosti reoloških parametara B isplaka bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm pri
sobnoj temperaturi
Tablica 6-131. Očitana smična naprezanja za B isplake bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm pri
temperaturi 50 °C
XXII

<b>Tablica 6-132.</b> Vrijednosti reoloških parametara B isplaka bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm pri
temperaturi 50 °C
Tablica 6-133. Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za B isplake
s i bez nanočestica SiO <sub>2</sub> -8 nm
Tablica 6-134. Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga B isplake bez i s
nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm
<b>Tablica 6-135.</b> Podaci o PPT filtraciji isplaka B bez i s nanočesticama SiO2-8 nm
Tablica 6-136. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO <sub>2</sub> -8 nm na povećanje/smanjenje koeficijenta
trenja B isplake
<b>Tablica 6-137.</b> Utjecaj nanočestica SiO2 na gustoću B SiO2 isplake
Tablica 6-138. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na API filtraciju B
isplaka
Tablica 6-139. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na početnu i PPT filtraciju
B isplaka272
Tablica 6-140. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica na bubrenje peleta u B isplaci s
odabranim nanočesticama SiO <sub>2</sub>
Tablica 6-141. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na koeficijent trenja B
isplaka

#### 1. UVOD

Nanotehnologija je jedno od najinovativnijih otkrića našeg vremena. Zbog jedinstvenih mogućnosti, nanotehnologija zadire u sva područja ljudske djelatnosti, od automobilske industrije, računala i elektronike, robotike, medicine do tekstilne industrije. Primjeri upotrebe nanotehnologije prikazani su u tablici 1-1.

Industrija	Primjena
Alternativna goriva	Poboljšano čišćenje solarnih ćelija
Automobilska industrija	Impregnacija guma
Kozmetika	Zaštita od UV zračenja
Tekstilna industrija	Zaštita od vode ili prljavštine
Medicina	Ispuštanje lijekova, npr. u stanice tumora
Prehrambena industrija	Pakiranje hrane u omote koji nisu lijepljivi
Sport	Ojačanje materijala, npr. reketi za tenis

Tablica 1-1. Primjeri upotrebe nanotehnologije (Hanke, 2014)

Pod nanotehnologijom se u naftnom inženjerstvu podrazumijeva upotreba materijala vrlo malih dimenzija, između 1 i 100 nanometara (Amanullah i Al-Tahini, 2009; El-Diasty i Ragab, 2013; Al-Yasiri i Al-Sallami, 2015; El Sherbeny et al., 2014). U korijenu riječi nanotehnologija je prefiks nano što označava 10<sup>-9</sup>. Nanometar predstavlja milijarditi dio metra, odnosno udaljenost koja odgovara duljini dva do dvadeset atoma (ovisno o vrsti atoma) kad se nalaze jedan pored drugog (El-Diasty i Ragab, 2013). Molekula vode ima promjer koji odgovara 0,1 nm, a molekula glukoze oko 1 nm, iz čega proizlazi da se radi o veličinama koje odgovaraju veličinama molekula ili atoma (Lau et al., 2016). Usporedba veličina različitih tvari prikazana je na slici 1-1.



Slika 1-1. Usporedni prikaz veličina različitih tvari (Lau et al., 2016)

Nanotehnologijom su se ljudi počeli baviti relativno davno, prije 60-ak godina. Richard Feynman je bio prvi znanstvenik (1959. godine) koji je ukazao da bi jednog dana uređaji i materijali mogli biti proizvedeni do veličine koja odgovara veličinama atoma (El-Diasty i Ragab, 2013). Godine 1974. znanstvenik Norio Taniguchi prvi je upotrijebio termin "nanotehnologija". Znanstvenik Choi iz Argonne Laboratorija (SAD) je 1995. godine uspješno pripremio nanofluid, nakon čega su nanofluidi zaokupili pažnju istraživača širom svijeta. Ipak, primjena nanotehnologije u naftnoj industriji započela je tek unatrag par godina. Istraživanje nanofluida je sve intenzivnije što potvrđuje podatak da je u 2011. godini napisano oko 700 znanstvenih radova u kojima je korišten izraz nanofluid dok je 2006. godine bilo samo oko 175 takvih radova, a 2001. svega 10 (Mukherjee i Paria, 2013). Svojstva materijala na nanometarskoj razini mogu biti znatno drugačija od svojstava istog materijala, ali većih dimenzija. Nanočestice imaju znatno veću specifičnu površinu (površinu po jedinici mase) u usporedbi sa specifičnom površinom čestica materijala većih dimenzija (makročestica) (slika 1-2) što za posljedicu ima veću kemijsku reaktivnost te veći utjecaj na njihova fizikalna svojstva. Zbog velike specifične površine, nanočestice se mogu povezati na način da stvore čvršće i laganije materijale (El-Diasty i Ragab, 2013).



**Slika 1-2.** Povećanje specifične površine usitnjavanjem makročestice u nanočestice (El-Diasty i Ragab, 2013)

#### 1.1. Proizvodnja nanočestica

Upotreba sve sitnijih čestica u industriji se povećava te su razvijene tehnologije kojima je moguće proizvesti velike količine nanočestica. Postoje dvije temeljne metode čijom se primjenom mogu proizvesti nanočestice. Metoda "odozdo prema gore" predstavlja kemijsku sintezu čestice iz manjih atoma ili molekula. Metoda "odozgo prema dolje" podrazumijeva smanjenje većih čestica do nano dimenzija, korištenjem npr. laboratorijskih mlinova. Na temelju potrebne ulazne energije te potrebne konačne veličine nanočestica, kuglični mlinovi su se pokazali kao najbolji izbor za proizvodnju nanočestica (Hanke, 2014).

Kuglični mlin se sastoji od šupljeg cilindričnog plašta koji rotira oko svoje osi te je djelomično ispunjen s kuglama za mljevenje izrađenih od čelika ili keramike. Unutrašnja površina cilindričnog plašta obično je obložena materijalom otpornim na habanje. Kako cilindrični plašt rotira, kugle se podižu do neke visine te slobodno padaju dolje na uzorak i melju ga do željene veličine čestica. Na slici 1-3 je prikazan kuglični mlin.



Slika 1-3. Kuglični mlin (www.sherlocks.com.au)

#### 1.2. Nanofluidi

Nanofluidi se definiraju kao suspenzije nanočestica prosječnog promjera manjeg od 100 nm (Ilyas et al., 2014). Nanočestice su se kao aditiv za povećanje toplinske učinkovitosti tekućina počele razmatrati od 1990-ih. U ranim studijama istraživači su koristili različite vrste nanočestica poput:

- nanočestica metala Al, Fe, Cu, Ag, Au, itd.,
- nanočestica metalnih oksida, npr. ZnO, CuO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, itd., te
- ugljikovih nanocijevi.

Većina studija razmatra primjenz nanočestica u vidu različitih suspenzija koje nastaju njihovim dodavanjem u vodu, etilen, glikol, aceton, motorno ulje, te druga bazna ulja (Ilyas et al., 2014). Nakon pripreme stabilne suspenzije nanočestica odnosno stabilnog nanofluida s optimalnom veličinom te koncentracijom dodanih nanočestica, može se pristupiti određivanju

njegovih svojstava. Za pripremu nanofluida koriste se dva postupka: jednostupanjski i dvostupanjski postupak (Mukherjee i Paria, 2013; Ilyas et al., 2014).

### 1.2.1. Jednostupanjski postupak

U jednostupanjskom postupku, proizvodnja nanočestica i njihova disperzija u tekućini se javlja istovremeno. U nanofluidu (nanosuspenziji) proizvedenoj ovom metodom zabilježena je manja aglomeracija nanočestica te bolja stabilnost suspenzije (Ilyas et al., 2014). Na slici 1-4 prikazana je proizvodnja nanofluida jednostupanjskim postupkom. Ograničenja ove metode su:

- moguća proizvodnja nanofluida samo u malim količinama te
- neprimjerenost za upotrebu u industriji.



Slika 1-4. Jednostupanjski postupak pripreme nanofluida (Mukherjee i Paria, 2013)

## 1.2.2. Dvostupanjski postupak

Dvostupanjski postupak se najčešće koristi za proizvodnju nanofluida. U početku se suhi prah, tj. nanočestice koje su proizvedene nekom od ranije spomenutih metoda pomiješa s tekućinom ili mješavinom tekućina dok se ne dobije nanosuspenzija. Ovom metodom se mogu proizvoditi suspenzije sa širokim rasponom veličina nanočestica, u količinama koje odgovaraju potrebama industrije. Zbog toga se ovaj postupak smatra ekonomičnijim postupkom za proizvodnju nanofluida za industrijske primjene (Ilyas et al., 2014). Dvostupanjski postupak proizvodnje nanofluida prikazan je na slici 1-5.



Slika 1-5. Dvostupanjski postupak pripreme nanofluida (Mukherjee i Paria, 2013)

Da bi se dobila ujednačena raspodjela nanočestica u osnovnom fluidu, veće nakupine čestica moraju se razbiti, čestice moraju biti homogenizirane u mediju, te se mora sprječiti njihovo ponovno okrupnjavanje. Najučinkovitiji način za razbijanje većih nakupina čestica te dobivanje ravnomjerne dispergiranosti nanočestica u osnovnom fluidu je miješanje suspenzije nanočestica velikom brzinom. Najčešće se koriste ultrazvučne miješalice (Williams et al., 2006).

#### 1.3. Karakterizacija nanočestica

Utvrđivanje raspodjele veličine čestica obavlja se pomoću mikroskopa kao što su TEM (transmisijski elektronski mikroskop) i SEM (skenirajući elektronski mikroskop). Slika na TEM-u se oblikuje pomoću zrake elektrona koja se odašilje kroz preparat, dok se kod SEM-a slika oblikuje pomoću elektrona koji se odbijaju od površine preparata. Na slici 1-6 je prikazana TEM snimka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluida (suspenzija nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u vodi) (Williams et al., 2006), a na slici 1-7 SEM snimka nanočestica SiO<sub>2</sub> unutar Atoka šejla (Sensoy et al., 2009).



Slika 1-6. TEM snimka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluida (Williams et al., 2006)



Slika 1-7. SEM snimka nanočestica SiO<sub>2</sub> unutar Atoka šejla (Sensoy et al., 2009)

#### 2. STABILNOST KANALA BUŠOTINE

Isplaka na bazi vode se koristi za ispiranje kanala bušotina od ranih 1900-tih. Od tada pa do današnjih dana, industrija radi na razvoju novih aditiva koji moraju zadovoljiti sve veće tehničke, ekonomske i ekološke zahtjeve koji se nameću pri izradi bušotina (van Oort, 2003). Operatori moraju često birati između isplake na bazi vode ili uljne isplake. Isplake na bazi vode su obično jeftinije i ekološki prihvatljivije, ali često imaju tehnička ograničenja koja im onemogućavaju primjenu u sve zahtjevnim uvjetima bušenja (izada horizotalnih bušotina, bušotina velikog dosega i dr.). Sukladno tome, najveći problem primjene isplake na bazi vode je svojstvena reaktivnost vode s mineralima glina koji su sastavni dio šejlova. Prekomjerna hidratacija šejlova tijekom bušenja može dovesti do raznih problema kao što su prekomjerna viskoznost isplake, zaglave alatki tijekom bušenja, manja mehanička brzina bušenja, oblijepljivanje dlijeta, te nestabilnost kanala bušotine (May et al., 2020).

Nestabilnost kanala bušotine se definira kao svaka neželjena promjena promjera (suženje ili proširenje) kanala bušotine u odnosu na promjer dlijeta kojim je izrađena pojedina dionica kanala bušotine, a predstavlja jedan od vodećih problema tijekom izrade bušotine. Analizirajući podatke iz literature, 90 % svih problema vezanih uz nestabilnost kanala bušotine događa se tijekom bušenja kroz šejlove, stijene koje čine 75 % svih stijena kroz koje se izrađuje kanal bušotine (Pašić, 2007).

Uzroci nestabilnosti mogi se podijeliti u dvije grupe: 1) mehanički uzroci i/ili 2) kemijski uzroci (Gaurina-Međimurec, 1992). Mehanički uzroci nestabilnosti kanala bušotine se vežu uz narušavanje postojećeg stanja naprezanja u stijenama jer se dio volumena stijene (volumen izrađene dionice kanala bušotine) zamjenjuje s isplakom, a na stijenkama se uspostavlja novi sustav naprezanja. Osim toga, zbog kontakta između stijenki kanala bušotine (koje sadrže različite minerale glina koje drukčije reagiraju s vodom, npr. montmorilonit, kaolinit, ilit, klorit i mješanoslojni minerali glina) i vodene faze iz isplake ponašanje šejla ovisi ponajprije o tipu minerala gline i njihovoj sklonosti hidrataciji (Karpiński i Szkodo, 2015; Pašić, 2012).

Neke od značajki minerala glina su: 1) mala veličina čestica (manja od 2 μm), 2) velika specifična površina i 3) kemijska reaktivnost na površini čestice (Abdullatif et al., 2020). Na slici 2-1 su prikazane najčešće grupe minerala glina, a na slici 2-2 pojednostavljeni prikaz interakcije minerala gline i vode.


Slika 2-1. Najčešće grupe minerala glina (Abdullatif et al., 2020)



Slika 2-2. Interakcija minerala gline s vodom (Abdullatif et al., 2020)

Različiti minerali gline imaju različite bazalne razmake (kristalne ravnine) koji npr. za kaolinit iznosi 7,2 Å (Abdullatif et al., 2020). Nakon dodavanja gline u vodu, molekule vode ulaze u sloj suhe gline te započinje elektrostatička razmjena iona između aniona i kationa uz formiranje odbojnih Van der Waalsovih sila što ima za posljedicu bubrenje gline.

U tehnologiji izrade bušotina najveći naglasak je stavljen na smektite i miješanoslojne minerale glina jer imaju sposobnost da apsorpcijom vode povećaju volumen do 20 puta kako je prikazano na slici 2-2. Prema tome, prisustvo navedenih minerala glina tijekom izrade kanala bušotine ili u ležištu može imati izravan utjecaj na samu kvalitetu i cijenu izrade kanala bušotine.

Povećana potreba za analizama nestabilnosti kanala bušotine tijekom faze planiranja razrade polja proizlazi iz ekonomskih razmatranja i rastuće primjene otklonjenih bušotina, bušotina

povećanog dosega i horizontalnih bušotina. Posljedice nestabilnosti kanala bušotine mogu biti različite poput otežanog čišćenja kanala bušotine, otežanog izvođenja cementacijskih radova i karotažnih mjerenja i dr. Uzrok nestabilnosti šejla proizlazi iz njegovog mineraloškog sastava (osobito udjela minerala glina) i njegovih fizikalno-kemijskih karakteristika. Do sada su provedena brojna laboratorijska ispitivanja s ciljem definiranja osnovnih uzroka nestabilnosti šejla i utvrđivanja svojstava šejla koja utječu na njegovo ponašanje u kontaktu s vodenom fazom različitih isplaka (Steiner i Gaurina-Međimurec, 1995; Gaurina-Međimurec et al., 2007).

U okviru ovog doktorskog rada je napravljen pregled dosadašnjih ispitivanja utjecaja nanočestica na različita svojstva isplaka pri čemu je naglasak stavljen na ispitivanja svojstava isplake vezanih uz stabilnost kanala bušotine (filtracija, bubrenje stijena, očvršćavanje stijenki kanala bušotine) i mogućnosti korištenja takvih isplaka u praksi (reologija, mazivost) te su provedena detaljna ispitivanja utjecaja veličine i koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na povećanje stabilnosti kanala bušotine.

## 3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

S povećanjem dubine kanala bušotina i sve češćom izradom bušotina velikog horizontalnog dosega, naftna industrija se susreće s mnogim problemima koji nisu bili toliko izraženi tijekom izrade vertikalnih bušotina. Za njihovo savladavanja naftna industrija se polako okreće primjeni novih, suvremenih metoda i/ili materijala.

Promjene se zbivaju i u području bušotinskih fluida - isplaka jer dosad korišteni klasični aditivi u isplakama, koji imaju relativno veće dimenzije, nisu uvijek pogodni za rješavanje problema koji nastaju tijekom izrade kanala bušotine kroz različite stijene. Stoga se unazad zadnjih desetak godina ispituju novi materijali koji bi se mogli koristiti kao aditivi u isplakama. Ti se isplačni aditivi dodaju u isplaku radi podešavanja njenih svojstava, a mogu biti u tekućem i čvrstom stanju (praškasti materijal). Čvrste čestice mogu se usitniti do nanoveličine te se zovu nanočestice. Nanočestice su se počele ispitivati u laboratoriju te se već mogu pronaći primjeri njihove uspješne primjene na terenu, posebno za rješavanje problema vezanih uz izradu kanala bušotine (Barroso et al., 2018). Dalje u tekstu je prikazan pregled dosadašnjih istraživanja nanočestica u različitim fluidima kronološkim redoslijedom od 2008. godine pa do danas.

**Sayyadnejad et al.** su 2008. godine ispitivali izdvajanje H<sub>2</sub>S-a iz isplake na bazi vode u koju su dodali nanočestice ZnO. Uz navedeno ispitivanje napravljena je i TEM fotografija ZnO nanočestica. Veličina korištenih nanočestica je iznosila 14 do 25 nm. Ispitivanje je pokazalo da je primjenom nanočestica ZnO nakon 10 minuta izdvojeno 71 do 79% H<sub>2</sub>S-a iz isplake na bazi vode, dok je primjenom čistog ZnO promjera 243 nm izdvojeno 2,5% nakon 90 min, iz čega proizlazi da se za izdvajanje H<sub>2</sub>S-a iz isplaka mogu koristiti nanočestice ZnO u odnosu na dotad korišteni čisti ZnO, čime se može eliminirati negativan utjecaj na okoliš čistog ZnO.

Sensoy et al. su 2009. godine ispitivali prodor fluida (filtrata isplake) u odabrane uzorke Atoka šejla (*engl. Atoka shale*) i šejla iz Meksičkog zaljeva (*engl. Gulf of Mexico shale*) te moguće čepljenje ispitivanih uzoraka šejla i smanjenje filtracije isplake korištenjem nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm. Prvo je pripremljena suspenzija nanočestica SiO<sub>2</sub> u vodi u kojoj je bilo 40 % mas. SiO<sub>2</sub>. Nakon dodavanja pripremljene suspenzije nanočestica SiO<sub>2</sub> u isplaku, koncentracija nanočestica SiO<sub>2</sub> u isplaci iznosila je 10 % mas. Ispitane su četiri različite isplake. Dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> u isplaku prodiranje filtrata iz isplake u uzorak Atoka šejla se smanjilo za 16 do 72 %, dok se prodiranje filtrata iz isplake u uzorak šejla iz Meksičkog zaljeva smanjilo za 17 do 27 %. Bolje čepljenje nanopora u ispitivanim uzorcima šejla postignuto je primjenom isplake s nanočesticama promjera 20 nm nego primjenom isplake s nanočesticama manjim od 5 nm. Ovo su bili prvi rezultati koji su ukazivali na mogućnost smanjenja prodora filtrata iz isplake u šejlove odnosno time smanjenje problema vezanih uz stabilnost kanala bušotine. Također, u ovoj studiji su po prvi put korištene inhibirajuće isplake koje sadrže nanočestice.

**Paiaman i Duraya** su 2009. godine ispitivali nanočestice čađe (crnog ugljena (*engl. Black Carbon*)) veličine 30 nm, koje u aglomeriranom stanju imaju promjer od 150 do 500 nm. Ispitana je isplaka na bazi vode gustoće 1620 kg/m<sup>3</sup> u koju su dodane nanočestice čađe u koncentraciji od 2 % vol. Laboratorijska ispitivanja utjecaja nanočestica ugljena na svojstva isplake dala su dobre rezultate. Glavni zadatak je bio ispitati utjecaj nanočestica ugljena na smanjenje debljine isplačnog obloga, jer se sa smanjenjem debljine isplačnog obloga smanjuje i mogućnost nastanka diferencijalnog prihvata bušaćih alatki u kanalu bušotine. Autori su ispitali debljinu isplačnog obloga nastalog tijekom 30-minutne filtracije pri:

- tlaku od 6,89 bar i temperaturi od 27 °C te
- tlaku od 34,47 bar i temperaturi od 150 °C.

Debljina isplačnog obloga isplake s dodatkom 2 % vol. nanočestica ugljena, tijekom 30min filtracije pri tlaku od 6,89 bar i temperaturi od 27 °C, smanjena je za 25%, a pri tlaku od 34,47 bar i temperaturi od 150 °C za 27 %, u odnosu na debljinu isplačnog obloga osnovne isplake. Osim navedenog ispitivanja, izmjerene su vrijednosti plastične viskoznosti i naprezanja pri pokretanju pri temperaturama 38 °C i 135 °C. Plastična viskoznost osnovne isplake se, nakon dodatka 2 % vol. nanočestica ugljena smanjila s 28 mPa·s na 26 mPa·s, dok se vrijednost naprezanja pri pokretanju smanjila s 5 Pa na 1,5 Pa.

**Huang et al.** su 2010. godine ispitivali nanočestice kojima se oblaže propant kod "frackpack" operacija radi sprječavanja prodora finih čestica pijeska iz ležišta u kanal bušotine tijekom pridobivanja ugljikovodika. Neke nanočestice imaju mogućnost da sprječavaju prodor sitnih čestica kroz pješčani zasip uslijed djelovanja jakih površinskih veza te omogućavaju dulji proizvodni vijek bušotina. Nakon što se zasipi koji sadrže nanočestice zasite sitnim česticama pijeska, moguće ih je ukloniti iz ležišta kiselinskom obradom te u ležište ponovo utisnuti svježi obrok nanočestica. U praksi je jedna bušotina u Meksičkom zaljevu obrađena s nanočesticama koje fiksiraju prodor sitnih čestica. Dodana koncentracija nanočestica je iznosila 45 kg na 450 kg propanta pri čemu je produžen proizvodni vijek bušotine te trenutno bez problema s proizvodnjom slojnog pijeska.

Amanullah et al. (2011) su ispitivali tri vrste komercijalnih nanočestica (nije navedena vrsta) koje su dodavali u nekoliko vrsta isplaka na bazi vode u koncentraciji od 0,14 % vol. Osnova svih ispitivanih isplaka je bila bentonitna suspenzija u koju je dodan aditiv za podešavanje viskoznosti te ostali aditivi (nisu navedeni u radu) kako bi se dobila stabilna isplaka, jer prvotna planirana isplaka nije bila stabilna nakon dužeg vremena stajanja. Nakon miješanja pH vrijednost je podešena na vrijednost 10 dodavanjem NaOH. Autori su ispitivali reološka svojstva, 10-s i 10-min čvrstoće gela te API filtraciju. Zaključili su da primijenjene nanočestice imaju znatno drukčija svojstva u odnosu na makro čestice istog tipa. Isplake u koje su dodane nanočestice mogu imati znatnu ulogu pri smanjenju gubljenja filtrata isplake, pogotovo ukoliko se koriste s drugim većim česticama. Također, njihov zaključak je bio da je za pripremu isplaka koje će imati zadovoljavajuća reološka, filtracijska te ostala svojstva potrebno dodati značajno manju koncentraciju nanočestica u odnosu na druge aditive.

**Javeri et al.** su 2011. godine proveli ispitivanje reoloških svojstava i debljine obloga isplake u koju su dodali 3 % vol. nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 40 do 130 nm. Za određivanje plastične viskoznost i naprezanja pri pokretanju koristili su standardni Fann viskozimetar Model 35. Plastična viskoznost isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub> u odnosu na osnovnu isplaku smanjena je s 28 mPa·s na 26 mPa·s, a naprezanja pri pokretanju je smanjeno s 2,5 Pa na 2 Pa. Osim navedenih ispitivanja, izmjerili su i debljinu isplačnog obloga osnovne isplake i isplake s dodatkom 3% vol. nanočestica SiO<sub>2</sub>. Debljina obloga isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub> nakon 30-min API filtracije iznosila je 3,17 mm što je za 34 % manje u odnosu na debljinu obloga osnovne isplake koja je iznosila 4,76 mm.

**Cai et al.** (2011) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> na svojstva isplake. U ispitivanjima su koristili nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 5 do 22 nm u obliku vodene suspenzije u kojoj je koncentracija SiO<sub>2</sub> nanočestica iznosila 15,5 % do 50 % mas. Navedene vodene suspenzije su se dodavale u ispitivane isplake sve dok se nije postigla koncentracija od 10 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> u ispitivanim isplakama. Autori su proveli različita ispitivanja i to:

- test prijenosa tlaka kroz uzorak šejla (engl. pressure penetration test),
- ispitivanje temperaturne stabilnosti isplake,
- određivanje reoloških svojstava isplake te
- određivanje filtracijskih svojstava isplake.

Ispitali su tri različite isplake:

- lignosulfonatnu isplaku (sastav: 350 ml vode, 22,5 g bentonita, 3 g lignosulfonata, 3 g lignita i 10 g Rev Dust aditiva),
- bentonitnu suspenziju (sastav: 350 ml vode i 30 g bentonita), te isplaku s malo čvrstih čestica (sastav: 350 ml vode, 3 g FLO-TROL-a, 2 g Duo Vis-a i 4,62 g Rev Dust aditiva).

Autori Cai et al. (2011) su došli do zaključka da je, dodavanjem u isplaku nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 5 do 22 nm, moguće smanjiti prodor tekuće faze isplake u šejlove. Dodavanjem nanočestica u lignosulfonatnu isplaku, zbog čepljenja pora šejla nanočesticama iz isplake propusnost uzorka šejla je smanjena od 60 % do 90 % u odnosu na propusnost izmjerenu protiskivanjem čiste vode. Primjenom bentonitne suspenzije s dodatkom 10 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> propusnost uzorka šejla je smanjena od 58 % do 99 %. Primjenom isplake s malo čvrstih čestica uz dodavanje 10 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>, propusnost šejla je smanjena od 46 % do 88 %. Isplake s 10 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>, veličine 7 do 15 nm, bile su najdjelotvornije u čepljenju pora uzoraka šejla i smanjenju njegove propusnosti. Na temelju rezultata ispitivanja uočeno je da voda iz isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub> ima manji negativni utjecaj na uzorak šejla te se može zaključiti da će se njihovom primjenom u praksi smanjiti problemi vezani uz nestabilnost kanala bušotine i omogućiti bušenje dugačkih horizontalnih sekcija.

**Srivatsa i Ziaja** su 2012. godine ispitivali utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub> (veličina nepoznata) na reološka i filtracijska svojstva isplake. Za ispitivanja su koristili vodenu suspenziju SiO<sub>2</sub> u kojoj je koncentracija nanočestica SiO<sub>2</sub> iznosila 10, 20 i 30 % mas. Navedenu SiO<sub>2</sub> suspenziju dodavali su u mješavinu polimera i površinski aktivnih tvari (surfaktanata) u sljedećim omjerima: 90:10, 70:30 i 50:50. Reološka svojstva isplake su određena pomoću Fann 35 viskozimetra. Za ispitivanje API filtracije korištena je API filter preša. PPT filtracija određena je modificiranom HTHP filter prešom, tj. PPT uređajem (*engl. Particle Plugging Tester*) u kojoj su kao filtar mediji korišteni keramički diskovi propusnosti 775·10<sup>-3</sup> µm<sup>2</sup> (775 mD). Početna filtracija (*engl. spurt loss*) odnosno sposobnost isplake da čepi pore određena je korištenjem PPT uređaja pri tlaku od 68,95 bar (1 000 psi) i temperaturi od 93 °C. Ispitane nanočestice SiO<sub>2</sub> su imale značajnu ulogu u smanjenju filtracije u uvjetima visokog tlaka i temperature. Također, zaključili su da se nanočestice SiO<sub>2</sub> mogu koristiti u isplakama koje se koriste tijekom bušenja kroz šejlove, jer omogućavaju čepljenje nanopora u šejlu te na taj način pridonose očvršćavanju stijenki i povećanju stabilnosti kanala bušotine.

Riley et al. (2012) su proveli mjerenje smanjenja propusnosti šejla korištenjem uređaja za

mjerenje smanjenja propusnosti šejla (*engl. Shale Membrane Test*). Koristili su uzorke Mancos i Texas Gas šejla. Sam test se izvodi na način da se prvo provodi sa slanom vodom (4% NaCl), pa onda s novom isplakom na bazi vode u koju je dodano 3 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>. U zadnjoj fazi se ponovo koristi slana voda (4 % NaCl). Korištenjem nanočestica začepljene su najsitnije pore u šejlu. Autori su pokazali da nano tehnologija omogućuje stabilizaciju šejlova bez primjene dosadašnjih konvencionalnih kemijskih stabilizatora. Korištenjem poboljšane isplake na bazi vode koja ima jednostavan sastav i kojoj se lako održavaju svojstva, dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> smanjena je propusnost šejlova za čak 98,9 % što ukazuje na mogućnost povećanja stabilnosti kanala bušotine.

Zakaria et al. su 2012. godine ispitivali komercijalno dostupne nanočestice i nanočestice koje su autori sami napravili. Veličina nanočestica koje su autori sami napravili je iznosila 1 do 30 nm uz postojanje većih nakupina što se može uočiti na TEM snimkama nanočestica, dok je veličina komercijalnih dostupnih nanočestica iznosila 20 do 40 nm. Ispitana je isplaka na bazi ulja koja se sastoji od 90 % ulja i 10 % vode. Autori su ispitali API filtraciju korištenjem Fann Filter preše (Fann Model 300 LPLT) te reološka svojstva na Fann 35 viskozimetru. Dodavanjem nanočestica u isplaku na bazi ulja značajno se smanjila API filtracija isplake te je stvoren tanki isplačni oblog (debljine do 1 mm) zahvaljujući sposobnosti čestica da čepe male pore. Komercijalno dostupne nanočestice su također ukazale na poboljšano čepljenje pora, te uz odgovarajuću koncentraciju omogućile dobivanje zadovoljavajućih reoloških svojstava.

Li et al. (2012) su ispitivali nanoaditiv, za koji nije naveden sastav, koji je dodan u osnovnu isplaku (sastav nije naveden) u koncentraciji od 3 %. Autori su napravili SEM analize jezgre šejla, te odredili:

- reološka svojstva isplake,
- filtracijska svojstva isplake,
- čvrstoća isplačnog obloga te
- prijenos tlaka kroz šejl.

Brzina filtracije je bila premala tako da su uvjeti nastanka isplačnog obloga bili relativno nepovoljni. Dotad korišteni CaCO<sub>3</sub> za čepljenje pora nije bio efikasan jer ima prevelike čestice koje ne mogu ući u pore šejlova. Dodavanje nanočestica može povećati stabilnost kanala bušotine na što upućuje podatak da se prijenos tlaka kroz šejl dodavanjem nanočestica smanjio što ukazuje na čepljenje pora u šejlu.

**Hoelscher et al.** (kao i Riley et al.) su 2012. godine ispitivali utjecaj 3 % mas. nanočestice SiO<sub>2</sub>, promjera 5 do 100 nm (TEM snimke nanočestica) na:

- modificiranu API filtraciju kroz membranu od 100 nm te
- smanjenje propusnosti šejlova.

Test smanjenja propusnosti proveden je protiskivanjem slane vode kroz uzorak šejla, nakon koje je protisnuta isplaka na bazi vode te je na kraju testa opet protisnuta slana voda. Dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> u isplaku omogućeno je stvaranje kvalitetnog isplačnog obloga te izrada kanala bušotina kroz šejlove korištenjem isplaka na bazi vode.

**Friedheim et al.** su 2012. godine ispitivali utjecaj ugljikovih nanocijevi i grafenova oksida na reološka svojstva isplake na bazi vode (suspenzija bentonita i barita) i inverznu uljnu.

Koncentracije dodanih nanoaditiva bile su:

- 1,37 kg ugljikovih nanocijevi po 1 m<sup>3</sup> isplake,
- 0,6 do 1,7% grafenovog oksida dodanog u vodenu suspenziju bentonita i barita.

Određena su reološka svojstva isplake koja sadrži grafenov oksid pri 65 °C prije i nakon što je isplaka provela 16 sati u uređaju za kondicioniranje isplake (*engl. Roller Oven*) te reološka svojstva isplake u koju su dodane ugljikove nanocijevi pri 315 °C. Dodane ugljikove nanocijevi u relativno maloj koncentraciji su uspjele stabilizirati reološka svojstva isplake pri uvjetima visokog tlaka i temperature. Grafenov oksid je dao dobre rezultate, ali kasnija ispitivanja su pokazala da grafen nije bio u mogućnosti zadržati stabilnost isplake kroz duži period.

**Sharma et al.** (2012) su ispitivali utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm (TEM snimke) korištenjem testa prijenosa tlaka kroz uzorak šejla. Nanočestica SiO<sub>2</sub> su dodane u slanu vodu, ta u isplaku na bazi vode kao i u ispitivanju koje su proveli Riley et al. (2012). Još su provedena ispitivanja suspenzije u koju su samo dodane nanočestice. Autori su provodili test prijenosa tlaka, test smanjenja propusnosti šejla te su zaključili da se prodor filtrata isplake u šejlove može smanjiti ili u potpunosti zaustaviti fizičkim čepljenjem pora i pukotina u šejlovima korištenjem isplaka koje u sebi sadrže nanočestice SiO<sub>2</sub> odgovarajućih veličina. Nanočestice SiO<sub>2</sub> mogu čepiti nano pore u šejlu, ali ako u šejlu postoje mikro pukotine njih nanočestice SiO<sub>2</sub> ne mogu začepiti. Prema tome, ključno je odabrati nanočestice SiO<sub>2</sub> odgovarajuće veličine i koncentracije kako bi se spriječio prodor filtrata isplake u šejlove.

**Riveland** je 2013. godine proveo ispitivanje utjecaja nanočestica (tip nepoznat) veličine 7 do 120 nm ovisno o tipu i proizvođaču (Aerosil, Elkem ili Microbeads) na gustoću, reološka svojstva i filtraciju isplake.

Nanočestice su u koncentraciji 0,1, 0,5 i 1 % mas. dodane u:

- isplaku na bazi ulja (sastav: ulje, CaCl<sub>2</sub>, emulgator, viskozifer, vapno, CaCO<sub>3</sub>, barit mikronskih veličina) i
- isplaku na bazi vode (sastav: bentonit u koncentraciji 5 % mas., barit, polimeri, NaOH).

Izmjerena je gustoća, određena su reološka svojstva na Fann 35 viskozimetru te MCR 302 reometru te je izmjerena API filtracija. Tijekom ispitivanja je izmjereno smanjenje filtracije za 22,5 % korištenjem isplake na bazi vode (sa 20 ml na 15,5 ml), ali nije pronađen tip nanočestica koji bi zadovoljio sva ispitivana svojstva. Ipak, zaključak je ukoliko se nanočestice dodaju u isplaku njihova koncentracija u isplaci ne bi trebala biti veća od 1% mas.

Nwaoji et al. (2013) su ispitivali utjecaj nanočestica željezovog (III) hidroksida i CaCO<sub>3</sub>, koje su sami autori pripremili na povećanje stabilnosti kanala bušotine. Nanočestice su dodavali u koncentraciji od 0,2 do 2 % mas. u isplaku na bazi vode i isplaku na bazi ulja (sastav nije naveden). Ispitivanja su obavljena na uređaju koji se zove uređaj za ispitivanje materijala za zatvaranje fraktura (*engl. hydraulic fracture apparatus*). Glavni cilj ispitivanja je bio dizajnirati optimalnu isplaku koja će sadržavati nanočestice i materijale za zatvaranje mjesta gubljenja isplake (*engl. lost circulation material-LCM*) te ih ispitati u laboratoriju. Nanočestice u kombinaciji s grafitom (konvencionalni LCM) su uspješno korištene te su dobiveni zadovoljavajući rezultati ojačavanja jezgara pješčenjaka te nepropusnih betonskih jezgri na kojima su ispitivanja i provedena.

**Yu et al.** su 2013. godine ispitivali utjecaj vodene suspenzije nanočestica SiO<sub>2</sub> kompanije Eka Chemicals Inc., veličine čestica 17 do 20 nm na zavodnjavanje pješčenjaka radi povećanja iscrpka nafte. Autori su ispitivali zavodnjavanje jezgre Berea pješčenjaka. U jezgru je utiskivana mješavina suspenzije nanočestica SiO<sub>2</sub> te CO<sub>2</sub> u superkritičnom stanju, a pratio se pad tlaka na uređaju Honeywall 3000. Nastala je stabilna CO<sub>2</sub> pjena utiskivanjem CO<sub>2</sub> i suspenzije nanočestica SiO<sub>2</sub> u jezgru pješčenjaka. Iscrpak nafte se povećao nakon primjene SiO<sub>2</sub> nanočestica za zavodnjavanje ležišta.

**Jung et al.** (2013) su proveli ispitivanje utjecaja nanofluida na propusnost uzoraka Texas šejla. SEM snimke Texas šejla su pokazale da u njemu postoje pore veličine 20 do 30 nm koje treba začepiti. Pripremljene su dvije vrste nanofluida (3 %-tna i 10 %-tna otopina) koji su dodavani u isplaku na bazi vode. S odgovarajuće dizajniranom isplakom na bazi vode koja sadrži nanočestice

došlo je do čepljenja nano pora, smanjenja je propusnosti uzorka te je prodor filtrata isplake u uzorak Texas šejla značajno smanjen. Prodorom filtrata osnovne isplake je smanjena propusnost šejla, ali puno manje nego s prodorom filtrata isplake s nanočesticama (s  $22 \cdot 10^{-9} \,\mu\text{m}^2$  na  $15,1 \cdot 10^{-9} \,\mu\text{m}^2$ ).

Nasser et al. su 2013. godine ispitivali utjecaj grafitnog praha promjera čestica 40 nm na gustoću te reološka i filtracijska svojstva isplake. Nanočestice grafitnog praha dodane su u koncentraciji od 3 % mas. u isplaku koja se sastoji od vode, bentonita, barita i škroba. Laboratorijsko ispitivanje je pokazalo da dodavanje nanočestica u isplaku omogućuje bolje podešavanje reoloških svojstava pri višim tlakovima i temperaturama. Ovo ispitivanje je pokazalo da se nanočestice grafita mogu koristiti za poboljšavanje svojstava isplaka.

Ismail et al. su 2014. godine dodavali nanočestice TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO te ugljikove nanocijevi u isplake na bazi vode te su ispitivali utjecaj koncentracije nanočestica na svojstva isplake: plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, čvrstoću gela (10 sec i 10 min), filtraciju u uvjetima povišenog tlaka i temperature (*engl. high temeprature, high pressure-HTHP*) te debljinu isplačnog obloga. Povećanje koncentracije ugljikovih cijevi te nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u isplaci dovodi do povećanja vrijednosti plastične viskoznosti, naprezanja pri pokretanju te čvrstoća gela za isplake na bazi vode, dok dodavanje nanočestica TiO<sub>2</sub> i CuO dovodi do smanjenja navedenih vrijednosti. Također, dodavanjem svi ispitanih do koncentracije 0,01 g smanjila se filtracija u uvjetima povišenog tlaka i temperature (HTHP). Razlog tome je velika specifična površina nanočestica u odnosu na njihovu masu što omogućuje stvaranje strukturalnih barijera koje čepe pore u isplačnom oblogu i na taj način sprječavaju daljni prodor filtrata u stijene pribušotinske zone. Općeniti zaključak je da se dodavanjem navedenih nanočestica u isplake na bazi vode poboljšavaju svojstva isplaka.

**Kasiralvalad** u svome radu iz 2014. godine spominje mogućnost primjene nanočestica SiO<sub>2</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, ZnO, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano bora (B), ugljika, nanografena, ugljikovih nanocijevi, feromagnetskih nanočestice, nanopločica, modificiranih nanočestica, halojzitnih nanočestica na bazi polimera, razgradivih nanočestica, nanokapsula, srednjeporoznih nanočestica, nanosfera, nanočestica u obliku ljuski i njihova kombinacija. Nanomaterijal se može pojaviti u formi aditiva ili kao nanofluid. Buduće bušaće operacije zahtijevaju primjenu novih materijala koji će moći zadovoljiti uvjete koji se javljaju prilikom izrade jako zakrivljenih bušotina, horizontalnih bušotina, bušotina velikog dosega i kompleksnih bušotina. Autor zaključuje da će u bliskoj budućnosti nanomaterijali imati značajnu ulogu u pripremi novih aditiva te isplaka.

**Jabrayilov** (2014) je proveo ispitivanje utjecaja nanočestica  $SiO_2$  i  $TiO_2$  te mikročestice  $SiO_2$  na podmazujuća i reološka svojstva uljne isplake "VERSAPRO LS" kompanije MI-SWACO. Veličina nanočestica  $SiO_2$  je iznosila 40 do 100 nm, veličina nanočestica  $TiO_2$  40 do 60 nm, a mikročestica  $SiO_2$  300 nm. Sve nanočestice su dodavane u uljnu isplaku u koncentraciji od 0,1, 0,25 i 0,5 % mas.

Za određivanje koeficijenta trenja korišten je uređaj koji se zove "Pin on Disc" (POD), a za određivanje reoloških parametara korišten je MCR viskozimetar. Reološka svojstva su određena pri 25, 50 i 100 °C. Nanofluidi su omogućili smanjenje trenja između dviju kontaktnih površina. Očekivano smanjenje trenja ovisi o vrsti odabranih nanočestica te njihovoj koncentraciji u isplaci. SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> korišteni kao aditivi u isplaci na bazi ulja pokazuju zadovoljavajuće smanjenje koeficijenta trenja pri temperaturi od 50 °C. Ipak, najbolji rezultati su dobiveni dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> u koncentraciji od 0,25 % mas. pri čemu se koeficijent trenja smanjio za čak 47 %.

Contreras et al. (a) su 2014. godine proveli ispitivanje utjecaja nanočestica na bazi željeza te nanočestica na bazi kalcija, koje su sami pripremili zatim miješali s grafitom podmazujućeg djelovanja (engl. glide graphite) na reološka i filtracijska svojstva uljne isplake. Koncentracija grafita je iznosila 0,5 % i 2 % mas. Nanočestice su dodavane u koncentraciji od 0,5, 1 i 2,5 % mas. u isplaku na bazi ulja koja se sastoji od 90 % ulja i 10 % vode (sastav: emulgator, slana voda koja sadrži CaCl<sub>2</sub>, vapno, gilsonit, organofilne gline). Autori su ispitali reološka svojstva pri temperaturi od 50 °C, API filtracija te filtraciju u uvjetima povećanog tlaka i temperature (HTHP) kroz porozni disk propusnosti  $0,775 \,\mu m^2$ . Eksperiment je pokazao da nanočestice i konvencionalni materijali za zatvaranje mjesta gubljenja isplake smanjuju filtraciju isplake na bazi ulja. Ovo otkriće predviđa značajan utjecaj na izradu kanala bušotine u vidu smanjenja oštećenja stijena uslijed prodora fluida. Obe vrste nanočestica (željeza i kalcija) su se pokazale kao zadovoljavajući aditivi za čepljenje pora poroznog diska propusnosti  $0.775 \,\mu\text{m}^2$  pri uvjetima visokog tlaka i temperature. Nanočestice su se pokazale kao bolji aditiv za smanjenje filtracije u odnosu na grafit. Što je veća koncentracija nanočestica, utjecaj koncentracije grafita je manje izražen pri API i filtraciji u uvjetima visokog tlaka i temperature. Reološka svojstva izmjerena pri 50 °C nisu značajno promijenjena dodavanjem nanočestica i grafita što ukazuje na to da nije potrebna dodatna količina aditiva kojom bi se kontrolirala reološka svojstva.

**Contreras et al. (b)** su 2014. godine nastavili ispitivanje na uređaju za ispitivanje materijala za zatvaranje fraktura (kao i Nwaoji et al. 2013), te su ispitali utjecaj dodavanja navedenih nanočestica na ojačavanje jezgre Roubidoux pješčenjaka (stijenki kanala bušotine). Primjenjene su iste vrste nanočestica te je ispitan utjecaj isplake jednakog sastava kao i u prvom njihovom radu. Na SEM snimkama isplačnog obloga je utvrđeno da su prosječne veličine nanočestica iznosile 30 nm i 60 nm. Ispitivan je utjecaj nanočestica te njihova primjena kod očvršćavanja stijenki kanala bušotine. Rezultati su pokazali da je moguće očvršćavanje stijenki kanala bušotine na temelju ispitivanja obavljenih na jezgrama pješčenjaka korištenjem nanočestica malih koncentracija te isplake na bazi ulja. Glavni mehanizam koji utječe na očvršćavanje stijenki je zabilježen optičkim mikroskopom te SEM snimkama jezgri nakon testiranja. Otkrivena je poveznica između očvršćavanja stijenki te filtracije u uvjetima visokog tlaka i temperature. Općenito, nanočestice na bazi kalcija su se pokazale bolje nego nanočestice na bazi željeza što se tiče očvršćavanja stijenki kanala bušotine. Najveća vrijednost očvršćavanja stijenki je iznosila 65 % korištenjem nanočestica na bazi kalcija i grafita, dok je maksimalno povećanje tlaka frakturiranja iznosilo 39,2 % korištenjem nanočestica na bazi željeza i grafita. Razlike u ponašanju navedenih nanočestica se mogu objasniti razlikama u filtracijskim svojstvima te viskoznosti korištenih fluida.

**Contreras et al. (c)** su 2014. godine objavili još jedan rad u kojem su ispitivali na uređaju za ispitivanje materijala za zatvaranje fraktura (kao u radu Contreras et al. (b)), te su ispitali ojačavanje jezgre Catoosa šejla. Koncentracija dodanih nanočestica (ista vrsta kao i u ranijim radovima) je iznosila 0,5 i 2,5 % mas., a osim ispitivanja s isplakom čiji se sastav zna iz ranijih radova, ispitivanje je obavljeno i s recikliranom isplakom na bazi ulja u koju su dodane nanočestice u koncentraciji od 3 % mas. Rezultati su pokazali uspješnu primjenu nanočestica za očvršćavanje stijenki kanala bušotine na temelju ispitivanja obavljenih na jezgrama šejla. Glavni mehanizam koji utječe na očvršćavanje stijenki je zabilježen optičkim mikroskopom te SEM snimkama jezgri nakon testiranja. Općenito, kao i uranijim ispitivanjima nanočestice na bazi kalcija su se pokazale bolje nego nanočestice na bazi željeza što se tiče očvršćavanja stijenki kanala bušotine. Najveća vrijednost očvršćavanja stijenki je iznosila 30 % korištenjem nanočestica na bazi kalcija i grafita, dok je maksimalno povećanje tlaka frakturiranja iznosilo 20 % korištenjem nanočestica na bazi željeza i grafita. Kao i prije, razlike u ponašanju navedenih nanočestica se mogu objasniti razlikama u filtracijskim svojstvima te viskoznosti korištenih fluida.

Fakoya i Shah su 2014. godine ispitivali SiO2 nanočestice veličine 20 nm, koje su dodavali

u: 1) slanu vodu (4 %-tna otopina KCl) u koju je dodano 5 % površinski aktivnih tvari, 2) polimernu otopinu koja se sastoji od slane vode (4 %-tne otopine KCl) u koju je dodana guar guma, 3) smjesu A koja se sastoji od 75 % otopine površinski aktivnih tvari te 25 % otopine polimera te 4) smjesu B koja se sastoji od 25 % otopine površinski aktivnih tvari te 75 % otopine polimera. U sve navedene fluide su dodane nanočestice u koncentraciji 0,058, 0,24 i 0,4 % mas. Autori su ispitivali API filtraciju te su izmjerili volumen filtrata i debljine isplačnih obloga. Fluidi koji su sadržavali površinski aktivne tvari su imali izvrsna filtracijska svojstva, ali još bolji rezultati su dobiveni primjenom nanočestica u koncentraciji od 0,24 % mas. Polimerni fluidi su također dali zadovoljavajuće rezultate, uz poboljšane rezultate uz primjenu nanočestica u koncentraciji od 0,24 % mas. Izvrsna kontrola filtracije je postignuta primjenom smjese A i nanočestica u koncentraciji od 0,4 % mas., dok je kod smjese B dobiven najbolji rezultati uz primjenu nanočestica u koncentraciji od 0,058 % mas. Smjesa A u koju je dodano nanočestica u koncentraciji od 0,058 % mas. se na kraju ispitivanja pokazala najboljom na temelju dobivenih rezultata te napravljene ekonomske analize.

**Jahns** (2014) je ispitivala nanočestice TiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompanije Evonik Industries i SiO<sub>2</sub> kompanije Elkem Silicon Materials koje je dodavala u isplaku na bazi vode koja sadrži bentonit (5% mas.), HEC (0,2 % mas.) te barit (količina dodana dok se nije postigla gustoća od 1260 do 1280 kg/m<sup>3</sup>). Veličina nanočestica TiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je iznosila 40 do 60 nm, dok je veličina nanočestica SiO<sub>2</sub> iznosila 40 nm. Nanočestice su dodavane u koncentraciji od 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 i 1 % mas. Autorica je određivala koeficijent trenja na uređaju koji se zove Pin on Disc (POD), te je izmjerila reološke parametare korištenjem MCR viskozimetra pri 25 °C, dok su neka mjerenja obavljena i pri temperaturama od 50 °C i 75 °C. Ispitivanje je pokazalo da postoji poveznica između mjerene temperature i količine nanočestica u isplake dodaju nanočestice. Ipak, ovaj efekt ovisi ponajprije o vrsti nanočestica te njihovim fizikalnim svojstvima. Ispitivanje je pokazalo da TiO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> kao aditivi u isplakama poboljšavaju podmazujuća svojstva isplaka, a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne. Efikasnost podmazivanja je ovisila ponajprije o koncentraciji dodanih nanočestica.

**Taraghikhah et al.** (2015) su ispitivali polimerne isplake u koju su dodavali SiO<sub>2</sub> nanočestice veličine 1 do 60 nm u koncentraciji od 0,5, 1 i 2 % mas. Odredili su reološka svojstva na Fann 35 viskozimetru prije i nakon što je isplaka provela 16 sati u uređaju za kondicioniranje isplake, API filtraciju, podmazivost na uređaju Mud Cake Friction Coefficient Tester NZ-3A,

odnos torzije i natega na uređaju Brookfield DV-II + Pro. Karakterizacija nanofluida je obavljena XRD i TEM testom. Uz to, napravljen je i test disperzije te vizualni test bubrenja. Nanofluid s manje od 1 % mas. nanočestica omogućio je značajno inhibiranje šejla u odnosu na komercijalne inhibitore. Zahvaljujući SEM fotografijama zaključuje se da je inhibicija šejla postignuta čepljenjem pora u šejlu. Također, ustanovljeno je da navedeni aditiv djeluje kao podmazivač te smanjuje trenje. Reološka svojstva su poboljšana primjenom nanočestica, dok je zabilježen mali utjecaj dodavanja nanočestica na filtracijska svojstva isplaka. Optimalna utvrđena koncentracija nanočestica iznosila je manje od 1 % mas.

**Vryzas et al.** su 2015. godine proveli ispitivanja s nanočesticama  $Fe_2O_3$  i SiO<sub>2</sub> u obliku praha i to: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine čestica manje od 50 nm, proizvođača Sigma Aldrich, te SiO<sub>2</sub> veličine čestica 12 nm istog proizvođača (Sigma Aldrich). Nanočestice su dodavali u koncentracijama od 0,5, 1,5 i 2,5 % mas. u deioniziranu vodu koja je sadržavala 7 % mas. Bentonita. Autori su odredili reološka svojstva korištenjem Fann viskozimetra, API filtraciju i filtraciju u uvjetima viskog tlaka i temperature te debljinu isplačnog obloga. Napravljene su i SEM fotografije isplačnog obloga nakon filtracije u uvjetima visokog tlaka i temperature. S dodatkom nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je značajno smanjena filtracija bentonitne suspenzije, a s dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> dobivena je veća vrijednost filtracije. Najveće smanjenje filtracije pri uvjetima visokog tlaka i temperature iznosilo je 42.5 % u odnosu na osnovni fluid (7 %-tna bentonitna suspenzija) kad su se primjenjivale Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestice u koncentraciji od 0,5 % mas., dok je najveće smanjenje API filtracije zabilježeno s većim koncentracijama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Za razliku, SiO<sub>2</sub> nanočestice su negativno djelovale na filtraciju u oba slučaja. Dodavanje nanočestica je imalo utjecaja na reološka svojstva, ali ne u toj mjeri da se dalje ne trebaju koristiti aditivi za podešavanje reoloških svojstava. Najveći utjecaj su navedene nanočestice imale na smanjenje vrijednosti naprezanja pri pokretanju u odnosu na osnovnu isplaku. SEM fotografije su pokazale da je dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u osnovnu isplaku isplačni oblog tanji, te da je manja aglomeracija čestica u odnosu na osnovnu isplaku.

**Taha i Lee** (2015) su određivali podmazivost isplake na uređaju za određivanje mazivosti isplake (*engl. Lubricity tester*) te su napravili testove disperzije i bubrenja. Koristili su slanu polimernu isplaku gustoće 1200 kg/m<sup>3</sup> i isplaku na bazi vode za uvjete visokog tlaka i temperature gustoće 1620 kg/m<sup>3</sup> u koje su dodavali nanočestice grafena. Laboratorijska ispitivanja su pokazala da se dodavanjem grafena može smanjiti koeficijent trenja za oko 70 do 80 % ukoliko se dodaje u slanu isplaku gustoće 1200 kg/m<sup>3</sup>, dok je zabilježeno smanjenje koeficijenta trenja za oko 50 %

korištenjem isplake za visoke tlakove i temperature gustoće 1620 kg/m<sup>3</sup>. Također, pokazano je da je disperzija šejla manja za oko 60 do 70 %, te da je bubrenje smanjeno za 40 do 50 % u odnosu na osnovnu isplaku.

**Wagle et al.** (2015) su ispitivali uvjete u kojima dolazi do taloženja barita. U inverzne emulzijske isplake gustoće 1 080, 1 440 i 1 920 kg/m<sup>3</sup> su dodavali nanočestice (nije navedena vrsta). Inverzne emulzijske isplake u koju su dodane nanočestice nisu pokazale tendenciju taloženja barita, u simuliranom kanalu bušotine čiji kut otklona iznosi 45°, nakon duljeg perioda pri temperaturama od 65 °C i 121 °C.

**Bose et al.** su 2015. godine ispitivali mogućnost korištenja lebdećeg pepela veličine 100 do 800 nm koje su dodavali u koncentraciji 1 % vol. u tri fluida čiji su sastavi bili: (1) 45 ml 2 %-tne otopine KCl, 144 ml HPG (Hydroxypropyl guar gume) i 45 ml umreživača na bazi bora, (2) 2,34 g lebdećeg pepela, 42,66 ml 2 %-tne otopine KCl, 144 ml HPG (Hydroxypropyl guar gume) i 45 ml umreživača na bazi bora i (3) 2,34 g lebdećeg pepela dodanog u 231,66 ml 2 %-tne otopine KCl. Ispitivana je propusnost Scioto jezgre pješčenjaka, napravljene su TEM snimke lebdećeg pepela te je izmjeren protok fluida (gubitak) kroz jezgru nakon trajanja testa od 90 minuta. Rezultati studije su pokazali da se lebdeći pepeo može potencijalno koristiti kao aditiv za smanjenje filtracije.

Wahid et al. (2015) su ispitivali sintetičku isplaku (sastav: osnovno ulje, emulgator, viskozifer, aditiv za smanjenje filtracije, vapno, CaCl<sub>2</sub>, barit, krhotine) u koju su dodavali nanočestice SiO<sub>2</sub> u obliku praha veličine čestice 10 do 20 nm u koncentraciji od 0,16 do 1,05 % mas. Napravljene su SEM snimke korištenih nanočestica. Izmjerena su reološka svojstva na Fann 35 viskozimetru te filtracija u uvjetima visokog tlaka i temperature na Ofite HTHP Filter Press 175 ml. Ispitivanja su provedena prije stavljanja isplake u uređaj za kondicioniranje isplake te nakon što je isplaka u uređaju provela 16 sati. Temperatura u uređaju za kondicioniranje isplake je iznosila u prvom slučaju 135 °C, dok je u drugom iznosila 177 °C te su pri tim temperaturama obavljena mjerenja. Sintetičke isplake koje sadrže nanočestice imaju znatno bolja filtracijska svojstva. Uspoređujući osnovnu isplaku te isplaku u koju su dodane nanočestica u koncentraciji od 0,32 - 0,71 % mas., pokazano je da je korištenjem isplake s nanočesticama postignuto smanjenje filtracije i debljine isplačnog obloga, te su postignuta stabilna reološka svojstva.

**Zhang et al.** su 2015. godine ispitivali mikro-nano čestice (srednji promjer čestica je iznosio 0,1056 μm). Mikro-nano čestice su dodavane u isplaku na bazi nafte (sastav: ulje i voda u odnosu 95:5, emulgator, vapno, gilsonit, organofilne gline i barit) u koncentraciji od 0,5, 1 i 2%

maseno. Napravljene su SEM snimke i XRD analize šejla, izmjerena su filtracijska svojstva (API i u uvjetima visokog tlaka i temperature) te je određena debljina isplačnog obloga. Čepljenje mikro pora ili mikro pukotina u stijekama kanala bušotine izrađene kroz šejlove kako bi se spriječio prodor filtrata i prijenos tlaka ključno je za održavanje stabilnosti kanala bušotine. Isplaka u koju su dodane mikro i nanočestice posjeduje izvrsna reološka svojstva, dobru kontolu filtracije pri uvjetima visokog tlaka i temperature.

**Ponmani et al.** su 2015. godine ispitivali API filtraciju tri osnovna fluida koji su se satojali od vode u koju su dodani: 1) ksantan guma (0,4 % mas.), 2) polietilen glikol i 3) polivinilpirolidon (0,5% mas.) te ZnO i CuO nanočestice čija je veličina manja od 50 nm, ZnO mikro čestice veličine do 10  $\mu$ m i CuO mikročestice veličine do 5  $\mu$ m u koncentraciji od 0,1, 0,3 i 0,5 % mas. Nanočestice dodane u isplake su imale značajnu ulogu u smanjenju filtracije.

Amarfio i Abdulkadir (2015) su ispitivali  $Fe_4O_3$  nanočestice veličine 100 nm koje su dodavali u koncentraciji od 0,13, 0,27 i 0,4 % mas. (0,5, 1 i 1,5 g) u 350 ml vode koja sadrži 22,5 g bentonita. Odredili su reološka svojstva pri temperaturama od 40 °C i 90 °C.  $Fe_4O_3$  nanočestice su omogućile kontrolu smičnog naprezanja s porastom temperature pri definiranim smičnim brzinama.

**Boul et al.** su 2016. godine ispitivali SiO<sub>2</sub> nanočestice i to dvije vrste: nanosilika A veličine čestica 10 do 20 nm i nanosilika B veličine čestica 12 nm koje su dodavali u koncentraciji 0,7, 1,4 i 2,8 % vol. u: 1) običnu vodu, 2) simuliranu morsku vodu, 3) polimernu isplaku (sastav: ksantan guma, KOH, natrij karbonat, polianionska celuloza PAC) te 4) silikatnu isplaku (sastav: ksantan guma, polianionska celuloza (PAC), škrob, natrij hidroksid, natrij karbonat, KCl, natrij silikat). Rađeno je ispitivanje disperzije šejla i to dvije vrste: Mancos i Pierre II, pri čemu je napravljena XRD mineraloška analiza te SEM analize uzoraka šejla. Nanosilika B je pokazala najveće inhibirajuće svojstvo, pogotovo u simuliranoj morskoj vodi. Ovi rezultati su ukazali na postojanje iona koji omogućuje jači efekt inhibicije uz primjenu SiO<sub>2</sub>. U prisutnosti Mg i Ca iona, isplake u koje su dodane SiO<sub>2</sub> nanočestice mogu biti čak i bolji inhibitori nego silikatne/KCl isplake. Podaci ukazuju da je s dodavanjem nanosilike B disperzija šejla u morskoj vodi iznosila 5,3%, dok je kod silikatne/KCl isplake iznosila 7,5%. Također, sa SiO<sub>2</sub> nanočesticama je lakše rukovati te je jeftinije njihovo zbrinjavanje. Velike koncentracije KCl nisu potrebne za inhibiranje šejlova kad se koriste isplake sa SiO<sub>2</sub> nanočesticama.

Krishnan et al. (2016) su ispitivali nanočestice na bazi bora koje su dodavali u slanu

polimernu isplaku gustoće 1200 i 1620 kg/m<sup>3</sup> u koncentracijama od 1 do 5 % vol. Reološka svojstva su odredili na Fann 35 viskozimetru prije i nakon što je isplaka provela 16 sati u uređaju za kondicioniranje isplake pri temperaturi od 135 °C, filtraciju su izmjerili pri temperaturi od 150 °C i tlaku od 34,47 bar (500 psi) te su napravili test mazivosti. Laboratorijska i terenska ispitivanja su pokazala da isplake s nanočesticama bora daju zadovoljavajuće rezultate. Ispitivanja su pokazala smanjenje koeficijenta trenja za više od 80 % korištenjem nanočestica u koncentraciji od 2 % vol.

**Mahmoud et al.** su 2016. godine su ispitivali nanočestice  $Fe_2O_3$  veličine čestica manje od 50 nm te SiO<sub>2</sub> nanočestice veličine 12 nm koje su dodavali u koncentraciji od 0,3, 0,5, 1,5 i 2,5 % mas. u deioniziranu vodu (600 cm<sup>3</sup>) koja je sadržavala bentonit (7% mas.). Reološka svojstva su odredili pri temperaturama od 50 °C do 94 °C, filtraciju pri diferencijalnom tlaku od 20,68 bar (300 psi) i temperaturi od 121 °C te su izmjerili debljinu isplačnog obloga. Herschel-Bulkley model je najbolje opisivao ponašanje 7 %-tne bentonitne suspenzije u koju su dodane  $Fe_2O_3$  i SiO<sub>2</sub> nanočestice.  $Fe_2O_3$  nanočestice su poboljšale reološka svojstva bentonitne suspenzije, dok su SiO<sub>2</sub> negativno djelovale na reološka svojstva. Optimalna koncentracija nanočestica je iznosila 0,5 % mas. što je rezultiralo smanjenjem filtracije za 42,7% pri čemu se povećala debljina isplačnog obloga za 17,32% u odnosu na osnovnu bentonitnu suspenziju.

Sedaghatzadeh et al. su 2016. godine ispitivali dinamičku filtraciju bentonitne suspenzije (350 ml destilirane vode u koju je dodano 15 g bentonita) u koju su dodavane nanočestice SiO<sub>2</sub> sferičnog oblika, CaCO<sub>3</sub> kubičnog oblika te ugljikove nanocijevi. Veličina SiO<sub>2</sub> nanočestica je iznosila 20 nm, a CaCO<sub>3</sub> 80 nm. Ugljikove nanocijevi su imale promjer 15 nm, a duljinu 1 do 2  $\mu$ m. Sve nanočestice su dodavane u koncentraciji 2% mas. na masu dodanog bentonita (0,3 g nanočestica, 15 g bentonita). Oštećenje formacije je ozbiljnije u horizontalnim ili jako zakrivljenim bušotinama, ipak, opseg induciranja oštećenja je pod utjecajem tipa, oblika i veličine nanočestica. Laboratorijsko ispitivanje dinamičke filtracije je pokazalo da nanočestice koje imaju cijevni oblik su dale isplačni oblog najveće kvalitete, dok one sa sferičnom geometrijom srednje kvalitete, dok je najlošiji zabilježen korištenjem nanočestica koje imaju kubičnu geometriju, te je u tom slučaju najveća mogućnost oštećenja stijene.

**Caldarola et al.** (2016) su ispitivali nano čestice barita (744 i 1205 nm srednji promjer čestica) koje su dodavali u isplake na bazi vode. U svim testiranim isplakama ukupan udio barita iznosio 15 % mas., ali je u dva uzorka normalan barit zamijenjen s nanočesticama barita u koncentraciji od 3 % mas. Ispitivana je mazivost isplake na uređaju za ispitivanje mazivosti isplake (Lubricity tester). Korištenje nanočestica barita u isplakama na bazi vode može omogućiti izradu duljih dionica kanala bušotine, pogotovo kod bušotina velikog dosega ili horizontalnih bušotina. Nanočestice mogu smanjiti koeficijent trenja te oštećenje cijevnog alata kod izrade bušotina. Rezultati ispitivanja su ukazali da nanočestice imaju mogućnost stvaranja tankog filma na metalnoj površini što pomaže kod smanjenja trenja. Najveće smanjenje koeficijenta trenja iznosilo je 34,2 %.

**Salih et al.** (2016) su ispitivali SiO<sub>2</sub> nanočestice koje su dodavali u koncentraciji od 0,1, 0,3, 0,5 i 0,7 % mas. u isplaku koja se sastojala od vode, bentonita (5,6 % mas.) i barita (5,2 % mas.) i isplaku u koju je uz navedene aditive dodano 0,5 g NaOH kako bi se povećala pH vrijednost. Određena su reološka svojstva na Fann RheoVADR uređaju te API filtracija. Kao djetovoran aditiv za poboljšavanje reoloških svojstava, smanjenje otpora protjecanju prilikom cirkulacije isplake u kanalu bušotine i filtracijskih svojstava u isplakama na bazi vode korištene su SiO<sub>2</sub> nanočestice u malim koncentracijama. Ukoliko je potrebno, aditivi za podešavanje naprezanja pri pokretanju i čvrstoća gela, mogu se dodavati kako bi se izbjegao nepovoljan utjecaj SiO<sub>2</sub> nanočestice u koncentraciji od 0,1 do 0,3 % mas. su pokazale najveći utjecaj na svojstva isplaka. SiO<sub>2</sub> nanočestice su osjetljive na promjenu pH vrijednosti isplake te se ponašaju kao deflokulator u isplakama na bazi vode pri čemu daju zadovoljavajuću debljinu isplačnog obloga. Na temelju ispitivanja je pokazano da SiO<sub>2</sub> nanočestice imaju veći utjecaj na svojstva isplaka od većih čestica koje se nalaze u isplaci.

**Ismail et al.** (2016) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 12 nm koje su dodavali u islaku na bazi vode (voda 290 ml, barit 180 g, KCl 39 g, NaOH 0,13 g, flowzan 0,43 g, PAC 1,3 g, PHPA 3,9 g) u koncentraciji 0,003, 0,006, 0,03, 0,06, 0,3 i 0,6 g/l na reološka svojstva. Ispitivanja su proveli na Fann viskozimetru. Na temelju ispitivanja su zaključili da plastična viskoznost znatno raste pri 0,003 g/l, a zatim se smanjuje do 0,03 g/l nakon čega opet raste, naprezanje pri pokretanju se smanjuje do 0,006 g/l nakon čega raste, ali sve izmjerene vrijednosti su slične onima izmjerenim u osnovnoj isplaci tako da utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> na reološka svojstva ispitane isplake nije značajan.

Salih i Bilgesu (2017) su ispitivali ujecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na API filtraciju i reološka svojstva. Navedene nanočestice (veličina nije navedena) su dodavali u koncentraciji 0,1,0,3,0,5 i 0,7 % mas. u isplaku na bazi vode (500 mL vode, 5,6 % mas. bentonita, 5,2 % mas. barita, 0,5 g NaOH). Na temelju ispitivanja su zaključili da se dodavanjem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

nanočestica API filtracija nije smanjila dok je najveće smanjenje vrijednosti API filtracije postignuto dodavanjem SiO<sub>2</sub> nanočestica u koncentraciji 0,7 % mas. (smanjenje 44 %) i TiO<sub>2</sub> nanočestica u koncentraciji 0,5 % mas. (smanjenje 20 %). Reološka svojstva su odredili na viskozimetru Fann RheoVADR. Kod svih ispitanih nanočestica povećanjem koncentracije se smanjila vrijednost plastične viskoznosti, naprezanja pri pokretanju i čvrstoće gela. Najveće smanjenje plastične viskoznosti i čvrstoće gelova je zabilježeno dodavanjem SiO<sub>2</sub> nanočestica (smanjenje plastične viskoznosti 63,6%, a čvrstoće 10 min gela 92,8% pri koncentraciji 0,7 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>).

**Loggins et al.** (2017) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica barita (BaSO<sub>4</sub>) veličine 5 do 600 nm na API filtraciju. Navedene nanočestice (veličina nije navedena) su dodavali u koncentraciji 1,5 % mas. i 3 % mas. u isplaku na bazi vode (voda, 1-heksadecen, Tween 20 surfaktant, natrijev dodecil-sulfat, škrob, PAC-LV, PAC-R, KCl, NaCl, bentonit, NaOH) i zaključili da je najveće smanjenje API filtracije iznosilo 21% kod koncentracije od 3 % mas.

Aftab et al. (2017) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> na reološka svojstva isplake. Navedene nanočestice (veličina nije navedena) su dodali u koncentraciji 0,3 g/l u isplaku na bazi vode (195 ml vode, 570 g/l barita, 100 g/l KCl, 0,6 g/l NaOH, 0,9 g/l flowzan, PAC) i na Fann viskozimetru su odredili reološka svojstva. Prema njihovom istraživanju 10 g/l dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> vrijednost plastične viskoznosti i naprezanja pri pokretanju se neznatno smanjila (s 22 na 21 mPa·s odnosno s 13 na 12 Pa), dok su čvrstoće 10-min gela ostale nepromijenjene (5 Pa).

**Vryzas et al.** (2017) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (veličina nije navedena) koje su dodavali u 7 %tnu bentonitnu suspenziju (600 ml deionizirane vode s 7 % mas. Na-bentonita) u koncentraciji od 0,5 % mas. na HTHP filtraciju, odnosno PPT filtraciju kroz keramički disk propusnosti 0,775  $\mu$ m<sup>2</sup>. Uvjeti ispitivanja su bili: diferencijalni talk  $\Delta p$ =34,5 bar (500 psi) i temperatura T=176 °C (350 °F) te su zaključili da se dodavanjem nanočestica Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u koncentraciji 0,5 % mas. vrijednost PPT filtracije smanjila za 47% (s 18 na 9,5 ml).

**Mijić et al.** (2017) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> (u obliku vodene suspenzije, veličine 120 nm i praha veličine 20 nm) i TiO<sub>2</sub> (u obliku vodene suspenzije, veličine 70 nm) koje su dodavali u isplaku na bazi vode (voda, 30 g/l bentonite, 2 g/l NaOH i 2 g/l PAC LV) u koncentraciji 0,5 i 1 % mas. na reološka svojstva, API filtraciju i mazivost isplake. Reološka svojstva su određena na Ofite Model 900 viskozimetru pri 25 °C i 50 °C. Istraživanje je pokazalo

da se dodavanjem nanočestica uglavnom povećava vrijednost plastične viskoznosti, a najveće povećanje je zabilježeno dodavanjem praškastih SiO<sub>2</sub> nanočestica. Osim toga, izmjerene su veće vrijednosti smičnih naprezanja pri određenim smičnim brzinama kad su se dodavale SiO<sub>2</sub> nanočestice u odnosu na slučaj kad su dodavane TiO<sub>2</sub> nanočestice. Na uređaju za određivanje mazivosti isplake određena je mazivost isplake s nanočestica nisu smanjile koeficijent trenja. Ipak, dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub> u isplaku koja je još dodatno obrađena s podmazivačem u koncentraciji 2 % vol. zabilježen je pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica. Dodavanjem SiO<sub>2</sub> nanočestica (0,5 % mas.) u isplaku s podmazivačem koeficijent trenja se smanjio za 4,6 %, dok se dodavanjem TiO<sub>2</sub> nanočestica (1 % mas.) smanjio za 14,3 % u odnosu na vrijednosti izmjerene kod osnovne isplake s podmazivačem.

Alvi et al. (2018) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica BN (borov nitrid) i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 250 (veličina nije navedena) koje su dodavali u isplaku na bazi vode (500 ml vode, 0,5 g CMC/Xanthan biopolimer (BN s CMC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s XC polimer), 2,5 g KCl, 25 g bentonita) u koncentraciji 0,0095, 0,019, 0,0285, 0,038 i 0,38 % mas. na API filtraciju i mazivost isplaka. Ispitivanje je pokazalo da se dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u koncentraciji 0,0095 % mas. API filtracija smanjila za 14,3 %, a povećanjem koncentracije došlo je do pogoršanja filtracijskih svojstava te je API filtracija bila veća nego ona izmjerena kod isplake bez nanočestica. Najveće povećanje je iznosilo 10,7 % kod koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od 0,38 % mas. Dodavanjem borovog nitrida vrijednost API filtracije se povećala pri svim koncentracijama, a najveće povećanje je iznosilo 7,1 %. Autori su ispitivali mazivost isplaka na uređaju CSM tribometar pri temperature 22 °C. Dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> smanjio se koeficijent trenja od 43 (pri koncentraciji 0,0095 % mas.) do 51 % (pri koncentraciji 0,38 % mas.), dok se dodavanjem borovog nitrida smanjio od 24 % (pri koncentraciji 0,38 % mas.) do 37 % (pri koncentraciji 0,0095 % mas.).

**Mahmoud et al.** (2018) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica  $Fe_2O_3$  veličine do 50 nm koje su dodavali u isplaku na bazi vode (319 mL vode, 24,14 g bentonite, 0,25 g polimera za povećanje viskoznosti, 0,25 g PAC, 1 g lignosulfonat, 0,5 g NaOH, 30 g CaCO<sub>3</sub>, 20 g Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) u koncentraciji 0,3, 0,5 i 1 % mas. na reološka svojstva i HTHP filtraciju. Reološka svojstva su odredili korištenjem rotacijskog viskozimetra pri 60 °C za isplaku koja je sadržavala nanočestice u koncentraciji od 0,5 % mas. Vrijednosti plastične viskoznost su se smanjile s 17,6 na 15 mPa·s, dok se naprezanje pri pokretanju neznatno povećalo s 6 na 6,12 Pa. Autori su zabilježili i povećanje

čvrstoće 10 s gela (s 4 na 5,1 Pa) i 10 min gela (s 6,6 na 8,7 Pa). Uvjeti ispitivanja HTHP filtracije su bili: diferencijalni talk  $\Delta p=20,7$  bar (300 psi) i temperatura T=121 °C (250 °F) te su zaključili da se dodavanjem nanočestica u koncentraciji 0,3 % mas. volumen filtrata smanjio za 16,9 %, dok se povećanje iznad navedene koncentracije rezultiralo povećanjem volumen filtrata te je najveće povećanje iznosilo 15,6 % kod koncentracije nanočestica 1 % mas.

**Al-saba et al.** (2018) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 27 do 43 nm, CuO veličine 40 nm i MgO veličine 20 nm koje su dodavali u 7 %-tnu bentonitnu suspenziju (465 ml vode i 35 g bentonita) u koncentraciji 0,5 i 1,5 % vol. Ispitivali su reološka svojstva pri sobnoj temperaturi i 50 °C korištenjem standardnog viskozimetra. Autori su zabilježili smanjenje vrijednosti plastične viskoznosti za oko 50%, dok se vrijednost naprezanja pri pokretanju znatno povećala (najveće povećanje iznosilo je 231% dodavanjem MgO nanočestica, zatim 121% dodavanjem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 84% dodavanjem CuO). Vrijednosti čvrstoće gela su se značajno povećale pri čemu je na najveće povećanje zabilježeno dodavanjem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica (povećanje 95%). Autori su ispitivali i API te HTHP filtraciju. Uvjeti ispitivanja HTHP filtracije su bili: diferencijalni talk Δp=34,5 bar (500 psi) i temperatura T=121 °C (250 °F) te su zaključili da se volumen filtrata povećao tako da nanočestice nisu dale pozitivan rezultat. Ispitivanjem API filtracije zabilježeno je smanjenje volumena filtrata dodavanjem CuO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica (17 % odnosno 28 % kod koncentracije od 0,5 % vol.), dok se dodavanjem nanočestica MgO API filtracija znatno pogoršala (volumen filtrata veći za 100 %).

**Gbadamosi et al.** (2018) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> (veličina nepoznata) koje su dodavali u isplaku na bazi vode (350 ml vode, 0,13 g NaOH, 25 g KCl, 15 g bentonita, 1,5 g PAC, 0,25 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 195 g barita) u koncentraciji 0,001 % mas., 0,003 % mas., 0,005 % mas. i 0,01 % mas. Ispitivali su reološka svojstva pri sobnoj temperaturi korištenjem Fann viskozimetra. Autori su zabilježili da se povećanjem koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub> znatno povećala plastična viskoznost (s 26 mPa·s do 40 mPa·s pri koncentraciji nanočestica od 0,01 % mas.), dok se vrijednost naprezanja pri pokretanju neznatno povećala s 8,9 do najviše 10,2 Pa. Povećanjem koncentracije nanočestica od 0,01 % mas. Autori su ispitivali i API te HTHP filtraciju. Uvjeti ispitivanja HTHP filtracije su bili: diferencijalni talk  $\Delta p=34,5$  bar (500 psi) i temperatura T=121 °C (250 °F) te su zaključili da se povećanjem koncentracije nanočestica volumen filtrata dobiven nakon API filtracije smanjuje s 9,6 ml koliko je zabilježeno u osnovnoj isplaci do najviše 5,1 ml,

a HTHP filtracija s 32 ml na 21 ml koliko je izmjereno kod isplake sa SiO<sub>2</sub> nanočesticama u koncentraciji 0,01 % mas. Osim toga, povećanjem koncentracije nanočestica zabilježeno je smanjenje debljine isplačnih obloga.

Kök i Bal (2019) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 15 do 20 nm (dvije vrste), 20 do 30 nm i 60 do 70 nm u četiri osnovne isplake i to: 1) osnovnu bentonitnu suspenziju (350 ml vode i 20 g bentonita), 2) osnovnu bentonitnu suspenziju s 1 g CFL (lignosulfonat), 3) osnovnu bentonitnu suspenziju s 1 g CMC i 4) osnovnu bentonitnu suspenziju s 1 g CFL i 1 g CMC u koju su dodali 0,5 g nanočestica na reološka svojstva korištenjem Fann 35 SA viskozimetra pri 25 i 49 °C. Povećanjem temperature došlo je do smanjenja vrijednosti plastične viskoznosti i smanjenja naprezanja pri pokretanju osim u slučaju kad je dodan CMC. Ukoliko se usporede rezultati za pojedinu isplaku nije zabilježen značajan utjecaj dodavanja nanočestica na reološka svojstva, tj ona su ostala nepromijenjena. Autori su ispitivali i API filtraciju te su utvrdili da se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> uglavnom povećao volumen filtrata uz nekolicinu iznimaka gdje je došlo do smanjenja volumena filtrata, ali do najviše 7 % (kod isplake s nanočestica SiO<sub>2</sub> u ovom slučaju daju pozitivne rezultate.

**Mijić et al.** (2019) su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica u obliku vodene suspenzije i to: SiO<sub>2</sub> veličine 120 nm i TiO<sub>2</sub> veličine 70 nm koje su dodavali u isplaku na bazi vode (voda, 30 g/l bentonita, 2 g/l NaOH i 2 g/l PAC LV) na API i PPT filtraciju. Ispitivanje API filtracije nije dalo pozitivan rezultat te je volumen filtrata kod svih ispitanih isplaka s nanočesticama bio veći nego u slučaju isplake bez nanočestica. Uvjeti ispitivanja PPT filtracije su bili: diferencijalni talk  $\Delta p$ =55 bar (800 psi) i temperatura T=88 °C (192 °F). U ispitivanju su korišteni keramički diskovi propusnosti 0,4 µm<sup>2</sup> (400 mD) i 0,75 µm<sup>2</sup> (750 mD). Ispitivanje je pokazalo da se PPT filtracija smanjila dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> u koncentraciji od 0,5 % mas. za 22,2 % odnosno 5,56 %, dok se vrijednost PPT filtracije povećala kod koncentracije nanočestica od 1 % mas.

## 4. TIPOVI NANOČESTICA U ISPLAKAMA

Na temelju pregleda literature može se uočiti da su ispitivani različiti tipovi nanočestica, različitih dimenzije i pri različitim koncentracijama u različitim fluidima (voda ili isplaka). Do sada su najčešće ispitivane nanočestice: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Od ostalih tipova nanočestica ispitivane su Fe<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO, ZnO, MgO, ugljikove nanocijevi, nanočestice barita, nanočestice grafena i čađe (crni ugljen).

Sažeti pregled tipa, veličine i koncentracije nanočestica koje su autori koristili u ispitivanjima prikazan je u tablici 4-1.

Tablica 4-1. Pregled tipa, veličine i koncentracije nanočestica korištenih u dosadašnjim ispitivanjima

Autor	Tip	Veličina	Koncentracija
	nanočestica	nanočestica	nanočestica u isplaci
Sayyadnejad et al.	ZnO	14 nm do 25 nm	ND
(2008)	LIIO	1 + mii do 23 mii	
Sensoy et al. (2009)	SiO <sub>2</sub>	20 nm	10 % mas.
Paiaman i Duraya (2009)	čađa (crni	30 nm	2 % vol.
	ugljen)		
Javeri et al. (2011)	SiO <sub>2</sub>	40 nm do 130 nm	3 % vol.
Cai et al. (2011)	SiO <sub>2</sub>	5 do 22 nm	10 % mas.
Srivatsa i Ziaja (2012)	SiO <sub>2</sub>	ND	10, 20 i 30 % mas.
Riley et al. (2012)	SiO <sub>2</sub>	ND	3 % mas.
Zakaria et al. (2012)	komercijalne	1 do 30 nm	
	nanočestice i	nanočestice koje	
	nanočestice	su autori sami	ND
	koje su	napravili,	
	autori sami	20 do 40 nm	
	napravili	komercijalne	

	nanoaditiv		
Li et al. (2012)	(nepoznat	ND	3 %
	sastav)		
Hoelscher et al. (2012)	SiO <sub>2</sub>	5 do 100 nm	3 % mas.
	ugljikove		0,6 % do 1,7 %
	nanocijevi i	ND	grafenovog oksida, 1,37
Filedheim et al. (2012)	grafenov		kg ugljikovih nanocijevi
	oksid		po 1 m <sup>3</sup> isplake
Sharma et al. (2012)	SiO <sub>2</sub>	20 nm	ND
	nanočestice		
	različitih		
Riveland (2013)	proizvođača	7 do 120 nm	0,1, 0,5 i 1 % mas.
	(tip		
	nepoznat)		
N	Fe(OH) <sub>3</sub> i	ND	0,2 % do 2 % mas.
Nwaoji et al. (2013)	CaCO <sub>3</sub>		
Yu et al. (2013)	SiO <sub>2</sub>	17 do 20 nm	ND
Jung et al. (2013)	ND	20 do 30 nm pore	3%-tna i 10%-tna otopina
		u šejlu	
Nasser et al. (2013)	grafitni prah	40 nm	3 % mas.
	$TiO_2$ , $Al_2O_3$ ,		
Ismail et al. (2014)	CuO,	ND	ND
	ugljikove		
	nanocijevi		
		SiO <sub>2</sub> 40 do 100	
Jabrayilov (2014)	SiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub>	nm,	0,1, 0,25 i 0,5 % mas.
		TiO <sub>2</sub> 40 do 60 nm	
Contreras et al. (a)	Fe. Ca	ND	0.5. 1 i 2.5 % mas
(2014)	-,		-,-,,-,-,-,-,-,-,-,-,-,-,-,-,-,-,-,-,

Contreras et al. (b) (2014)	Fe, Ca	30 nm i 60 nm	0,5, 1 i 2,5 % mas.
Contreras et al. (c) (2014)	Fe, Ca	ND	0,5 i 2,5 % mas.
Fakoya i Shah (2014)	SiO <sub>2</sub>	20 nm	0,058, 0,24 i 0,4 % mas.
Jahns (2014)	TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> i Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40 do 60 nm, SiO <sub>2</sub> 40 nm	0,1, 0,25, 0,5, 0,75 i 1 % mas.
Taraghikhah et al. (2015)	SiO <sub>2</sub>	1 do 60 nm	0,5, 1 i 2 % mas.
Vryzas et al. (2015)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i SiO <sub>2</sub>	< 50 nm: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 12 nm: SiO <sub>2</sub>	0,5, 1,5 i 2,5 % mas.
Taha i Lee (2015)	nano grafen	ND	ND
Wagle et al. (2015)	nove nanočestice	ND	ND
Bose et al. (2015)	lebdeći pepeo	100 do 800 nm	1 % vol.
Wahid et al. (2015)	SiO <sub>2</sub> u obliku praha	10 do 20 nm	0,16 do 1,05 % mas.
Zhang et al. (2015)	mikro-nano čestice	0,1056 μm (srednji promjer)	0,5, 1 i 2 % mas.
Ponmani et al. (2015)	CuO i ZnO	< 50 nm: ZnO i CuO, mikro čestice do 10 μm: ZnO i mikročestice do 5 μm: CuO	0,1, 0,3 i 0,5 % mas.
Amarfio i Abdulkadir (2015)	Fe <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	100 nm	0,13, 0,27 i 0,4 % mas.

Boul et al. (2016)	SiO <sub>2</sub>	10 do 20 nm: nanosilika A i 12 nm: nanosilika B	0,7, 1,4 i 2,8 % vol.
Krishnan et al. (2016)	nanočestice na bazi bora (B)	ND	1 do 5 % vol.
Mahmoud et al. (2016)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i SiO <sub>2</sub>	<50 nm: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 12 nm: SiO <sub>2</sub>	0,3, 0,5, 1,5 i 2,5 % mas.
Sedaghatzadeh et al. (2016)	SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> , ugljikove nanocijevi	20 nm: SiO <sub>2</sub> , 80 nm: CaCO <sub>3</sub> , ugljikove nanocijevi 15 nm promjera, 1 do μm duljine	2 % na masu dodanog bentonita
Caldarola et al. (2016)	barit	744 nm i 1205 nm (srednji promjer)	3 % mas.
Salih et al. (2016)	SiO <sub>2</sub>	ND	0,1, 0,3, 0,5, 0,7% mas.
Salih i Bilgesu (2017)	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> i Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ND	0,1, 0,3, 0,5 i 0,7 % mas.
Loggins et al. (2017)	BaSO <sub>4</sub>	5 do 600 nm	1,5 % mas. i 3 % mas.
Aftab et al. (2017)	SiO <sub>2</sub>	ND	0,3 g/l
Ismail et al. (2016)	SiO <sub>2</sub>	12 nm	0,003, 0,006, 0,03, 0,06, 0,3 i 0,6 g/l
Vryzas et al. (2017)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ND	0,5 % mas.
Mijić et al. (2017)	SiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub>	120 i 20 nm: SiO <sub>2</sub> , 70 nm: TiO <sub>2</sub>	0,5 i 1 % mas.

Alvi et al. (2018)	BN (borov nitrid) i Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ND	0,0095, 0,019, 0,0285, 0,038 i 0,38 % mas.
Mahmoud et al. (2018)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50 nm	0,3, 0,5 i 1 % mas.
Al-saba et al. (2018)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO i MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 27 do 43 nm, CuO 40 nm i MgO 20 nm	0,5 i 1,5 % vol.
Gbadamosi et al. (2018)	SiO <sub>2</sub>	ND	0,001 % mas., 0,003 % mas., 0,005 % mas. i 0,01 % mas.
Kök i Bal (2019)	SiO <sub>2</sub>	15 do 20 nm, 20 do 30 nm i 60 do 70 nm	0,5 g
Mijić et al. (2019)	SiO <sub>2</sub> i TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> 120 i 20 nm, TiO <sub>2</sub> 70 nm	0,5 i 1 % mas.

\*ND – podatak nije dostupan

Na temelju podataka prikazanih u tablici 4-1 može se zaključiti da su najčešće ispitivane nanočestice SiO<sub>2</sub>. U provedenim ispitivanjima korištene su nanočestice u obliku praha ili suspendirane u nekom od fluida (najčešće voda) veličine od 5 nm (Cai et al., 2011; Patil i Deshpande, 2012; Hoelscher et al., 2012) do 1205 nm odnosno do veličine mikročestica (Caldarola et al., 2016). Nanočestice su u osnovni fluid dodavane u različitim koncentracijama, od 0,0095 do čak 30 % mas. Na temelju rezultata provedenih ispitivanja zaključeno je da nanočestice, zbog njihove velike specifične površine, treba dodavati u isplaku u manjim koncentracijama jer se već pri malim koncentracijama postižu zadovoljavajući rezultati.

Osim toga, u ispitivanjima su korištene nanočestice u obliku praha ili dispergirane u nekom od fluida (najčešće voda). Na slici 4-1 je prikazan primjer nanočestica  $SiO_2$  u obliku praha, te suspenzija nanočestica  $SiO_2$  i  $TiO_2$  u vodi.



Slika 4-1. Nanočestice SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> suspendirane u vodi i nanočestice SiO<sub>2</sub> u obliku praha

U nastavku se detaljnije opisuju ispitivane nanočestice.

**Nanočestice SiO**<sub>2</sub> su daleko najčešće ispitivana vrste nanočestica, obično imaju veličinu od 5 do 100 nm, a dostupne su u obliku bijelog praha te suspenzije različite čistoće (sadržaja nanočestica) (slika 4-1). Gustoća SiO<sub>2</sub> iznosi oko 2 500 kg/m<sup>3</sup>, temperatura tališta 1 600 °C, a vrelište 2 230 °C (www.americanelements.com/silicon-oxide-nanoparticles-nanopowder). Na slici 4-2 lijevo je prikazana TEM snimka suhih nanočestica SiO<sub>2</sub> prosječne veličine 30 nm, čistoće 99,5 %, specifične površine 180 do 600 m<sup>2</sup>/g (www.us-nano.com/inc/sdetail/408), dok je desno prikazana TEM snimka nanočestica SiO<sub>2</sub>, prosječne veličine čestice 30 nm, suspendiranih u vodi u koncentraciji 25 % mas. (www.us-nano.com/inc/sdetail/626).



**Slika 4-2.** TEM snimke suhih nanočestica SiO<sub>2</sub> (lijevo) i nanočestica SiO<sub>2</sub> suspendiranih u vodi (desno) (www.us-nano.com/inc/sdetail/408 i www.us-nano.com/inc/sdetail/626)

<u>Nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> su, uz nanočestice SiO<sub>2</sub>, najčešće ispitivan tip nanočestica. Dostupne su u obliku bijelog praha i vodene suspenzije u različitim koncentracijama. Temperatura tališta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica iznosi 2 977 °C (www.americanelements.com/aluminum-oxide-nanoparticles-nanopowder). Na slici 4-3 su prikazane nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prosječne veličine čestica 50 nm u obliku praha (slika lijevo), te kao 20 %-tna suspenzija nanočestica u vodi (slika desno) (www.s.b5z.net/i/u/10091461/i/US3004-big.jpg).



**Slika 4-3.** Nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u obliku praha (lijevo) i nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspendirane u vodi (desno) (www.s.b5z.net/i/u/10091461/i/US3004-big.jpg)

<u>Nanočestice TiO<sub>2</sub></u> obično imaju veličinu čestica od 20 do 80 nm, ali su na tržištu dostupne i do veličine od 200 nm. Mogu se pojaviti u obliku bijelih kristalića te suspenzije različite koncentracije TiO<sub>2</sub> u vodi (www.americanelements.com/titanium-oxide-nanoparticles-nanopowder). Na slici 4-4 lijevo je prikazana TEM snimka TiO<sub>2</sub> nanočestica prosječne veličine 18 nm, specifične površine 200 do 240 m<sup>2</sup>/g (www.us-nano.com/inc/sdetail/269), dok je desno TEM snimka TiO<sub>2</sub> nanočestica prosječne veličine 30 do 50 nm dispergiranih u vodi u koncentraciji 40 % mas. (www.us-nano.com/inc/sdetail/2610).



**Slika 4-4.** TEM snimke nanočestica TiO2 prosječne veličine 18 nm (lijevo) i prosječne veličine 30 do 50 nm suspendiranih u vodi u koncentraciji 40 % mas. (desno) (www.us-nano.com/inc/sdetail/269 i www.us-nano.com/inc/sdetail/2610)

<u>Nanočestice Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> obično imaju veličinu čestica od 20 do 40 nm, ali su na tržištu dostupne i do veličine od 100 nm. Mogu se pojaviti u obliku crvenosmeđeg praha te suspenzije različite koncentracije Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u vodi (www.americanelements.com/iron-iii-oxide-nanoparticles-nanopowder). Na slici 4-5 prikazane su nanočestice Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u obliku praha.



Slika 4-5. Nanočestice Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u obliku praha (www.what-is-nanotechnology.com)

Na slici 4-6 lijevo je prikazana TEM snimka nanočestica  $Fe_2O_3$  prosječne veličine 30 nm, specifične površine 20 do 60 m<sup>2</sup>/g (www.us-nano.com/inc/sdetail/594), dok je desno TEM snimka

nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prosječne veličine 20 nm dispergiranih u vodi u koncentraciji 10 % mas. (www.us-nano.com/inc/sdetail/20719).



**Slika 4-6.** TEM snimke nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prosječne veličine 30 nm (lijevo) i prosječne veličine 20 nm dispergiranih u vodi u koncentraciji 10 % mas. (desno) (www.us-nano.com/inc/sdetail/594 i www.us-nano.com/inc/sdetail/20719)

## 5. ISPITIVANJE UTJECAJA NANOČESTICA NA STABILNOST KANALA BUŠOTINE I SVOJSTVA ISPLAKE

Zadnjih godina se sve više ispituje utjecaj dodavanja nanočestica u isplaku na njena svojstva. Od ispitivanja najveći broj se odnosi na mogućnosti čepljenja pora šejlova s nanočesticama, čime se smanjuje filtracija, te očvršćava stijenke kanala bušotine i posljedično povećava stabilnost kanala bušotine. Osim tih ispitivanja, ispitivan je i utjecaj nanočestica na mazivost isplaka, reološka svojstva isplaka, filtraciju te debljinu isplačnog obloga.

## 5.1. Utjecaj nanočestica na očvršćavanje stijenki kanala bušotine

Tijekom izrade kanala bušotine javljaju se mnogobrojni problemi koje je potrebno riješiti kako bi se omogućio siguran nastavak bušenja u skladu sa zadanim projektom. Oko 75 % svih stijena kroz koje se buši otpada na šejlove, dok se oko 90 % svih problema vezanih uz nestabilnost kanala bušotine događa tijekom bušenja kroz šejlove (Yan et al., 2013). Jedan od najčešćih problema s kojim se operateri susreću tijekom izrade kanala bušotine je gubitak cirkulacije isplake. Problem gubitka cirkulacije isplake postoji od najranijih dana naftne industrije, a ozbiljnija pažnja mu je posvećena s povećanjem dubine kanala bušotine i pri bušenju kroz djelomično iscrpljena ležišta ugljikovodika u kojima je trenutna vrijednost slojnog tlaka znatno manja od početne. Naftna industrija godišnje troši milijune dolara kako bi se smanjili gubici isplake te umanjili problemi koje oni uzrokuju, kao što su: neproduktivno vrijeme bušenja, zapinjanje bušaćih alatki, nenadani dotoci, a često i napuštanje bušotine. Ta ulaganja se ponajprije odnose na razvoj novih materijala i tehnologija koji bi pridonijeli smanjenju gubitaka isplake te na taj način povećali učinkovitost, sigurnost i isplativost izrade bušotina. Također, gubitak cirkulacije isplake se oduvijek smatrao jednim od glavnih razloga smanjenja proizvodnje ugljikovodika zbog prodiranja isplake u ležišne stijene i djelomičnog začepljenja (zagađenja) pora njenim česticama. Problem gubljenja isplake nije vezan uz određeno područje već se može dogoditi na bilo kojoj dubini kanala bušotine. Općenito, kod izrade kanala bušotine pod djelovanjem diferencijalnog tlaka koji predstavlja razliku između tlaka u kanalu bušotine i slojnog tlaka dolazi do izdvajanja tekuće faze (filtrata) iz isplake u stijene pribušotinske zone. Istovremeno se na stijenkama kanala bušotine odlažu čvrste čestice iz isplake stvarajući isplačni oblog (engl. mud cake). Povećanjem tlaka u bušotini, u trenutku kada se dosegne tlak frakturiranja stijena dolazi do nastanka pukotine. Daljnjim povećanjem tlaka u bušotini dolazi do širenja pukotine i gubljenja isplake. Da bi se spriječilo gubljenje isplake u okolne stijene tijekom izrade kanala bušotine potrebno je poduzeti određene preventivne mjere. Prvo treba pripremiti isplaku gustoće zbog koja tlak na sloj neće premašiti tlak frakturiranja. Na slici 5-1 su prikazani gradijenti tlakova koje je prilikom projektiranja kanala bušotine potrebno znati jer se na temelju njih određuju dubine ugradnje kolona zaštitnih cijevi te gustoća isplake. Tamnoplavom bojom je označen gradijent geostatičkog tlaka koji najčešće iznosi 0,226 bar/m dubine. Geostatički tlak predstavlja tlak uzrokovan težinom (opterećenjem) stupca pokrovnih stijena. Crvenom bojom je označen gradijent tlaka frakturiranja čije će premašivanje rezultirati stvaranjem pukotina u stijenama, dok je svijetloplavom bojom označen gradijent slojnog tlaka. Ukoliko je gradijent tlaka fluida u bušotini manji od gradijenta slojnog tlaka, dolazi do dotoka slojnog fluida u kanal bušotine. Zelenom bojom je prikazan gradijent tlaka kolapsa stijenki kanala bušotine ispod kojeg stijena više nije stabilna te postoji opasnost od gubitka integriteta i urušavanja, a do toga dolazi ukoliko stupac isplake ostvaruje nedovoljan tlak na stijenke kanala bušotine. Tijekom optoka isplake dolazi do povećanja tlaka koji djeluje na stijenke kanala bušotine zbog djelovanja otpora protjecanju isplake u prstenastom prostoru. Taj tlak se može izraziti preko gustoće isplake koja se u tom slučaju naziva ekvivalentna gustoća isplake u cirkulaciji (engl. Equivalent Circulation Density - ECD), a predstavlja onu gustoću isplake čiji bi stupac ostvario tlak jednak sumi hidrostatičkog tlaka i dinamičkog tlaka u prstenastom prostoru koji nastaje kao posljedica trenja pri protjecanju isplake.



Slika 5-1. Gradijenti tlakova u bušotini i okolnim stijenama (Cook, 2011)

U području A na slici 5-1 vrijednost gustoće isplake se mora održavati tako da bude između vrijednosti krivulja gradijenata slojnog tlaka te tlaka frakturiranja. U području B je prikazan slučaj djelomično iscrpljenog ležišta što se može zaključiti iz krivulja gradijenata tlakova koji su se smanjili uslijed pridobivanja ugljikovodika iz takvih ležišta. Područje C predstavlja sigurno područje u kojem je potrebno održavati ECD između gradijenata tlaka kolapsa i gradijenta tlaka frakturiranja. Razlog zbog kojeg je gradijent tlak kolapsa veći od gradijenta slojnog tlaka leži u činjenici da se radi o stijenama koje imaju malu čvrstoću te je potrebno održavati takvu gustoću isplake čiji će stupac ostvariti protutlak na stijenke kanala bušotine te spriječiti urušavanje takvih stijena. Područje D predstavlja područje u kojem je mala razlika između gradijenta slojnog tlaka i

gradijenta tlaka frakturiranja te male promjene u gustoćama isplake mogu izazvati pukotine u stijenkama kanala bušotine (povećanje gustoće) ili pak dotok slojnog fluida (smanjenje gustoće).

Osim održavanja odgovarajuće gustoće isplake i tlaka u kanalu bušotine, u isplaku se preventivno dodaju materijali za očvršćavanje stijenki (*engl. Wellbore Strengthening Materials – WSM*). Oni su vrlo slični materijalima za zatvaranje mjesta gubljenja isplake, a razlikuju se po tome što se koriste preventivno u svrhu zatvaranja postojećih prirodnih pukotina, a time i povećanja čvrstoće stijena odnosno povećanja tlaka frakturiranja tih očvrsnutih stijena (slika 5-2).



**Slika 5-2.** Materijali za očvršćavanje stijenki kanala bušotine povećavaju tlak iniciranja pukotina (Gaurina-Međimurec et al., 2015)

U slučaju da ipak dođe do gubljenja isplake, u isplaku se dodaju konvencionalni materijali za zatvaranje mjesta gubljenja isplake (*engl. Lost Circulation Materials - LCM*). Oni u procesu bušenja i tehnologiji isplaka predstavljaju finozrnate materijale određenih dimenzija koji se dodaju u isplake kako bi se spriječilo njihovo gubljenje, međutim čak i uporabom takvih materijala ne može se postići dovoljno kvalitetno ojačanje stijenki kanala bušotine te potpuno izbjeći gubitak isplake. Oni djeluju na način da čepe i formiraju isplačni oblog na pukotinama u stijeni, pa se zato primjenjuju materijali čije dimenzije odgovaraju veličini pukotina koje moraju zatvoriti. Zahvaljujući primjeni takvih materijala dinamički tlak u bušotini može biti veći od tlaka frakturiranja, a da ne dođe do gubljenja isplake budući da je u bušotini potreban veći tlak da se povećaju postojeće pukotine ili stvore nove pukotine. Na slici 5-3 navedeni su materijali za

zatvaranje mjesta gubljenja isplake (LCM) te materijali za očvršćavanje stijenki kanala bušotine (WSM).



**Slika 5-3.** Materijali za zatvaranje mjesta gubljenja isplake i materijali za očvršćavanje stijenki kanala bušotine (Cook, 2011)

Očvršćavanje stijenki kanala bušotine može se primijeniti u slučajevima kad se bušotina izrađuje u područjima gdje se učestalo javljaju gubici isplake, kad je mala razlika između slojnog tlaka i tlaka frakturiranja, za izradu bušotina u već iscrpljenim ležištima gdje se uslijed crpljenja ugljikovodika smanjio ležišni tlak, a u nekim slučajevima omogućuje izradu kanala bušotine uz smanjeni broj potrebnih kolona zaštitnih cijevi (Gaurina-Međimurec, 2015).

Posljednjih godina sve se više bušotina izrađuju kroz nekonvencionalna ležišta, ponajprije šejlove za koje je karakteristično da imaju ekstremno malu propusnost i da sadrže pore čija je prosječna veličina od 10 do 30 nm (Sensoy et al., 2009). Šejl je finozrnata klastična sedimentna stijena s određenim udjelom minerala gline sklonih hidrataciji, tj. vezivanju vode (Pašić, 2012). Osnovni uzrok zbog kojeg dolazi do nestabilnosti kanala bušotine je međudjelovanje vode iz isplake i šejla (fizikalno-kemijski uzroci nestabilnosti kanala bušotine), pri čemu dolazi do
hidratacije minerala gline te njihovog bubrenja i disperzije. Osim navedenog, na stabilnost kanala bušotine negativno utječu i mehanički uzroci kao što su naprezanja u pribušotinskoj zoni te mehanička (čvrstoća, Youngov modul elastičnosti, anizotropija i dr.) i petrofizikalna svojstva šejla (šupljikavost, propusnost) (Pašić, 2012). Konvencionalni materijali za čepljenje i očvršćavanje stijenki kanala bušotine zbog svojih većih dimenzija ne mogu začepiti nanopore u šejlovima. Stoga su se počela provoditi ispitivanja s nanočesticama u isplaci koje zbog svojih malih dimenzija mogu ući u minijaturne pukotine stijenki kanala bušotine, popuniti taj prostor te ojačati i očvrsnuti stijenu što će za posljedicu imati i povećanje tlaka frakturiranja razmatranog šejla (Gaurina-Međimurec i Mijić, 2019). Za potrebe takvih ispitivanja utjecaja promjene tlaka frakturiranja uslijed dodavanja aditiva u isplaku razvijen je uređaju za hidrauličko frakturiranje (*engl. Hydraulic Fracturing Apparatus*) (Liberman, 2012).

# 5.2. Utjecaj nanočestica na smanjenje propusnosti šejlova i povećanje stabilnosti kanala bušotine

Problemi koji se javljaju tijekom izrade kanala bušotine mogu biti različiti (gubljenje isplake, povećana torzija i nateg, zaglave i dr.), a najčešće su povezani s nestabilnošću kanala bušotine. Rješavanje problema vezanih uz nestabilnost kanala bušotine predstavlja za naftnu industriju trošak od milijuna dolara godišnje (Amanullah i Al-Tahini, 2009).

Za stabiliziranje šejlova naftna industrija je koristila isplake na bazi ulja koje ne reagira s mineralima glina u šejlu, ali zbog štetnog utjecaja na okoliš korištenje uljnih isplaka nije uvijek moguće (Sensoy et al., 2009). Da bi se spriječio prodor vode u nanopore šejla, naftna industrija se okrenula nanočesticama koje bi zbog svojih malih dimenzija mogle ući u pore šejla te sprječiti daljnji utok vode iz isplake u šejl.

U tablici 5-1 su prikazane različite vrste stijena, uobičajene propusnosti, dimenzije njihovih pora te materijali koji se koriste za čepljenje pora takvih dimenzija.

Vrsta stijena	Propusnost, µm <sup>2</sup>	Veličina pora	Materijal za čepljenje pora	
Šejl	10-9	< 1 µm	Nanočestice	
Silt	10-6	1 do 10 µm	Nano i mikročestice	
Konsolidirani	10 <sup>-3</sup>	10 do 100 um	Nano i mikročestice	
pijesak	10	10 40 100 µm		
Nekonsolidirani	1	> 100 um	Nano, mikro i makročestice	
pijesak	-	2 100 µm		

**Tablica 5-1.** Vrste stijena, propusnosti, dimenzije pora te materijali koji se koriste za čepljenje (Amanullah i Al-Tahini, 2009)

Na slici 5-4 je prikazano djelovanje nanočestica na smanjenje filtracije te povećanje stabilnosti kanala bušotine.



**Slika 5-4.** Djelovanje nanočestica na smanjenje filtracije te povećanje stabilnosti kanala bušotine (Contreras et al., 2014b)

Na slici 5-4 (a) je prikazan slučaj kad su u isplaku dodani konvencionalni materijali za čepljenje pora koji popunjavaju pukotine na stijenkama kanala bušotine, ali i dalje dolazi do prodiranja filtrata isplake u stijenu. Dodavanjem nanočestica, čepe se prostori među većim česticama što ima za posljedicu stvaranje kvalitetnog, tankog, nepropusnog isplačnog obloga (slika 5-4 b).

## 5.3. Utjecaj nanočestica na bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta

Da bi se dobio bolji uvid utjecaja nanočestica na smanjenje bubrenja stijena, te samim time povećanje stabilnosti stijenki kanala bušotine u okviru ovog doktorskog rada su pripremljeni umjetni uzorci stijena (tzv. peleti) koji sadrže bubrivu komponentu. Oni su podvrgnuti bubrenju kako bi se ispitao utjecaj dodavanja nanočestica na smanjenje bubrenja peleta, odnosno na povećanje stabilnosti kanala bušotine.

Peleti su se sastojali od bentonita kao bubrive komponente i kvarca kao inertne komponente u omjeru 1:1, a pripremljeni su tako da je u ćeliju kompaktora stavljeno 6 g svake komponente te se primijenio tlak od 41,36 MPa (6000 psi) u trajanju od 30 minuta. Ukoliko se uzme u obzir da je geostatički tlak stijena iznosi 2300 kg/m<sup>3</sup>, tlak komprimiranja od 41,36 MPa odgovara geostatičkom tlaku na dubini cca 1800 m. Nakon komprimiranja, peleti su podvrgnuti bubrenju korištenjem uređaja za mjerenje bubrenja (engl. *Linear Swell Meter*) kompanije Ofite. Bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta je ispitivano tijekom 24 sata pri sobnoj temperaturi. Na slici 5-5 je prikazana procedura ispitivanja utjecaja nanočestica na bubrenje peleta.



Slika 5-5. Procedura ispitivanja utjecaja nanočestica na bubrenje peleta

## 5.4. Utjecaj nanočestica na smanjenje torzije i povećanje mazivosti

U praksi nijedna bušotina nije u potpunosti vertikalna, odnosno kanal bušotine gotovo uvijek ima otklon od vertikale. Zbog otklona kanala veća je mogućnost da će alatke doći u kontakt sa stijenkama kanala bušotine, pri čemu se javlja sila trenja koja uzrokuje povećanje torzije tijekom rotacije alatki te povećanje potrebnog natega pri izvlačenju alatki iz kanala bušotine. Isplake na bazi ulja posjeduju puno bolja podmazujuća svojstava u odnosu na isplake na bazi vode, ali je njihova upotreba ograničena zbog njihove visoke cijene te štetnog utjecaja na okoliš. Stoga se najčešće koriste isplake na bazi vode u koje se dodaju klasični podmazivači (ulje, grafit) čija je svrha povećati mazivost isplake te time smanjiti koeficijent trenja između bušaćih alatki i stijenki kanala bušotine. Smanjenje koeficijenta trenja je funkcija sastava fluida (Gaurina-Međimurec et al., 2012; Young i Friedheim, 2013; Mojammadi et al., 2016). Podmazivači u isplakama na bazi vode sastoje se od tvari koje imaju afinitet prema metalnim površinama (npr. bušaće alatke) koje dolaze u kontakt s drugim metalnim površinama (npr. zaštitne cijevi) ili stijenama (Amorim et al., 2012). Mazivost isplake se određuje uređajem za određivanje mazivosti isplaka (*engl. Lubricity Tester*) prikazan na slici 5-6.



Slika 5-6. Uređaj za određivanje mazivosti isplaka kompanije OFITE

Kod ispitivanja mazivosti dovode se u kontakt dvije metalne površine između koji se javlja sila trenja odnosno rotirajući prsten se postavlja na rotirajuću osovinu te se tijekom mjerenja dovodi u kontakt s nepomičnim metalnim blokom. Rotirajući prsten i metalni blok su tijekom ispitivanja uronjeni u posudu s fluidom. Kako prsten rotira, ispitni fluid oblaže tankim filmom kontaktne površine između prstena i bloka te utječe na trenje između dviju kontaktnih površina. Prije mjerenja mazivosti isplaka uređaj je potrebno kalibrirati korištenjem deionizirane vode. Voda se ulije u ispitnu posudu te se rotirajući prsten i disk urone u nju. Nakon što se uređaj dovede do brzine rotacije osovine, a samim time i prstena od 60 o/min, korištenjem poluge primjeni se moment od 17 Nm (150 lb-in) na nepomični blok te se ostvari kontakt dviju metalnih površina. Nakon 5 minuta očitana vrijednosti torzije na uređaju bi trebala iznositi 34, što odgovara koeficijentu trenja od 0,34. Prema uputama proizvođača ukoliko je očitanje torzije nakon 5 minuta unutar 32 do 36, korištenjem jednadžbe 5-1 odredi se korekcijski faktor (*engl. Correction factor - CF*), a ukoliko su zabilježene vrijednosti izvan raspona koji je proizvođač naveo u uputama, rezultati mjerenja su nepouzdani.

Korekcijski faktor = 
$$\frac{34}{0$$
čitana vrijednost torzije (32 do 36)} (5-1)

Nakon određivanja korekcijskog faktora, pri jednakim uvjetima (60 o/min i 17 Nm), provodi se ispitivanje mazivosti isplake u trajanju od 5 minuta nakon čega se očita i zabilježi vrijednost torzije. Na temelju određenog korekcijskog faktora i očitane vrijednosti torzije izračuna se koeficijent trenja korištenjem jednadžbe 5-2 (OFI Testing Equipment, Inc., 2012):

Koeficijent trenja = 
$$\frac{O\check{c}itanje torzije \times korekcijski faktor (CF)}{100}$$
 (5-2)

U tablici 5-2 su dane uobičajene vrijednosti koeficijenata trenja različitih isplaka.

Tin isplake	Koeficijent trenja					
Tip isplace	U otvorenom kanalu	U zacjevljenom kanalu				
Isplake na bazi vode						
obična	0,45 - 0,65	0,30 - 0,40				
obrađena	0,40 - 0,60	0,22 - 0,32				
obrađena podmazivačima	0,35 – 0,55	0,20 - 0,30				
Isplake na bazi ulja						
obična	0,20 - 0,40	0,10 - 0,20				
obrađena	0,15 - 0,35	0,08 - 0,13				
obrađena podmazivačima	0,10-0,20	0,05 - 0,15				

Tablica 5-2. Vrijednosti koeficijenata trenja različitih isplaka (Gaurina-Međimurec, 2009)

Istraživanja pojedinih autora su pokazala da bi se nanočestice mogle koristiti kao podmazivači u isplakama na bazi vode. Razlog tomu leži u činjenici da zahvaljujući svojoj velikoj specifičnoj površini nanočestice mogu stvoriti tanki film na stijenkama alatki te popuniti sitne prostore i smanjiti njihovu hrapavost (Al-Yasiri i Al-Sallami, 2015). U tablici 5-3 je prikazan utjecaj vrste, veličine i koncentracija nanočestica korištenih u različitim laboratorijskim istraživanjima na mazivost isplake.

Izvor	Vrsta korištenih nanočestica	Veličina (nm)	Koncentracija	Sastav isplake	Vrsta ispitivanja i uvjeti ispitivanja	Utjecaj dodavanja nanočestica na mazivost isplaka
Taraghikhah et al., 2015	SiO2	ND	0,5, 1 i 2 % mas.	Isplaka na bazi vode (sol, viskozifer, aditiv za smanjenje filtracije)	Uređaj Mud cake friction Coefficient Tester NZ- 3A	Mazivost isplaka poboljšana za 69 % pri koncentraciji nanočestica od 1 % mas.
Taha i Lee, 2015	grafen	ND	1, 2, 3, 4 i 5 %	Slana polimerna isplaka gustoće 1 200 kg/m <sup>3</sup> i isplaka na bazi vode za uvjete visokog tlaka i temperature gustoće 1 620 kg/m <sup>3</sup>	Uređaj za određivanje mazivosti isplake (Lubricitiy tester)	Smanjen koeficijent trenja za oko 70 do 80 %; smanjenje koeficijenta trenja za oko 50 %
Caldarola et al. (2016)	barit	744 nm i 1205 nm (srednji promjer)	3 % mas.	Isplaka na bazi vode (sastav nepoznat)	Uređaj za određivanje mazivosti isplake (Lubricitiy tester)	Smanjenje koeficijenta trenja za 34,2 %
Mijić et al., 2017	SiO <sub>2</sub> u obliku vodene suspenzije i	$\begin{array}{c} \text{SiO}_2 \ 20 \ \text{nm} \\ \text{prah}), \ \text{SiO}_2 \\ 120 \ \text{nm} \\ \text{(vodena)} \end{array}$	0,5 i 1 % mas.	Voda, 30 g/l bentonita, 2 g/l PAC LV, 2 g/l NaOH	Uređaj za određivanje mazivosti isplake	Nanočestice same nisu smanjile koeficijent

**Tablica 5-3.** Utjecaj vrste, veličine i koncentracije nanočestica korištenih u različitim laboratorijskim istraživanjima na mazivost isplake

	praha, TiO <sub>2</sub>	suspenzija).			(Lubricitiv	trenia:
	u obliku	$TiO_2 70 \text{ nm}$			tester)	smanienie
	vodene	(vodena			,	koeficijenta
	suspenzije	suspenzija)				trenja za 4,6 %
	1 5	1 5 /				(SiO <sub>2</sub> u isplaci s
						2 % vol.
						podmazivača);
						smanjenje
						koeficijenta
						trenja za 14,3 %
						(TiO <sub>2</sub> u isplaci s
						2 % vol.
						podmazivača)
						FeaOa
						smanienie
				Isplaka na		koeficijenta
				bazi vode		trenia od 43 do
				(500 mL	CSM	51 %, borov
Alvi et al	BN (borov		0,0095, 0,019,	vode 0.5 g	tribometar	nitrid smanienie
2018	nitrid) i	ND	0,0285, 0,038 i	CMC/Xanthan	pri	od 24 % (pri
2010	$Fe_2O_3$		0,38 % mas.	biopolimer.	temperaturi	koncentraciji
				2.5 g KCl. 25	22 °C	0.38 % mas.) do
				g bentonita)		37 % (pri
						koncentraciii
						0,0095 % mas.)
						,,

\*ND – podatak nije dostupan

Na temelju podataka prikazanih u tablici 5-3 može se zaključiti da se dodavanjem nanočestica može smanjiti koeficijent trenja za više od 4,6 % pa do 80 % kako je prikazano u radu autora Taha i Lee (2015). Najveći dio dosadašnjih ispitivanja je proveden na uređaju za određivanje mazivosti islake (Lubricity testeru) pa je u okviru ovog doktorskog rada ispitan utjecaj nanočestica na povećanje mazivosti isplake korištenjem navedenog uređaja (slika 5-6).

# 5.5. Utjecaj nanočestica na filtracijska svojstva isplaka

Uz ranije navedene utjecaje dodavanja nanočestica na svojstva isplaka, istraživan je i utjecaj dodavanja nanočestica u isplaku na smanjenje filtracije. Filtracija predstavlja sposobnost isplake da propusne stijene obloži tankim isplačnim oblogom čime se sprječava se daljnje prodiranje filtrata u stijenu odnosno očvršćuju stijenke kanala bušotine te pospješuje održavanje stabilnosti kanala bušotine. Za određivanje filtracije isplake koriste se: API filter preša (tlak 6,9 bar i sobna temperatura) te HTHP filter preša (visoki tlak i visoka temperatura).

API filter preša se sastoji od ćelije u koju se ulije isplaka na koju se primjenjuje tlak od 6,9 bar (100 psi) u trajanju od 30 minuta pri čemu se mjeri volumen filtrata koji se izdvoji iz isplake kroz filter papir (Whatman No.50) i skupi u menzuri. Površina filtar papira, a time i filtracije iznosi 45,8 cm<sup>2</sup> (7,1 in<sup>2</sup>). API filter preša je prikazana na slici 5-7.



Slika 5-7. API filter preša

HTHP filter preša se sastoji od ćelije u koju se ulijeva isplaka na koju se primjenjuje visoki tlak i temperatura (tlak do 13800 kPa, temperatura do 260 °C) pri čemu se kao filtar medij koriste filtar papir (Whatman No.50) ili keramički diskovi (FANN Instrument Company, 2014). Površina filtracije iznosi 22,9 cm<sup>2</sup> (3,5 in<sup>2</sup>) odnosno dvostruko je manja nego kod API filtracije. Da bi se vrijednosti API i HTHP filtracije mogle uspoređivati volumen filtrata dobiven kod HTHP filtracije treba pomnožiti s 2 (OFI Testing Equipment, Inc., 2014). Na slici 5-8 je prikazana HTHP filter preša (OFI Testing Equipment, Inc., 2014).



Slika 5-8. HTHP filter preša (OFI Testing Equipment, Inc., 2014)

U okviru ovog doktorskog rada ispitivanje je provedeno na uređaju za određivanje sposobnosti fluida da stvori premoštenje na licu naslaga (*engl. Permeability Plugging Tester - PPT*) koji predstavlja modifikaciju standardne HTHP filter preše. Uređaj se koristi za određivanje filtracije isplake u uvjetima visokog tlaka i temperature, a koristan je za procjenu sposobnosti isplake da, s obzirom na veličinu i koncentraciju prisutnih čvrstih čestica, formira kvalitetan isplačni oblog koji će spriječiti daljni prodor filtrata kroz filtar medij. S obzirom da je površina filtracije kod API filtracije dvostruko veća, volumen filtrata dobiven mjerenjem na PPT uređaju potrebno je pomnožiti s 2, dok se početna filtracija izračunava iz jednadžbe 5-3 (OFI Testing Equipment, Inc., 2014).

$$Početna filtracija = 4 \cdot V_{7.5} - 2 \cdot V_{30}$$
(5-3)

gdje su:

V<sub>7,5</sub>- volumen filtrata nakon 7,5 minuta

V<sub>30</sub>-volumen filtrata nakon 30 minuta

Utjecaj vrste, veličine i koncentracije nanočestica korištenih u različitim laboratorijskim istraživanjima na filtracijska svojstva isplake prikazan je u tablici 5-4.

**Tablica 5-4.** Utjecaj vrste, veličine i koncentracije nanočestica korištenih u različitimlaboratorijskim istraživanjima na filtracijska svojstva isplake

Izvor	Vrsta korištenih nanočestica	Veličina (nm)	Koncentrac ija	Sastav isplake	Vrsta ispitivane filtracije i uvjeti	Utjecaj dodavanja nanočestica na filtraciju	Najveće izmjereno smanjenje ili povećanje filtracije
Sarivatsa & Ziaja, 2011	Koloidna disperzija SiO2	ND	10, 20 i 30 % mas.	Mješavina polimera i površinski aktivnih tvari (surfaktanata) u omjeru 90:10, 70:30 i 50:50	PPT filtracija $(\Delta p= 69 \text{ bar}$ [1 000  psi], T= 93  °C [200  °F]), 775  mD disk; API filtracija	smanjuje	40 %
Li et al., 2012	Nanoaditiv za koji nije naveden sastav	ND	3 %	Osnovna isplaka (sastav nije naveden)	API filtracija	smanjuje	25 %
Contreras et al. (a), 2014	Nanočestice na bazi željeza te nanočestice na bazi kalcija pripremljen e od strane samih autora i zatim miješane sa grafitom koji ima podmazujuć a svojstva	ND	0,5, 1 i 2,5 % mas.	Isplaka na bazi ulja koja se sastoji od 90% ulja i 10% vode (emulgator, slana voda koja sadrži CaCl <sub>2</sub> , vapno, gilsonit, organofilne gline)	API filtracija; PPT filtracija (Δp=34,5 bar [500 psi], T=121 °C [250 °F]), 0,775 μm <sup>2</sup> propusnost diska	smanjuje	90 %
Fakoya i Shah, 2014	SiO <sub>2</sub>	20	0,058, 0,24 i 0,4 % mas.	4%-tna otopina KCl, surfaktant, guar, PAC	API filtracija	smanjuje	93,9 %
Vryzas et al., 2015	Fe2O3 i SiO2	Prah Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> veličine čestica manje od 50 nm, proizvođa ča Sigma Aldrich, te SiO <sub>2</sub> prah 12 nm istog	0,5, 1,5 i 2,5 % mas.	Deionizirana voda u koju je dodan bentonit u koncentraciji 7 % mas.	API filtracija; HTHP filtracija (Δp= 20,7 bar [300 psi], T=121 °C [250 °F])	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> smanjuje, SiO <sub>2</sub> značajno povećava	42,5 % smanjenje; 57,8 % povećanje

		proizvođa ča (Sigma Aldrich)					
Taragikhah et al., 2015	SiO2	ND	0,5, 1 i 2 % mas.	Isplaka na bazi vode (sol, viskozifer, aditiv za smanjenje filtracije)	API filtracija	SiO <sub>2</sub> nema utjecaja do koncentracij e od 1 % mas., kod viših koncentracij a filtracija se povećava	115 % povećanje pri većim koncentracija ma
Wahid et al., 2015	SiO2 u obliku praha	10 do 20 nm	0,16 do 1,05 % mas.	Sintetičke isplake (osnovno ulje, emulgator, viskozifer, aditiv za smanjenje gubljenja isplake, vapno, CaCl <sub>2</sub> , barit, krhotine)	HTHP filtracija, T=135 °C i 176,7 °C [275 i 350 °F])	smanjuje	41,67 %
Krishnan et al.,2016	Nanočestice na bazi bora (B)	ND	1 do 5 % vol.	Slana polimerna isplaka gustoće 1200 i 1620 kg/m <sup>3</sup>	HTHP filtracija (Δp=34,5 bar [500 psi], T=150 °C [302 °F])	Za 1 200 kg/m <sup>3</sup> smanjuje, za 1 620 kg/m <sup>3</sup> nema utjecaj	50 %
Mahmoud et al., 2016	Fe2O3 i SiO2 u obliku praha	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> manje od 50 nm, SiO <sub>2</sub> 12 nm	0,3, 0,5, 1,5 i 2,5 % mas.	Deionizirana voda (600 cm <sup>3</sup> ) i 7 % mas. bentonita	HTHP filtracija (Δp=13,8- 34,5 bar [200-500 psi], T=79,4 °C -176,7 °C [175-350 °F])	Fe2O3 smanjuje, SiO2 značajno povećava	42,5% smanjenje; 57,8% povećanje;
Salih et al., 2016	SiO2	ND	0,1, 0,3, 0,5 i 0,7 % mas.	Isplaka na bazi vode (500 mL vode, 5,6% mas. bentonita, 5,2% mas. barita, NaOH)	API filtracija	smanjuje	44 %

Salih i Bilgesu, 2017.	SiO2, TiO2 i Al2O3	ND	0,1, 0,3, 0,5 i 0,7 % mas.	Isplaka na bazi vode (500 mL vode, 5,6% mas. bentonita, 5,2% mas. barita, 0,5 g NaOH)	API filtracija	Al2O3 nema utjecaja dok ostali smanjuju	44 % SiO <sub>2</sub> ; 20 % TiO <sub>2</sub>
Loggins et al., 2017	nanočestice barita (BaSO4)	5-600	1,5 i 3 % mas.	Isplaka na bazi vode (330 mL vode, 20 mL 1- heksadecena, Tween 20 surfaktant, natrijev dodecil- sulfat, škrob, PAC-LV, PAC- R, KCl, NaCl, bentonit, NaOH)	API filtracija	smanjuje	54 %
Vryzas et al., 2017	Fe3O4	ND	0,5 % mas.	Isplaka na bazi vode (600 mL deionizirane vode s 7% mas. Na-bentonita)	HTHP filtracija (Δp=34,5 bar [500 psi], T=176 °C [350 °F])	smanjuje	47 %
Mijić et al., 2017.	SiO2 (vodena suspenzija i prah), TiO2 (vodena suspenzija)	SiO <sub>2</sub> 120 nm i 20 nm, TiO <sub>2</sub> 70 nm	0,5 i 1 % mas.	Isplaka na bazi vode (voda, 30 g/l bentonite, 2 g/l NaOH i 2 g/l PAC LV)	API filtracija	povećava	Bez obzira na tip i koncentraciju API filtracija se neznatno povećala
Alvi et al., 2018	BN (borov nitrid) i Fe2O3	ND	0,0095, 0,019, 0,0285, 0,038 i 0,38 % mas.	Isplaka na bazi vode (500 mL vode, 0,5 g CMC/Xanthan biopolimer, 2,5 g KCl, 25 g bentonita)	API filtracija	Fe2O3 smanjuje, BN nema utjecaja	Borov nitrid povećanje 7,1 %, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> smanjenje 14,3 % za koncentraciju 0,0095 % mas., ali pri višim koncentracija ma povećanje volumena filtrata za 10,7 %
Mahmoud et al., 2018	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<50	0,3, 0,5 i 1 % mas.	7%-tni Ca bentonit u 319 mL deionizirane vode, PAC, Fe- Cr-	HTHP filtracija (∆p=20,7 bar [300	Smanjenje/ povećanje ovisno o	16,9 % smanjenje za koncentraciju 0,3 % mas., 15,6 %

				lignosulfonat, NaOH, CaCO3, Mn3O4	psi], T=121 °C [250 °F])	koncentracij i	povećanje za koncentraciju 1 % mas.
Al-saba et al., 2018	Al2O3, CuO, MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 27 do 43 nm, CuO 40 nm, MgO 20 nm	0,5 i 1,5 % vol.	7%-tna bentonitna suspenzija 465 ml vode i 35 g bentonite)	API filtracija; HTHP filtracija (Δp=34,5 bar [500 psi] i temperatura T=121 °C [250 °F])	HTHP povećanje filtracije, CuO i Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> smanjuju API filtraciju, MgO povećava	CuO 17 % i Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28 % kod koncentracije od 0,5 % vol.
Gbadamosi et al., 2018	SiO2	ND	0,001, 0,003, 0,005, 0,01 % mas.	350 ml vode, 0,13 g NaOH, 25 g KCl, 15 g bentonite, 1,5 g PAC, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,25 g, 195 g barita	API filtracija; HTHP filtracija (Δp=34,5 bar [500 psi] i temperatura T=121 °C [250 °F])	smanjuje	API filtracija s 9,6 ml do najviše 5,1 ml, a HTHP filtracija s 32 ml do 21 ml
Kök i Bal, 2019	SiO2	15 do 20 nm, 20 do 30 nm, 60 do 70 nm	0,5 g u prvoj fazi, 0,5 i 1,5 % mas. u drugoj fazi	4 osnovne isplake koje su kombinacija sljedećih aditiva: 350 ml vode, 20 g bentonita, 1 g CFL, 1 g CMC	API filtracija	uglavnom povećanje uz nekolicinu iznimaka	smanjenje 7 % (kod isplake s nanočesticama SiO <sub>2</sub> veličine 60 do 70 nm u isplaci s 1 g CFL)
Mijić et al., 2019	SiO2 (vodena suspenzija i prah), TiO2 (vodena suspenzija)	SiO <sub>2</sub> 120 nm i 20 nm, TiO <sub>2</sub> 70 nm	0,5 i 1 % mas.	isplaka na bazi vode (voda, 30 g/l bentonite, 2 g/l NaOH i 2 g/l PAC LV)	API filtracija; PPT filtracija (Δp=55 bar [800 psi] i temperatura T=88 °C [192 °F]), propusnost keramičkih diskova 0,4 i 0,75 μm <sup>2</sup>	API filtracija povećanje, PPT smanjenje kod koncentracij e 0,5 % mas., a povećanje kod koncentracij e 1 % mas.	TiO <sub>2</sub> (0,5 % mas.) 22,2 %, SiO <sub>2</sub> (0,5 % mas.) 5,56 %

\*ND – podatak nije dostupan

Analizirajući dosadašnje rezultate ispitivanja može se uočiti da se najčešće ispitivao utjecaj dodavanja nanočestica na API filtraciju. Analizirajući podatke iz tablice može se uočiti da se još sa sigurnošću ne može utvrditi utjecaj nanočestica na filtracijska svojstva isplaka jer je pojedini tip

nanočestica kod nekih isplaka imao pozitivna, a kod nekih negativan utjecaj na filtraciju. Primjerice u radu Vryzas et al. iz 2015. godine utvrđeno je da nanočestice željeznog oksida značajno smanjuju filtraciju suspenzije bentonita i vode (42,5 % pri HTHP uvjetima za koncentraciju od 0,5 % mas., dok se API filtracija smanjila pri većim koncentracijama). Isti autori su došli do spoznaje da nanočestice SiO<sub>2</sub> znatno povećavaju filtraciju isplake, iako se analizirajući podatke iz tablice može uočiti uglavnom djelomično pozitivan utjecaj nanočestica SiO2. Salih i Bilgesu (2017) su zaključili da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nema utjecaja na filtracijska svojstva, dok su Al-saba et al. (2018) zaključili da se filtracija s dodavanjem ovog tipa nanočestica smanjuje. Također, treba naglasiti da je teško uspoređivati podatke iz tablice obzirom da su autori rijetko navodili proizvođača nanočestica, kao i važne podatke poput veličine i koncentracije. Osim toga, dosadašnja ispitivanja su provođena s jednostavnim isplakama (bentonitnim suspenzijama) (Al-saba et al., 2018; Vryzas et al., 2017; Mahmoud et al., 2016) pa sve do nekih složenijih sastava, ali ono što se može primijetiti je da dosad nije nigdje napravljen sistematičan utjecaj dodavanja nanočestica na filtracijska svojstva isplaka. Stoga je odlučeno da se u ovom doktorskom radu provedu ispitivanja utjecaja nanočestica SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na filtracijska svojstva isplaka na način da se ispita utjecaj dodavanja nanočestica u jednostavnu bentonitnu suspenziju, a onda se dodavanjem ostalih aditiva u svakoj sljedećoj fazi ponovo ispitiva utjecaj dodavanja nanočestica na filtracijska svojstva sve dok se ne postigne isplaka koja bi se mogla primijeniti u praksi.

#### 5.6. Utjecaj nanočestica na reološka svojstva isplaka

Reološka svojstva isplaka (viskoznost, naprezanje pri pokretanju i čvrstoća gela (10-s i 10min gela) se podešavaju dodavanjem glina (bentonit) ili polimera (xantan gum, guar gum, celuloze). Reološka svojstva isplaka u koje su dodane nanočestice su se dosad najčešće ispitivala pri sobnim uvjetima korištenjem standardnog Fann viskozimetra prikazanog na slici 5-9. Manji broj mjerenja proveden je u uvjetima povišene temperature, a tek je neznatno ispitivan utjecaj povišenog tlaka i temperature na reološka svojstva isplaka s nanočesticama.



# Slika 5-9. Fann viskozimetar

U okviru ovog doktorskog rada, osim standardnog Fann viskozimetra za određivanje reoloških svojstava korišten je rotacijski OFITE Model 900 viskozimetar prikazan na slici 5-10 jer se njime mogu određivati reološka svojstva isplaka pri povišenoj temperaturi (do 88 °C) za razliku od Fann viskozimetra.



Slika 5-10. OFITE Model 900 viskozimetar (OFI Testing Equipment, Inc., 2019)

Utjecaj vrste, veličine i koncentracije nanočestica korištenih u laboratorijskim istraživanjima na reološka svojstva isplaka s nanočesticama prikazan je u tablici 5-5.

**Tablica 5-5.** Utjecaj vrste, veličine i koncentracije nanočestica korištenih u laboratorijskim istraživanjima na reološka svojstva ispitivanih isplaka

Izvor	Vrsta korištenih nanočestica	Veličina (nm)	Koncentracija	Sastav isplake	Vrsta ispitivanja i uvjeti ispitivanja	Utjecaj dodavanja nanočestica na reološka svojstva
Amanullah et al., 2011	ND	ND	1,43 g/l	Isplaka na bazi vode	ND	Puno veće vrijednosti očitanja pri odabranim smičnim brzinama, smanjuju se vrijednosti čvrstoće gela
Cai et al., 2011	SiO2	5 do 22 nm	10 % mas.	Bentonitna suspenzija (350 ml vode i 30 g bentonita); isplaka na bazi vode (voda 350 ml, bentonit 22,5 g, Rev Dust 10 g, Lignosulfonat i lignit 3 g); isplaka s malim sadržajem čvrstih čestica (voda 350 ml, FLO- TROL 3 g, Rev Dust 4,62 g, Duo- Vis 2 g)	ND	Veće vrijednosti plastične viskoznosti i manje vrijednosti naprezanja pri pokretanju
Javeri et al., 2011	SiO <sub>2</sub>	40 do 130 nm	3 % vol.	ND	Fann 35	Smanjenje plastične viskoznosti i naprezanja pri pokretanju
Li et al., 2012	nanoaditiv za koji nije	ND	3 %	osnovna isplaka	ND	Povećanje plastične viskoznosti i

	naveden sastav			(sastav nije naveden)		naprezanja pri pokretanju, čvrstoću 10-s gela smanjuje, a 10-min gela povećava
Ismail et al., 2014	MWCNT, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> i CuO	ND	0,001, 0,01, 0,1 i 1 g	Isplaka na bazi vode	Sobna temperatura i temperatura 121 °C nakon 16 sati u roleru	Dodavanjem MWCNT i Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> povećavaju se plastična viskoznost, naprezanje pri pokretanju i čvrstoće gela; dodavanjem TiO <sub>2</sub> i CuO smanjuju vrijednosti
Wahid et al.,2015	SiO2 u obliku praha	10 do 20 nm	0,16 do 1,05 % mas.	Sintetičke isplake (osnovno ulje, emulgator, viskozifer, aditiv za smanjenje gubljenja isplake, vapno, CaCl <sub>2</sub> , barit, krhotine)	T=135 °C i 176,7 °C [275 i 350 °F]	Manje vrijednosti plastične viskoznosti i naprezanja pri pokretanju; veće vrijednosti čvrstoće gela
Vryzas et al. 2015	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i SiO <sub>2</sub>	prah Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> veličine čestica manje od 50 nm, proizvođača Sigma Aldrich, te SiO <sub>2</sub> prah 12 nm istog proizvođača (Sigma Aldrich)	0,5, 1,5 i 2,5 % mas.	Deionizirana voda u koju je dodan bentonit u koncentraciji 7 % mas.	Grace M3600 viskozimetar	Najbolje ponašanje opisuje Herschel- Bulkley model; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> veće vrijednosti plastične viskoznosti i naprezanja pri pokretanju; SiO <sub>2</sub> manje vrijednosti plastične viskoznosti i

						naprezanja pri pokretanju
Taragikhah et al., 2015	SiO2	ND	0,5, 1 i 2 % mas.	Isplaka na bazi vode (sol, viskozifer, aditiv za smanjenje filtracije, inhibitor bubrenja)	Prije i nakon stavljanja isplake u roler na temperaturu 121 °C	Reološki parametri znatno manje vrijednosti nakon stavljanja isplake u roler; veće vrijednosti plastične viskoznosti osim u slučaju dodavanja SiO <sub>2</sub> nanočestica u koncentraciji 0,5 % mas.; veće vrijednosti naprezanja pri pokretanju bez obzira na koncentraciju nanočestica
Salih et al., 2016	SiO <sub>2</sub>	nije navedeno	0,1, 0,3, 0,5 i 0,7 % mas.	Isplaka na bazi vode (500 ml vode, 5,6% mas. bentonita, 5,2% mas. barita, NaOH)	Fann RheoVADR	Manje vrijednosti plastične viskoznosti, naprezanja pri pokretanju i čvrstoće gela
Mahmoud et al., 2016	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> i SiO <sub>2</sub> u obliku praha	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> manje od 50 nm, SiO <sub>2</sub> 12 nm	0,3, 0,5, 1,5 i 2,5 % mas.	Deionizirana voda (600 cm <sup>3</sup> ) i 7 % mas. bentonita	49 do 93 °C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> veće vrijednosti plastične viskoznosti i naprezanja pri pokretanju; SiO <sub>2</sub> manje vrijednosti plastične viskoznosti i naprezanja pri pokretanju
Krishnan et al., 2016	Nanočestice na bazi bora (B)	ND	1 do 5 % vol.	Slana polimerna isplaka gustoće 1 200 i 1 620 kg/m <sup>3</sup>	FANN 75 HTHP viskozimetar	Veće vrijednosti plastične viskoznosti, naprezanja pri pokretanju i čvrstoće gela

Ismail et al., 2016	SiO2	SiO <sub>2</sub> 12 nm	0,003, 0,006, 0,03, 0,06, 0,3 i 0,6 g/l	Voda 290 ml, barit 180 g, KCl 39 g, NaOH 0,13 g, Flowzan 0,43 g, PAC 1,3 g, PHPA 3,9 g	Fann viskozimetar	Plastična viskoznost znatno raste pri 0,003 g/l, a zatim se smanjuje do 0,03 g/l nakon čega opet raste, naprezanje pri pokretanju se smanjuje do 0,006 g/l nakon čega raste, ali sve vrijednosti su slične osnovnim tako da utjecaj dodavanja nije značajan
Salih i Bilgesu, 2017	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> i Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ND	0,1, 0,3, 0,5 i 0,7 % mas.	Isplaka na bazi vode (500 ml vode, 5,6% mas. bentonita, 5,2% mas. barita, 0,5 g NaOH)	Fann RheoVADR	Smanjenje plastične viskoznosti, naprezanja pri pokretanju i čvrstoće gela
Aftab et al., 2017	SiO <sub>2</sub>	ND	0,3 g/l	Voda 195 ml, barit 570 g/l, KCl 100 g/l, NaOH 0,6 g/l, flowzan 0,9 g/l, PAC 10 g/l	Fann viskozimetar	Smanjenje plastične viskoznosti i naprezanja pri pokretanju, čvrstoće gela nepromijenjene
Gbadamosi et al., 2018	SiO <sub>2</sub>	ND	0,001, 0,003, 0,005, 0,01 % mas.	350 ml vode, 0,13 g NaOh, 25 g KCl, 15 g bentonita, 1,5 g PAC, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,25 g, 195 g barita	Fann viskozimetar	Znatno povećanje plastične viskoznosti pri malim koncentracijama, povećanje naprezanja pri pokretanju i čvrstoće gela
Mahmoud et al., 2018	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<50	0,3, 0,5 i 1 % mas.	7%-tni Ca bentonit u 319 ml deionizirane	Rotacijski viskozimetar, 60 °C	Plastična viskoznost se smanjila, dok se naprezanje pri

				vode, PAC, Fe-Cr- lignosulfonat, NaOH, CaCO <sub>3</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		pokretanju neznatno povećalo, povećanje vrijednosti čvrstoće gela
Al-saba et al., 2018	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO, MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 27 do 43 nm, CuO 40 nm, MgO 20 nm	0,5 i 1,5 % vol.	7%-tna bentonitna suspenzija 465 ml vode i 35 g bentonite)	Sobna temperatura i 50 °C	Smanjenje plastične viskoznosti, znatno povećanje naprezanja pri pokretanju (najveće kod MgO) i čvrstoće gela (najveće kod Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Kök & Bal, 2019	SiO <sub>2</sub>	15 do 20 nm, 20 do 30 nm, 60 do 70 nm	0,5 g u prvoj fazi, 0,5 i 1,5 % mas. u drugoj fazi	4 osnovne isplake koje su kombinacija sljedećih aditiva: 350 ml vode, 20 g bentonita, 1 g CFL, 1 g CMC	Fann 35 SA viskozimetar, u prvoj fazi pri 25 i 49 °C, u drugoj pri 25, 40 i 60 °C	U prvoj fazi smanjenje plastične viskoznosti, smanjenje naprezanja pri pokretanju osim u slučaju kad je dodan CMC; u drugoj fazi

\*ND – podatak nije dostupan

Analizirajući podatke iz tablice može se uočiti, da se ne može sa sigurnošću utvrditi utjecaj nanočestica na reološka svojstva isplaka jer je pojedini tip nanočestica kod nekih isplaka imao pozitivne, a kod nekih ispitivanja negativne rezultate. Taraghikhah et al. (2015) su utvrdili da su se reološka svojstva ispitivane polimerne isplake poboljšala primjenom nanočestica SiO<sub>2</sub>. Salih et al. (2016) su pak utvrdili da nanočestice SiO<sub>2</sub> u malim koncentracijama poboljšavaju reološka svojstva, kao što su naprezanje pri pokretanju i čvrstoća gela, dok ukoliko se dodaje u većim koncentracijama (više od 0,5 % mas.) imaju nepovoljan utjecaj. Što se tiče ispitivanja reoloških svojstava ne može se utvrditi opći utjecaj nanočestica na reološka svojstva jer su zabilježeni slučaji povećanja i smanjenja vrijednosti reoloških parametara ispitivanih isplaka za pojedine tipove dodanih nanočestica.

Pregledom dostupne literature se može zaključiti da nanočestice djeluju ponajprije na filtracijska svojstva isplaka jer zbog svoje velike specifične površine popunjavajući sitne pore u isplačnom oblogu. Ispitivanja su kao što je ranije navedeno provedena s raznim isplakama, od jednostavnih bentonitnih suspenzija pa sve do uljnih i polimernih isplaka složenijeg sastava.

Sve navedeno u poglavljima 5.3. do 5.6. ukazuje da još ima prostora za buduća ispitivanja te da je sam utjecaj dodavanja nanočestica u isplake još djelomično nejasan. Stoga je u okviru ovog doktorskog rada provedeno ispitivanje utjecaja veličine i koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na povećanje stabilnosti kanala bušotine.

#### 6. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA

Za laboratorijska ispitivanja utjecaja dodavanja nanočestica u isplaku na njena svojstva korištene su nanočestice SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jer je, na temelju pregleda literature, utvrđeno da su autori ispitivale razne vrste nanočestica, ali je najveći broj mjerenja proveden s navedenim tipovima nanočestica. Također je utvrđeno da su istraživači najčešće ispitivali utjecaj samo jednog tipa nanočestica, koje su dodali u isplaku u jednoj ili više koncentracija. Ispitivanja su uglavnom provođena u laboratorijima, bez komercijalne primjene isplake s nanočestica djeluju pozitivno u nekim ispitivanja su često kontradiktorni jer pojedini tipovi nanočestica djeluju pozitivno u

Zbog toga su u okviru doktorskog rada osmišljena i sistematično provedena detaljnija ispitivanja utjecaja tipa i koncentracije najčešće korištenih nanočestica na svojstva odabranih isplaka te na bubrenje peleta koji predstavljaju laboratorijski pripremljene uzorke vodoosjetljivih stijena, korištenjem uređaja navedenih u poglavljima 5-3 do 5-6.

Ispitivanja su provedena u tri faze. Cilj ispitivanja u I. fazi je bio ispitati utjecaj četiri različite koncentracije (0,5, 1, 3 i 5 % mas.) nanočestica SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na gustoću, reološka svojstva, API filtraciju, debljinu isplačnog obloga i PPT filtraciju bentonitne suspenzije te utjecaj navedene bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama na bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta koji su sadržavali 50 % bentonita (vodoosjetljiva, aktivna komponenta) i 50 % kvarcnog pijeska (neaktivna komponenta). Bentonitna suspenzija je odabrana radi lakše interpretacije rezultata i radi toga što je ona osnova za pripremu većine isplaka na bazi vode. U ovoj fazi ispitivanja, korištena je 7%-tna bentonitna suspenzija (70 g bentonita u 1 l vode) koju se može koristiti za početno bušenje. Cilj je bio da se na temelju rezultata odaberu koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> čiji se utjecaj na svojstva isplaka dalje ispitivao u II. fazi. U ovoj fazi ispitivanja je korištena isplaka u koju je osim bentonita dodano 1 g/l aditiva PAC R koji se namjenski dodaje za smanjenje filtracije. Cilj je bio da se na temelju rezultata odaberu koncentracije i veličine nanočestica u isplaci složenijeg sastava. Na temelju provedenog istraživanja ispitivanje se dalje nastavilo u III. fazi s isplakom u koju je osim bentonita povećana koncentracija aditiva PAC R na 2 g/l za povećenje reoloških svojstava i dodano je 80 g oteživača barita. Na temelju provedenih ispitivanja su u konačnici odabrane oni tipovi i koncentracije nanočestica koje su imale najveći pozitivan utjecaj na povećanje stabilnosti kanala bušotine.

## 6.1. I. faza ispitivanja

Ispitane su isplake s četiri tipa nanočestica: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> raznih veličina (Tablice 6-1 do 6-4), te utjecaj dodanih nanočestica na promjenu pojedinih svojstva isplaka: gustoću, reološka svojstva, API filtraciju, debljinu isplačnog obloga, PPT filtraciju odnosno sposobnost isplake s nanočesticama da čepi pore keramičkog diska propusnosti 0,75 μm<sup>2</sup> (750 mD), te utjecaj isplake bez i s nanočesticama na bubrenje laboratorijski pripremljenih bentonitnih peleta. Nanočestica su dostupne u obliku praha i vođene suspenzije. U početku je ispitan utjecaj praškastih nanočestica, ali rad s njima nije siguran jer uslijed cirkulacije zraka lako dolazi do raspršivanja i udisanja nanočestica što je zdravstveno opasno za radnike u laboratoriju i na terenu. Osim toga, dodavanjem praškastih nanočestica u isplaku ili vođu, lako dolazi do njihove aglomeracije pa su one sve većih dimenzija i izlaze iz nano područja što je i dokazano mjerenjem veličine čestica tako pripremljenih suspenzija na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Zbog prethodno navedenih razloga, **ispitivanja s praškastim nanočestica u** vodi.

U tablicama 6-1 do 6-4 su prikazani podaci o nanočesticama SiO<sub>2</sub> (veličine 8, 20, 60 i 80 nm), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (veličine 20, 30 do 60 i 100 nm), TiO<sub>2</sub> (veličina 30 do 50 nm) te Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (veličine 20 do 30 nm i 50 nm) koje su korištene u I. fazi laboratorijskih ispitivanja. Podaci su dobiveni od proizvođača nanočestica.Navedene veličine nanočestica su odabrane jer nisu sve bile dostupne u istoj veličini.

Trgovački naziv	JN-4080	JN-4060	JN-30	JN-30	
Proizvođač		JinWei C	Group		
Izgled	suspe	enzija nanoč	estica u v	vodi	
Tip nanočestica	SiO <sub>2</sub>				
Koncentracija nanočestica	40	40	30	30	
u vodi (% mas.)			20	50	
Prosječna veličina	80	60	20	8	
nanočestica, d50 (nm)	20	20	_0	5	
pH vrijednost suspenzije	9,9	9,8	9,6	9,3	

Tablica 6-1. Podaci o korištenim nanočesticama SiO<sub>2</sub>

Trgovački naziv	POP13B08C- 100N	POP13B08C- 30N	POP13B08C- 20N			
Proizvođač	SAT nano	Technology Materi	al CO., Ltd.			
Izgled	sus	penzija nanočestica u	ı vodi			
Tip nanočestica	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Koncentracija nanočestica u vodi (% mas.)	20					
Prosječna veličina nanočestica, d50 (nm)	100	20				
pH vrijednost suspenzije	<b>e</b> 9 do 11					

Tablica 6-2. Podaci o korištenim nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tablica 6-3. Podaci o korištenim nanočesticama  $TiO_2$ 

Trgovački naziv	POP2208B-30N
Proizvođač	SAT nano Technology Material CO., Ltd.
Izgled	suspenzija nanočestica u vodi
Tip nanočestica	TiO <sub>2</sub>
Koncentracija nanočestica	20
u vodi (% mas.)	
Prosječna veličina	30 do 50
nanočestica, d50 (nm)	
pH vrijednost suspenzije	7 do 9

Trgovački naziv	SAT-02	SAT-01	
Proizvođač	SAT nano Technolo	ogy Material CO., Ltd.	
Izgled	suspenzija nanočestica u vodi		
Tip nanočestica	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Koncentracija nanočestica u vodi (% mas.)	20 25		
Prosječna veličina nanočestica, d50 (nm)	50 20 do 30		
pH vrijednost suspenzije	6 do 8		

Tablica 6-4. Podaci o korištenim nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Osnovna isplaka bez nanočestica** je **7%-tna bentonitna suspenzija** (u daljnjem tekstu: bentonitna suspenzija bez nanočestica) koja je pripremljena tako da je u 1 litru vode dodano 70 g bentonita.

**Isplake s nanočesticama** (u daljnjem tekstu: bentonitne suspenzije s nanočesticama) su pripremljene na način da je u 1 litru vode (voda prisutna u suspenziji nanočestica + dodana voda) dodano 70 g bentonita te 5, 10, 30 i 50 g nanočestica. Bentonitne suspenzije pripremljene na prethodno opisani način sadržavale su 0 %, 0,5 %, 1 %, 3 % i 5 % mas. nanočestica.

U tablici 6-5 prikazan je sastav ispitivanih bentonitnih suspenzija u I. fazi, dok je na slikama 6-1 do 6-4 prikazan tijek ispitivanja s pojedinim tipom nanočestica. Provedena su ispitivanja utjecaja tipa (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), veličine (promjer nanočestica od 8 do 100 nm) i koncentracije (0, 0,5, 1, 3 i 5 % mas.) nanočestica na: svojstva bentonitne suspenzije (gustoću, reološka svojstva, API filtraciju, debljinu isplačnog obloga i PPT filtraciju), te bubrenje peleta.

Tablica 6-5. Sastav bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama

Sastav isnlako	Koncentracija nanočestica u isplaci (% mas.)							
Sastav Ispiake	0	0,5	1	3	5			
Voda (ml)*	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000			
Bentonit (g)	70	70	70	70	70			
Nanočestice (g)	0	5	10	30	50			
* voda iz suspenzije nanočestice + dodana voda								



Slika 6-1. Tijek ispitivanja isplaka sa SiO2 nanočesticama u I. fazi



Slika 6-2. Tijek ispitivanja isplaka s Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama u I. fazi



Slika 6-3. Tijek ispitivanja isplaka s TiO2 nanočesticama u I. fazi



Slika 6-4. Tijek ispitivanja isplaka s Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama u I. fazi

U nastavku su detaljno prikazani rezultati I. faze laboratorijskih ispitivanja.

6.1.1. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

a) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm na gustoću bentonitne suspenzije

Pripremljeno je pet bentonitnih suspenzija, jedna bez nanočestica i četiri s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 80 nm (oznaka: SiO<sub>2</sub>-80 nm) te im je određena gustoća korištenjem vage za isplaku. Dalje u radu su gustoće svih ispitanih isplaka određene na naveden način.

U tablici 6-6 prikazane su izmjerene vrijednosti gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-80 nm.

Tablica 6-6.	Gustoće	bentonitnih	suspenzij	a bez	i s nanoče	esticama	SiO <sub>2</sub> -8	) nm
--------------	---------	-------------	-----------	-------	------------	----------	---------------------	------

	Koncentracija nanočestica SiO2-80 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
Gustoća bentonitne suspenzije (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 040	1 050	1 060	1 070	

Povećanjem koncentracije nanočestica  $SiO_2$ -80 nm u bentonitnoj suspenziji povećava se gustoća bentonitne suspenzije od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći bentonitne suspenzije bez nanočestica do 1 070 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica  $SiO_2$ -80 nm od 5 % mas.

# b) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm na reološka svojstva bentonitne suspenzije

Reološka svojstva svih bentonitnih suspenzija određena su korištenjem Fann viskozimetra. U tablici 6-7 prikazana su očitana smična naprezanja na Fann viskozimetru u lb/100 ft<sup>2</sup>, te preračunate vrijednosti smičnih naprezanja u Pa.

	Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> -80 nm u benton						
Brzina	Smična	suspenziji (% mas.)					
rotacije	brzina	0	0,5	1	3	5	
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )	Očita	nje na Fann v	viskozimetr	u (lb/100 ft	<sup>2</sup> )	
			(Smično n	aprezanje,	Pa)		
600	1 020	13 (6,63)	12 (6,12)	11 (5,61)	14 (7,14)	15 (7,65)	
300	510	9 (4,59)	8 (4,08)	7 (3,57)	9 (4,59)	10 (5,1)	
200	340	7 (3,57)	6 (3,06)	6 (3,06)	8 (4,08)	9 (4,59)	
100	170	6 (3,06)	4 (2,04)	4 (2,04)	6 (3,06)	7 (3,57)	
6	10,2	5 (2,55)	2 (1,53)	2 (1,02)	4 (2,04)	5 (2,55)	
3	5,1	4 (2,04)	1 (1,02)	1 (0,51)	3 (1,53)	4 (2,04)	

**Tablica 6-7.** Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-80 nm

Izmjerene vrijednosti smičnih naprezanja pri šest smičnih brzina za svaku su bentonitnu suspenziju upisane u programski paket MUDWARE Engineering Software kompanije Schlumberger te je naznačeno koji model najbolje opisuje ponašanje isplaka (\*B-Bingham, PL-Power-Law, HB-Herschel-Bulkley). Vrijednosti reoloških parametara (plastična viskoznost i naprezanje pri pokretanju za Bingham model, indeks toka i konzistencije za Power-Law model i indeks toka, indeks konzistencije i naprezanje pri pokretanju za Herschel-Bulkley model) su izračunate korištenjem navedenog programskog paketa te prikazane u tablici 6-8.

Dalje u radu su sva reološka svojstva svih bentonitnih suspenzija s nanočesticama određena korištenjem Fann viskozimetra te je ponašanje isplaka modelirano korištenjem navedenog programskog paketa.

**Tablica 6-8.** Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-80 nm za pojedini reološki model

Reološki	Dooločki povomotvi	Koncentracija nanočestica SiO2-80 nm u bentonitnoi suspenziji (% mas )					
model	Redioski parametri	001	nominoj	suspenzi	JI ( /0 III	as.)	
mouer		0	0,5	1	3	5	
	Plastična viskoznost (mPa·s)	4	4	4	5	5	
Bingham	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,4	1,9	1,4	1,9	2,4	
Power-Law	Indeks toka (-)	0,531	0,585	0,652	0,637	0,43	
	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,158	0,1	0,057	0,081	0,57	
	Indeks toka (-)	0,899	0,651	0,757	0,915	0,916	
Herschel-	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,0081	0,0579	0,0248	0,009	0,0089	
Bulkley	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,2	0,5	0,6	1,7	2,2	
MODEL I PONA	В	B i HB	B i HB	HB	B i HB		

Dodavanjem 0,5 i 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm u bentonitnu suspenziju smanjuju se vrijednosti naprezanja pri pokretanju (s 2,4 Pa na 1,4 Pa), dok se dodavanjem 3 i 5 % mas. povećavaju. Povećanjem koncentracije nanočestica od 3 % mas. i više vrijednosti naprezanja pri pokretanju i plastične viskoznosti rastu. Isti trend slijede i vrijednosti indeksa konzistencije dok je najmanja vrijednost izmjerena pri koncentraciji 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm. Vrijednosti indeksa toka rastu povećanjem koncentracije nanočestica do 1 % mas. dok se pri većim koncentracijama smanjuju.

U tablici 6-9 su izračunate vrijednosti pada tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica  $SiO_2$ -80 nm. Pad tlaka je izračunat oko teških šipki promjera 0,1588 m (6 1/4") te bušaćih šipki promjera 0,127 m (5") za vrijeme bušenja dlijetom promjera 0,2159 m (8 1/2") uz dobavu isplačne pumpe od 1 600 l/min. Navedeni podaci su odabrani

za primjer izrade kanala bušotine za ugradnju proizvodne kolone zaštitnih cijevi. U navedenom slučaju je najmanji zazor u prstenastom prostoru između bušaćeg alata i stijenki kanala bušotine pa su samim time i najveći padovi tlaka zbog otpora protjecanju. Dalje u radu je za sve ispitane isplake određen pad tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine (oko teških i bušaćih šipki) uzimajući u obzir istu geometriju kanala bušotine te dobavu.

**Tablica 6-9.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica SiO2-80 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
U području oko teških šipki	773	779	785	828	834	
U području oko bušaćih šipki	241	243	244	258	260	

Gradijent tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) neznatno se povećava do koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji od 1 % mas. (do 1,55 %), nakon čega dolazi do značajnijeg povećanja gradijenta pada tlaka (do 7,89 %).

c) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije

API filtracija za za sve ispitivane fluide u doktorskom radu određena je korištenjem API filter preše pri sobnoj temperaturi i diferencijalnom tlaku od 700 kPa. Debljina isplačnog obloga je izmjerena nakon 30-min API filtracije (tablica 6-10).

	Koncentracija nanočestica SiO2-80 nm u bentonitnoj							
Vrijeme (min)	suspenziji (% mas.)							
	0	0,5	1	3	5			
		Volu	ımen filtrata	(ml)				
1	6	5	4,5	5	4,5			
5	12,5	11,25	10,5	10,5	10			
7,5	15,5	13,25	12,75	12,5	12			
10	17,5	15	15	14	13,75			
15	21,5	18,5	17,75	17	16			
20	24,5	21	20,5	20,5	19,5			
25	27,5	23,5	22,5	22	21			
30	30	26	25	24	23,5			
Debljina obloga (mm)	1,00	0,40	0,48	0,69	0,79			

**Tablica 6-10.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-80 nm

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-10 može se uočiti smanjenje vrijednosti API filtracije s povećanjem koncetracije dodanih nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm. Najveće smanjenje (21,7 %) u odnosu na bentonitnu suspenziju bez nanočestica zabilježeno je dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm u koncentraciji od 5 % mas. Isti trend uočava se kod debljine isplačnog obloga s tim da je on deblji što je veća koncentracija nanočestica.

# d) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

Pripremljene su tri bentonitne suspenzije, jedna bez nanočestica i dvije s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-80 nm (1 i 5 % mas.) te je određena PPT filtracija (koja upućuje na sposobnost stvaranja obloga i čepljenja pora) za sve bentonitne suspenzije u doktoskom radu korištenjem PPT uređaja.

U tablici 6-11 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 80 nm kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD) pri diferencijalnom tlaku od 55 bar i temperaturi 88 °C. Na temelju pregleda literature može se uočiti da su autori uglavnom ispitivali PPT filtraciju korištenjem keramičkog diska navedene propusnosti pa je u okviru ovog rada odabran identičan disk da bi rezultati mogli biti usporedivi.

Dalje u radu su sva ispitivanja PPT filtracije s bentonitnim suspenzijama provedena na identičan način uz simuliranje istih uvjeta ispitivanja.

	Koncentracija nanočestica SiO2-80 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)		
Podaci o PPT filtraciji			
	0	1	5
V7,5 (ml)	21	19,5	22
V <sub>30</sub> (ml)	32	31	35
Volumen filtrata (ml)	64	62	70
Početna filtracija (ml)	20	16	18
Keramički disk s oblogom		-sh	
Uvjeti ispitivanja:			
Propusnost diska - 0,75 $\mu$ m <sup>2</sup> (750 mD)			
Diferencijalni tlak - 55 bar (800 psi); Temperatura – 88 °C (192 °F)			

Tablica 6-11. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-80 nm

Na temelju rezultata prikazanih u tablici 6-11 može se zaključiti da je volumen filtrata koji se izdvoji iz bentonitne suspenzije kroz disk pri koncentraciji od 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm neznatno smanjen 3 % (sa 64 ml na 62 ml) dok je, pri koncentraciji od 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm, povećan za oko 10 % u odnosu volumen filtrata koji se izdvoji iz bentonitne suspenzije bez nanočestica (sa 64 ml na 70 ml).

Promatrajući utjecaj koncentracije nanočestica  $SiO_2$ -80 nm na izmjerene vrijednosti početne filtracije bentonitne suspenzije, odnosno na volumen bentonitne suspenzije koji prodre kroz keramički disk prije stvaranja isplačnog obloga može se uočiti pozitivan utjecaj jer je on za 20 % manji za bentonitnu suspenziju s 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm, a 10 % manji za bentonitnu suspenziju s 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm.

Iako je vrijednost početne filtracije bentonitne suspenzije koja sadrži 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm za 10 % manja od vrijednosti početne filtracije bentonitne suspenzije bez nanočestica, njen isplačni oblog nije kvalitetan što je i dovelo do povećanje ukupnog volumena filtrata.

# e) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-80 nm na bubrenje peleta

Bubrenje peleta je određeno u vodi, vodenoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm i u svih pet prethodno ispitanih bentonitnih suspenzija, korištenjem uređaja za mjerenje bubrenja (engl. *Linear Swell Meter*) kompanije Ofite.

U okviru ovog doktorskog rada bubrenje pripremljenih peleta u svim ispitanim isplakama je određeno korištenjem navedenog uređaja i pri istim uvjetima ispitivanja.

Na slici 6-5 prikazano je bubrenje peleta u vodovodnoj vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-6 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i nakon 24 sata.



Slika 6-5. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm tijekom 1 440 minuta


Slika 6-6. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm nakon 2 i 24 sata

Iz slike 6-6 je vidljivo da je bubrenje peleta u vodenoj suspenziji nanočestica  $SiO_2$ -80 nm u koncentraciji do 1 % mas. slično kao i u vodovodnoj vodi, a značajnije se smanjuje samo kod koncentracije od 3 % mas. i više. Najmanje bubrenje peleta nakon 24 sata je zabilježeno pri 5 % mas. nanočestica  $SiO_2$ -80 nm u vodi (75,4 %) te je za 17,3 % manje od bubrenja peleta u vodi (92,7 %).

Na slici 6-7 prikazano je bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s različitim udjelima nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-8 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i nakon 24 sata.



**Slika 6-7.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-80 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-8.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-80 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike 6-8 je vidljivo da se bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s dodanim nanočesticama u koncentracijama većim od 1 % mas. neznatno smanjilo (za 3,5 % i 4,4 %) te su izmjerene vrijednosti slične (77,4 % i 76,5 %) onoj izmjerenoj u bentonitnoj suspenziji bez nanočestica (80,9 %).

6.1.2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

#### a) Utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm na gustoću

U tablici 6-12 prikazane su izmjerene vrijednosti gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-60 nm.

	Koncentracija nanočestica SiO2-60 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
Gustoća bentonitne suspenzije (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 040	1 050	1 060	1 070	

Povećanjem koncentracije nanočestica  $SiO_2$ -60 nm u bentonitnoj suspenziji njena gustoća se povećava te je u rasponu od 1 030 kg/m<sup>3</sup> (za 0% mas. SiO<sub>2</sub>-60 nm) do 1 070 kg/m<sup>3</sup> (za 5 % mas SiO<sub>2</sub>-60 nm).

b) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm na reološka svojstva bentonitne suspenzije

U tablici 6-13 prikazana su očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-60 nm, dok su vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela prikazani u tablici 6-14.

		Koncentracija nanočestica SiO2-60 nm u bentonitnoj							
Brzina	Smična		suspenziji (% mas.)						
rotacije,	brzina	0	0,5	1	3	5			
(o/min)	( <b>s</b> -1)	Oči	itanje na Fann	viskozimetr	u (lb/100 ft	( <sup>2</sup> )			
			(Smično naprezanje, Pa)						
600	1 020	13 (6,63)	13 (6,63)	13 (6,63)	15 (7,65)	17 (8,67)			
300	510	9 (4,59)	9 (4,59)	8 (4,08)	10 (5,1)	11 (5,61)			
200	340	7 (3,57)	7 (3,57)	7 (3,57)	8 (4,08)	9 (4,59)			
100	170	6 (3,06)	5 (2,55)	5 (2,55)	6 (3,06)	7 (3,57)			
6	10,2	5 (2,55)	3 (1,53)	4 (2,04)	4 (2,04)	5 (2,55)			
3	5,1	4 (2,04)	2 (1,02)	3 (1,53)	3 (1,53)	3 (1,53)			

**Tablica 6-13.** Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-60 nm

Model	Parametri	Koncentracija nanočestica SiO2-60 m bentonitnoj suspenziji (% mas.)				
		0	0,5	1	3	5
Plastična viskoznost (mPa·s)		4	4	5	5	6
Dingnam	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,4	2,4	1,4	2,4	2,4
Dowor I ow	Indeks toka (-)	0,531	0,531	0,7	0,585	0,628
	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,158	0,158	0,049	0,125	0,105
	Indeks toka (-)	0,899	0,653	1	0,799	0,868
Herschel-	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,0081	0,0568	0,0047	0,022	0,0156
Bulkley Naprezanje pri pokret (Pa)		2,2	1	1,5	1,7	1,9
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE PONAŠANJE BENTONITNIH SUSPENZIJA*		В	B i HB	B i HB	HB	B i HB

**Tablica 6-14.** Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-80 nm za pojedini model

Dodavanjem nanočestica u koncentraciji do 1 % mas. u bentonitnu suspenziju vrijednosti smičnog naprezanja u odnosu na izmjerene vrijednosti kod bentonitne suspenzije bez nanočestica ostaju približno jednake. Povećanjem koncentracije nanočestica od 3 % mas. i više vrijednosti smičnih naprezanja rastu, kao i plastične viskoznosti. Dodavanjem nanočestica u koncentraciji 0,5 i 1 % mas. u bentonitnu suspenziju smanjuju se vrijednosti naprezanja pri pokretanju (s 2,4 Pa na 1,4 Pa), dok povećanjem koncentracije nanočestica od 3 % mas. i više vrijednosti naprezanja pri pokretanju rastu. Isti trend slijede i vrijednosti indeksa konzistencije te je najmanja vrijednost izmjerena pri koncentraciji 1 % mas. nanočestica. Vrijednosti indeksa toka rastu povećanjem koncentracije nanočestica do 1 % mas., nakon čega se smanjuju, ali je ipak zabilježena veća vrijednost pri koncentraciji od 5 % mas. nego pri 3 % mas.

U tablici 6-15 su izračunate vrijednosti pada tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm.

**Tablica 6-15.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica SiO2-60 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
U području oko teških šipki	773	780	822	828	865	
U području oko bušaćih šipki	241	243	256	258	270	

Gradijent tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) neznatno se povećava do koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji od 0,5 % mas., nakon čega dolazi do povećanja gradijenta pada tlaka. Pri koncentracijama 1 i 3 % mas. zabilježene su približno jednake vrijednosti gradijenta pada tlaka, koji pak značajnije raste povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm do 5 % mas.

# c) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije

U tablici 6-16 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 60 nm.

	Koncentracija nanočestica SiO2-60 nm u bentonitnoj							
Vrijomo (min)	suspenziji (% mas.)							
viijeme (mm)	0	0,5	1	3	5			
		Volu	ımen filtrata	(ml)				
1	6	5	4,5	4	3,75			
5	12,5	11,5	9,5	9,25	8,5			
7,5	15,5	13,5	12	11,25	10,75			
10	17,5	15,5	14	13,25	12,5			
15	21,5	18,75	17,25	16,25	15,75			
20	24,5	21,5	20	18,75	18			
25	27,5	24	22	21	20,5			
30	30	26,5	24,5	23	22,5			
Debljina obloga (mm)	1,00	0,40	0,40	0,77	0,85			

**Tablica 6-16.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 60 nm

U tablici 6-16 se može uočiti da se dodavanjem nanočestica u svim koncentracijama smanjila vrijednost API filtracije. Povećavanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji smanjuje se vrijednost API filtracije. Najveće smanjenje filtracije (25 %) u odnosu na bentonitnu suspenziju bez nanočestica zabilježeno je dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm u koncentraciji od 5 % mas. Također, debljina isplačnog obloga s nanočesticama povećava se s povećanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji, ali je i pri koncentraciji od 5 % mas. debljina isplačnog obloga manja od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica.

## d) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-60 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-17 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 60 nm.

	Koncentracija nanočestica SiO2-60 nm u bentonitnoj							
Podaci o PPT filtraciji	suspenziji (% mas.)							
	0	1	5					
V7,5 (ml)	21	21	23					
V30 (ml)	32	31	38					
Volumen filtrata (ml)	64	62	76					
Početna filtracija (ml)	20	22	16					
Keramički disk s oblogom	Keramički disk s oblogom							
Uvjeti ispitivanja:								
Propusnost diska - 0,75 $\mu$ m <sup>2</sup> (750 mD)								
Diferencijalni tlak - 55 bar (800 psi); Temperatura – 88 °C (192 °F)								

Tablica 6-17. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-60 nm

Mjerenjem filtracije kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD), filtracija se neznatno smanjila kod koncentracije nanočestica od 1 % mas. (smanjenje 3%) nakon čega je zabilježen značajan porast filtracije kod uzoraka koji sadrže nanočestice SiO<sub>2</sub>-60 nm u koncentraciji od 5 % mas. (76 ml u odnosu na 64 ml što je izmjereno kod bentonitne suspenzije). Promatrajući početnu filtraciju, odnosno količinu bentonitne suspenzije koja prodire u disk prije stvaranja obloga može se uočiti da je količina fluida koji se gubi prije formiranja isplačnog obloga kod uzoraka koji sadrže nanočestice SiO<sub>2</sub>-60 nm u koncentraciji od 1 % mas. (22 ml) neznatno veća u odnosu na količinu koja se gubi iz bentonitne suspenzije bez nanočestica (20 ml). Iako je početna filtracija uzorka koji sadrži 5 % nanočestica SiO<sub>2</sub>-80 nm manja u odnosu na količini koja se gubi iz bentonitne suspenzije bez nanočestica te je uočeno znatno povećanje ukupnog volumena filtrata.

# e) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-9 prikazano je bubrenje peleta u vodovodnoj vodi i vodenoj suspenziji nanočestica  $SiO_2$ -60 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-10 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-9.** Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica  $SiO_2$ -60 nm tijekom 1 440 minuta



Slika 6-10. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm nakon 2 i 24 sata 89

Iz slike je vidljivo da se s povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm iznad 1 % mas. smanjuje bubrenje pripremljenih peleta u odnosu na bubrenje zabilježeno u vodovodnoj vodi. Bubrenje peleta u vodenoj suspenziji nanočestica u koncentraciji od 1 i 3 % mas. je približno slične vrijednosti i neznatno manje nego bubrenje izmjereno u vodovodnoj vodi te se značajniji utjecaj dodavanja nanočestica na bubrenje može uočiti kod koncentracija od 5 % mas. Najveće smanjenje bubrenja je zabilježeno kod vodene suspenzije u kojoj je koncentracija nanočestica 5 % mas. i iznosilo je 28,3 %.

Na slici 6-11 prikazano je bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s različitim udjelima nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-12 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i nakon 24 sata.



**Slika 6-11.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-60 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-12.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-60 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se bubrenje pripremljenih peleta u bentonitnim suspenzijama s dodanim nanočesticama SiO<sub>2</sub>-60 nm u koncentracijama većim od 1 % mas. znatno smanjuje, od 22,4 do 31,3 % ovisno o koncentraciji nanočestica.

6.1.3. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

# a) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na gustoću bentonitne suspenzije

U tablici 6-18 prikazana su izmjerene vrijednosti gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm.

	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
Gustoća bentonitne suspenzije (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 040	1 050	1 060	1 070	

Tablica 6-18. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm

Povećanjem koncentracije nanočestica  $SiO_2$ -20 nm u bentonitnoj suspenziji povećava se gustoća bentonitne suspenzije od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći bentonitne suspenzije bez nanočestica do 1 070 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica  $SiO_2$ -20 nm od 5 % mas.

# b) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na reološka svojstva bentonitne suspenzije

U tablici 6-19 prikazana su očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm, dok su vrijednosti reoloških parametara prikazani u tablici 6-20.

**Tablica 6-19.** Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm

Brzina	Smična	Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> -20 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)								
rotacije (o/min)	brzina (s <sup>-1</sup> )	0	0,5	1	3	5				
		0	éitanje na F	ann viskozi	imetru (lb/10	0 ft <sup>2</sup> )				
			(Smično naprezanje, Pa)							
600	1 020	13 (6,63)	12 (6,12)	11 (5,61)	13 (6,63)	15 (7,65)				
300	510	9 (4,59)	8 (4,08)	7 (3,57)	9 (4,59)	10 (5,1)				
200	340	7 (3,57)	7 (3,57)	5 (2,55)	7 (3,57)	8 (4,08)				
100	170	6 (3,06)	5 (2,55)	4 (2,04)	5 (2,55)	6 (3,06)				
6	10,2	5 (2,55)	3 (1,53)	3 (1,53)	3 (1,53)	4 (2,04)				
3	5,1	4 (2,04)	2 (1,02)	2 (1,02)	2 (1,02)	3 (1,53)				

Model	Parametri	Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> -20 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
		0	0,5	1	3	5	
Bingham	Plastična viskoznost (mPa·s)	4	4	4	4	5	
<b>(B</b> )	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,4	1,9	1,4	2,4	2,4	
Power-Law	Indeks toka (-)	0,531	0,585	0,652	0,531	0,585	
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,158	0,1	0,057	0,158	0,125	
Herschel.	Indeks toka (-)	0,899	0,76	0,897	0,653	0,799	
Bulkley	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,0081	0,0242	0,0083	0,057	0,022	
(HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,2	1,1	1,2	1	1,7	
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE PONAŠANJE BENTONITNIH SUSPENZIJA		В	B i HB	B i HB	HB	B i HB	

**Tablica 6-20.** Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm

Dodavanjem nanočestica u koncentraciji 0,5 i 1 % mas. u bentonitnu suspenziju smanjuju se vrijednosti smičnog naprezanja, dok se pri 3 i 5 % mas. povećavaju. Povećanjem koncentracije nanočestica od 3 % mas. i više vrijednosti smičnog naprezanja, kao i plastične viskoznosti rastu. Dodavanjem nanočestica u koncentraciji 0,5 i 1 % mas. u bentonitnu suspenziju smanjuju se vrijednosti naprezanja pri pokretanju (s 2,4 Pa na 1,4 Pa), dok povećanjem koncentracije nanočestica od 3 % mas. i više vrijednosti naprezanja pri pokretanju (s 2,4 Pa na 1,4 Pa), dok povećanjem koncentracije nanočestica od 3 % mas. i više vrijednosti naprezanja pri pokretanju rastu. Isti trend slijede i vrijednosti indeksa konzistencije te je najmanja vrijednost izmjerena pri koncentraciji 1 % mas. nanočestica. Vrijednosti indeksa toka rastu povećanjem koncentracije nanočestica do 1 % mas., nakon čega se smanjuju, ali je ipak zabilježena veća vrijednost pri koncentraciji od 5 % mas. nego pri 3 % mas.

U tablici 6-21 su izračunate vrijednosti pada tlaka po 1 m duljine za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm.

**Tablica 6-21.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
U području oko teških šipki	773	780	786	792	834	
U području oko bušaćih šipki	241	243	245	247	260	

Gradijent tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) se ravnomjerno povećava do koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji od 3 % mas., nakon čega dolazi do značajnijeg povećanja gradijenta pada tlaka.

# c) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije

U tablici 6-22 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm.

	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)							
Vrijeme (min)								
	0	0,5	1	3	5			
		Volu	ımen filtrata	( <b>ml</b> )				
1	6	4,25	3,5	3	3,25			
5	12,5	9,25	9	7,5	6,5			
7,5	15,5	11,5	11,5	8,75	8			
10	17,5	13,5	13	10,25	9,5			
15	21,5	17	16	12,75	11,5			
20	24,5	19	18,5	14,75	13,5			
25	27,5	21,5	20,75	16,5	15,25			
30	30	23,5	22,75	18,5	16,5			
Debljina obloga (mm)	1,00	0,37	0,54	0,65	0,8			

**Tablica 6-22.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm

U tablici 6-22 se može uočiti da se dodavanjem nanočestica u svim koncentracijama smanjila vrijednost API filtracije. Povećavanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji smanjuje vrijednost API filtracije te je najveće smanjenje (45,0 %) u odnosu na bentonitnu suspenziju bez nanočestica zabilježeno dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm u koncentraciji od 5 % mas. Također, dodavanjem nanočestica u bentonitnu suspenziju, kod svih koncentracija nanočestica, smanjila se debljina isplačnog obloga u odnosu na debljinu zabilježenu kod bentonitne suspenzije bez nanočestica. Ipak, debljina isplačnog obloga s nanočesticama raste povećanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji, ali je i pri koncentraciji od 5 % mas. debljina isplačnog obloga manja od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica.

# d) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-23 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm.

	Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> -20 nm u bentonitnoj					
Podaci o PPT filtraciji	suspenziji (% mas.)					
	0	1	5			
V7,5 (ml)	21	16	20			
V30 (ml)	32	29	33			
Volumen filtrata (ml)	64	58	66			
Početna filtracija (ml)	20	6	14			
Keramički disk s oblogom						
Uvjeti ispitivanja:						
Propusnost diska - 0,75 µm <sup>2</sup> (	750 mD)					
Diferencijalni tlak - 55 bar (800 psi); Temperatura – 88 °C (192 °F)						

Tablica 6-23. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm

Mjerenjem filtracije kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD), kao i kod mjerenja s bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO<sub>2</sub> veličine 80 i 60 nm, zabilježen je isti trend. Ono što se može zamijetit je da se filtracija bentonitne suspenzije kod koncentracije od 1 % mas. sve više smanjuje kako se smanjuje veličina dodanih nanočestica (dodavanjem nanočestica veličine 20 nm smanjenje je iznosilo 9,4 %) nakon čega je zabilježen porast filtracije do koncentracije od 5 % mas. (66 ml u odnosu na 64 ml što je izmjereno kod bentonitne suspenzije). Promatrajući početnu filtraciju, odnosno količinu bentonitne suspenzije koja prodire u disk prije stvaranja obloga može se uočiti da je količina fluida koji se gubi prije formiranja isplačnog obloga značajno manja kod koncentracija od 1 % mas. i smanjenje iznosi 70 %. Iako je početna filtracija uzorka koji sadrži 5% nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm manja u odnosu na količinu koja se gubi iz bentonitne suspenzije bez nanočestica za 30 %, tako stvoreni oblog nije kvalitetan te je ukupan volumen filtrata približno jednak kao i kod bentonitne suspenzije bez nanočestica.

# e) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-20 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-13 prikazano je bubrenje peleta u vodovodnoj vodi i vodenoj suspenziji nanočestica  $SiO_2$ -20 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-14 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



Slika 6-13. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm tijekom 1 440 minuta



Slika 6-14. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se s povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm iznad 1 % mas. smanjuje bubrenje pripremljenih peleta u odnosu na bubrenje zabilježeno u vodovodnoj vodi. Bubrenje peleta u vodenoj suspenziji nanočestica u koncentraciji od 3 % mas. je neznatno manje nego bubrenje izmjereno u vodovodnoj vodi te se značajniji utjecaj dodavanja nanočestica na bubrenje može uočiti kod koncentracija od 1 i 5 % mas. Najveće smanjenje bubrenja je zabilježeno kod vodene suspenzije u kojoj je koncentracija nanočestica 5 % mas. i iznosilo je 26,1 %.

Na slici 6-15 prikazano je bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s različitim udjelima nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-16 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-15.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-16.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se bubrenje pripremljenih peleta u bentonitnim suspenzijama s dodanim nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm u koncentracijama od 1 do 3 % mas. smanjuje oko 18 %, dok je najveće smanjenje izmjereno kod koncentracije od 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm i iznosilo je 38 %.

6.1.4. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

#### a) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na gustoću bentonitne suspenzije

U tablici 6-24 prikazane su izmjerene vrijednosti gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm.

	Koncer	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)				
	0	0,5	1	3	5	
Gustoća bentonitne suspenzije (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 040	1 050	1 060	1 070	

Tablica 6-24. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm

Povećanjem koncentracije nanočestica  $SiO_2$ -8 nm u bentonitnoj suspenziji povećava se gustoća bentonitne suspenzije od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći bentonitne suspenzije bez nanočestica do 1 070 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm od 5 % mas.

# b) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-8 nm na reološka svojstva bentonitne suspenzije

U tablici 6-25 prikazana su očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-60 nm, dok su vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela prikazani u tablici 6-26.

		Koncer	itracija nano	čestica SiO2	-8 nm u ben	tonitnoj	
Brzina	Smična		suspenziji (% mas.)				
rotacije	brzina	0	0,5	1	3	5	
(o/min)	( <b>s</b> <sup>-1</sup> )	Oč	titanje na Fa	nn viskozim	etru (lb/100	ft <sup>2</sup> )	
			(Smično naprezanje, Pa)				
600	1 020	13 (6,63)	12 (6,12)	12 (6,12)	14 (7,14)	14 (7,14)	
300	510	9 (4,59)	8 (4,08)	8 (4,08)	9 (4,59)	9 (4,59)	
200	340	7 (3,57)	7 (3,57)	6 (3,06)	7 (3,57)	7 (3,57)	
100	170	6 (3,06)	5 (2,55)	4 (2,04)	5 (2,55)	5 (2,55)	
6	10,2	5 (2,55)	3 (1,53)	3 (1,53)	3 (1,53)	3 (1,53)	
3	5,1	4 (2,04)	2 (1,02)	2 (1,02)	2 (1,02)	2 (1,02)	

**Tablica 6-25.** Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm

**Tablica 6-26.** Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm za pojedini reološki model

		Konce	ntracija r	nanočesti	ca SiO2-	8 nm u
Model	Parametri	bei	ntonitnoj	suspenzi	ji (% m	as.)
		0	0,5	1	3	5
	Plastična viskoznost (mPa·s)	4	4	4	5	5
Bingham (B)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,4	1,9	1,9	1,9	1,9
Power-Law	Indeks toka (-)	0,531	0,585	0,585	0,637	0,637
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,158	0,1	0,1	0,081	0,081
	Indeks toka (-)	0,899	0,76	0,76	0,798	0,798
Herschel-	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,0081	0,0242	0,0242	0,022	0,022
Bulkley (HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,2	1,1	1,1	1,1	1,1
MODEL K	OJI NAJBOLJE OPISUJE					
PONAŠ	ANJE BENTONITNIH SUSPENZIJA*	В	BiH	HB	HB	HB

Dodavanjem nanočestica u koncentraciji 0,5 i 1 % mas. u bentonitnu suspenziju smanjuju se vrijednosti smičnog naprezanja, dok se pri 3 i 5 % mas. povećavaju. Povećanjem koncentracije nanočestica od 3 % mas. i više vrijednosti smičnog naprezanja, kao i plastične viskoznosti rastu. Dodavanjem nanočestica u bilo kojoj ispitanoj koncentraciji smanjuju se vrijednosti naprezanja pri pokretanju (s 2,4 Pa na 1,9 Pa). Vrijednosti indeksa konzistencije se smanjuju povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm, dok se vrijednosti indeksa toka povećavaju povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm.

U tablici 6-27 su izračunate vrijednosti pada tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm.

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncer	ntracija nano susp	čestica SiO2- penziji (% ma	8 nm u ben as.)	tonitnoj
	0	0,5	1	3	5
U području oko teških šipki	773	780	786	828	834
U području oko bušaćih šipki	241	243	245	258	260

**Tablica 6-27.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm

Gradijent tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) neznatno se povećava do koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji od 1 % mas., nakon čega dolazi do značajnijeg povećanja gradijenta pada tlaka.

c) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije

U tablici 6-28 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 8 nm.

**Tablica 6-28.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 8 nm

	Koncentrac	ija nanočesti	ca SiO2-8 nm	u bentonitno	oj suspenziji	
Vriiomo (min)	(% mas.)					
v Hjeme (mm)	0	0,5	1	3	5	
		Volu	imen filtrata	( <b>ml</b> )		
1	6	4,5	3	3	2	
5	12,5	9	6,75	5,5	4,5	
7,5	15,5	11,25	8,25	7	5,5	
10	17,5	13	9,75	7,75	6,5	
15	21,5	15,75	12,5	9,25	8	
20	24,5	17,75	14,75	10,75	9	
25	27,5	20,25	16,5	12	10,25	
30	30	22	18,5	13,5	11,25	
Debljina obloga (mm)	1,00	0,60	0,65	0,79	0,87	

U tablici 6-28 se može uočiti da se dodavanjem nanočestica u svim koncentracijama smanjila vrijednost API filtracije. Povećavanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji smanjuje vrijednost API filtracije te je najveće smanjenje (62,5 %) u odnosu na bentonitnu suspenziju bez nanočestica zabilježeno dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm u koncentraciji od 5 % mas. Također, dodavanjem nanočestica u bentonitnu suspenziju, kod svih koncentracija nanočestica, smanjila se debljina isplačnog obloga u odnosu na debljinu zabilježenu kod bentonitne suspenzije bez nanočestica. Ipak, debljina isplačnog obloga s nanočesticama raste povećanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji, ali je i pri koncentraciji od 5 % mas. debljina isplačnog obloga manja od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica.

# d) Utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-29 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 8 nm kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD) pri diferencijalnom tlaku od 55 bar i temperaturi 88 °C.

	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u bentonitnoj					
Podaci o PPT filtraciji	suspenziji (% mas.)					
	0	1	5			
V7,5 (ml)	21	19,5	18			
V <sub>30</sub> (ml)	32	33	28			
Volumen filtrata (ml)	64	66	56			
Početna filtracija (ml)	20	12	16			
Keramički disk s oblogom						
Uvjeti ispitivanja:						
Propusnost diska - 0,75 µm <sup>2</sup> (	750 mD)					
Diferencijalni tlak - 55 bar (800 psi); Temperatura – 88 °C (192 °F)						

Tablica 6-29. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm

Mjerenjem filtracije kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD), povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm smanjuje se volumen filtrata. Filtracija bentonitne suspenzije u koju su dodane nanočestice SiO<sub>2</sub>-8 nm u koncentraciji od 1 % mas. je neznatno veća od filtracije čiste bentonitne suspenzije, nakon čega je zabilježeno smanjenje volumena filtrata do koncentracije od 5 % mas. (56 ml u odnosu na 64 ml što je izmjereno kod bentonitne suspenzije). Promatrajući početnu filtraciju, odnosno količinu bentonitne suspenzije koja prodire u disk prije stvaranja obloga može se uočiti da je količina fluida koji se gubi prije formiranja isplačnog obloga značajno manja kod koncentracija od 1 % mas. i iznosi 40 % u odnosu na onu dobivenu filtracijom bentonitne suspenzije, ali nakon stvaranja obloga on nije kvalitetan te se filtracija i dalje intenzivno odvija. Iako je početna filtracija uzorka koji sadrži 5 % nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm manja u odnosu na količini kvalitetan te je zbog toga uočeno znatno smanjenje ukupnog volumena filtrata (za 12,5 % u odnosu na filtraciju izmjerenu kod bentonitne suspenzije bez nanočestica).

#### e) Utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-17 prikazano je bubrenje peleta u vodovodnoj vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm tijekom 1440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-18 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



Slika 6-17. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm tijekom 1 440 minuta



Slika 6-18. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se s povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-60 nm iznad 1 % mas. smanjuje bubrenje pripremljenih peleta u odnosu na bubrenje zabilježeno u vodovodnoj vodi. Najveće smanjenje bubrenja je zabilježeno kod vodene suspenzije u kojoj je koncentracija nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm 1 % mas. i iznosilo je 30,5 %. Kod koncentracije nanočestica od 3 i 5 % mas. je izmjereno gotovo identično smanjenje bubrenja u odnosu na bubrenje u vodi i iznosilo je oko 21 %.

Na slici 6-19 prikazano je bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s različitim udjelima nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-20 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-19.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-20.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se bubrenje pripremljenih peleta u bentonitnim suspenzijama s dodanim nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm smanjuje s povećanjem koncentracije nanočestica, dok je najveće smanjenje izmjereno kod koncentracije od 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm i iznosilo je 54,6 %.

6.1.5. Analiza rezultata I. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

Na temelju rezultata ispitivanja koji su prikazani u poglavljima od 6.1.1. do 6.1.4. napravljena je analiza utjecaja koncentracije i veličine SiO<sub>2</sub> nanočestica na gustoću, reološka svojstva, API filtraciju, debljinu isplačnog obloga i PPT filtraciju odabranih bentonitnih suspenzija te utjecaj bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama na bubrenje peleta.

a) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na gustoću bentonitne suspenzije</u>

U tablici 6-30 prikazano je povećanje (izraženo u postotcima) gustoće bentonitnih suspenzija s nanočesticama u odnosu na gustoću bentonitne suspenzije bez nanočestica.

Koncentracija nanočestica	Povećanje gustoće bentonitne suspenzije
SiO2 (% mas.)	(sve veličine SiO2-nanočestica) (%)
0,5	1
1	1,9
3	2,9
5	3,9

Tablica 6-30. Utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub> na gustoću bentonitne suspenzije

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-30 može se uočiti da se dodavanjem 0,5 do 5 % mas. nanočestica  $SiO_2$  u bentonitnu suspenziju, bez obzira na njihovu veličinu, jednoliko neznatno povećava njena gustoća i to u rasponu od 1 do 3,9 %.

# b) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na reološka svojstva bentonitne</u> <u>suspenzije</u>

Na slici 6-21 prikazani su rezultati utjecaja koncentracije i veličine nanočestica  $SiO_2$  na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama.



**Slika 6-21.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO<sub>2</sub>

Dodavanjem u bentonitnu suspenziju 0,5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> vrijednosti plastične viskoznosti, za sve veličine čestica, ostaju nepromijenjene u odnosu na vrijednost plastične viskoznosti bentonitne suspenzije bez nanočestica koja iznosi 4 mPa·s.

Dodavanjem u bentonitnu suspenziju 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> vrijednosti plastične viskoznosti se povećava sa 4 na 5 mPa $\cdot$ s samo u slučaju dodavanja nanočestica veličine 60 nm. Pri koncentracijama nanočestica SiO<sub>2</sub> od 3 i 5 % mas. plastična viskoznost bentonitnih suspenzija se povećava, osim u slučaju kad se doda 3% mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm.

Najveće povećanje plastične viskoznosti izračunato je za bentonitnu suspenziju s 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 60 nm i to od 50 % (sa 4 na 6 mPa·s).

Vrijednost naprezanja pri pokretanju bentonitne suspenzije bez nanočestica iznosi 2,4 Pa i smanjuju se dodavanjem do 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> nakon čega raste, osim u slučaju dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm gdje vrijednost ostaje nepromijenjena bez obzira na koncentraciju. Vrijednosti indeksa toka su u pravilu najveće, a indeksa konzistencije najmanje pri koncentraciji od 1 % mas. osim u slučaju kad se dodaju nanočestice veličine 8 nm.

#### c) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na API filtraciju bentonitne suspenzije</u>

U tablici 6-31 prikazano je smanjenje/povećanje (%) API filtracije bentonitne suspenzije s nanočesticama SiO<sub>2</sub> u odnosu na API filtraciju bentonitne suspenzije bez nanočestica SiO<sub>2</sub> koja iznosi 30 ml.

Smanjenje (-)/povećanje (+) API filtracije (%)							
Koncentracija nanočestica SiO2 (% mas.)	SiO2-80 nm	SiO2-60 nm	SiO <sub>2</sub> -20 nm	SiO2-8 nm			
0,5	-13,33	-11,67	-21,67	-26,67			
1	-16,67	-18,33	-24,17	-38,33			
3	-20,00	-23,33	-38,33	-55,00			
5	-21,67	-25,00	-45,00 %	-62,50			

**Tablica 6-31.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na API filtraciju bentonitne suspenzije

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-31 može se uočiti pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica  $SiO_2$  u bentonitnu suspenziju u smislu smanjenja API filtracije. API filtracija se smanjuje s povećanjem koncentracije za čestice svih promjera s tim da čestice najmanjeg promjera i najveće koncentracije daju najbolje rezultate (smanjenje API filtracije za 62,50 %).

Na slici 6-22 prikazane su izmjerene debljine isplačnih obloga dobivenih nakon API filtracije bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO<sub>2</sub>. Okomitom crvenom linijom naznačena je debljina isplačnog obloga kod bentonitne suspenzije bez nanočestica (1 mm). Može se uočiti da je debljina isplačnog obloga kod svih bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO<sub>2</sub> bez obzira na njihovu koncentraciju i promjer manja od 1 mm.



Slika 6-22. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama SiO<sub>2</sub>

Iz slike 6-22 je vidljivo i da se s povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> povećava debljina isplačnih obloga nakon API filtracije, ali je ona dalje manja od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica. Povećanjem debljine obloga smanjuje se volumen filtrata isplake što upućuje na to da pri većoj koncentraciji čestica manjeg promjera dolazi do boljeg popunjavanja šupljina između čestica bentonita te se na taj način sprječava prodor filtrata.

### d) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na PPT filtraciju bentonitne suspenzije</u>

U tablici 6-32 prikazano je smanjenje/povećanje (%) početne i ukupne PPT filtracije bentonitne suspenzije s nanočesticama SiO<sub>2</sub> u odnosu na početnu i ukupnu PPT filtraciju bentonitne suspenzije bez nanočestica SiO<sub>2</sub> izmjerene pri diferencijalnom tlaku 55 bar i temperaturi 88 °C korištenjem diska propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup>. Početna filtracija bentonitne suspenzije bez nanočesticama SiO<sub>2</sub> je iznosila 20 ml, a ukupna 64 ml.

Tablica	6-32.	Utjecaj	koncentracije	e i velicine	e nanocestica	$S_1O_2$ n	na pocetnu	1 PPI	IIItraciju
bentonit	tne susp	oenzije s	nanočesticama	a SiO <sub>2</sub>					

a.o

Smanjenje (-)/povećanje (+) početne filtracije (%)							
Koncentracija nanočestica SiO2 (% mas.)	SiO2-80 nm	SiO2-60 nm	SiO2-20 nm	SiO2-8 nm			
1	-20,00	10,00	-70,00	-40,00			
5	-10,00	-20,00	-30,00	-20,00			
Smanjenje (-)/povećanje (+) PPT filtracije (%)							
Sman	ijenje (-)/poveć	anje (+) PPT filt	racije (%)				
Sman Koncentracija	ijenje (-)/poveć	anje (+) PPT filt	racije (%)				
Sman Koncentracija nanočestica SiO2	ıjenje (-)/poveć SiO2-80 nm	anje (+) PPT filt SiO2-60 nm	racije (%) SiO2-20 nm	SiO2-8 nm			
Sman Koncentracija nanočestica SiO2 (% mas.)	ijenje (-)/poveć SiO2-80 nm	anje (+) PPT filt SiO2-60 nm	racije (%) SiO2-20 nm	SiO2-8 nm			
Sman Koncentracija nanočestica SiO2 (% mas.) 1	ı <mark>jenje (-)/poveć</mark> SiO2-80 nm -3,13	<b>SiO</b> 2 <b>-60</b> nm -3,13	racije (%) SiO2-20 nm -9,38	<b>SiO<sub>2</sub>-8 nm</b> 3,13			

Analizirajući dobivene vrijednosti smanjenje ukupne PPT filtracije je zabilježeno kod koncentracije nanočestica od 1 % mas., osim u slučaju primjene nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm, kod koje je postignuto najveće smanjenje filtracije pri koncentraciji 5 % mas.

# e) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na bubrenje peleta</u>

U tablici 6-33 prikazano je smanjenje/povećanje (izraženo u postotcima) bubrenja peleta u vodenim suspenzijama nanočestica SiO<sub>2</sub> nakon 2 (120 min) i 24 sata (1 440 min) u odnosu na

njihovo bubrenje u vodovodnoj vodi koje je iznosilo 92,7%. Zelenom bojom su istaknute one veličine i koncentracije  $SiO_2$  nanočestica pri kojima je bubrenja peleta smanjeno.

**Tablica 6-33.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica  $SiO_2$  na bubrenje peleta u vodenim suspenzijama nanočestica  $SiO_2$ 

Smanjenje (-)	<mark>)/povećanje (+</mark> )	bubrenja peleta	nakon 2 sata (	%)
Koncentracija				
nanočestica SiO2	SiO <sub>2</sub> -80 nm	SiO2-60 nm	SiO <sub>2</sub> -20 nm	SiO <sub>2</sub> -8 nm
(% mas.)				
0,5	-6,28	21,25	6,15	-9,39
1	-0,51	16,81	-0,95	-19,16
3	-13,39	-1,40	-3,17	-31,60
5	-5,39	-4,91	-11,44	-23,90
Smanjenje (-)	/povećanje (+)	bubrenja peleta	nakon 24 sata (	(%)
Smanjenje (-) Koncentracija	/povećanje (+)	bubrenja peleta	nakon 24 sata (	<mark>%)</mark>
Smanjenje (-) Koncentracija nanočestica SiO2	/povećanje (+) SiO2-80 nm	bubrenja peleta SiO2-60 nm	nakon 24 sata ( SiO2-20 nm	%) SiO2-8 nm
Smanjenje (-) Koncentracija nanočestica SiO2 (% mas.)	/povećanje (+) SiO2-80 nm	bubrenja peleta SiO2-60 nm	nakon 24 sata ( SiO2-20 nm	%) SiO2-8 nm
Smanjenje (-) Koncentracija nanočestica SiO2 (% mas.) 0,5	/povećanje (+) SiO2-80 nm 3,52	bubrenja peleta SiO2-60 nm 6,00	nakon 24 sata ( SiO2-20 nm 11,61	<b>%)</b> SiO2-8 nm 1,80
Smanjenje (-) Koncentracija nanočestica SiO2 (% mas.) 0,5 1	/povećanje (+) SiO <sub>2</sub> -80 nm 3,52 -2,08	bubrenja peleta SiO2-60 nm 6,00 -9,53	nakon 24 sata ( SiO2-20 nm 11,61 -9,09	%) SiO <sub>2</sub> -8 nm 1,80 -30,55
Smanjenje (-) Koncentracija nanočestica SiO2 (% mas.) 0,5 1 3	/povećanje (+) SiO2-80 nm 3,52 -2,08 -14,81	bubrenja peleta SiO2-60 nm 6,00 -9,53 -5,64	nakon 24 sata ( SiO2-20 nm 11,61 -9,09 -5,21	%) SiO <sub>2</sub> -8 nm 1,80 -30,55 -21,39

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-32 može se uočiti pozitivan utjecaj vodene suspenzije nanočestica SiO<sub>2</sub> na bubrenje peleta.

Naime, nakon dva sata izlaganja peleta 0,5 do 5 %-tnoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub> njihovo bubrenje je smanjeno od 0,51 do 31,6 % u odnosu na bubrenje u vodovodnoj vodi, osim u slučaju vodene suspenzije nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 60 nm koja je djelotvorna tek kad sadrži 3 % mas. navedenih nanočestica. Nakon 24 sata, bubrenje peleta u 0,5 %-tnoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub> bez obzira na njihovu veličinu je povećano za 1,8 do 11,6 % u odnosu na bubrenje u vodovodnoj vodi. Međutim, pri svim većim koncentracijama nanočestica  $SiO_2$  (1, 3 i 5 % mas.) je smanjeno za 2,08 do čak 30,55 %, bez obzira na njihovu veličinu.

Najveće smanjenje bubrenja nakon 24 sata postiže se u 1 do 5 %-tnoj suspenziji nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm (21,39 do 30,55 %).

U tablici 6-34 prikazano je smanjenje/povećanje (%) bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO<sub>2</sub> nakon 2 sata (120 min) i nakon 24 sata (1 440 min) u odnosu na njihovo bubrenje u bentonitnoj supenziji bez nanočestica SiO<sub>2</sub> koje je iznosilo 80,9 %.

**Tablica 6-34.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica  $SiO_2$  na bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s nanočesticama  $SiO_2$ 

Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 2 sata (%)				
Koncentracija				
nanočestica SiO2	SiO <sub>2</sub> -80 nm	SiO <sub>2</sub> -60 nm	SiO <sub>2</sub> -20 nm	SiO <sub>2</sub> -8 nm
(% mas.)				
0,5	0,88	-3,07	2,63	-10,53
1	-3,95	-19,30	-14,91	-14,47
3	-5,26	-15,35	-8,77	-19,30
5	0,46	-21,34	-17,01	-32,40
Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%)				
Smanjenje (-	)/povećanje (+)	bubrenja peleta	nakon 24 sata	a (%)
<mark>Smanjenje (-</mark> Koncentracija	)/povećanje (+)	bubrenja peleta	nakon 24 sata	a (%)
Smanjenje (- Koncentracija nanočestica SiO2	)/povećanje (+) SiO2-80 nm	bubrenja peleta SiO2-60 nm	nakon 24 sata SiO2-20 nm	a (%) SiO2-8 nm
Smanjenje (- Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> (% mas.)	)/povećanje (+) SiO2-80 nm	bubrenja peleta SiO2-60 nm	nakon 24 sata SiO2-20 nm	a (%) SiO2-8 nm
Smanjenje (- Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> (% mas.) 0,5	)/povećanje (+) SiO2-80 nm 1,36	bubrenja peleta SiO2-60 nm 1,24	nakon 24 sata SiO2-20 nm 3,71	a (%) SiO2-8 nm -4,33
Smanjenje (- Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> (% mas.) 0,5 1	)/povećanje (+) SiO2-80 nm 1,36 -3,21	bubrenja peleta SiO2-60 nm 1,24 -22,37	<b>siO<sub>2</sub>-20 nm</b> 3,71 -17,68	a (%) SiO <sub>2</sub> -8 nm -4,33 -11,99
Smanjenje (- Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> (% mas.) 0,5 1 3	)/povećanje (+) SiO <sub>2</sub> -80 nm 1,36 -3,21 -4,33	bubrenja peleta SiO2-60 nm 1,24 -22,37 -31,27	<b>SiO<sub>2</sub>-20 nm</b> 3,71 -17,68 -15,20	a (%) SiO <sub>2</sub> -8 nm -4,33 -11,99 -21,88

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-34 može se uočiti pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> u bentonitnu suspenziju na smanjenje bubrenja peleta.

Pritom je očito da čestice najvećeg promjera (80 nm) bez obzira na dodanu količinu i vrijeme djelovanja daje najslabije rezultate. Posebno se ističe smanjenje bubrenja peleta u bentonitnoj suspenziji koja sadrži 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm, koje nakon 2 sata iznosi 32,40 %, a nakon 24 sata čak 54,64 %.

Na slikama 6-23 do 6-26 su prikazni rezultati bubrenja peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO<sub>2</sub> nakon 24 sata te su naznačeni trendovi koji najbolje odgovaraju izmjerenim podacima. Na temelju jednadžbi prikazanih na slikama 6-23 do 6-26 može se pretpostaviti bubrenje pri bilo kojoj drugoj koncentraciji nanočestica odgovarajućeg promjera (veličine).



Slika 6-23. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-80 nm


Slika 6-24. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-60 nm



Slika 6-25. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm



Slika 6-26. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm

## f) <u>Smjernice za daljnja ispitivanja</u>

Analizirajući reološka svojstva, vidljivo je da se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> u koncentraciji do 1 % mas. reološka svojstva bentonitne suspenzije neznatno mijenjaju za sve ispitane bentonite suspenzije. Analizirajući podatke o API filtraciji i debljini obloga može se uočiti da se dodavanjem svih ispitanih nanočestica SiO<sub>2</sub> smanjila njihova vrijednost. Pritom su vrijednosti promatranih parametara slične u slučaju primjene nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 i 8 nm pri maloj koncentraciji od 0,5 % mas. i veličine 60 i 80 nm pri koncentraciji od 5 % mas. Analizirajući vrijednosti bubrenja peleta uočava se pozitivan utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub> svih veličina i koncentracija, s tim da su se najboljim pokazale nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm. Dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 60 i 20 nm u bentonitnu suspenziju postignute su približno jednake vrijednosti bubrenja peleta, dok su najlošiji rezultati postignuti dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 80 nm jer je bubrenje peleta tek neznatno smanjeno. Analizirajući vrijednosti početne i ukupne PPT filtracije može se uočiti da su najbolji rezultati, odnosno najmanje vrijednosti, dobiveni dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 i 8 nm.

Na temelju provedene analize utjecaja nanočestica SiO<sub>2</sub> na svojstva bentonitne suspenzije i na bubrenje peleta može se zaključiti da se bolji rezultati postižu primjenom sitnijih nanočestica SiO<sub>2</sub> pri koncentracijama od 1 % mas i više.

# Zbog toga je odlučeno da će se za daljnja ispitivanja koristiti isplake s dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 i 20 nm u koncentracijama 1, 3 i 5 % mas.

6.1.6. Utjecaj koncentracije nanočestica  $Al_2O_3$ -100 nm na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

a) Utjecaj koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm na gustoću bentonitne suspenzije

U tablici 6-35 prikazane su izmjerene vrijednosti gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm.

Tablica 6-35. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm

	Koncentracija nanočestica Al2O3-100 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
Gustoća bentonitne suspenzije (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 040	1 050	1 060	1 070	

Povećanjem koncentracije nanočestica  $Al_2O_3$ -100 nm u bentonitnoj suspenziji povećava se gustoća bentonitne suspenzije od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći bentonitne suspenzije bez nanočestica do 1 070 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica  $Al_2O_3$ -100 nm od 5 % mas.

b) Utjecaj koncentracije nanočestica Al2O3-100 nm na reološka svojstva bentonitne suspenzije

U tablici 6-36 prikazana su očitana smična naprezanja na za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm, dok su vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela prikazani u tablici 6-37.

		Koncentracija nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm u bentonitnoj					
Brzina	Smična	suspenziji (% mas.)					
rotacije	brzina	0	0,5	1	3	5	
(o/min)	( <b>s</b> -1)	Očit	anje na Fan	n viskozime	etru (lb/100 f	<b>t</b> <sup>2</sup> )	
			(Smično	o naprezanj	ie, Pa)		
600	1 020	13 (6,63)	16 (8,16)	20 (10,2)	21 (10,71)	23 (11,73)	
300	510	9 (4,59)	11 (5,61)	14 (7,14)	15 (7,65)	16 (8,16)	
200	340	7 (3,57)	9 (4,59)	12 (6,12)	12 (6,12)	13 (6,63)	
100	170	6 (3,06)	7 (3,57)	9 (4,59)	10 (5,1)	11 (5,61)	
6	10,2	5 (2,55)	4 (2,04)	7 (3,57)	7 (3,57)	8 (4,08)	
3	5,1	4 (2,04)	2 (1,02)	4 (2,04)	4 (2,04)	5 (2,55)	

**Tablica 6-36.** Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm

Model*	Model* Parametri		Koncentracija nanočestica Al2O3-100 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
		0	0,5	1	3	5		
	Plastična viskoznost (mPa·s)	4	5	6	6	7		
Bingham (B)	Naprezanje pri pokretanju	2,4	2,9	3,8	4,3	4,3		
	(Pa)	0.521	0.541	0.515	0.495	0.524		
Power-Law	Indeks toka (-)	0,531	0,541	0,515	0,485	0,524		
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,158	0,181	0,271	0,348	0,293		
	Indeks toka (-)	0,899	0,657	0,733	0,664	0,764		
Herschel-	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,0081	0,0688	0,0447	0,078	0,0409		
Bulkley (HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,2	1,2	2,5	2,4	3,1		
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE PONAŠANJE BENTONITNIH SUSPENZIJA*		В	HB	HB	НВ	HB		

**Tablica 6-37.** Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm za pojedini reološki model

Dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm u bentonitnu suspenziju svi određeni reološki parametri se povećavaju s povećanjem koncentracije dodanih nanočestica osim vrijednosti indeksa toka koje neznatno rastu s povećanjem koncentracije nanočestica do 0,5 % mas., dok se pri većim koncentracijama smanjuju. Rezultati modeliranja ponašanja ispitanih isplaka s nanočesticama pokazuju da njihovo ponašanje najbolje opisuje Herschel-Bulkley model.

U tablici 6-38 su izračunate vrijednosti pada tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm.

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncent	Koncentracija nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)						
	0	0,5	1	3	5			
U području oko teških šipki	773	815	852	859	892			
U području oko bušaćih šipki	241	254	266	268	278			

**Tablica 6-38.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm

Gradijent pada tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) znatno se povećava povećanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji što je prvenstveno posljedica povećanja gustoće isplaka s 1 030 na 1 070 kg/m<sup>3</sup>, te ostalih reoloških parametara.

# <u>c) Utjecaj koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga</u> bentonitne suspenzije

U tablici 6-39 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm.

	Koncentracija nanočestica Al2O3-100 nm u bentonitnoj							
Vrijomo (min)	suspenziji (% mas.)							
v Hjeme (mm)	0	0,5	1	3	5			
		Volu	imen filtrata	(ml)	1			
1	6	5	5,5	5,5	5,75			
5	12,5	11	11,5	12	12,5			
7,5	15,5	13,5	14	14,5	14,5			
10	17,5	15,75	16	16,25	16,5			
15	21,5	19,25	19,5	19,5	20			
20	24,5	22,25	22,5	22	23			
25	27,5	24,75	26	25	25,5			
30	30	27	28	27,5	28			
Debljina obloga (mm)	1,00	0,90	0,69	0,49	0,90			

**Tablica 6-39.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm

Iz rezultata ispitivanja prikazanih u tablici 6-39 proizlazi da se dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm, bez obzira na koncentraciju, neznatno smanjila vrijednost API filtracije (oko 7%). Povećavanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji ne postiže se daljnje smanjenje vrijednost API filtracije. Dodavanjem nanočestica u bentonitnu suspenziju, kod svih koncentracija nanočestica, smanjila se debljina isplačnog obloga. Najmanja vrijednost zabilježena je kod bentonitne suspenzije s 3 % mas. nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm.

## d) Utjecaj koncentracije nanočestica Al2O3-100 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-40 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promjera 100 nm.

	Koncentracija nanočestica Al2O3-100 nm u bentonitnoj						
Podaci o PPT filtraciji	suspenziji (% mas.)						
	0	1	5				
V7,5 (ml)	21	18	22				
V30 (ml)	32	30	35				
Volumen filtrata (ml)	64	60	70				
Početna filtracija (ml)	20	12	18				
Keramički disk s oblogom							
Uvjeti ispitivanja:							
Propusnost diska - 0,75 $\mu$ m <sup>2</sup> (750 mD)							
Diferencijalni tlak - 55 bar (80	00 psi); Temperatura – 88	°C (192 °F)					

Tablica 6-40. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm

Mjerenjem filtracije kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD), filtracija se neznatno smanjila do koncentracije od 1 % mas. (smanjenje 6,3 %) nakon čega je zabilježen porast filtracije kod uzoraka koji sadrže nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm u koncentraciji od 5 % mas. (70 ml u odnosu na 64 ml što je izmjereno kod bentonitne suspenzije bez nanočestica). Promatrajući početnu filtraciju, odnosno količinu bentonitne suspenzije koja prodire u disk prije stvaranja obloga može se uočiti da se količina fluida koji se gubi prije formiranja isplačnog obloga značajno smanjila kod koncentracija od 1 % mas. (oko 40 %), ali ukupna filtracija se smanjila tek za 6,25 %. Iako je početna filtracija uzorka koji sadrži 5 % mas. nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm neznatno manja u odnosu na količinu koja se gubi iz bentonitne suspenzije bez nanočestica, tako stvoreni oblog nije kvalitetan te je ukupan volumen filtrata značajno veći nego onaj izmjeren kod bentonitne suspenzije bez nanočestica.

# e) Utjecaj koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-27 prikazano je bubrenje peleta u vodovodnoj vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-28 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-27.** Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-28.** Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm u bilo kojoj koncentraciji povećava bubrenje pripremljenih peleta u odnosu na bubrenje izmjereno u vodi.

Na slici 6-29 prikazano je bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s različitim udjelima nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-30 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-29.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-30.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da bentonitne suspenzije s dodanim nanočesticama u svim koncentracijama nemaju utjecaja na bubrenje pripremljenih peleta te su izmjerene vrijednosti slične onoj izmjerenoj u bentonitnoj suspenziji bez nanočestica (80,9 %).

6.1.7. Utjecaj koncentracije nanočestica  $Al_2O_3$ -30 do 60 nm na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

### a) Utjecaj koncentraije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm na gustoću bentonitne suspenzije

U tablici 6-41 prikazana su izmjerene vrijednosti gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm.

Tablica 6-41. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm

	Koncentracija nanočestica Al2O3-30 do 60 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
Gustoća bentonitne suspenzije (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 040	1 050	1 060	1 070	

Povećanjem koncentracije nanočestica  $Al_2O_3$ -30 do 60 nm u bentonitnoj suspenziji povećava se gustoća bentonitne suspenzije od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći bentonitne suspenzije bez nanočestica do 1 070 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica  $Al_2O_3$ -30 do 60 nm od 5 % mas.

b) Utjecaj koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm na reološka svojstva bentonitne suspenzije

U tablici 6-42 prikazana su očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm, dok su vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela prikazani u tablici 6-43.

		Koncentracija nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm u bentonitnoj							
Brzina	Smična		suspenziji (% mas.)						
rotacije	brzina	0	0,5	1	3	5			
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )	(	Očitanje na l	Fann viskozin	netru (lb/100 f	t <sup>2</sup> )			
			(Smično naprezanje, Pa)						
600	1 020	13 (6,63)	17 (8,67)	18 (9,18)	18 (9,18)	19 (9,69)			
300	510	9 (4,59)	12 (6,12)	13 (6,63)	13 (6,63)	14 (7,14)			
200	340	7 (3,57)	10 (5,1)	10 (5,1)	10 (5,1)	11 (5,61)			
100	170	6 (3,06)	8 (4,08)	8 (4,08)	8 (4,08)	9 (4,59)			
6	10,2	5 (2,55)	5 (2,55)	4 (2,04)	4 (2,04)	7 (3,57)			
3	5,1	4 (2,04)	3 (1,53)	3 (1,53)	3 (1,53)	5 (2,55)			

**Tablica 6-42.** Očitana smična naprezanja za bentonitnu suspenziju bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm

			Koncentracija nanočestica Al2O3-30 do					
Model	Parametri	60 nm u isplaci (% mas.)						
		0	0,5	1	3	5		
	Plastična viskoznost	4	5	5	5	5		
Bingham (B)	(mPa·s)		5	U	5	U		
2g (2)	Naprezanje pri pokretanju	2,4	3,4	3,8	3,8	4,3		
	( <b>Pa</b> )	,	,	,	,	,		
Power-Law	Indeks toka (-)	0,531	0,503	0,469	0,469	0,441		
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,158	0,25	0,333	0,333	0,43		
	Indeks toka (-)	0,899	0,66	0,561	0,561	0,662		
Herschel- Bulkley (HB)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,0081	0,0675	0,1524	0,152 4	0,0663		
	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,2	1,7	1,3	1,3	2,8		
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE PONAŠANJE BENTONITNIH SUSPENZIJA*		В	НВ	HB i PL	HB i PL	HB		

**Tablica 6-43.** Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm za pojedini reološki model

Dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm u bentonitnu suspenziju povećanjem koncentracije nanočestica povećavaju se vrijednosti smičnog naprezanja. Isti trend slijede i vrijednosti plastične viskoznosti, naprezanja pri pokretanju i indeksa konzistencije. Vrijednosti indeksa toka se smanjuju povećanjem koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm.

U tablici 6-44 su izračunate vrijednosti pada tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm.

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Konc	Koncentracija nanočestica Al2O3-30 do 60 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)						
	0	0,5	1	3	5			
U području oko teških šipki	773	815	822	828	834			
U području oko bušaćih šipki	241	254	256	258	260			

**Tablica 6-44.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm

Gradijent pada tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) znatno se povećava povećanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji što je prvenstveno posljedica povećanja gustoće bentonitne suspenzije s 1 030 na 1 070 kg/m<sup>3</sup>, te ostalih reoloških parametara.

# c) Utjecaj koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije

U tablici 6-45 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljinu isplačnog obloga za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm.

	Koncentracija nanočestica Al2O3-30 do 60 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
Vrijeme (min)						
	0	0,5	1	3	5	
		Volu	imen filtrata	(ml)	l	
1	6	5,25	5,5	6	6	
5	12,5	11,5	12	13	12	
7,5	15,5	13,75	15	15,5	14,5	
10	17,5	16	17	17,75	16,75	
15	21,5	19	20,5	21,75	20	
20	24,5	22,25	23,5	25,5	23	
25	27,5	24,5	26,5	28,5	26	
30	30	27	29	31,5	28,5	
Debljina obloga (mm)	1,00	0,82	1,01	1,34	1,19	

**Tablica 6-45.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm

U tablici 6-45 se može uočiti da se dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm, bez obzira na koncentraciju, dodavanje nanočestica nije imalo znatan utjecaj na vrijednost API filtracije i smanjenja debljine isplačnog obloga, osim kod koncentracije od 0,5 % mas. gdje je zabilježeno smanjenje vrijednosti filtracije za 10 %. Dodavanjem nanočestica u bentonitnu suspenziju, kod koncentracija od 1 % mas. i većih se povećava debljina isplačnog obloga.

## d) Utjecaj koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-46 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promjera 30 do 60 nm.

	Koncentracija nanočestica Al2O3-30 do 60 nm u					
Podaci o PPT filtraciji	bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	1	5			
V7,5 (ml)	21	24	24,5			
V <sub>30</sub> (ml)	32	36	36			
Volumen filtrata (ml)	64	72	72			
Početna filtracija (ml)	20	24	26			
Keramički disk s oblogom						
Uvjeti ispitivanja:						
Propusnost diska - 0,75 $\mu$ m <sup>2</sup> (750 mD)						
Diferencijalni tlak - 55 bar (80	00 psi); Temperatura – 88 °	°C (192 °F)				

**Tablica 6-46.** Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm

Podaci iz tablice pokazuju da se filtracija znatno povećala kod obje ispitane koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm u odnosu na bentonitnu suspenziju bez nanočestica (72 ml u odnosu na 64 ml). Promatrajući početnu filtraciju, odnosno količinu bentonitne suspenzije koja prodire u disk prije stvaranja obloga može se uočiti da je količina fluida koji se gubi u naslage prije formiranja isplačnog obloga znatno veća nego u odnosu na vrijednost izmjerenu kod bentonitne suspenzije bez nanočestica.

## e) Utjecaj koncentracije nanočestica Al2O3-30 do 60 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-31 prikazano je bubrenje peleta u vodovodnoj vodi i vodenoj suspenziji nanočestica  $Al_2O_3$ -30 do 60 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-32 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-31.** Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm tijekom 1 440 minuta





Iz slike je vidljivo da se bubrenje pripremljenih peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica s dodanim nanočesticama  $Al_2O_3$ -30 do 60 nm u koncentraciji od 0,5 % mas. povećava, dok se njihovim dodavanjem u koncentracijama od 1 i 5 % mas. neznatno smanjuje (oko 12 %). Najveće smanjenje je izmjereno kod koncentracije od 3 % mas. i iznosilo je 30,2 %.

Na slici 6-33 prikazano je bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s različitim udjelima nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-34 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-33.** Bubrenje peleta u u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-34.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da bentonitne suspenzije s dodanim nanočesticama  $Al_2O_3$ -30 do 60 nm samo u koncentraciji od 1 % mas. smanjuju bubrenje za 12 %, a u ostalim koncentracijama nemaju utjecaja na bubrenje pripremljenih peleta te su izmjerene vrijednosti slične ili veće od one izmjerene u bentonitnoj suspenziji bez nanočestica (80,9 %).

6.1.8. Utjecaj koncentracije nanočestica  $Al_2O_3$ -20 nm na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

## a) Utjecaj koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm na gustoću bentonitne suspenzije

U tablici 6-47 prikazana su izmjerene vrijednosti gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm.

	Koncentracija nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)				
	0	0,5	1	3	5
Gustoća bentonitne suspenzije (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 040	1 050	1 060	1 070

Tablica 6-47. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm

Povećanjem koncentracije nanočestica  $Al_2O_3$ -20 nm u bentonitnoj suspenziji povećava se gustoća bentonitne suspenzije od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći bentonitne suspenzije bez nanočestica do 1 070 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica  $Al_2O_3$ -20 nm od 5 % mas.

## b) Utjecaj koncentracije nanočestica Al2O3-20 nm na reološka svojstva bentonitne suspenzije

U tablici 6-48 prikazana su očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm, dok su vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela prikazani u tablici 6-49.

**Tablica 6-48.** Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm

		Konce	Koncentracija nanočestica Al2O3-20 nm u bentonitnoj					
Brzina	Smična		suspenziji (% mas.)					
rotacije	brzina	0	0,5	1	3	5		
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )	Očitanje na Fann viskozimetru (lb/100 ft²) (Smično naprezanje, Pa)						
600	1 020	13 (6,63)	19 (9,69)	21 (10,71)	23 (11,73)	32 (16,32)		
300	510	9 (4,59)	14 (7,14)	16 (8,16)	18 (9,18)	25 (12,75)		
200	340	7 (3,57)	12 (6,12	13 (6,63)	16 (8,16)	24 (12,24)		
100	170	6 (3,06)	11 (5,61)	12 (6,12)	14 (7,14)	22 (11,22)		
6	10,2	5 (2,55)	8 (4,08)	9 (4,59)	12 (6,12)	19 (9,69)		
3	5,1	4 (2,04)	6 (3,06)	8 (4,08)	10 (5,1)	17 (8,67)		

Model	Model Parametri		Koncentracija nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)				
WIUUCI	I al ametri	u 100	mommo	Jauspenz	IJI ( /0 II	14.5.)	
		0	0,5	1	3	5	
	Plastična viskoznost	1	5	5	5	7	
Ringham (R)	(mPa·s)	-	5	5	5	/	
	Naprezanje pri pokretanju	2.4	4.3	5.3	6.2	8.6	
	( <b>Pa</b> )	_,.	.,e	0,0	.,_	0,0	
Power-Law	Indeks toka (-)	0,531	0,441	0,392	0,354	0,356	
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,158	0,43	0,663	0,95	1,299	
	Indeks toka (-)	0,899	0,747	0,706	0,749	0,987	
Herschel-	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,0081	0,0334	0,0464	0,033	0,0073	
Bulkley (HB)	Naprezanje pri pokretanju	2.2	34	4 1	54	91	
	( <b>Pa</b> )	2,2	5,7		5,4	2,1	
MODEL K	OJI NAJBOLJE OPISUJE						
PONAŠ	SANJE BENTONITNE	В	HB i B	HB i B	В	HB i B	
	SUSPENZIJE*						

**Tablica 6-49.** Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm za pojedini reološki model

Dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm u bentonitnu suspenziju povećanjem koncentracije nanočestica povećavaju se vrijednosti smičnog naprezanja. Isti trend slijede i vrijednosti plastične viskoznosti, naprezanja pri pokretanju i indeksa konzistencije. Vrijednosti indeksa toka kod Power-Law modela se smanjuju povećanjem koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm.

U tablici 6-50 su izračunate vrijednosti pada tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20.

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncent	tracija nanočo susp	estica Al2O3- oenziji (% ma	20 nm u be as.)	ntonitnoj
	0	0,5	1	3	5
U području oko teških šipki	773	815	821	828	892
U području oko bušaćih šipki	241	254	256	258	278

**Tablica 6-50.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm

Gradijent pada tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) znatno se povećava povećanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji što je prvenstveno posljedica povećanja gustoće isplaka s 1 030 na 1 070 kg/m<sup>3</sup>, te ostalih reoloških parametara.

# c) Utjecaj koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije

U tablici 6-51 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm.

	Koncentracija nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm u bentonitnoj					
Vriiomo (min)						
viijeme (mm)	0	0,5	1	3	5	
	Volumen filtrata (ml)					
1	6	6	6	5,75	5,5	
5	12,5	12,75	13	12,75	11,75	
7,5	15,5	16	16,25	16	15	
10	17,5	18	18,5	18,5	17	
15	21,5	22,25	23	23	21,25	
20	24,5	26	26	26,5	25	
25	27,5	29	29	29,5	28	
30	30	31,75	31,5	32	31	
Debljina obloga (mm)	1,00	1,19	1,49	1,95	2,09	

**Tablica 6-51.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm

U tablici 6-51 se može uočiti da se dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm, bez obzira na koncentraciju, neznatno povećala vrijednost API filtracije (za najviše 6,25 %). Dodavanjem nanočestica u bentonitnu suspenziju, kod svih koncentracija se povećala debljina isplačnog obloga.

## d) Utjecaj koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

S obzirom da se dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promjera 20 nm znatno povećavaju vrijednosti smičnog naprezanja, a rezultati API filtracije nisu bili zadovoljavajući zaključeno je da se ne izvodi mjerenje filtracije na PPT uređaju.

### e) Utjecaj koncentracije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-35 prikazano je bubrenje peleta u vodovodnoj vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-36 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-35.** Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm tijekom 1 440 minuta



Slika 6-36. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm u koncentraciji većoj od 5 % mas. postiže smanjenje bubrenja i to za 10 %. Dodavanjem nanočestica u manjoj koncentraciji od 5 % mas. nema utjecaj na bubrenje pripremljenih peleta u odnosu na bubrenje izmjereno u vodi.

Na slici 6-37 prikazano je bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s različitim udjelima nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-38 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-37.** Bubrenje peleta u u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-38.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm u koncentraciji većoj od 5 % mas. postiže smanjenje bubrenja i to za 5,56 %. Dodavanjem nanočestica u manjoj koncentraciji od 5 % mas. nema utjecaj na bubrenje pripremljenih peleta te su izmjerene vrijednosti slične onoj izmjerenoj u bentonitnoj suspenziji bez nanočestica (80,9 %).

# 6.1.9. Analiza rezultata I. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

Na temelju rezultata ispitivanja koji su prikazani u poglavljima od 6.1.6. do 6.1.8. napravljena je analiza utjecaja koncentracije i veličine  $Al_2O_3$  nanočestica na gustoću, reološka svojstva, API filtraciju, debljinu isplačnog obloga i PPT filtraciju odabranih bentonitnih suspenzija te utjecaj bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama na bubrenje peleta.

## a) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na gustoću bentonitne suspenzije</u>

U tablici 6-52 prikazano je povećanje (izraženo u postotcima) gustoće bentonitnih suspenzija s nanočesticama u odnosu na gustoću bentonitne suspenzije bez nanočestica.

Koncentracija nanočestica Al2O3 (% mas.)	Povećanje gustoće bentonitne suspenzije (sve veličine Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - nanočestica) (%)
0,5	1
1	1,9
3	2,9
5	3,9

Tablica 6-52. Utjecaj nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na gustoću bentonitne suspenzije

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-52 može se uočiti da se dodavanjem 0,5 do 5 % mas. nanočestica  $Al_2O_3$  u bentonitnu suspenziju, bez obzira na njihovu veličinu, jednoliko neznatno povećava njena gustoća i to u rasponu od 1 do 3,9 %.

# b) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reološka svojstva bentonitne</u> <u>suspenzije</u>

Na slici 6-39 prikazani su rezultati utjecaja koncentracije i veličine nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama.



**Slika 6-39.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica  $Al_2O_3$  na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama  $Al_2O_3$ 

Analizirajući reološka svojstva bentonitnih suspenzija s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, vidljivo je da se već dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u koncentraciji od 0,5 % mas. vrijednosti plastične

viskoznosti i naprezanja pri pokretanju povećavaju, a taj trend je nastavljen povećanjem koncentracije nanočestica u betonitnim suspenzijama. Vrijednosti indeksa toka se smanjuju povećanjem koncentracije nanočestica, a indeksa konzistencije rastu osim u slučaju kad se dodaju nanočestice veličine 100 nm.

#### c) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na API filtraciju bentonitne suspenzije</u>

U tablici 6-53 prikazano je smanjenje/povećanje (%) API filtracije bentonitne suspenzije s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u odnosu na API filtraciju bentonitne suspenzije bez nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koja iznosi 30 ml.

**Tablica 6-53.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na API filtraciju bentonitne supenzije

Smanjenje (-)/povećanje (+) API filtracije (%)							
Koncentracija nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm				
0,5	-10,00	-10,00	5,83				
1	-6,67	-3,33	5,00				
3	-8,33	5,00	6,67				
5	-6,67	-5,00	3,33				

U tablici 6-53 je vidljivo da se dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličina 100 te 30 do 60 nm smanjila vrijednost API filtracije kod većine koncentracija, ali je to smanjenje zanemarivo pri koncentracijama većim od 0,5 % mas. Najbolji rezultati su postignuti dodavanjem 0,5 % nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličina 100 te 30 do 60 nm (smanjenje API filtracije za 10%). Zaključak je da ispitane nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nemaju veliki utjecaj na smanjenje filtracijskih svojstava te samim time i stabilnost kanala bušotine.

Na slici 6-40 prikazane su izmjerene debljine isplačnih obloga dobivenih nakon API filtracije bentonitnih suspenzija s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Okomitom crvenom linijom naznačena je debljina isplačnog obloga kod bentonitne suspenzije bez nanočestica (1 mm).



Slika 6-40. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Može se uočiti da je debljina isplačnog obloga kod bentonitnih suspenzija s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 20 nm pri svim koncentracijama veća od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica. Debljina isplačnog obloga kod bentonitnih suspenzija s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 30 do 60 nm je veća od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica pri većim koncentracijama (3 i 5 % mas.). Jedino se primjenom nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 100 nm smanjila debljina isplačnog obloga pri svim koncentracijama.

### d) <u>Utjecaj koncentracije i veličine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica na PPT filtraciju bentonitne suspenzije</u>

U tablici 6-54 prikazano je smanjenje/povećanje (%) početne i PPT filtracije bentonitne suspenzije s nanočesticama  $Al_2O_3$  u odnosu na početnu i PPT filtraciju bentonitne suspenzije bez nanočestica  $SiO_2$  izmjerene pri diferencijalnom tlaku 55 bar i temperaturi 88 °C korištenjem diska propusnosti 0,75 µm<sup>2</sup>. Početna filtracija bentonitne suspenzije bez nanočesticama  $SiO_2$  je iznosila 20 ml, a PPT filtracija 64 ml.

**Tablica 6-54.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica  $Al_2O_3$  na početnu i PPT filtraciju bentonitne suspenzije s nanočesticama  $Al_2O_3$ 

Smanjenje (-)/povećanje (+) početna filtracije (%)						
Koncentracija nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm	Al2O3-30 do 60 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm			
1	-40,00	20,00	nije			
5	-10,00	30,00	napravljeno			
Smanjenje (-)/povećanje (+) PPT filtracije (%)						
		<b>9</b> `	,			
Koncentracija nanočestica Al2O3 (% mas.)	Al2O3-100 nm	Al2O3-30 do 60 nm	Al2O3-20 nm			
Koncentracija nanočestica Al2O3 (% mas.) 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm -6,25	Al2O3-30 do 60 nm 12,50	Al2O3-20 nm nije			

Analizirajući vrijednosti dobivene PPT uređajem, pri uvjetima temperature 88 °C i diferencijalnog tlaka kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD), smanjenje filtracije je jedino zabilježeno kod koncentracije od 1 % mas. nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 100 nm i to za 6,25 %.

## e) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na bubrenje peleta</u>

U tablici 6-55 prikazano je smanjenje/povećanje (izraženo u postotcima) bubrenja peleta u vodenim suspenzijama nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nakon 2 (120 min) i 24 sata (1 440 min) u odnosu na njihovo bubrenje u vodovodnoj vodi koje je iznosilo 92,7 %. Zelenom bojom su istaknute one veličine i koncentracije Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica pri kojima je smanjeno bubrenja peleta.

Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 2 sata (%)						
Koncentracija nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.)	Al2O3-100 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm			
0,5	4,38	8,82	11,93			
1	9,26	-23,61	1,71			
3	6,60	-5,84	11,48			
5	1,06	-12,45	1,82			
Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%)						
Koncentracija nanočestica Al2O3	Al2O3-100 nm	Al2O3-30 do 60 nm	Al2O3-20 nm			
Koncentracija nanočestica Al2O3 (% mas.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm	Al2O3-20 nm			
Koncentracija nanočestica Al2O3 (% mas.) 0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm 6,33	<b>Al2O3-30 do 60 nm</b> 9,56	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm 0,83			
Koncentracija nanočestica Al2O3 (% mas.) 0,5 1	Al2O3-100 nm 6,33 4,60	Al2O3-30 do 60 nm 9,56 -13,19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm 0,83 0,72			
Koncentracija nanočestica Al2O3 (% mas.) 0,5 1 3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm 6,33 4,60 6,11	Al2O3-30 do 60 nm 9,56 -13,19 -30,23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm 0,83 0,72 0,50			

**Tablica 6-55.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na bubrenje peleta u vodenim suspenzijama nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nakon dva sata izlaganja peleta 0,5 do 5 %-tnoj suspenziji nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> njihovo bubrenje je smanjeno u odnosu na bubrenje u vodovodnoj vodi samo u slučaju vodene suspenzije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 30 do 60 nm koja je djelotvorna tek kad sadrži minimalno 1 % mas. navedenih nanočestica.

Nakon 24 sata, bubrenje peleta u vodenoj suspenzije nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 30 do 60 nm je dalo pozitivan rezultat. Osim toga, bubrenje je smanjeno i u slučaju primjene nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 20 nm kad su dodane tek pri većoj koncentraciji od 5 % mas. nanočestica.

U tablici 6-56 prikazano je smanjenje/povećanje (%) bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nakon 2 (120 min) i 24 sata (1 440 min) u odnosu na njihovo bubrenje u bentonitnoj suspenziji bez nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koje je iznosilo 80,9 %.

Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 2 sata (%)						
Koncentracija nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm			
0,5	-8,77	-10,96	7,02			
1	-9,65	-12,72	5,26			
3	-4,82	-10,09	-10,9			
5	-5,27	3,03	-11,63			
Smanjenje (-).	/povećanje (+) bub	renja peleta nakon 24	sata (%)			
Koncentracija						
nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al2O3-100 nm	Al2O3-30 do 60 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm			
nanočestica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -30 do 60 nm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 nm			
nanočestica Al2O3 (% mas.) 0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm -1,48	Al2O3-30 do 60 nm -1,98	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm</b> 10,51			
nanočestica Al2O3 (% mas.) 0,5 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -100 nm -1,48 -6,43	Al2O3-30 do 60 nm -1,98 -12,11	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm</b> 10,51 9,27			
nanočestica Al2O3 (% mas.) 0,5 1 3	Al2O3-100 nm -1,48 -6,43 -1,36	Al2O3-30 do 60 nm -1,98 -12,11 -0,74	Al2O3-20 nm 10,51 9,27 -2,10			

**Tablica 6-56.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

U tablici 6-56 je vidljivo da se dodavanjem svih veličina nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u određenim koncentracijama smanjilo bubrenje pripremljenih peleta, ali budući da je to smanjenje zanemarivo može se zaključiti da ispitane nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nemaju utjecaja na bubrenje pripremljenih peleta. To potvrđuju i rezultati bubrenja prikazani na slikama 6-41 do 6-43. Na temelju jednadžbi prikazanim na navedenim slikama može se pretpostaviti bubrenje pri bilo kojoj drugoj koncentraciji nanočestica.



Slika 6-41. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-100 nm



Slika 6-42. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30 do 60 nm



Slika 6-43. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 nm

### f) Smjernice za daljnja ispitivanja

Na temelju analize prethodno prikazanih rezultata ispitivanja može se zaključiti da dodavanje nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u bentonitnu suspenziju, već u koncentraciji od 0,5 % mas. znatno povećava vrijednosti reoloških svojstava: plastične viskoznosti, naprezanja pri pokretanju i indeksa konzistencije tako da nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> djeluju više kao viskoziferi nego kao aditivi za povećanje stabilnosti kanala bušotine. Analizirajući utjecaj nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 100 nm na API filtraciju i debljinu obloga bentonitne suspenzije može se uočiti tek neznatno smanjenje njihove vrijednosti. Nadalje, nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> djelomično pokazuju pozitivan utjecaj na bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Analizirajući vrijednosti PPT i početne filtracije može se uočiti da su pozitivni rezultati dobiveni dodavanjem nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 100 nm pri koncentraciji 1 % mas. Na temelju prethodnih negativnih rezultata s nanočesticama Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 100 nm odlučeno je da se ispitivanje PPT i početne filtracije ne napravi.

Na temelju provedene analize utjecaja nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta može se zaključiti da navedene nanočestice izrazito negativno utječu na njena reološka svojstva, a da je njihov utjecaj na ostala ispitanja svojstva zanemariv.

Zbog toga je odlučeno da se ispitivanja isplaka s dodatkom nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neće provoditi.
# 6.1.10. Utjecaj koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

#### a) Utjecaj koncentracije nanočestica TiO2-30 do 50 nm na gustoću bentonitne suspenzije

U tablici 6-57 prikazana su izmjerene vrijednosti gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm.

	Koncentracija nanočestica TiO2-30 do 50 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
Gustoća bentonitne suspenzije (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 040	1 050	1 060	1 070	

Tablica 6-57. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm

Povećanjem koncentracije nanočestica  $TiO_2$ -30 do 50 nm u bentonitnoj suspenziji povećava se gustoća bentonitne suspenzije od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći bentonitne suspenzije bez nanočestica do 1 070 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica  $TiO_2$ -30 do 50 nm od 5 % mas.

#### b) Utjecaj koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm na reološka svojstva bentonitne suspenzije

U tablici 6-58 prikazana su očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm, dok su vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela prikazani u tablici 6-59.

		Koncentracija nanočestica TiO2-30 do 50 nm u bentonitnoj							
Brzina	Smična		)						
rotacije	brzina	0 0,5 1 3							
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )	Oči	tanje na Fann v	iskozimetru	u (lb/100 ft <sup>2</sup>	<sup>2</sup> )			
		(Smično naprezanje, Pa)							
600	1 020	13 (6,63)	15 (7,65)	15 (7,65)	19 (9,69)	22 (11,22)			
300	510	9 (4,59)	10 (5,1)	10 (5,1)	14 (7,14)	15 (7,65)			
200	340	7 (3,57)	9 (4,59)	9 (4,59)	12 (6,12)	13 (6,63)			
100	170	6 (3,06)	7 (3,57)	8 (4,08)	10 (5,1)	11 (5,61)			
6	10,2	5 (2,55)	4 (2,04)	5 (2,55)	7 (3,57)	8 (4,08)			
3	5,1	4 (2,04)	3 (1,53)	4 (2,04)	5 (2,55)	6 (3,06)			

**Tablica 6-58.** Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama  $TiO_2$ -30 do 50 nm

**Tablica 6-59.** Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm za pojedini reološki model

		Koncentracija nanočestica TiO2-30 do						
Model	Parametri	50 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)						
		0	0,5	1	3	5		
	Plastična viskoznost	4	5	5	5	7		
Bingham (B)	(mPa·s)			-		-		
	Naprezanje pri pokretanju	2,4	2,4	2,4	4,3	3,8		
( <b>Pa</b> )								
Power-Law	Indeks toka (-)	0,531	0,585	0,585	0,441	0,553		
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,158	0,125	0,125	0,43	0,229		
Herschel-	Indeks toka (-)	0,899	0,799	0,916	0,662	0,887		
Bulkley	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,0081	0,0222	0,0089	0,066	0,0157		
(HB)	Naprezanje pri pokretanju	2,2	1,7	2,2	2,8	3,4		
	( <b>Pa</b> )					·		
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE								
PONAŠANJE BENTONITNIH		В	В	B i HB	HB	B i HB		
	SUSPENZIJA*							

Dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm do koncentracije od 1 % mas. povećavaju se vrijednosti smičnog naprezanja u odnosu na izmjerene vrijednosti kod bentonitne suspenzije bez nanočestica za oko 13%. Povećanjem koncentracije nanočestica iznad 1 % mas. dolazi do znatnog povećanja vrijednosti smičnog naprezanja. Plastična viskoznost neznatno raste do koncentracije nanočastica od 3 % mas. Povećanjem koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm do 5 % mas. zabilježen je značajniji porast vrijednosti plastične viskoznosti (28,6 % povećanje). Isti trend slijede i vrijednosti naprezanja pri pokretanju s time da do značajnijeg porasta vrijednosti dolazi već kod 3 % mas. Vrijednosti indeksa toka rastu do 1 % mas. za Powel-Law model, dok se vrijednosti indeksa konzistencije smanjuju do koncentracije nanočestica 1 % mas.

U tablici 6-60 su izračunate vrijednosti pada tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica  $TiO_2$ -30 do 50 nm.

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica TiO2-30 do 50 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
U području oko teških šipki	773	815	822	828	892	
U području oko bušaćih šipki	241	254	256	258	278	

**Tablica 6-60.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm

Gradijent tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) se povećava povećanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji do koncentracije od 3 % mas., nakon čega je daljnjim dodavanjem nanočestica zabilježeno značajnije povećanje otpora protjecanju.

### c) Utjecaj koncentracije nanočestica TiO2-30 do 50 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga

U tablici 6-61 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm.

**Tablica 6-61.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm

	Koncentracija nanočestica TiO2-30 do 50 nm u bentonitnoj							
Vrijeme (min)	suspenziji (% mas.)							
	0	0,5	1	3	5			
	Volumen filtrata (ml)							
1	6	4,5	5	5	4,75			
5	12,5	10,5	11	10,5	10,5			
7,5	15,5	13	13	12,5	12,5			
10	17,5	15	15	14,25	14,5			
15	21,5	18,25	18,5	17,5	17			
20	24,5	21	21	20	19,5			
25	27,5	23,75	23,5	22,5	21,5			
30	30	26	25,5	24,5	23,75			
Debljina obloga (mm)	1,00	0,78	0,45	0,67	0,82			

U tablici 6-61 se može uočiti da se dodavanjem nanočestica u svim koncentracijama smanjila vrijednost API filtracije. Povećavanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji smanjuje vrijednost API filtracije te je najveće smanjenje (20,8 %) u odnosu na bentonitnu suspenziju bez nanočestica zabilježeno dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm u koncentraciji od 5 % mas. Također, dodavanjem nanočestica u bentonitnu suspenziju, kod svih koncentracija nanočestica, smanjila se debljina isplačnog obloga u odnosu na debljinu zabilježenu kod bentonitne suspenzije bez nanočestica. Ipak, debljina isplačnog obloga s nanočesticama smanjuje se do koncentracije od 1 % mas. nanočestica u bentonitnoj suspenziji. Povećanjem koncentracije od 3 i 5 % mas. debljina isplačnog obloga raste, ali je i dalje manja od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica.

#### e) Utjecaj koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-44 prikazano je bubrenje peleta u vodovodnoj vodi i vodenoj suspenziji nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-45 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-44.** Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-45.** Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se dodavanjem nanočestica  $TiO_2$ -30 do 50 nm, bez obzira na koncentraciju, postiže podjednako smanjenje bubrenja i to za otprilike 10 %, osim za slučaj u kojem su dodane nanočestice u koncentraciji 1 % mas.

Na slici 6-46 prikazano je bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s različitim udjelima nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-47 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-46.** Bubrenje peleta u u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-47.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama  $TiO_2$ -30 do 50 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se dodavanjem nanočestica  $TiO_2$ -30 do 50 nm, bez obzira na koncentraciju, postiže podjednako smanjenje bubrenja i to za otprilike 17,5 %.

d) Utjecaj koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-62 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub> promjera 30 do 50 nm.

**Tablica 6-62.** Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm

	Koncentracija nanočestica TiO2-30 do 50 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
Podaci o PPT filtraciji						
	0	1	5			
V7,5 (ml)	21	24	23			
V <sub>30</sub> (ml)	32	35	34			
Volumen filtrata (ml)	64	70	68			
Početna filtracija (ml)	20	26	24			
Keramički disk s oblogom						
Uvjeti ispitivanja:						
Propusnost diska - 0,75 µm <sup>2</sup> (	750 mD)					
Diferencijalni tlak - 55 bar (80	00 psi); Temperatura – 88 °	°C (192 °F)				

Bez obzira na koncentraciju nanočestice  $TiO_2$  nemaju pozitivan utjecaj na PPT filtraciju bentonitne suspenzije jer su početna filtracija i ukupna filtracija veće nego za slučaj kad nanočestice nisu dodane.

6.1.11. Analiza rezultata I. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine nanočestica  $TiO_2$  na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

Na temelju rezultata ispitivanja koji su prikazani u poglavlju 6.1.10. napravljena je analiza utjecaja koncentracije i veličine  $TiO_2$  nanočestica na gustoću, reološka svojstva, API filtraciju, debljinu isplačnog obloga i PPT filtraciju odabranih bentonitnih suspenzija te utjecaj bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama na bubrenje peleta.

#### a) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO<sub>2</sub> na gustoću bentonitne suspenzije</u>

U tablici 6-63 prikazano je povećanje (izraženo u postotcima) gustoće bentonitnih suspenzija s nanočesticama u odnosu na gustoću bentonitne suspenzije bez nanočestica.

Koncentracija nanočestica TiO2	Povećanje gustoće bentonitne
(% mas.)	suspenzije (%)
0,5	1
1	1,9
3	2,9
5	3,9

Tablica 6-63. Utjecaj nanočestica TiO<sub>2</sub> na gustoću bentonitne suspenzije

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-63 može se uočiti da se dodavanjem 0,5 do 5 % mas. nanočestica  $TiO_2$  u bentonitnu suspenziju jednolično neznatno povećava njena gustoća i to u rasponu od 1 do 3,9 %.

# b) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO<sub>2</sub> na reološka svojstva bentonitne</u> <u>suspenzije</u>

Na slici 6-48 prikazani su rezultati utjecaja koncentracije i veličine nanočestica  $TiO_2$  na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama.



**Slika 6-48.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO<sub>2</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama

Vrijednosti plastične viskoznosti rastu povećanjem koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub> od 5 % mas., dok vrijednosti naprezanja pri pokretanju značajnije rastu dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub> u koncentraciji 3 % mas. Najveće vrijednosti indeksa toka su zabilježene do koncentracije od 1 % mas. nakon čega se smanjuju te je najmanja vrijednost zabilježena kod koncentracije od 3 % mas. nakon čega se bilježi daljnji rast vrijednosti. Najveća vrijednost indeksa konzistencije je zabilježen kod koncentracije od 3 % mas.

## c) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO2 na API filtraciju bentonitne suspenzije</u>

U tablici 6-64 prikazano je smanjenje/povećanje (%) API filtracije bentonitne suspenzije s nanočesticama TiO<sub>2</sub> u odnosu na API filtraciju bentonitne suspenzije bez nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koja iznosi 30 ml.

**Tablica 6-64.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO<sub>2</sub> na API filtraciju bentonitne suspenzije

Smanjenje (-)/povećanje (+) API filtracije (%)					
Koncentracija					
nanočestica TiO2	TiO2-30 do 50 nm				
(% mas.)					
0,5	-13,33				
1	-15,00				
3	-18,33				
5	-20,83				

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-64 može se uočiti pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica TiO<sub>2</sub> u bentonitnu suspenziju na smanjenje API filtracije. Bez obzira na veličinu nanočestica, API filtracija se smanjuje s povećanjem koncentracije.

Najbolji rezultati su postignuti dodavanjem 5 % mas. nanočestica  $TiO_2$  veličine od 30 do 50 nm (smanjenje API filtracije za 20,83 %).

Na slici 6-49 prikazane su izmjerene debljine isplačnih obloga dobivenih nakon API filtracije bentonitnih suspenzija s nanočesticama TiO<sub>2</sub>. Okomitom crvenom linijom naznačena je debljina isplačnog obloga kod bentonitne suspenzije bez nanočestica (1 mm). Može se uočiti da je debljina isplačnog obloga kod svih bentonitnih suspenzija s nanočesticama TiO<sub>2</sub> manja od 1 mm.



Slika 6-49. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama TiO<sub>2</sub>

Na temelju podataka prikazanih na slici 6-55 može se uočiti da se povećanjem koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub> od 1 do 5 % mas. povećava debljina isplačnih obloga nakon API filtracije, ali je i dalje za sve koncentracije manja od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica.

## d) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO<sub>2</sub> na PPT filtraciju bentonitne suspenzije</u>

U tablici 6-65 prikazano je smanjenje/povećanje (%) početne i PPT filtracije bentonitne suspenzije s nanočesticama TiO<sub>2</sub> u odnosu na početnu i PPT filtraciju bentonitne suspenzije bez nanočestica izmjerene pri diferencijalnom tlaku 55 bar i temperaturi 88 °C korištenjem diska propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD). Početna filtracija bentonitne suspenzije bez nanočesticama je iznosila 20 ml, a PPT filtracija 64 ml.

Smanjenje (-)/povećanje (+) početne filtracije (%)			
Koncentracija			
nanočestica TiO <sub>2</sub>	<b>TiO</b> <sub>2</sub> -30 do 50 nm		
(% mas.)			
1	30,00		
5	20,00		
Smanjenje (-)/p	ovećanje (+) PPT filtracije (%)		
Koncentracija			
nanočestica TiO2	TiO2-30 do 50 nm		
(% mas.)			
1	9,38		

**Tablica 6-65.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica  $TiO_2$  na početnu i PPT filtraciju bentonitne suspenzije s nanočesticama  $TiO_2$ 

Analizirajući vrijednosti dobivene PPT uređajem, pri uvjetima temperature 88 °C i diferencijalnog tlaka kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup>(750 mD), smanjenje filtracije nije zabilježeno kod koncentracije od 1 % mas., kao ni kod koncentracije 5 % mas. nanočestica TiO<sub>2</sub> veličine 30 do 50 nm, već se filtracija povećala.

#### e) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO<sub>2</sub> na bubrenje peleta</u>

U tablici 6-66 prikazano je smanjenje/povećanje (izraženo u postotcima) bubrenja peleta u vodenim suspenzijama nanočestica  $TiO_2$  nakon 2 (120 min) i 24 sata (1 440 min) u odnosu na njihovo bubrenje u vodovodnoj vodi koje je iznosilo 92,7 %. Zelenom bojom su istaknute one veličine i koncentracije  $TiO_2$  nanočestica pri kojima je smanjeno bubrenja peleta.

Smanjenje (-)/poveća	nje (+) bubrenja peleta nakon 2 sata (%)
Koncentracija nanočestica TiO <sub>2</sub>	TiO2-30 do 50 nm
(% mas.)	
0,5	3,93
1	8,37
3	-4,51
5	0,47
Smanjenje (-)/poveća	nje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%)
Smanjenje (-)/povećan Koncentracija nanočestica TiO2	nje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%) TiO2-30 do 50 nm
Smanjenje (-)/povećan Koncentracija nanočestica TiO2 (% mas.)	nje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%) TiO2-30 do 50 nm
Smanjenje (-)/povećan Koncentracija nanočestica TiO2 (% mas.) 0,5	nje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%) TiO2-30 do 50 nm -10,50
Smanjenje (-)/povećan Koncentracija nanočestica TiO2 (% mas.) 0,5 1	nje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%) TiO2-30 do 50 nm -10,50 2,34
Smanjenje (-)/povećan Koncentracija nanočestica TiO2 (% mas.) 0,5 1 3	nje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%) TiO2-30 do 50 nm -10,50 2,34 -11,36

**Tablica 6-66.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica  $TiO_2$  na bubrenje peleta u vodenim suspenzijama nanočestica  $TiO_2$ 

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-66 može se uočiti pozitivan utjecaj vodene suspenzije nanočestica TiO<sub>2</sub> na smanjenje bubrenja peleta nakon 24 sata.

Nakon dva sata izlaganja peleta 0,5 do 5 %-tnoj suspenziji nanočestica TiO<sub>2</sub> njihovo bubrenje je smanjeno u odnosu na bubrenje u vodovodnoj vodi samo u slučaju vodene suspenzije nanočestica TiO<sub>2</sub> koja je djelotvorna tek kad sadrži 3 % mas. navedenih nanočestica.

Nakon 24 sata, bubrenje peleta u svim bentonitnim suspenzijama s nanočesticama, osim kod koncentracije 1 % mas., je približno jednako i iznosi između 10,03 i 11,36 % manje u odnosu na bubrenje u vodovodnoj vodi, ali je povećano u 1 %-tnoj suspenziji nanočestica TiO<sub>2</sub>.

U tablici 6-67 prikazano je smanjenje/povećanje (%) bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama TiO<sub>2</sub> nakon 2 (120 min) i 24 sata (1 440 min) u odnosu na njihovo bubrenje u bentonitnoj supenziji bez nanočestica TiO<sub>2</sub> koje je iznosilo 80,9 %.

Smanjenje (-)/povećan	je (+) bubrenja peleta nakon 2 sata (%)
Koncentracija	
nanočestica TiO <sub>2</sub>	TiO2-30 do 50 nm
(% mas.)	
0,5	-4,39
1	-24,12
3	-31,58
5	-12,55
Smanjenje (-)/povećanj	e (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%)
Smanjenje (-)/povećanj Koncentracija	e (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%)
Smanjenje (-)/povećanj Koncentracija nanočestica TiO2	e (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%) TiO2-30 do 50 nm
Smanjenje (-)/povećanj Koncentracija nanočestica TiO2 (% mas.)	e (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%) TiO2-30 do 50 nm
Smanjenje (-)/povećanj Koncentracija nanočestica TiO2 (% mas.) 0,5	e (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%) TiO2-30 do 50 nm -15,08
Smanjenje (-)/povećanj Koncentracija nanočestica TiO2 (% mas.) 0,5 1	e (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%) TiO2-30 do 50 nm -15,08 -17,80
Smanjenje (-)/povećanj Koncentracija nanočestica TiO2 (% mas.) 0,5 1 3	e (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%) TiO2-30 do 50 nm -15,08 -17,80 -15,82

**Tablica 6-67.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica TiO<sub>2</sub> na bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s nanočesticama TiO<sub>2</sub>

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-67 može se uočiti pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica TiO<sub>2</sub> u bentonitnu suspenziju na smanjenje bubrenja peleta.

Dodavanjem nanočestica  $TiO_2$  bez obzira na koncentraciju postiže se smanjenje bubrenja pripremljenih peleta nakon 2 sata. Najveće smanjenje bubrenja nakon 2 sata je izmjereno kod koncentracije 3 % mas. i iznosi 31,58 %.

Dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub> bez obzira na koncentraciju postiže se smanjenje bubrenja pripremljenih peleta nakon 24 sata između 12,97 i 17,8 % u odnosu na bentonitnu suspenziju bez nanočestica. Najveće smanjenje bubrenja je izmjereno kod koncentracije 1 % mas.

Na slici 6-50 su prikazni rezultati bubrenja peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama TiO<sub>2</sub> nakon 24 sata te su naznačeni trendovi koji najbolje odgovaraju izmjerenim podacima. Na temelju jednadžbe prikazane na slici 6-50 može se pretpostaviti bubrenje pri bilo kojoj drugoj koncentraciji nanočestica.



Slika 6-50. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama TiO<sub>2</sub>

#### f) <u>Smjernice za daljnja ispitivanja</u>

Analizirajući reološka svojstva, vidljivo je da se već dodavanjem nanočestica  $TiO_2$  u koncentraciji od 1 % mas. reološka svojstva bentonitne suspenzije neznatno pogoršavaju. Povećavanjem koncentracije nanočestica  $TiO_2$  do 3 % mas., vrijednosti smičnih naprezanja pri određenim smičnim brzinama se povećavaju, ali vrijednosti plastične viskoznosti se ne mijenjaju. Što se tiče reoloških svojstava najbolja se pokazala bentonitna suspenzija koja sadrži 3 % mas. nanočestica obzirom da se pokazala najboljom za iznošenje krhotina s dna kanala bušotine.

Analizirajući podatke o API filtaciji i debljini obloga može se uočiti da se primjenom svih ispitanih nanočestica TiO<sub>2</sub> smanjila njihova vrijednost. Ipak, dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub> pri koncentraciji većoj od 1 % mas. se ne postiže značajnije smanjenje API filtracije.

Analizirajući bubrenje pripremljenih peleta vidi se pozitivan utjecaj nanočestica  $TiO_2$ , ali najmanje bubrenje je zabilježeno u bentonitnim suspenzijama s 1 i 3 % mas. nakon 24 sata. Nakon 2 sata bubrenja pripremljenih peleta, daleko najbolji rezultati su izmjereni s bentonitnim suspenzijama koje sadrže nanočestice u dvije navedene koncentracije.

Analizirajući vrijednosti PPT i početne filtracije došlo je do pogoršanja filtracijskih svojstava bentonitne suspenzije te se filtracija povećala.

Na temelju provedene analize primjene nanočestica TiO<sub>2</sub> u jednostavnoj bentonitnoj suspenziji može se zaključiti da se bolji rezutati postižu pri koncentracijama od 1 i 3 % mas. tako da će se za daljnja ispitivanja u isplakama složenijeg sastava dodavati nanočestice TiO<sub>2</sub> u navedenim koncentracijama.

6.1.12. Utjecaj koncentracije nanočestica  $Fe_2O_3$ -50 nm na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

a) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm na gustoću bentonitne suspenzije

U tablici 6-68 prikazana su izmjerene vrijednosti gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm.

	Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)				
	0	0,5	1	3	5
Gustoća bentonitne suspenzije (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 040	1 050	1 060	1 080

Tablica 6-68. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm

Povećanjem koncentracije nanočestica  $Fe_2O_3$ -50 nm u bentonitnoj suspenziji povećava se gustoća bentonitne suspenzije od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći bentonitne suspenzije bez nanočestica do 1 080 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica  $Fe_2O_3$ -50 nm od 5 % mas.

#### b) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm na reološka svojstva bentonitne suspenzije

U tablici 6-69 prikazana su očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama  $Fe_2O_3$ -50 nm, dok su vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela prikazani u tablici 6-70.

		Koncentracija nanočestica Fe2O3-50 nm u bentonitnoj						
Brzina	Smična		suspenziji (% mas.)					
rotacije	brzina	0	0,5	1	3	5		
(o/min)	( <b>s</b> -1)	0	čitanje na Fann	viskozimet	ru (lb/100 ft	2)		
			(Smično naprezanje, Pa)					
600	1 020	13 (6,63)	15 (7,65)	19 (9,69)	22 (11,22)	25 (12,75)		
300	510	9 (4,59)	10 (5,1)	14 (7,14)	18 (9,18)	19 (9,69)		
200	340	7 (3,57)	8 (4,08)	11 (5,61)	15 (7,65)	17 (8,67)		
100	170	6 (3,06)	6 (3,06)	9 (4,59)	13 (6,63)	15 (7,65)		
6	10,2	5 (2,55)	4 (2,04)	6 (3,06)	10 (5,1)	13 (6,63)		
3	5,1	4 (2,04)	2 (1,02)	4 (2,04)	8 (4,08)	10 (5,1)		

**Tablica 6-69.** Očitana smična naprezanja za bentonitnu suspenziju bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm

Model	Parametri	Koncentracija nanočestica Fe2O3-50 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
		0	0,5	1	3	5	
Bingham (B)	Plastična viskoznost (mPa•s)	4	5	5	5	6	
	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,4	2,4	4,3	5,7	6,2	
Power-Law	Indeks toka (-)	0,531	0,585	0,441	0,372	0,396	
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,158	0,125	0,43	0,8	0,77	
	Indeks toka (-)	0,899	0,741	0,59	0,663	0,822	
Herschel-	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,0081	0,0351	0,1197	0,065	0,022	
Bulkley (HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,2	1,3	2,1	4,3	5,7	
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE PONAŠANJE BENTONITNIH SUSPENZIJA*		В	B i HB	HB	B i HB	B i HB	

**Tablica 6-70.** Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm za pojedini reološki model

Dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm do koncentracije od 0,5 % mas. neznatno se povećavaju vrijednosti smičnog naprezanja u odnosu na izmjerene vrijednosti kod bentonitne suspenzije. Povećanjem koncentracije nanočestica iznad 0,5 % mas. dolazi do znatnog povećanja vrijednosti smičnog naprezanja. Plastična viskoznost neznatno raste do koncentracije nanočastica od 3 % mas. Isti trend slijede i vrijednosti naprezanja pri pokretanju s time da do značajnijeg porast vrijednosti dolazi već kod 1 % mas. Vrijednosti indeksa toka rastu do koncentracije 0,5 % mas., dok se vrijednosti indeksa toka smanjuju do koncentracije nanočestica 0,5 % mas., nakon čega rastu.

U tablici 6-71 su izračunate vrijednosti pada tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm.

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica Fe2O3-50 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
U području oko teških šipki	773	815	822	828	865	
U području oko bušaćih šipki	241	254	256	258	270	

**Tablica 6-71.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm

Gradijent pada tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) se povećava dodavanjem nanočestica u koncentraciji od 0,5 % mas. za oko 5 %. Daljnjim dodavanjem nanočestica do 3 % mas. vrijednosti gradijenta tlaka se neznatno povećavaju. Povećanjem koncentracije na 5 % mas. znatnije se povećava gradijent pada tlaka.

# c) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije

U tablici 6-72 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm.

	Koncentracija nanočestica Fe2O3-50 nm u bentonitnoj								
Vrijomo (min)	suspenziji (% mas.)								
viijeme (mm)	0	0,5	1	3	5				
	Volumen filtrata (ml)								
1	6	5,5	5,75	4,5	4,5				
5	12,5	11,5	12	10,5	10,25				
7,5	15,5	14,25	14,5	13	12,5				
10	17,5	16,25	16,5	15	14,25				
15	21,5	20	19,5	18	17,25				
20	24,5	23,25	22,5	21,75	20				
25	27,5	26	25	23	22				
30	30	28,25	27	26	24,25				
Debljina obloga (mm)	1,00	0,87	0,55	0,75	0,82				

**Tablica 6-72.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm

U tablici 6-72 se može uočiti da se dodavanjem nanočestica u svim koncentracijama smanjila vrijednost API filtracije. Povećavanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji smanjuje vrijednost API filtracije te je najveće smanjenje (19,2 %) u odnosu na bentonitnu suspenziju bez nanočestica zabilježeno dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm u koncentraciji od 5 % mas. Također, dodavanjem nanočestica u bentonitnu suspenziju, kod svih koncentracija nanočestica, smanjila se debljina isplačnog obloga u odnosu na debljinu zabilježenu kod bentonitne suspenzije bez nanočestica. Ipak, debljina isplačnog obloga s nanočesticama smanjuje se do koncentracije od 1 % mas. nanočestica u bentonitnoj suspenziji. Povećanjem koncentracije na 3 i 5 % mas. debljina isplačnog obloga raste, ali je i dalje manja od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica.

d) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-73 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promjera 50 nm.

	Koncentracija nanočestica Fe2O3-50 nm u bentonitnoj					
Podaci o PPT filtraciji	suspenziji (% mas.)					
	0	1	5			
V7,5 (ml)	21	23	22			
V30 (ml)	32	33	33			
Volumen filtrata (ml)	64	66	66			
Početna filtracija (ml)	20	26	22			
Keramički disk s oblogom						
Uvjeti ispitivanja:						
Propusnost diska - 0,75 μm <sup>2</sup> (750 mD)						
Diferencijalni tlak - 55 bar (800 psi); Temperatura – 88 °C (192 °F)						

Mjerenjem filtracije kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD), filtracija se neznatno povećala (povećanje 3 %) za obje ispitane koncentracije u odnosu na filtraciju čiste bentonitne suspenzije. Promatrajući početnu filtraciju, odnosno količinu bentonitne suspenzije koja prodire u disk prije stvaranja obloga može se uočiti da je količina fluida koji se gubi prije formiranja isplačnog obloga veća nego za slučaj kad nanočestice nisu dodane za oko 10 do 23 %.

#### e) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-51 prikazano je bubrenje peleta u vodovodnoj vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-52 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-51.** Bubrenje peleta u vodi i vođenoj suspenziji nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm tijekom 1 440 minuta



Slika 6-52. Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm nakon 2 i 24 sata 175

Iz slike je vidljivo da se dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm u koncentraciji većoj od 5 % mas. postiže smanjenje bubrenja i to za 6,5 %. Dodavanjem nanočestica u manjoj koncentraciji od 5 % mas. nema značajniji utjecaj na bubrenje pripremljenih peleta u odnosu na bubrenje izmjereno u vodi.

Na slici 6-53 prikazano je bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s različitim udjelima nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-54 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-53.** Bubrenje peleta u u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-54.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da bentonitne suspenzije s dodanim nanočesticama u koncentracijama do 1 % mas. nemaju znatnog utjecaja na bubrenje pripremljenih peleta te su izmjerene vrijednosti slične onoj izmjerenoj u bentonitnoj suspenziji bez nanočestica (80,9 %). Povećanjem koncentracije nanočestica do 3 % mas. i više postiže se smanjenje bubrenja za oko 15 %.

6.1.13. Utjecaj koncentracije nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

#### a) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm na gustoću bentonitne suspenzije

U tablici 6-74 prikazana su izmjerene vrijednosti gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm.

	Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
Gustoća bentonitne suspenzije (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 040	1 050	1 060	1 080	

Tablica 6-74. Gustoće bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm

Povećanjem koncentracije nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm u bentonitnoj suspenziji povećava se gustoća bentonitne suspenzije od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći bentonitne suspenzije bez nanočestica do 1 080 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm od 5 % mas.

### b) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm na reološka svojstva bentonitne suspenzije

U tablici 6-75 prikazana su očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm, dok su vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela prikazani u tablici 6-76.

**Tablica 6-75.** Očitana smična naprezanja za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm

		Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm u bentonitnoj					
Brzina	Smična		susper	nziji (% ma	s.)		
rotacije	brzina	0	0,5	1	3	5	
(o/min)	( <b>s</b> -1)	Očitanje na Fann viskozimetru (lb/100 ft <sup>2</sup> )					
		(Smično naprezanje, Pa)					
600	1 020	13 (6,63)	14 (7,14)	15 (7,65)	20 (10,2)	23 (11,73)	
300	510	9 (4,59)	10 (5,1)	10 (5,1)	15 (7,65)	17 (8,67)	
200	340	7 (3,57)	8 (4,08)	8 (4,08)	13 (6,63)	15 (7,65)	
100	170	6 (3,06)	6 (3,06)	6 (3,06)	11 (5,61)	12 (6,12)	
6	10,2	5 (2,55)	4 (2,04)	4 (2,04)	9 (4,59)	10 (5,1)	
3	5,1	4 (2,04)	2 (1,02)	2 (1,02)	7 (3,57)	8 (4,08)	

Model	Parametri	Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)				
		0	0,5	1	3	5
Bingham (B)	Plastična viskoznost (mPa·s)	4	4	5	5	6
	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,4	2,9	2,4	4,8	5,3
Power-Law	Indeks toka (-)	0,531	0,485	0,585	0,415	0,436
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,158	0,232	0,125	0,54	0,536
	Indeks toka (-)	0,899	0,601	0,741	0,748	0,781
Herschel-	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,0081	0,087	0,0351	0,032	0,0306
Bulkley (HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,2	1,2	1,3	3,9	4,4
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE PONAŠANJE BENTONITNIH SUSPENZIJA*		В	PL i HB	B i HB	B i HB	B i HB

**Tablica 6-76.** Vrijednosti reoloških parametara bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm za pojedini reološki model

Plastična viskoznost neznatno raste do koncentracije nanočastica od 3 % mas. Isti trend slijede i vrijednosti naprezanja pri pokretanju s time da do značajnijeg porast vrijednosti dolazi već kod 1 % mas. Vrijednosti indeksa toka se značajnije smanjuju pri višim koncentracijama., dok se vrijednosti indeksa konzistencije smanjuju do koncentracije nanočestica 1 % mas., nakon čega rastu.

U tablici 6-77 su izračunate vrijednosti pada tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm.

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica Fe2O3-20 do 30 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)					
	0	0,5	1	3	5	
U području oko teških šipki	773	780	822	828	865	
U području oko bušaćih šipki	241	243	256	258	270	

**Tablica 6-77.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za bentonitne suspenzije s i bez nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm

Gradijent pada tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) se neznatno povećava dodavanjem nanočestica u koncentraciji od 0,5 % mas. Daljnjim dodavanjem nanočestica do 3 % mas. vrijednosti gradijenta tlaka se povećavaju. Povećanjem koncentracije na 5 % mas. znatnije se povećavaju vrijednosti gradijenta pada tlaka.

# c) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga bentonitne suspenzije

U tablici 6-78 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljinu isplačnog obloga za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm.

	Koncentracija nanočestica Fe2O3-20 do 30 nm u bentonitnoj							
Vrijeme (min)	suspenziji (% mas.)   0 0,5 1 3 5							
		Volu	ımen filtrata	(ml)	1			
1	6	6	5	5	5,25			
5	12,5	12,5	11,25	10,5	10,75			
7,5	15,5	15	13,5	12,75	12,75			
10	17,5	17,5	15,75	15	14,75			
15	21,5	21,5	19,25	18,25	18			
20	24,5	24,5	22	21	20,5			
25	27,5	27,25	24,5	23,5	22,75			
30	30	29,75	26,5	25,75	25			
Debljina obloga (mm)	1,00	0,56	0,70	0,81	0,87			

**Tablica 6-78.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm

U tablici 6-78 se može uočiti da se dodavanjem nanočestica u svim koncentracijama smanjila vrijednost API filtracije. Povećavanjem koncentracije nanočestica u bentonitnoj suspenziji smanjuje vrijednost API filtracije te je najveće smanjenje (16,7 %) u odnosu na bentonitnu suspenziju bez nanočestica zabilježeno dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm u koncentraciji od 5 % mas. Također, dodavanjem nanočestica u bentonitnu suspenziju, kod svih koncentracija nanočestica, smanjila se debljina isplačnog obloga u odnosu na debljinu zabilježenu kod bentonitne suspenzije bez nanočestica. Ipak, debljina isplačnog obloga s nanočesticama smanjuje se do koncentracije od 0,5 % mas. nanočestica u bentonitnoj suspenziji. Povećanjem koncentracije od 1 % mas. i više debljina isplačnog obloga raste, ali je i dalje manja od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica.

d) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-79 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promjera 20 do 30 nm.

Tablica 6-79. Podaci o PPT filtraciji bentonitnih suspenzija bez i s nanočesticam	a $Fe_2O_3-20$ do 30
nm	

	Koncentracija nanočestica Fe2O3-20 do 30 nm u bentonitnoj suspenziji (% mas.)			
Podaci o PPT filtraciji				
	0	1	5	
V7,5 (ml)	21	22	22	
V <sub>30</sub> (ml)	32	34	34	
Volumen filtrata (ml)	64	68	68	
Početna filtracija (ml)	20	20	20	
Keramički disk s oblogom				
Uvjeti ispitivanja:				
Propusnost diska - 0,75 $\mu$ m <sup>2</sup> (750 mD)				
Diferencijalni tlak - 55 bar (800 psi); Temperatura – 88 °C (192 °F)				

Mjerenjem filtracije kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD), filtracija bentonitne suspenzije kod obje ispitane koncentracije se neznatno povećala u odnosu na filtraciju čiste bentonitne suspenzije (povećanje 6 %). Promatrajući početnu filtraciju, odnosno količinu bentonitne suspenzije koja prodire u disk prije stvaranja obloga može se uočiti da je količina fluida koji se gubi prije formiranja isplačnog obloga jednaka kao za slučaj kad nanočestice nisu dodane (20 ml).

## e) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-55 prikazano je bubrenje peleta u vodovodnoj vodi i vodenoj suspenziji nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-56 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-55.** Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-56.** Bubrenje peleta u vodi i vodenoj suspenziji nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se s povećanjem koncentracije nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm smanjuje bubrenje pripremljenih peleta u odnosu na bubrenje zabilježeno u vodovodnoj vodi. Bubrenje peleta u vodenoj suspenziji nanočestica u koncentraciji od 3 % mas. je neznatno manje nego bubrenje izmjereno u vodovodnoj vodi te se značajniji utjecaj dodavanja nanočestica na bubrenje može uočiti kod koncentracija od 1 i 5 % mas. Najveće smanjenje bubrenja je zabilježeno kod vodene suspenzije u kojoj je koncentracija nanočestica 5 % mas. i iznosilo je 23,3 %.

Na slici 6-57 prikazano je bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji s različitim udjelima nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-58 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-57.** Bubrenje peleta u u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-58.** Bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji bez i s nanočesticama  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike je vidljivo da se dodavanjem nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm u bilo kojoj koncentraciji smanjilo bubrenje pripremljenih peleta. Najveće smanjenje bubrenja je zabilježeno kod bentonitne suspenzije s nanočesticama  $Fe_2O_3$  u kojoj je koncentracija nanočestica 1 % mas. i iznosilo je 25,3 %.

6.1.14. Analiza rezultata I. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na svojstva bentonitne suspenzije i bubrenje peleta

Na temelju rezultata ispitivanja koji su prikazani u poglavljima 6.1.12. i 6.1.13. napravljena je analiza utjecaja koncentracije i veličine  $Fe_2O_3$  nanočestica na gustoću, reološka svojstva, API filtraciju, debljinu isplačnog obloga i PPT filtraciju odabranih bentonitnih suspenzija te utjecaj bentonitne suspenzije bez i s nanočesticama na bubrenje peleta.

#### a) Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na gustoću bentonitne suspenzije

U tablici 6-80 prikazano je povećanje (izraženo u postotcima) gustoće bentonitnih suspenzija s nanočesticama u odnosu na gustoću bentonitne suspenzije bez nanočestica.

Koncentracija nanočestica Fe2O3 (% mas.)	Povećanje gustoće bentonitne suspenzije (sve veličine Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - nanočestica) (%)	
0,5	1	
1	1,9	
3	2,9	
5	4,9	

Tablica 6-80. Utjecaj nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na gustoću bentonitne suspenzije

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-80 može se uočiti da se dodavanjem od 0,5 do 5 % mas. nanočestica  $Fe_2O_3$  u bentonitnu suspenziju, bez obzira na njihovu veličinu, jednolično neznatno povećava njena gustoća i to u rasponu od 1 do 4,9 %.

# b) Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica na reološka svojstva bentonitne suspenzije

Na slici 6-59 prikazani su rezultati utjecaja koncentracije i veličine nanočestica  $Fe_2O_3$  na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama  $Fe_2O_3$ .



**Slika 6-59.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na plastičnu viskoznost, naprezanje pri pokretanju, indeks toka i indeks konzistencije bentonitnih suspenzija s nanočesticama

Vrijednosti plastične viskoznosti rastu povećanjem koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iznad 5 % mas., dok vrijednosti naprezanja pri pokretanju rastu s povećanjem koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jedini izuzetak je bentonitna suspenzija s 1 % mas. nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm kod koje je dobivena najmanja vrijednost naprezanja pri pokretanju.

Kod bentonitnih suspenzija s nanočesticama  $Fe_2O_3$ -50 nm vrijednosti indeksa toka se smanjuju do koncentracije 3 % mas., dok pri 5 % mas. je slična onoj kod 3 % mas. Vrijednosti indeksa konzistencije rastu do koncentracije 3 % mas., dok je pri 5 % mas. slična vrijednost izmjerena kao kod bentonitne suspenzije s 3 % mas. nanočestica  $Fe_2O_3$ -50 nm.

Kod bentonitnih suspenzija s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm vrijednosti indeksa toka rastu do koncentracije 1 % mas., nakon čega se smanjuje, dok se vrijednosti indeksa konzistencije smanjuje do koncentracije 1 % mas., nakon koje značajno raste.

## c) Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica na API filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-81 prikazano je smanjenje/povećanje (%) API filtracije bentonitne suspenzije s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u odnosu na API filtraciju bentonitne suspenzije bez nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koja iznosi 30 ml.

**Tablica 6-81.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica  $Fe_2O_3$  nanočestica na API filtracijubentonitne suspenzije

Smanjenje (-)/povećanje (+) API filtracije (%)				
Koncentracija nanočestica Fe2O3 (% mas.)	Fe2O3-50 nm	Fe2O3-20 do 30 nm		
0,5	-0,83	-5,83		
1	-11,67	-10,00		
3	-14,17	-13,33		
5	-16,67	-19,17		
Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-81 može se uočiti pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u 7%-tnu bentonitnu suspenziju na smanjenje API filtracije. Bez obzira na veličinu nanočestica, API filtracija se smanjuje s povećanjem koncentracije.

Najbolji rezultati su postignuti dodavanjem 5 % mas. nanočestica  $Fe_2O_3$  veličine 50 nm (smanjenje API filtracije za 16,67 %) i 20 do 30 nm (smanjenje API filtracije za 19,17 %).

Na slici 6-60 prikazane su izmjerene debljine isplačnih obloga dobivenih nakon API filtracije bentonitnih suspenzija s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Okomitom crvenom linijom naznačena je debljina isplačnog obloga kod bentonitne suspenzije bez nanočestica (1 mm). Može se uočiti da je debljina isplačnog obloga kod svih bentonitnih suspenzija s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> manja od 1 mm.



Slika 6-60. Debljine isplačnih obloga bentonitnih suspenzija s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Na temelju podataka prikazanih na slici 6-60 može se uočiti da se povećanjem koncentracije nanočestica  $Fe_2O_3$  od 0,5 do 5 % mas. povećava debljina isplačnih obloga nakon API filtracije, ali je i dalje za sve koncentracije manja od one izmjerene kod bentonitne suspenzije bez nanočestica. Jedini izuzetak od spomenutog trenda je debljina obloga izmjerena kod bentonitne suspenzije s 0,5 % mas. nanočestica  $Fe_2O_3$  veličine 50 nm koja je najveća.

# d) Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-82 prikazano je smanjenje/povećanje (%) početne i PPT filtracije bentonitne suspenzije s nanočesticama  $Fe_2O_3$  u odnosu na početnu i PPT filtraciju bentonitne suspenzije bez nanočestica izmjerene pri diferencijalnom tlaku 55 bar i temperaturi 88 °C korištenjem diska propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD). Početna filtracija bentonitne suspenzije bez nanočesticama je iznosila 20 ml, a PPT filtracija 64 ml.

**Tablica 6-82.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica  $Fe_2O_3$  na početnu i PPT filtraciju bentonitne suspenzije s nanočesticama  $Fe_2O_3$ 

Smanjenje (-)/povećanje (+) početne filtracije (%)						
Koncentracija						
nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe2O3-50 nm	Fe2O3-20 do 30 nm				
(% mas.)						
1	0,00	30,00				
5	0,00	30,00				
Smanjenje (-)	/povećanje (+) PP	T filtracije (%)				
Koncentracija						
nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe2O3-50 nm	Fe2O3-20 do 30 nm				
(% mas.)						
1	6.0.5	2.10				
1	6,25	3,13				

Analizirajući vrijednosti dobivene PPT uređajem, pri uvjetima temperature 88 °C i diferencijalnog tlaka kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup>(750 mD), smanjenje filtracije nije zabilježeno kod obje ispitane koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 50 i 20 do 30 nm, već se filtracija povećala.

# e) Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na bubrenje peleta

U tablici 6-83 prikazano je smanjenje/povećanje (izraženo u postotcima) bubrenja peleta u vodenim suspenzijama nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nakon 2 (120 min) i 24 sata (1 440 min) u odnosu na

njihovo bubrenje u vodovodnoj vodi koje je iznosilo 92,7 %. Zelenom bojom su istaknute one veličine i koncentracije Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica pri kojima je smanjeno bubrenja peleta.

Tablica (	6-83.	Utjecaj	koncentrac	ije i v	veličine	nanočestica	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na	bubrenje	peleta u	vodenim
suspenzij	ama r	nanočest	ica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							

Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 2 sata (%)						
Koncentracija nanočestica Fe2O3 (% mas)	Fe2O3-50 nm	Fe2O3-20 do 30 nm				
0,5	11,04	-6,73				
1	-0,51	7,04				
3	-4,51	0,38				
5	1,52	-4,12				
Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%)						
Smanjenje (-)/poveća	anje (+) bubrenja pele	ta nakon 24 sata (%)				
Smanjenje (-)/poveća Koncentracija nanočestica Fe2O3	anje (+) bubrenja pelev Fe2O3-50 nm	ta nakon 24 sata (%) Fe2O3-20 do 30 nm				
Smanjenje (-)/poveć: Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.)	anje (+) bubrenja peler Fe2O3-50 nm	ta nakon 24 sata (%) Fe2O3-20 do 30 nm				
Smanjenje (-)/poveć: Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.) 0,5	<mark>anje (+) bubrenja peler</mark> Fe2O3-50 nm 7,84	ta nakon 24 sata (%) Fe2O3-20 do 30 nm -8,02				
Smanjenje (-)/poveć: Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.) 0,5 1	anje (+) bubrenja peler Fe2O3-50 nm 7,84 -1,98	ta nakon 24 sata (%) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm -8,02 -12,01				
Smanjenje (-)/poveć: Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.) 0,5 1 3	anje (+) bubrenja peler Fe2O3-50 nm 7,84 -1,98 -2,73	ta nakon 24 sata (%) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm -8,02 -12,01 -2,08				

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-83 može se uočiti djelomično pozitivan utjecaj vodene suspenzije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na smanjenje bubrenja peleta.

Nakon dva sata izlaganja peleta 0,5 do 5 %-tnoj suspenziji nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> njihovo bubrenje je neznatno smanjeno ili povećano u odnosu na bubrenje u vodovodnoj vodi za odabrane koncentracije, tako da se može zaključiti da nakon 2 sata nanočestice Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nisu imale utjecaj na bubrenje pripremljenih peleta.

Nakon 24 sata, bubrenje peleta u vodenoj suspenziji nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm nije dalo zadovoljavajuće rezultate te se nastavio trend kao bubrenja nakon 2 sata što su peleti izloženi

vodenim suspenzijama. Bolji rezultati su dobiveni mjerenjem bubrenja nakon 24 sata s nanočesticama  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm, ali jedino se dodavanjem nanočestica u koncentraciji od 5 % mas. postiže značajnije smanjenje bubrenja.

U tablici 6-84 prikazano je smanjenje/povećanje (%) bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama  $Fe_2O_3$  nakon 2 (120 min) i 24 sata (1 440 min) u odnosu na njihovo bubrenje u bentonitnoj supenziji bez nanočestica  $Fe_2O_3$  koje je iznosilo 80,9 %.

**Tablica 6-84.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 2 sata (%)					
Koncentracija nanočestica Fe2O3 (% mas.)	Fe2O3-50 nm	Fe2O3-20 do 30 nm			
0,5	-1,32	-11,40			
1	-0,44	-13,16			
3	-24,56	-26,75			
5	-9,32	-27,63			
Smanjenje (-)/poveo	ćanje (+) bubrenja pe	leta nakon 24 sata (%)			
Koncentracija					
nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50 nm	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm			
nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.) 0,5	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm</b> 0,12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm -10,38			
nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.) 0,5 1	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm</b> 0,12 -3,71	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm -10,38 -25,34			
nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mas.) 0,5 1 3	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm</b> 0,12 -3,71 -15,08	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm</b> -10,38 -25,34 -14,22			

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-84 može se uočiti pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u bentonitnu suspenziju na smanjenje bubrenja peleta.

Nakon 2 sata, bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji koja sadrži od 0,5 do 5 % mas. nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je smanjeno bez obzira na njihovu veličinu. Posebno se ističe smanjenje bubrenja peleta u bentonitnoj suspenziji koja sadrži 3 % mas. nanočestica  $Fe_2O_3$  bez obzira na veličinu, te bubrenja peleta u bentonitnoj suspenziji koja sadrži 5 % mas. nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm (smanjenje 27,63 %).

Nakon 24 sata, bubrenje peleta u bentonitnoj suspenziji koja sadrži od 0,5 do 5 % mas. nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm je smanjeno bez obzira na njihovu veličinu. Posebno se ističe smanjenje bubrenja peleta u bentonitnoj suspenziji koja sadrži 1 % mas. nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm. Dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm se isto smanjilo bubrenje pripremljenih peleta, ali su rezultati nešto lošiji u odnosu na nanočestice Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm.

Na slikama 6-61 i 6-62 su prikazani rezultati bubrenja peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nakon 24 sata te su naznačeni trendovi koji najbolje odgovaraju izmjerenim podacima. Na temelju jednadžbi prikazanih na slikama može se pretpostaviti bubrenje pri bilo kojoj drugoj koncentraciji nanočestica.



Slika 6-61. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm



Slika 6-62. Bubrenje peleta u bentonitnim suspenzijama s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm

### f) Smjernice za daljnja ispitivanja

Analizirajući reološka svojstva, vidljivo je da se već dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, veličine 20 do 30 nm, u koncentraciji do 1 % mas., te veličine 50 nm u koncentraciji od 0,5 % mas. vrijednosti smičnih naprezanja pri određenim smičnim brzinama neznatno povećavaju, ali čim se prijeđu navedene koncentracije vrijednosti smičnih naprezanja značajno rastu. Pri koncentracijama višim od 1 % mas. dolazi do znatne promjene reoloških parametara, posebice vrijednosti naprezanja pri pokretanju.

Analizirajući podatke o API filtraciji i debljini obloga može se uočiti da se primjenom svih ispitanih nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> smanjila njihova vrijednost.

Analizirajući bubrenje pripremljenih peleta vidi se pozitivan utjecaj nanočestica  $Fe_2O_3$ . Uspoređujući obje vrste ispitanih nanočestica, bolje su se pokazale nanočestice veličine 20 do 30 nm te je bubrenje pripremljenih peleta nakon 24 sata znatno smanjeno pri koncentraciji od 1 % mas., te je znatno manje nego bubrenje izmjereno pri bilo kojoj koncentraciji s nanočesticama  $Fe_2O_3$ -50 nm.

Analizirajući vrijednosti PPT i početne filtracije može se uočiti da nanočestice Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nisu dale pozitivne rezultate nego su vrijednosti bile slične onima izmjerenim u bentonitnoj suspenziji bez nanočestica.

Na temelju provedene analize primjene nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u jednostavnoj bentonitnoj suspenziji može se zaključiti da se dobivaju pozitivni rezultati, ali zbog toga što se reološka svojstva znatno mijenjaju iznad koncentracije od 1 % mas. ispitivanja s višim koncentracijama se dalje neće provoditi. Kad se usporede rezultati dobiveni dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 nm i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm vidljivo je da sitnije čestice dalju bolje rezultate s naglaskom na povećanje stabilnosti kanala bušotine tako da će se daljnja ispitivanja provesti s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm u koncentraciji od 1 % mas.

## 6.1.15. Zaključak I. faze ispitivanja

Na temelju prethodno prikazane analize rezultata ispitivanja utjecaja tipa i koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na svojstva bentonitne suspenzije i na bubrenje peleta odabrane su nanočestice i njihove koncentracije koje su dale najbolje rezultate.

Obzirom da je za povećanje stabilnosti kanala bušotine primarno smanjenje filtracije i bubrenja stijena, kriterij za odabir nanočestica za daljnja ispitivanja je određen na temelju navedenih ispitivanja te su odabrane one nanočestice koje su dale pozitivne rezultate.

SiO<sub>2</sub> nanočestice veličine 8 i 20 nm su odabrane u koncentracijama 1, 3 i 5 % mas. jer se pokazalo da se primjenom sitnijih nanočestica pri koncentracijama od 1 % mas i više postižu bolji rezultati u odnosu na ispitane nanočestice SiO<sub>2</sub> većih promjera. Dodavanjem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica u bentonitnu suspenziju se pri maloj koncentraciji od 0,5 % mas. znatno povećava vrijednosti reoloških parametara, a njihov utjecaj na svojstva vezana uz stabilnost kanal bušotine je zanemariv. Zbog toga se odustalo od daljnjih ispitivanja isplaka s dodatkom nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. TiO<sub>2</sub> nanočestice su odabrane u koncentracijama 1 i 3 % mas. obzirom da su pri navedenim koncentracijama zabilježene najmanje vrijednosti bubrenja peleta, uz pozitivan utjecaj na API filtraciju. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestice veličine 20 do 30 nm su odabrane u koncentraciji od 1 % mas., jer se reološka svojstva znatno mijenjaju pri većim koncentracijama, a isto kao i kod SiO<sub>2</sub> nanočestica je vidljivo da sitnije čestice dalju bolje rezultate s naglaskom na povećanje stabilnosti kanala bušotine.

Njihovim dodavanjem u isplaku mogla bi se povećati stabilnost kanala bušotine koji se izrađuje kroz problematične stijene sklone bubrenju i zarušavanju što je ispitano u II. fazi ispitivanja. U tablici 6-85 su prikazane vrste i koncentracije nanočestica odabrane za daljnja ispitivanja u II. fazi.

Vrsta	Veličina nanočestica	Koncentracija u isplaci
nanočestica	(nm)	(% mas.)
SiO2	20	1, 3 i 5
	8	1, 3 i 5
TiO <sub>2</sub>	50	1 i 3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 do 30	1

Tablica 6-85. Nanočestice odabrane za II. fazu ispitivanja

#### 6.2. II. faza ispitivanja

U II. fazi ispitivanja u odabrane bentonitne suspenzije, gdje je utvrđen pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica, dodan je aditiv za smanjenje filtracije PAC R (polianionska celuloza) te je pripremljeno deset isplaka. Ispitan je utjecaj dodavanja nanočestica na gustoću, reološka svojstva, filtracijska svojstva navedeih isplaka te na bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta u tim isplakama. PAC R se primarno dodaje u isplake na bazi vode radi smanjenja filtracije, a djelotvoran je do temperature od 149 °C. Osim toga, utječe i na povećanje vrijednosti reoloških parametara isplake, a optimalna koncentracija koja se dodaje je do 6 g/l. Pogodan je za korištenje u isplakama na bazi vode, ali i isplakama koje sadrže određenu koncentraciju soli koje se primarno koriste u područjima gdje postoje problemi s nestabilnošću kanala bušotine zbog bubrenja glinovitih stijena. Na temelju rezultata I. faze istraživanja uočeno je da se dodavanjem nanočestica filtracija smanjuje, ali je i dalje veća od optimalne za terensku primjenu. Osim toga, bentonitne suspenzije u I. fazi imaju relativno niske vrijednosti reoloških parametara što negativno utječe na kvalitetno iznošenje krhotina iz kanala bušotine. Stoga je za daljnja ispitivanja odabran PAC R aditiv u koncentraciji 1 g/l obzirom na njegovo dvojno djelovanje u isplaci.

U tablici 6-86 prikazan je sastav ispitivanih isplaka u II. fazi, dok je na slikama 6-63 do 6-65 prikazan tijek ispitivanja s pojedinim tipom nanočestica. Osnovna isplaka bez nanočestica (oznaka: A) je pripremljena tako da je u prethodno ispitanu bentonitnu suspenziju bez nanočestica dodan 1 g PAC R-a. Nakon toga pripremljeno je 9 isplaka s nanočesticama (oznake A SiO<sub>2</sub>, A TiO<sub>2</sub>, A Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> te pripadajuća veličina čestica) što označava tip nanočestica dodan u osnovnu A isplaku.

					ISF	PLAKA				
Sastav isplake	A	A SiO <sub>2</sub> -8 nm		A SiO2-20 nm		A TiO2-30 do 50 nm		A Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm		
			Konce	entracij	a nanoč	éestica u	u isplac	i (% m	nas.)	
	0	1	3	5	1	3	5	1	3	1
Voda (ml)*	1 000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Bentonit (g)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
PAC R (g)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Nanočestice (g)	0	10	30	50	10	30	50	10	30	10
		* voda	ı iz susp	enzije n	anočest	$\frac{1}{1}$	odana vo	oda		

# Tablica 6-86. Sastav ispitivanih isplaka u II. fazi



Slika 6-63. Tijek ispitivanja isplaka s SiO2 nanočesticama u II. fazi



Slika 6-64. Tijek ispitivanja isplaka s TiO2 nanočesticama u II. fazi



Slika 6-65. Tijek ispitivanja isplaka s Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočesticama u II. fazi

# a) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-20 nm na gustoću A isplake

Pripremljene su 4 isplake, jedna bez nanočestica (A) i tri s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm (oznaka: A SiO<sub>2</sub>-20 nm, znači da su u isplaku sastava A dodane nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm) te im je određena gustoća korištenjem vage za isplaku. U tablici 6-87 prikazane su izmjerene vrijednosti gustoće isplake bez nanočestica i isplaka s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm.

Tablica 6-87. Gustoće A isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm

		ISPLA	KA	
	Α	A SiO <sub>2</sub> -20 nm		
SVOJSTVO ISPLAKE	SiO <sub>2</sub> -20 nm (% mas.)		nm ns.)	
	0	1	3	5
Gustoća (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 050	1 060	1 070

Povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm u isplaci povećava se gustoća isplake od 1030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći isplake bez nanočestica do 1070 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri 5 % mas. koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm.

# b) Utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na reološka svojstva A isplake

Pripremljene su četiri isplake, jedna bez nanočestica i tri s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm te su im određena reološka svojstva korištenjem Ofite Model 900 viskozimetra pri sobnoj temperaturi te pri temperaturi 50 °C. Ofite Model 900 viskozimetar ima ugrađen grijač kojim se može održavati konstantna ispitna temperatura što nije moguće korištenjem Fann viskozimetra. U tablici 6-88 prikazana su očitana smična naprezanja na viskozimetru Ofite Model 900 pri sobnoj temperaturi u lb/100 ft<sup>2</sup>, te preračunate vrijednosti smičnih naprezanja u Pa, dok su u tablici 6-89 prikazana očitanja smičnih naprezanja pri temperaturi 50 °C u lb/100 ft<sup>2</sup>, te preračunate vrijednosti smičnih naprezanja u Pa za A isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm.

		Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u isplaci (% ma						
Brzina	Smična	0	1	3	5			
rotacije	brzina	Očitanje na	viskozimetru Of	ite Modelu 900	pri sobnoj			
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )		temperaturi (lb/100 ft <sup>2</sup> )					
			(Smično napr	ezanje, Pa)				
600	1 020	47 (23,97)	45 (22,95)	36 (18,36)	34 (17,34)			
300	510	31 (15,81)	30 (15,3)	23 (11,73)	21 (10,71)			
200	340	25 (12,75)	23 (11,73)	18 (9,18)	15 (7,65)			
100	170	16 (8,16)	15 (7,65)	11 (5,61)	9 (4,59)			
6	10,2	3 (1,53)	3 (1,53)	2,5 (1,275)	2,3 (1,173)			
3	5,1	2 (1,02)	2 (1,02)	1,5 (0,765)	1,3 (0,663)			

**Tablica 6-88.** Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm pri sobnoj temperaturi

**Tablica 6-89.** Očitana smična naprezanja za isplake A bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm pri temperaturi od 50 °C

		Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u isplaci (% mas.)					
Brzina	Smična	0	1	3	5		
rotacije	brzina	Očitanje na	a viskozimetru O	fite Modelu 900	00 pri 50 °C		
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )		(lb/100 ft <sup>2</sup> )				
		(Smično naprezanje, Pa)					
600	1 020	41 (20,91)	41 (20,91)	29 (14,79)	26 (13,26)		
300	510	29 (14,79)	27 (13,77)	18 (9,18)	16 (8,16)		
200	340	22 (11,22)	21 (10,71)	14 (7,14)	12 (6,12)		
100	170	16 (8,16)	14 (7,14)	8 (4,08)	7 (3,57)		
6	10,2	4 (2,04)	3 (1,53)	2 (1,02)	1,5 (0,765)		
3	5,1	3 (1,53)	2 (1,02)	1 (0,51)	1 (0,51)		

Izmjerene vrijednosti smičnih naprezanja za sve isplake s nanočesticama su upisane u programski paket MUDWARE Engineering Software kompanije Schlumberger kako bi se odredio reološki model koji najbolje opisuje ponašanje ispitanih isplaka. Vrijednosti plastične viskoznosti i naprezanja pri pokretanju za Binghamov model, indeksa toka i konzistencije za Power-Law model i Herschel-Bulkley model izračunate korištenjem MUDWARE Engineering Software programskog paketa, a vrijednosti čvrstoće 10-s i 10-min gela su izmjerene korištenjem viskozimetra Ofite Model 900. U tablici 6-90 prikazane su vrijednosti reoloških parametara A SiO<sub>2</sub>-20 nm isplake pri sobnoj temperaturi, dok su u tablici 6-91 prikazani podaci pri temperaturi od 50 °C te je naznačeno koji model najbolje opisuje ponašanje isplaka (\*B-Bingham, PL-Power-Law, HB-Herschel-Bulkley).

Dalje u radu su sva reološka svojstva svih isplaka s nanočesticama određena korištenjem Ofite Model 900 viskozimetra te je ponašanje isplaka modelirano korištenjem navedenog programskog paketa.

Reološki	Reološki parametri	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u isplaci (% mas.)				
model		0	1	3	5	
Bingham	Plastična viskoznost (mPa·s)	16,4	15,4	13,3	12,8	
<b>(B)</b>	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	7,344	6,885	4,539	3,723	
Power-Law	Indeks toka (-)	0,6	0,585	0,646	0,695	
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,351	0,374	0,196	0,132	
Herschel-	Indeks toka (-)	0,6	0,585	0,646	0,705	
Bulkley	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,351	0,3741	0,196	0,1215	
(HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	0	0	0	0,2	
Čvrstoća	10-s (Pa)	1,632	1,275	0,153	0,051	
gela	10-min (Pa)	11,781	11,679	2,652	1,683	
MODEL P(	L KOJI NAJBOLJE OPISUJE DNAŠANJE ISPLAKA*	PL i PL i HB HB PL i HB PL		PL i HB		

**Tablica 6-90.** Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm pri sobnoj temperaturi

Reološki	Reološki parametri	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u isplaci (% mas.)				
model		0	1	3	5	
Bingham	Plastična viskoznost (mPa·s)	11,7	13,9	10,6	9	
(B)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	8,16	5,712	3,366	3,009	
Power-Law	Indeks toka (-)	0,5	0,603	0,688	0,7	
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,616	0,302	0,118	0,097	
Horschol	Indeks toka (-)	0,5	0,61	0,705	0,707	
Bulkley	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,6159	0,2829	0,1031	0,0921	
(HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	0	0,2	0,3	0,1	
Čvrstoća	10-s (Pa)	2,958	2,346	0,561	0,204	
gela	10-min (Pa)	17,442	15,963	4,284	2,601	
MODEL I PON	KOJI NAJBOLJE OPISUJE NAŠANJE ISPLAKA*	PL i HB PL i HB PL i HB PL i			PL i HB	

**Tablica 6-91.** Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm pri temperaturi 50 °C

Povećanjem koncentracije nanočestica vrijednosti plastične viskoznosti se smanjuju (smanjenje pri koncentraciji 5 % mas. iznosi 21,95 %). Isti trend slijede i vrijednosti naprezanja pri pokretanju gdje je zabilježeno značajno smanjenje vrijednosti s povećanjem koncentracije nanočestica u isplaci (smanjenje pri koncentraciji 5 % mas. iznosi 49,31 %). Vrijednosti indeksa konzistencije se povećavaju do koncentracije od 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm, nakon čega se smanjuju te je najmanja vrijednost izmjerena pri koncentraciji 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm. Vrijednosti indeksa toka se za razliku od indeksa konzistencije smanjuju povećanjem koncentracije nanočestica do 1 % mas., nakon čega se povećavaju. Vrijednosti čvrstoće 10-s i 10-min gela se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm znatno smanjuju pri koncentraciji 3 % mas. i više, dok su vrijednosti pri koncentraciji 1 % mas. slične onima u osnovnoj A isplaci.

Pri temperaturi 50 °C zabilježen je isti trend kao i pri sobnoj temperaturi uz iznimku da se vrijednost plastične viskoznosti povećala pri koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm od 1 % mas. (povećanje 15,82 %) te se vrijednosti indeksa toka povećanjem koncentracije povećavaju, a indeksa konzistencije smanjuju. Povećanjem temperature povećavaju se i vrijednosti čvrstoće gelova.

U tablici 6-92 prikazane su izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za A isplake s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm.

**Tablica 6-92.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za A isplake s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u isplaci (% mas.)					
	0	1	3	5		
U području oko teških šipki	896	1028 (T)	1006 (T)	1004 (T)		
U području oko bušaćih šipki	441	414	294	313 (T)		
U području oko teških šipki (50 °C)	959	1008 (T)	962 (T)	938 (T)		
U području oko bušaćih šipki (50 °C)	446	351	299	292		

Gradijent pada tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) A isplake se povećava dodatkom 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm i u području oko teških šipki je veći za 12,84 % nakon čega se neznatno smanjuje, što je posljedica nešto manjih vrijednosti reoloških parametara. Osim toga, zbog povećanja gradijenta tlaka uslijed otpora protjecanju dolazi zbog toga što tip protjecanja prelazi iz laminarnog u turbulentno. U području oko bušaćih šipki gradijent tlaka uslijed otpora protjecanju je manji za A isplaku s 1 % i 3 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm, ali je s 5 % mas. veći, jer tip protjecanja prelazi iz laminarnog u turbulentno ga dolazi i do povećanja otpora protjecanju. U području oko teških šipki (50 °C) je zabilježen isti trend kao i kod sobne temperature, dok se u području oko bušaćih šipki (50 °C) povećanjem koncentracije smanjuje gradijent pada tlaka.

c) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga A isplaka

U tablici 6-93 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljinu isplačnog obloga A isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm.

Vrijeme (min)	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u isplaci (% mas.)				
vijenie (min)	0	1	3	5	
		Volumen	filtrata (ml)		
1	2,5	2,5	2	2	
5	5,75	5	4,75	4	
7,5	7	6,25	6	5	
10	8	7,25	7	6	
15	9,5	8,75	8,5	7,5	
20	11	10	9,5	8,5	
25	12	11	10,75	9,5	
30	13	12	11,75	10,5	
Debljina obloga (mm)	0,28	0,36	0,52	0,55	

**Tablica 6-93.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga A isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-93 može se uočiti smanjenje vrijednosti API filtracije dodavanjem 1 do 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm. Najveće smanjenje (19,23 %) u odnosu na isplaku bez nanočestica zabilježeno je dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm u koncentraciji od 5 % mas. što je vjerojatno posljedica da nanočestice iz isplake popunjavaju šupljine u isplačnom oblogu te na taj način smanjuju njegovu propusnost, a time i vrijednost API filtracije. Također, dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm u isplaku povećava se debljina isplačnog obloga te je on deblji što je veća koncentracija nanočestica. Najdeblji isplačni oblog, debljine 0,55 mm, izmjeren je kod koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm od 5 % mas. te povećanje debljine u odnosu na A isplaku bez nanočestica iznosi 49,09 %. Također, treba naglasiti da su zabilježene vrijednosti debljina isplačnih obloga vrlo male tako da se u praksi korištenjem svih navedenih isplaka stvara kvalitetan isplačni oblog.

# d) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-20 nm na bubrenje peleta u A isplakama

Na slici 6-66 prikazano je bubrenje peleta u A isplakama s različitim udjelima nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-67 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



Slika 6-66. Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-67.** Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike 6-67 je vidljivo da se s povećanjem koncentracije nanočestica  $SiO_2$ -20 nm smanjuje bubrenje peleta, kako nakon 2 sata tako i nakon 24 sata pri čemu je najveće smanjenje 24-satnog bubrenja zabilježeno pri koncentraciji nanočestica  $SiO_2$ -20 nm od 3 % mas. (15,08 % smanjenje). Osim toga, može se uočiti da se dodavanjem nanočestica  $SiO_2$ -20 nm u koncentraciji 5 % mas. zabilježilo smanjenje bubrenja neznatno veće nego pri koncentraciji 3 % mas.

# 6.2.2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na svojstva A isplake i bubrenje peleta

# a) Utjecaj nanočestica SiO2-8 nm na gustoću A isplake

U tablici 6-94 prikazane su izmjerene vrijednosti gustoće isplake bez nanočestica i isplaka s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm.

	ISPLAKA			
	Α	A SiO <sub>2</sub> -8 nm		
SVOJSTVO ISPLAKE		nm Is.)		
	0	1	3	5
Gustoća (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 050	1 060	1 070

Tablica 6-94. Gustoće A isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm

Povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm u isplaci povećava se gustoća isplake od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći isplake bez nanočestica do 1 070 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri 5 % mas. koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm.

### b) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na reološka svojstva A isplake

U tablici 6-95 prikazana su očitana smična naprezanja pri sobnoj temperaturi, dok su u tablici 6-96 prikazane vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela pri sobnoj temperaturi za A isplaku s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm.

		Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u isplaci (% mas.)				
Brzina	Smična	0	1	3	5	
rotacije	brzina	Očitanje na	viskozimetru Of	ite Modelu 900	pri sobnoj	
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )		temperaturi	(lb/100 ft <sup>2</sup> )		
		(Smično naprezanje, Pa)				
600	1 020	47 (23,97)	38 (19,38)	36 (18,36)	34 (17,34)	
300	510	31 (15,81)	24 (12,24)	22 (11,22)	20 (10,2)	
200	340	25 (12,75)	19 (9,69)	16 (8,16)	15 (7,65)	
100	170	16 (8,16)	12 (6,12)	10 (5,1)	8 (4,08)	
6	10,2	3 (1,53)	1,5 (0,765)	1,2 (0,612)	1 (0,51)	
3	5,1	2 (1,02)	1,3 (0,663)	1 (0,51)	0,8 (0,408)	

**Tablica 6-95.** Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm pri sobnoj temperaturi

Reološki	Reološki parametri	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u isplaci (% mas.)			
model	P	0	1	3	5
Bingham	Plastična viskoznost (mPa·s)	16,4	14,4	14,3	13,9
(B)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	7,344	4,539	3,621	2,958
Power-Law	Indeks toka (-)	0,6	0,663	0,71	0,776
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,351	0,184	0,125	0,081
Horschol	Indeks toka (-)	0,6	0,663	0,71	0,772
Bulkley	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,351	0,184	0,1254	0,0766
(HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	0	0	0	0,1
Čvrstoća	10-s (Pa)	1,632	0	0,102	0
gela	10-min (Pa)	11,781	3,519	0,408	0,408
MODEL I PON	KOJI NAJBOLJE OPISUJE NAŠANJE ISPLAKA*	JE PLiHB PLiHB PLiHB PLi			PL i HB

**Tablica 6-96.** Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm pri sobnoj temperaturi

Pri sobnoj temperaturi, povećanjem koncentracije nanočestica vrijednosti plastične viskoznosti se smanjuju (smanjenje pri koncentraciji 5 % mas. iznosi 15,24 %). Isti trend slijede i vrijednosti naprezanja pri pokretanju gdje je zabilježeno značajno smanjenje vrijednosti s povećanjem koncentracije nanočestica u isplaci (smanjenje pri koncentraciji 5 % mas. iznosi 59,72 %). Isti trend slijede i vrijednosti indeksa konzistencije te je najmanja vrijednost izmjerena pri koncentraciji 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm. Vrijednosti indeksa toka za razliku od indeksa konzistencije rastu povećanjem koncentracije nanočestica do 5 % mas. Vrijednosti čvrstoće 10-s i 10-min gela se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm znatno smanjuju. Male vrijednosti čvrstoće gela u praksi nisu poželjne jer za posljedicu mogu imati slabo zadržavanje krhotina u stanju lebdenja te njihovo nakupljanje u području oko dlijeta i teških šipki u slučaju prestanka optoka isplake.

U tablici 6-97 prikazana su očitana smična naprezanja pri temperaturi 50 °C, dok su u tablici 6-98 prikazane vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela pri temperaturi 50 °C za A isplaku s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm.

**Tablica 6-97.** Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm pri temperaturi 50 °C

		Koncentraci	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u isplaci (% mas.)			
Brzina	Smična	0	1	3	5	
rotacije	brzina	Očitar	nje na viskozime	tru Ofite Model	u 900	
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )		pri 50 °C (l	b/100 ft <sup>2</sup> )		
			(Smično napi	rezanje, Pa)		
600	1 020	41 (20,91)	32 (16,32)	28 (14,28)	26 (13,26)	
300	510	29 (14,79)	20 (10,2)	17 (8,67)	15 (7,65)	
200	340	22 (11,22)	15 (7,65)	13 (6,63)	10 (5,1)	
100	170	16 (8,16)	10 (5,1)	7 (3,57)	6 (3,06)	
6	10,2	4 (2,04)	2 (1,02)	1 (0,51)	0,7 (0,357)	
3	5,1	3 (1,53)	1 (0,51)	0,5 (0,255)	0,2 (0,102)	

Reološki	Reološki parametri	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u isplaci (% mas.)			
mouer	Plastična viskoznost (mPa·s)		1	3	5
Bingham	Plastična viskoznost (mPa·s)	11,7	12,2	11,1	11
(B)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	8,16	3,06	2,55	1,02
Power-Law	Indeks toka (-)	0,5	0,678	0,72	0,837
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,616	0,14	0,091	0,036
Horsehol	Indeks toka (-)	0,5	0,688	0,72	0,896
Bulkley	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,6159	0,1292	0,0914	0,0228
(HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	0	0,2	0	0,6
Čvrstoća	10-s (Pa)	2,958	0,153	0	0
gela	10-min (Pa)	17,442	5,916	1,326	0,663
MODEL I PON	KOJI NAJBOLJE OPISUJE NAŠANJE ISPLAKA*	PLiHB PLiHB PLiHB PLi			PL i HB

**Tablica 6-98.** Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm pri temperaturi 50 °C

Pri temperaturi 50 °C zabilježen je isti trend promjene vrijednosti reoloških parametara kao i kod sobne temperature uz iznimku da se vrijednost plastične viskoznosti neznatno povećala pri koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm od 1 % mas. Povećanjem temperature povećavaju se i vrijednosti čvrstoće gelova.

U tablici 6-99 prikazane su izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka po 1 m duljine otvorenog kanala bušotine uslijed otpora protjecanju za A isplake s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm.

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u isplaci (% mas.)				
	0	1	3	5	
U području oko teških šipki	896	1015 (T)	1021 (T)	1023 (T)	
U području oko bušaćih šipki	441	301	318	319	
U području oko teških šipki (50 °C)	959	982 (T)	971 (T)	976 (T)	
U području oko bušaćih šipki (50 °C)	446	305	302	304	

**Tablica 6-99.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za A isplake s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm

Gradijent pada tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) se povećava povećanjem koncentracije nanočestica u isplaci zbog toga što režim protjecanja prelazi iz laminarnog u turbulentno (T) u području oko teških šipki (pri koncentraciji 5 % mas. povećanje u području oko teških šipki iznosi 14,17 %). U području oko bušaćih šipki su manje vrijednosti gradijenta tlaka kod isplaka s nanočesticama (smanjenje kod koncentracije 1 % mas. iznosi 31,74 %). Kod temperature od 50 °C, gradijent pada tlaka je u području oko teških šipki neznatno veći, a oko bušaćih šipki znatno manji (smanjenje 32,29 %) kad se u isplaku dodaju nanočestice SiO<sub>2</sub>-8 nm.

# c) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga A isplaka

U tablici 6-100 prikazani su izmjereni podaci za API filtraciju i debljinu isplačnog obloga A isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 8 nm.

Vrijomo (min)	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u isplaci (% mas.)				
viijeme (mm)	0	1	3	5	
	Volumen filtrata (ml)				
1	2,5	2	2	1,5	
5	5,75	5	4,25	3,5	
7,5	7	6,25	5,5	4,5	
10	8	7,25	6,25	5	
15	9,5	9	7,75	6,5	
20	11	10	8,5	7,5	
25	12	11	9,75	8,5	
30	13	11,75	10,5	9,5	
Debljina obloga (mm)	0,28	0,33	0,36	0,39	

**Tablica 6-100.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga A isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-100 može se uočiti smanjenje vrijednosti API filtracije dodavanjem 1 do 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm. Najveće smanjenje (26,9 %) u odnosu na isplaku bez nanočestica zabilježeno je dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm u koncentraciji od 5 % mas. Također, dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm u isplaku povećava se debljina isplačnog obloga te je on deblji što je veća koncentracija nanočestica što je vjerojatno posljedica da nanočestice iz isplake popunjavaju šupljine u isplačnom oblogu te na taj način smanjuju vrijednost API filtracije. Najdeblji isplačni oblog izmjeren je kod koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm od 5 % mas. (povećanje debljine u odnosu na isplaku bez nanočestica iznosi 28,2 %). Također, treba naglasiti da su zabilježene vrijednosti debljina isplačnih obloga vrlo male tako da se u praksi korištenjem svih navedenih isplaka stvara kvalitetan isplačni oblog.

## d) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na bubrenje peleta u A isplakama

Na slici 6-68 prikazano je bubrenje peleta u A isplaci s različitim udjelima nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-69 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



Slika 6-68. Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-69.** Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike 6-69 je vidljivo da se povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm smanjuje bubrenje peleta, kako nakon 2 sata tako i nakon 24 sata pri čemu je najveće smanjenje 24-satnog bubrenja zabilježeno pri koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm od 5 % mas. (smanjenje 37,13 %). Sa stajališta stabilnosti kanala bušotine bitno je promotriti i bubrenje peleta nakon što su 2 sata bili izloženi djelovanju isplake pri čemu je najmanje bubrenje izmjereno pri koncentraciji nanočestica 5 % mas. (smanjenje 25,39 % u odnosu na isplaku bez nanočestica).

## 6.2.3. Utjecaj koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm na svojstva A isplake i bubrenje peleta

# a) Utjecaj koncentracije nanočestica TiO2-30 do 50 nm na gustoću A isplake

U tablici 6-101 prikazane su izmjerene vrijednosti gustoće isplake bez nanočestica i isplaka s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm.

		ISPLAKA		
	Α	A TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm		
SVOJSTVO ISPLAKE	TiO <sub>2</sub> -30 do 50 nm		m	
	(% mas.)			
	0	1	3	
Gustoća (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 050	1 060	

Tablica 6-101. Gustoće A isplaka bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm

Povećanjem koncentracije nanočestica  $TiO_2$ -30 do 50 nm u A isplaci povećava se njena gustoća od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći isplake bez nanočestica do 1 060 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica  $TiO_2$ -30 do 50 nm od 3 % mas.

# b) Utjecaj koncentracije nanočestica TiO2-30 do 50 nm na reološka svojstva A isplake

U tablici 6-102 prikazana su očitana smična naprezanja pri sobnoj temperaturi, dok su u tablici 6-103 prikazane vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela pri sobnoj temperaturi za A isplaku s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm.

		Koncentracija nanočestica TiO2-30 do 50 nm				
Brzina	Smično	u isplaci (% mas.)				
rotacija	brzina	0	3			
(o/min)	(c-1)	Očitanje na v	iskozimetru Ofit	e Modelu 900		
(0/1111)	(8)	pri sobno	oj temperaturi (ll	o/100 ft <sup>2</sup> )		
		(Smično naprezanje, Pa)				
600	1 020	47 (23,97)	43 (21,93)	45 (22,95)		
300	510	31 (15,81)	28 (14,28)	30 (15,3)		
200	340	25 (12,75)	22 (11,22)	23 (11,73)		
100	170	16 (8,16)	15 (7,65)	16 (8,16)		
6	10,2	3 (1,53)	4 (2,04)	4 (2,04)		
3	5,1	2 (1,02)	3 (1,53)	3,7 (1,887)		

**Tablica 6-102.** Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm pri sobnoj temperaturi

		Koncentracija nanočestica			
Reološki		TiO2-30 do 50 nm u isplaci (%			
model	Reoloski parametri		mas.)		
		0	1	3	
Bingham	Plastična viskoznost (mPa·s)	16,4	14,2	14,5	
(B)	Naprezanje pri pokretanju	7,344	6,324	7,191	
	( <b>Pa</b> )			- , -	
Power-Law	Indeks toka (-)	0,6	0,619	0,585	
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,351	0,283	0,374	
Herschel-	Indeks toka (-)	0,6	0,653	0,605	
Bulkley	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,351	0,2141	0,3169	
(HB)	Naprezanje pri pokretanju	0	0.9	0.6	
	( <b>Pa</b> )	Ū	0,9	0,0	
Čvrstoća	10-s (Pa)	1,632	1,785	2,397	
gela	10-min (Pa)	11,781	13,311	16,167	
MODEL I PON	KOJI NAJBOLJE OPISUJE NAŠANJE ISPLAKA*	PL i HB	PL i HB	PL i HB	

**Tablica 6-103.** Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm pri sobnoj temperaturi

Pri sobnoj temperaturi, povećanjem koncentracije nanočestica do 1 % mas. vrijednosti plastične viskoznosti se smanjuju (smanjenje pri koncentraciji 1 % mas. iznosi 13,41 %), nakon čega neznatno rastu (s 14,2 na 14,5 mPa·s pri koncentraciji 3 % mas.). Povećanjem koncentracije nanočestica do 1 % mas. vrijednosti naprezanja pri pokretanju smanjuju (smanjenje pri koncentraciji 1 % mas. iznosi 13,89 %). Isti trend kao vrijednosti naprezanja pri pokretanju slijede i vrijednosti indeksa konzistencije te je najmanja vrijednost izmjerena pri koncentraciji 1 % mas. nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm. Vrijednosti indeksa toka za razliku od indeksa konzistencije rastu povećanjem koncentracije nanočestica do 1 % mas., nakon čega se smanjuju. Vrijednosti čvrstoće

10-s i 10-min gela se dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm povećavaju u odnosu na vrijednosti izmjerene kod A isplake bez nanočestica, što nije bio slučaj kod dodavanja SiO<sub>2</sub> nanočestica.

U tablici 6-104 prikazana su očitana smična naprezanja pri temperaturi 50 °C, dok su u tablici 6-105 prikazane vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela pri temperaturi 50 °C za A isplake s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm.

**Tablica 6-104.** Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm pri temperaturi 50 °C

	G	Koncentracija nanočestica TiO2-30 do 50 nm u isplaci (% mas.)			
Brzina					
rotacije	brzina	0	1	3	
(o/min)	(s-1)	Očitanje na viskozimetru Ofite Modelu 900 pri			
(0/11111)		50 °C (lb/100 ft <sup>2</sup> )			
		(Smično naprezanje, Pa)			
600	1 020	41 (20,91)	36 (18,36)	40 (20,4)	
300	510	29 (14,79)	25 (12,75)	27 (13,77)	
200	340	22 (11,22)	19 (9,69)	22 (11,22)	
100	170	16 (8,16)	13 (6,63)	15 (7,65)	
6	10,2	4 (2,04)	3,5 (1,785)	7,5 (3,825)	
3	5,1	3 (1,53)	2,8 (1,428)	6,5 (3,315)	

Reološki model	Reološki parametri	Koncentracija nanočestica		
		TiO2-30 do 50 nm u isplaci (%		
		mas.)		
		0	1	3
Bingham (B)	Plastična viskoznost (mPa·s)	11,7	11,1	13,2
	Naprezanje pri pokretanju	8.16	6,222	6,477
	(Pa)	,		
Power-Law (PL)	Indeks toka (-)	0,5	0,526	0,567
	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,616	0,45	0,377
Herschel- Bulkley (HB)	Indeks toka (-)	0,5	0,526	0,675
	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,6159	0,4501	0,1551
	Naprezanje pri pokretanju	0	0	2,7
	( <b>Pa</b> )	Ŭ		
Čvrstoća gela	10-s (Pa)	2,958	2,958	4,182
	10-min (Pa)	17,442	16,728	20,298
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE PONAŠANJE ISPLAKA*		PL i HB	PL i HB	HB

**Tablica 6-105.** Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm pri temperaturi 50 °C

Pri temperaturi 50 °C zabilježen je isti trend kao i kod sobne temperature uz iznimku da se vrijednosti indeksa toka povećavaju povećanjem koncentracije dok se vrijednosti indeksa konzistencije smanjuju povećanjem koncentracije. Povećanjem temperature povećavaju se i vrijednosti čvrstoće gelova kao što je bio i slučaj kod A isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub>.

U tablici 6-106 prikazane su izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za A isplake s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm.

**Tablica 6-106.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za A isplake s i bez nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica TiO2-30 do 50 nm u isplaci (% mas.)			
	0	1	3	
U području oko teških šipki	896	1012 (T)	1024 (T)	
U području oko bušaćih šipki	441	380	421	
U području oko teških šipki (50 °C)	959	963	1005	
U području oko bušaćih šipki (50 °C)	446	355	380	

Gradijent pada tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) se povećava povećanjem koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm u isplaci (pri koncentraciji 3 % mas. povećanje u području oko teških šipki iznosi do 12,5%) zbog toga što tip protjecanja prelazi iz laminarnog u turbulentno. U području oko bušaćih šipki gradijent tlaka uslijed otpora protjecanju se smanjuje do koncentracije od 1 % mas. nakon čega dolazi do povećanja otpora protjecanju kod koncentracije 3 % mas. nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm. Isti trend je zabilježen pri temperaturi od 50 °C.

# <u>c) Utjecaj koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga</u> <u>A isplaka</u>

U tablici 6-107 prikazani su izmjereni podaci za API filtraciju i debljinu isplačnog obloga A isplaka bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub> promjera 30 do 50 nm.

	Koncentracija nanočestica TiO2-30 do 50 nm u isplaci (% mas.)				
Vrijeme (min)					
	0	1	3		
	Volumen filtrata (ml)				
1	2,5	2	2		
5	5,75	5	5		
7,5	7	6,25	6,25		
10	8	7,25	7,5		
15	9,5	9	9		
20	11	10,5	10,5		
25	12	11,5	12		
30	13	12,75	13,25		
Debljina obloga (mm)	0,28	0,3	0,35		

**Tablica 6-107.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga A isplake bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-107 može se uočiti da se dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm u isplaku vrijednosti API filtracije nisu znatno promijenile u odnosu na onu izmjerenu kod isplake bez nanočestica. Vjerojatno ispitane nanočestice TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm ne popunjavaju šupljine u isplačnom oblogu na prikladan način te se filtracija odvija kao i u slučaju kad one nisu dodane u isplaku. Također, dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm u isplaku neznatno je povećan debljina isplačnog obloga. Zabilježene vrijednosti debljina isplačnih obloga su vrlo male tako da se u praksi korištenjem svih navedenih isplaka stvara tanak isplačni oblog.

### d) Utjecaj koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm na bubrenje peleta u A isplakama

Na slici 6-70 prikazano je bubrenje peleta u A isplaci s različitim udjelima nanočestica TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-71 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



**Slika 6-70.** Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-71.** Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike 6-71 je vidljivo da je bubrenje peleta u A isplakama s dodanim nanočesticama  $TiO_2$ -30 do 50 nm nakon 2 sata slično onom izmjerenom kod A isplake bez nanočestica. Nakon 24 sata u isplakama s dodanim nanočesticama  $TiO_2$ -30 do 50 nm u koncentracijama 1 % mas. i 3 % mas.
su izmjerene slične vrijednosti bubrenja peleta (63,8 % i 64,6 %) te je smanjenje bubrenja u odnosu na A isplaku bez nanočestica iznosilo 8,11 % do 9,25 %.

## 6.2.4. Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm na svojstva A isplake i bubrenje peleta

## a) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm na gustoću A isplake

U tablici 6-108 prikazane su izmjerene vrijednosti gustoće isplake bez nanočestica i isplaka s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm.

	ISI	PLAKA	
	Α	A Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm	
SVOJSTVO ISPLAKE	Fe2O3-20 do 30 nm (% mas.)		
	0	1	
Gustoća (kg/m <sup>3</sup> )	1 030	1 050	

Tablica 6-108. Gustoće A isplake bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm

Povećanjem koncentracije nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm u isplaci povećava se gustoća isplake od 1 030 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći A isplake bez nanočestica do 1 050 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri koncentraciji nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm od 1 % mas.

## b) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm na reološka svojstva A isplake

U tablici 6-109 prikazana su očitana smična naprezanja pri sobnoj temperaturi, dok su u tablici 6-110 prikazane vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela pri sobnoj temperaturi za A isplake s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm.

**Tablica 6-109.** Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm pri sobnoj temperaturi

		Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 d				
Brzina	Smižno	30 nm u isplaci (% mas.)				
rotacije	brzina	0	1			
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )	Očitanje na viskozimetru Ofite Modelu				
(0/1111)	(3)	900 pri sobnoj temperaturi (lb/100 ft <sup>2</sup> )				
		(Smično naprezanje, Pa)				
600	1 020	47 (23,97)	50 (25,5)			
300	510	31 (15,81)	35 (17,85)			
200	340	25 (12,75)	28 (14,28)			
100	170	16 (8,16)	20 (10,2)			
6	10,2	3 (1,53)	8 (4,08)			
3	5,1	2 (1,02)	7 (3,57)			

		Koncentracija nanočestica			
Reološki	Reološki Booložki novom stri		Fe2O3-20 do 30 nm u isplaci (%		
model	Reoloski parametri	mas.)			
		0	1		
Bingham	Plastična viskoznost (mPa·s)	16,4	15,2		
( <b>B</b> )	Naprezanje pri pokretanju	7,344	9,486		
	(Pa)		,		
Power-Law	Indeks toka (-)	0,6	0,515		
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,351	0,677		
Herschel-	Indeks toka (-)	0,6	0,583		
Bulkley	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,351	0,3797		
(HB)	Naprezanje pri pokretanju	0	25		
	( <b>Pa</b> )	U U	2,5		
Čvrstoća	<b>10-s (Pa)</b>	1,632	4,692		
gela	<b>10-min (Pa)</b>	11,781	21,828		
MODEL I PON	KOJI NAJBOLJE OPISUJE NAŠANJE ISPLAKA*	PL i HB	HB		

**Tablica 6-110.** Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm pri sobnoj temperaturi

Pri sobnoj temperaturi, dodavanjem 1 % mas. nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm vrijednost plastične viskoznosti se smanjuje za 7,32 %, a vrijednost naprezanja pri pokretanju se povećava za 22,58 %. Također, vrijednosti indeksa konzistencije se povećavaju, a vrijednosti indeksa toka se smanjuju. Vrijednosti čvrstoće 10-s i 10-min gela se dodavanjem 1% mas. nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm znatno povećavaju u odnosu na vrijednosti izmjerene kod isplake bez nanočestica, što je također bio slučaj kod dodavanja TiO<sub>2</sub> nanočestica.

U tablici 6-111 prikazana su očitana smična naprezanja pri temperaturi 50 °C, dok su u tablici 6-112 prikazane vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela pri temperaturi 50 °C za A isplake s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm.

**Tablica 6-111.** Očitana smična naprezanja za A isplake bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm pri temperaturi od 50 °C

		Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30				
Brzina	Smično	nm u isplaci (% mas.)				
Dizina Sinicha		0	1			
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )	Očitanje na viskozimetru Ofite Modelu 900				
(0/1111)	(3)	pri 50 °C (lb/100 ft²)				
		(Smično naprezanje, Pa)				
600	1 020	41 (20,91)	44 (22,44)			
300	510	29 (14,79)	31 (15,81)			
200	340	22 (11,22)	26 (13,26)			
100	170	16 (8,16)	19 (9,69)			
6	10,2	4 (2,04)	9 (4,59)			
3	5,1	3 (1,53)	8 (4,08)			

**Tablica 6-112.** Vrijednosti reoloških parametara A isplaka bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm pri temperaturi 50 °C

		Koncentracija nanočestica Fe2O3-20		
<b>B</b> oološki				
KCOIOSKI	Reološki parametri	do 30 nn	n u isplaci	
model		(% mas.)		
		0	1	
	Plastična viskoznost (mPa·s)	11,7	12,7	
Bingham	Naprezanje pri pokretanju	8 16	8 925	
	( <b>Pa</b> )	0,10	0,925	
Power-Law	Indeks toka (-)		0,505	
10wci-Law	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,616	0,636	
	Indeks toka (-)	0,5	0,618	
Herschel-	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,6159	0,2474	
Bulkley	Naprezanje pri pokretanju	0	3.4	
	(Pa)		-,-	
Čvrstoća	10-s (Pa)	2,958	6,222	
gela	10-min (Pa)	17,442	23,154	
MODEL H	MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE		PL i HB	
PON	NASANJE ISPLAKA*			

Pri temperaturi 50 °C sve vrijednosti reoloških parametara se povećavaju u odnosu na one izmjerene kod isplake bez nanočestica. Povećanjem temperature znatno se i povećavaju vrijednosti čvrstoće gelova kao što je bio i slučaj kod svih dosad ispitanih isplaka s nanočesticama.

U tablici 6-113 prikazane su izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za A isplake s i bez nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30.

**Tablica 6-113.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za A isplake s i bez nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm u isplaci (% mas.)		
	0	1	
U području oko teških šipki	896	1018	
U području oko bušaćih šipki	441	529	
U području oko teških šipki (50 °C)	959	989	
U području oko bušaćih šipki (50 °C)	446	487	

Gradijent pada tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) se povećava povećanjem koncentracije nanočestica u isplaci od 1 % mas. (povećanje 11,98% u području oko teških šipki, dok povećanje u području oko bušaćih šipki iznosi 16,64 %). Isti trend je zabilježen i kod temperature 50 °C.

# c) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga A isplaka

U tablici 6-114 prikazani su izmjereni podaci za API filtracije i debljinu isplačnog obloga A isplaka bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promjera 20 do 30 nm.

	anočestica Fe2O3-				
Vrijeme (min)	20 do 30 nm u isplaci (% mas.)				
	0	1			
	Volumen f	iltrata (ml)			
1	2,5	2,5			
5	5,75	5,25			
7,5	7	6,5			
10	8	8			
15	9,5	9,5			
20	11	11			
25	12	12			
30	13 13,5				
Debljina obloga (mm)	0,28	0,34			

**Tablica 6-114.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga A isplake bez i snanočesticama  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-114 može se uočiti da je dodavanjem 1 % mas. nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm u isplaku povećana vrijednost API filtracije (s 13 ml na 13,5 ml) i debljina isplačnog obloga (s 0,28 mm na 0,34 mm).

Za pretpostaviti je da dodane nanočestice Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm ne popunjavaju šupljine u isplačnom oblogu na prikladan način te se filtracija odvija kao i u slučaju kad one nisu dodane u isplaku. Zabilježene vrijednosti debljina isplačnih obloga su vrlo male tako da se u praksi korištenjem svih navedenih isplaka stvara tanak isplačni oblog.

## d) Utjecaj koncentracije nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm na bubrenje peleta u A isplaci

Na slici 6-72 prikazano je bubrenje peleta u A isplaci bez i s 1 % mas. nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-73 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.







**Slika 6-73.** Bubrenje peleta u A isplaci bez i s nanočesticama Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike 6-73 je vidljivo da je bubrenje peleta nakon 2 sata neznatno smanjuje dodavanjem 1% mas. nanočestica  $Fe_2O_3$ -20 do 30 nm u A isplaku, dok je nakon 24 sata smanjenjeno za 7,40 %.

6.2.5. Analiza rezultata II. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine odabranih nanočestica na svojstva A isplake i bubrenje peleta

Na temelju rezultata ispitivanja koji su prikazani u poglavljima od 6.2.1. do 6.2.4. napravljena je analiza utjecaja koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na gustoću, reološka svojstva, API filtraciju i debljinu isplačnog obloga A isplaka bez (A) i s nanočesticama (A SiO<sub>2</sub>-8nm, A SiO<sub>2</sub>-20nm, A TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm i A Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm) kao i njihov utjecaj na bubrenje peleta u ispitivanim A isplakama.

#### a) <u>Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na gustoću A isplake</u>

U tablici 6-115 prikazano je povećanje (izraženo u postotcima) gustoće isplaka s nanočesticama (A-SiO<sub>2</sub>) u odnosu na gustoću isplake bez nanočestica (A).

Koncentracija	Povećanje gustoće isplaka
nanočestica (% mas.)	(sve ispitane nanočestice) (%)
1	1,9
3	2,9
5	3,9

Tablica 6-115. Utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub> na gustoću A-SiO<sub>2</sub> isplake

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-115 može se uočiti da se dodavanjem 1 do 5 % mas. odabranih nanočestica u isplaci, bez obzira na njihovu veličinu, jednolično neznatno povećava njena gustoća i to u rasponu od 1,9 do 3,9 %.

#### b) <u>Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na reološka svojstva A isplake</u>

Na slikama slikama 6-74, 6-75 i 6-76 prikazani su rezultati utjecaja koncentracije i veličine odabranih nanočestica  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  i  $Fe_2O_3$  na plastičnu viskoznost i naprezanje pri pokretanju (slika 6-74), indeks toka i indeks konzistencije (slika 6-75) te čvrstoće 10-s i 10-min gela (slika 6-76) pri sobnoj temperaturi.



**Slika 6-74.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na plastičnu viskoznost i naprezanje pri pokretanju A isplaka pri sobnoj temperaturi



**Slika 6-75.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na indeks toka i indeks konzistencije A isplaka pri sobnoj temperaturi



**Slika 6-76.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na čvstoće 10-s i 10-min gela A isplaka pri sobnoj temperaturi

Dodavanjem u isplaku nanočestica SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vrijednosti plastične viskoznosti, za sve veličine ispitanih nanočestica, su manje u odnosu na vrijednost plastične viskoznosti isplake bez nanočestica koja iznosi 16,4 mPa·s izmjereno pri sobnoj temperaturi. Ipak, može se uočiti da se dodavanjem SiO<sub>2</sub> nanočestica vrijednosti plastične viskoznosti smanjuju povećanjem koncentracije nanočestica. Dodavanjem TiO<sub>2</sub> nanočestica vrijednosti plastične viskoznosti ostaju približno jednake bez obzira na koncentraciju. S obzirom da je korištena samo jedna koncentracija Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica ne može se općenito reći o trendu povećanja/smanjenja vrijednosti reoloških svojstava, ali se može uočiti da su vrijednosti plastične viskoznosti manje, a naprezanja pri pokretanju znatno veće u odnosu na A isplaku bez nanočestica.

Vrijednosti indeksa toka za isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub> se povećavaju povećanjem koncentracije, dok se vrijednosti indeksa konzistencije smanjuju. Izuzetak je isplaka A SiO<sub>2</sub>-20 nm u kojoj je pri koncentraciji od 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm došlo do neznatnog smanjenja vrijednosti plastične viskoznosti, a povećanja naprezanja pri pokretanju u odnosu na isplaku bez nanočestica (A). Povećanjem koncentracije nanočestica TiO<sub>2</sub> smanjuje se vrijednost indeksa toka, ali su vrijednosti slične onoj izmjerenoj kod isplake bez nanočestica. Istovremeno, vrijednosti indeksa konzistencije rastu povećanjem koncentracije nanočestica. Analizirajući podatke dobivene dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm može se uočiti da je izmjerena znatno veća vrijednost indeksa konzistencije u odnosu na sve druge ispitane isplake.

Analizirajući vrijednosti čvrstoće 10-s i 10-min gela može se uočiti da se povećanjem koncentracije SiO<sub>2</sub> nanočestica čvrstoće gelova znatno smanjuju, osim u slučaju isplake A SiO<sub>2</sub>-20 nm pri koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm od 1 % mas. Dodavanjem TiO<sub>2</sub> nanočestica vrijednosti čvrstoće gelova rastu, a što je još izraženije dodavanjem nanočestica Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na slikama 6-77, 6-78 i 6-79 prikazani su rezultati utjecaja koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na plastičnu viskoznost i naprezanje pri pokretanju (slika 6-77), indeks toka i indeks konzistencije (slika 6-78) te čvrstoće 10-s i 10-min gela (slika 6-79) pri temperaturi 50 °C.



**Slika 6-77.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na plastičnu viskoznost i naprezanje pri pokretanju A isplaka pri temperaturi 50 °C



**Slika 6-78.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na indeks toka i indeks konzistencije A isplaka pri temperaturi 50 °C



**Slika 6-79.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na čvstoće 10-s i 10-min gela A isplaka pri temperaturi 50 °C

Analizirajući vrijednosti reoloških svojstava pri temperaturi 50 °C može se uočiti sličan trend kao i pri sobnoj temperaturi uz par iznimaka. Indeks toka raste kod isplake s TiO<sub>2</sub> nanočesticama povećanjem koncentracije nanočestica do 3 % mas. Generalno, vrijednosti plastične

viskoznosti, naprezanja pri pokretanju, indeksa toka i konzistencije imaju niže vrijednosti u odnosu na one izmjerene pri sobnoj temperaturi, dok se čvrstoće gelova povećavaju.

#### c) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica na API filtraciju A isplake</u>

U tablici 6-116 prikazano je smanjenje/povećanje (%) API filtracije isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u odnosu na API filtraciju A isplake bez nanočestica koja iznosi 13 ml.

Smanjenje (-)/povećanje (+) API filtracije (%)						
Koncentracija nanočestica (% mas.)	A SiO <sub>2</sub> -8 nm	A SiO <sub>2</sub> -20 nm	A TiO2-30 do 50 nm	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -20 do 30 nm		
1	-9,62	-7,69	-1,92	3,85		
3	-19,23	-9,62	1,92	-		
5	-26,92	-19,23	-	-		

Tablica 6-116. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na API filtraciju A isplaka

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-116 može se uočiti pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> u ispitanu A isplaku na smanjenje API filtracije. Bez obzira na veličinu nanočestica SiO<sub>2</sub>, API filtracija se smanjuje s povećanjem koncentracije.

Najveće smanjenje API filtracije je postignuto dodavanjem 5 % nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm (za 26,92 %) i SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm (za 19,23 %). Dodavanjem TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica nije smanjena API filtracija što ukazuje na to da navedene nanočestice neće dobro čepiti pore u isplačnom oblogu i stijeni te će se filtracija isplake i dalje odvijati kao da one nisu ni dodane.

Na slici 6-80 prikazane su izmjerene debljine isplačnih obloga dobivenih nakon API filtracije A isplaka s nanočesticama  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  i  $Fe_2O_3$ . Vodoravnom crvenom linijom naznačena je debljina isplačnog obloga A isplake bez nanočestica koja iznosi 0,28 mm. Može se uočiti da je debljina isplačnog obloga kod svih ispitanih A isplaka s nanočesticama veća od 0,28 mm.



Slika 6-80. Debljine isplačnih obloga A isplaka s odabranim nanočesticama

Na temelju podataka prikazanih na slici 6-80 može se uočiti da su vrijednosti debljine isplačnog obloga svih A isplaka za praksu prihvatljive i da se povećanjem koncentracije nanočestica povećava debljina isplačnih obloga nakon API filtracije. Debljina isplačnog obloga je veća kad se koriste nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm i 20 nm nego nanočestica TiO<sub>2</sub> veličine 30 do 50 nm. Povećanjem debljine obloga smanjuje se volumen filtrata odnosno vrijednost API filtracije A isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub>. Iz navedenog se može zaključiti da pri većoj koncentraciji nanočestica vjerojatno dolazi do boljeg popunjavanja šupljina između čestica bentonita odnosno da se propusnost stvorenog obloga smanjuje te se na taj način sprječava daljnji prodor filtrata kroz njega. Debljine obloga kod A isplaka s TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica su manje nego A isplake s SiO<sub>2</sub> nanočesticama, ali su veće od obloga A isplake bez nanočestica. Takav oblog nije dovoljno kvalitetan te je i API filtracija neznatno veća nego A isplake bez nanočestica.

#### d) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO2 na bubrenje peleta u A isplakama</u>

U tablici 6-117 prikazano je smanjenje/povećanje (%) bubrenje peleta u A isplakama s nanočesticama SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nakon 2 (120 min) i 24 sata (1 440 min) u odnosu na njihovo bubrenje u A isplaci bez nanočestica koje je iznosilo 70,3 %.

Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 2 sata (%)					
Koncentracija nanočestica (% mas.)	A SiO2-8 nm	A SiO2-20 nm	A TiO2-30 do 50 nm	Fe2O3-20 do 30 nm	
1	-11,11	-4,76	2,41	-1,06	
3	-12,70	-5,82	-3,70	-	
5	-25,50	-1,59	-	-	
Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata (%)					
Smanjenje (-	)/povećanje (+)	bubrenja peleta	nakon 24 sata	a (%)	
Smanjenje (- Koncentracija nanočestica (% mas.)	)/povećanje (+) A SiO2-8 nm	bubrenja peleta A SiO2-20 nm	A TiO2-30 do 50 nm	a (%) Fe2O3-20 do 30 nm	
Smanjenje (- Koncentracija nanočestica (% mas.) 1	)/povećanje (+) A SiO2-8 nm -12,38	oubrenja peleta A SiO2-20 nm -0,71	A TiO2-30 do 50 nm -9,21	a (%) Fe2O3-20 do 30 nm -7,40	
Smanjenje (- Koncentracija nanočestica (% mas.) 1 3	)/povećanje (+) A SiO2-8 nm -12,38 -15,65	oubrenja peleta A SiO2-20 nm -0,71 -15,08	A TiO2-30 do 50 nm -9,21 -8,11	a (%) Fe2O3-20 do 30 nm -7,40 -	

**Tablica 6-117.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica na bubrenje peleta u A isplaci s nanočesticama  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  i  $Fe_2O_3$ 

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-33 može se uočiti pozitivan utjecaj dodavanja svih ispitanih nanočestica u isplaku na smanjenje bubrenja peleta.

Nakon 24 sata, bubrenje peleta u isplaci koja sadrži od 1, 3 i 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> je smanjeno bez obzira na njihovu veličinu. Ipak, posebno se ističe smanjenje bubrenja peleta u isplaci koja sadrži 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm, koje nakon 2 sata iznosi 25,50 %, a nakon 24 sata čak 37,09 %. Osim toga, može se uočiti da se dodavanjem SiO<sub>2</sub>-20 nm nanočestica u koncentraciji od 5 % mas. bubrenje smanjilo kao u slučaju dodavanja SiO<sub>2</sub> nanočestica veličine 8 nm pri manjoj koncentraciji od 1 % mas.

Dodavanjem TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica je zabilježeno približno jednako smanjenje bubrenja nakon 24 sata bez obzira na koncentraciju nanočestica (od 7,40 do 9,21 %), ali promatrajući period od prva 2 sata u kojem su peleti bili izloženi djelovanju isplake nije zabilježeno znatno smanjenje bubrenja peleta. Na slikama 6-81 do 6-83 su prikazani rezultati bubrenja peleta u isplakama s ispitanim nanočesticama nakon 24 sata te su naznačeni trendovi koji najbolje odgovaraju izmjerenim podacima. Na temelju jednadžbi prikazanih na slikama 6-87 do 6-89 može se pretpostaviti bubrenje pri bilo kojoj drugoj koncentraciji nanočestica.



Slika 6-81. Bubrenje peleta u isplaci A SiO<sub>2</sub>-8 nm



Slika 6-82. Bubrenje peleta u u isplaci A SiO<sub>2</sub>-20 nm



Slika 6-83. Bubrenje peleta u isplaci A TiO<sub>2</sub>-30 do 50 nm

#### e) <u>Smjernice za daljnja ispitivanja</u>

Analizirajući reološka svojstva isplake koja osim bentonita sadrži i aditiv za smanjenje filtracije PAC R, vidljivo je da se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> reološka svojstva mijenjaju te da uglavnom dolazi do smanjenja njihovih vrijednosti što nije slučaj kod dodavanja TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica. To je posebno izraženo kod vrijednosti 10-s i 10-min gela.

Analizirajući podatke o API filtraciji i debljini obloga može se uočiti da se dodavanjem 1, 3 i 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm i 20 nm smanjila API filtracija, a povećala debljina obloga, što nije bio slučaj kod dodavanja TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica jer su one dovele do povećanja i API filtracije i debljine obloga.

Analizirajući vrijednosti bubrenje peleta vidi se pozitivan utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub>, pri čemu je najmanje bubrenje peleta postignuto u A isplaci s nanočesticama SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm. Dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm u isplaku u koncentraciji 5 % mas. postignute su približno jednake vrijednosti bubrenja peleta u odnosu na isplaku A SiO<sub>2</sub>-8 nm pri koncentraciji nanočestica od 1 % mas. Dodavanjem TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica došlo je do smanjenja bubrenja peleta, koje je bilo približno jednako bez obzira na koncentraciju nanočestica. Uspoređujući dobivene vrijednosti bubrenja sa onima dobivenim korištenjem SiO<sub>2</sub>-8 nm može se uočiti da su ipak manje djelotvorne te je njihov veći utjecaj na reološka svojstva.

Iz provedene analize rezultata II. faze ispitivanja utjecaja odabranih nanočestica na svojstva isplaka i na bubrenje peleta može se zaključiti da se najbolji rezultati postižu primjenom nanočestica SiO<sub>2</sub> pri svim izmjerenim koncentracijama. Dodavanjem SiO<sub>2</sub> nanočestica se znatno smanjila API filtracija te bubrenje peleta u isplakama, što nije bio slučaj kod primjene TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica koje su imale veći utjecaj na reološka svojstva.

Jedini problem kod isplaka sa SiO<sub>2</sub> nanočesticama su relativno male vrijednosti čvrstoće gelova što dovodi do potrebe da se optimira sastav isplake takav da isplaka ima zadovoljavajuće vrijednosti reoloških svojstava, uz već dokazane pozitivne utjecaje na povećanje stabilnosti kanala bušotine u smislu smanjenja filtracije i bubrenja glinovitih stijena. S obzirom da je u idućoj fazi planirano dodavanje oteživača barita u isplaku, izmjerene čvrstoće gelova A isplaka ne bi bile dovoljne za držanje barita u suspenziji te bi došlo do njegovog taloženja na dnu. Zbog toga je povećana koncentracija PAC R-a s 1 na 2 g pri čemu su se povećale vrijednosti reoloških parametara te navedeni problemi taloženja čestica na dnu nisu zabilježeni tijekom ispitivanja. NA temelju ispitivanja isplaka u II. fazi utvrđeno je da se dodavanjem nanočestica još dodatno smanjuje filtracija ispitanih isplaka, kao i bubrenje peleta, u odnosu na vrijednosti dobivene s isplakama bez nanočestica tako da odabrane nanočestice SiO<sub>2</sub> imaju pozitivan utjecaj na povećanje stabilnosti kanala bušotine.

Zbog toga je odlučeno da će se za daljnja ispitivanja u III. fazi koristiti isplake s dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 i 20 nm u koncentracijama 1, 3 i 5 % mas., a osim navedenih aditiva dodati će se i oteživač barit čime se polako modificira isplaka koja može imati konačnu primjenu na terenu te će se ispitati utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> na stabilnost kanala bušotine.

#### 6.3. III. faza ispitivanja

U III. fazi ispitivanja u odabrane A isplake s dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 i 20 nm u koncentracijama 1, 3 i 5 % mas. dodano je 80 g barita, aditiva za povećanje gustoće isplake te je pripremljeno 6 novih isplaka koje su označene kao B isplake. Provedena su laboratorijska ispitivanja kojima je utvrđen utjecaj dodavanja nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 i 20 nm na gustoću, reološka, filtracijska i podmazujuća svojstva B isplaka te na bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta u tim isplakama.

U tablici 6-118 prikazan je sastav ispitivanih isplaka u III. fazi, dok je na slici 6-84 prikazan tijek ispitivanja s pojedinim tipom nanočestica. Osnovna isplaka bez nanočestica (oznaka: B) je pripremljena tako da je modificiran sastav A isplake povećanjem koncentracije PAC R-a s 1 na 2 g te je dodano 80 g barita kako bi se pripremila osnovna B isplaka gustoće 1100 kg/m<sup>3</sup> te utvrdio utjecaj dodavanja nanočestica na otežane isplake. Nakon toga pripremljeno je 6 isplaka s nanočesticama (oznake B SiO<sub>2</sub> te pripadajuća veličina čestica) što označava tip nanočestica dodan u osnovnu isplaku B.

	ISPLAKA						
Sastav isplake	В	В	SiO2-8 n	m	В	SiO2-20	nm
	Kon	centrac	cija nan	očestica	a u ispla	nci (% 1	nas.)
	0	1	3	5	1	3	5
Voda (ml)*	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Bentonit (g)	70	70	70	70	70	70	70
PAC R (g)	2	2	2	2	2	2	2
Barit (g)	80	80	80	80	80	80	80
Nanočestice (g)	0	10	30	50	10	30	50
* VC	oda iz su	spenzije	e nanoče	estica +	dodana	voda	

Tablica 6-118. Sastav ispitivanih B isplaka u III. fazi



Slika 6-84. Tijek ispitivanja B isplaka s SiO2 nanočesticama u III. fazi

## a) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na gustoću isplake

Pripremljene su 4 isplake, jedna bez nanočestica (B) i tri s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm (oznaka: B SiO<sub>2</sub>-20 nm, znači da su u isplaku sastava B dodane nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm) te im je određena gustoća korištenjem vage za isplaku. U tablici 6-119 prikazane su izmjerene vrijednosti gustoće isplake bez nanočestica i isplaka s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm.

Tablica 6-119. Gustoće isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm

	ISPLAKA			
	В	B B SiO <sub>2</sub> -20 nm		
SVOJSTVO ISPLAKE	SiO2-20 nm (% mas.)			
	0	1	3	5
Gustoća (kg/m <sup>3</sup> )	1 100	1 120	1 130	1 140

Povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm u isplaci povećava se gustoća isplake od 1 100 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći isplake bez nanočestica do 1 140 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri 5 % mas. koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm.

## b) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-20 nm na reološka svojstva B isplake

U tablici 6-120 prikazana su očitana smična naprezanja pri sobnoj temperaturi, dok su u tablici 6-121 prikazane vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela pri sobnoj temperaturi za B isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm.

		Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u isplaci (% ma					
Brzina	Smična	0	1	3	5		
rotacije	brzina	Očitanje na	viskozimetru Of	ite Modelu 900	pri sobnoj		
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )		temperaturi (	(lb/100 ft <sup>2</sup> )			
			(Smično naprezanje, Pa)				
600	1 020	80 (40,8)	77 (39,27)	71 (36,21)	69 (35,19)		
300	510	55 (28,05)	53 (27,03)	48 (24,48)	45 (22,95)		
200	340	44 (22,44)	42 (21,42)	38 (19,38)	35 (17,85)		
100	170	31 (15,81)	28 (14,28)	26 (13,26)	23 (11,73)		
6	10,2	10 (5,1)	6,2 (3,162)	5 (2,55)	4,2 (2,142)		
3	5,1	8 (4,08)	5,8 (2,958)	3,8 (1,938)	3,6 (1,836)		

**Tablica 6-120.** Očitana smična naprezanja za B isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm pri sobnoj temperaturi

Reološki	Reološki parametri	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u isplaci B (% mas.)			
model		0	1	3	5
Bingham	Plastična viskoznost (mPa·s)	24	23,9	22,9	23,7
(B)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	14,994	13,923	12,036	9,792
Power-Law	Indeks toka (-)	0,514	0,539	0,565	0,617
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,905	0,881	0,679	0,461
Horschol	Indeks toka (-)	0,581	0,539	0,565	0,618
Bulkley	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,6456	0,881	0,6788	0,455
(HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,3	0	0	0
Čvrstoća	10-s (Pa)	4,182	1,977	1,836	1,224
gela	10-min (Pa)	21,522	12,444	11,526	5,763
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE PONAŠANJE ISPLAKA*		PL i HB	PL	PL	PL

**Tablica 6-121.** Vrijednosti reoloških parametara B isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm pri sobnoj temperaturi

Povećanjem koncentracije nanočestica vrijednosti plastične viskoznosti se neznatno smanjuju do koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm od 3 % mas. (s 24 mPa·s na 22,9 mPa·s), nakon čega također neznatno rastu tako da se može uočiti da dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm pri bilo kojoj koncentraciji nema znatnog utjecaja na vrijednosti plastične viskoznosti. Povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm vrijednosti naprezanja pri pokretanju se znatno smanjuju (smanjenje pri koncentraciji 5 % mas. iznosi 34,49 %). Isti trend slijede i vrijednosti indeksa konzistencije te je najmanja vrijednost izmjerena pri koncentraciji 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm. Vrijednosti indeksa toka za razliku od indeksa konzistencije rastu povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm smanjuju. Za razliku od isplake A s nanočesticama SiO<sub>2</sub> optimiranjem sastava isplake B i

dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> vrijednosti čvrstoće gelova su dovoljne za održavanje krhotina u stanju lebdenja te se ovakve isplake mogu primjenjivati u praksi.

U tablici 6-122 prikazana su očitana smična naprezanja pri temperaturi 50 °C, dok su u tablici 6-123 prikazane vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela pri temperaturi 50 °C za B isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm.

**Tablica 6-122.** Očitana smična naprezanja za isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm pri temperaturi od 50 °C

Brzina	Smična	Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> -20 nm u isplaci (% mas.)				
rotacija	brzina	0	1	3	5	
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )	Očitanje r	na Ofite Modelu	odelu 900 pri 50 °C (lb/100 ft <sup>2</sup> )		
(0,)			(Smično napr	ezanje, Pa)		
600	1 020	71 (36,21)	71 (36,21)	62 (31,62)	57 (29,07)	
300	510	52 (26,52)	48 (24,48)	42 (21,42)	38 (19,38)	
200	340	42 (21,42)	38 (19,38)	34 (17,34)	29 (14,79)	
100	170	31 (15,81)	27 (13,77)	23 (11,73)	19 (9,69)	
6	10,2	10 (5,1)	7,3 (3,723)	4,8 (2,448)	3,6 (1,836)	
3	5,1	9 (4,59)	6,5 (3,315)	3,6 (1,836)	3,3 (1,683)	

Reološki	Reološki parametri	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u isplaci B (% mas.)			
mouer		0	1	3	5
Bingham	Plastična viskoznost (mPa·s)	19,1	22,7	20,1	18,9
(B)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	15,402	12,087	10,149	8,823
Power-Law	Indeks toka (-)	0,499	0,565	0,562	0,585
(PL)	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	1,511	0,679	0,605	0,474
Horschol	Indeks toka (-)	0,47	0,593	0,562	0,585
Bulkley	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	1,2638	0,5379	0,6048	0,4739
(HB)	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	1,3	1,4	0	0
Čvrstoća	10-s (Pa)	4,947	3,213	1,938	1,683
gela	10-min (Pa)	23,154	18,87	12,393	6,222
MODEL I PON	KOJI NAJBOLJE OPISUJE NAŠANJE ISPLAKA*	SUJE PL i HB PL i HB PL F			PL

**Tablica 6-123.** Vrijednosti reoloških parametara B isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm pri temperaturi 50 °C

Pri temperaturi od 50 °C zabilježeni su relativno isti trendovi kao i kod sobne temperature uz par iznimaka. Povećanjem koncentracije nanočestica vrijednosti plastične viskoznosti rastu do koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm od 1 % mas. (s 19,1 mPa·s na 22,7 mPa·s), nakon čega se smanjuju te je izmjerena vrijednost pri koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm slična onoj u isplaci B. Vrijednosti indeksa toka povećanjem koncentracije nanočestica rastu, ali povećanjem koncentracije s 1 % mas. do 5 % mas. nije zabilježen neki značajniji rast, nego su vrijednosti približno jednake. Vrijednosti čvrstoće 10-s i 10-min gela imaju isti trend kao i kod sobne temperature, ali su vrijednosti pri temperaturi 50 °C nešto više u odnosu na vrijednosti izmjerene pri sobnoj temperaturi.

U tablici 6-124 prikazane su izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za isplake s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm.

**Tablica 6-124.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za B isplake s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u B isplaci (% mas.)				
	0	1	3	5	
U području oko teških šipki	1 609	1 531	1 376	1 238	
U području oko bušaćih šipki	837	788	697	601	
U području oko teških šipki (50 °C)	1 523	1 375	1 079	1 058	
U području oko bušaćih šipki (50 °C)	822	697	592	524	

Gradijent tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) se smanjuje povećanjem koncentracije nanočestica u isplaci (pri koncentraciji 5 % mas. smanjenje u području oko teških šipki iznosi do 23,06%, a u području oko bušaćih šipki 28,20 %) što je posljedica manjih vrijednosti reoloških parametara. Isti trend je zabilježen kod temperature od 50 °C.

c) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga isplaka

U tablici 6-125 prikazani su izmjereni podaci za API filtraciju i debljinu isplačnog obloga B isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm.

Vrijomo (min)	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u isplaci (% mas.)					
vijeme (mm)	0	1	3	5		
	Volumen filtrata (ml)					
1	2	1,5	1,5	1		
5	4	3,75	3,5	3		
7,5	5	4,5	4	4		
10	6	5,25	5,5	4,75		
15	7	6	6,25	6		
20	8,25	7	7,75	7		
25	9,25	8	8,5	7,75		
30	10,5	9	9,25	8,75		
Debljina obloga (mm)	0,45	0,5	0,55	0,6		

**Tablica 6-125.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga B isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-125 može se uočiti smanjenje vrijednosti API filtracije dodavanjem 1, 3 i 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm u odnosu na isplaku bez nanočestica (B). Ipak, povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm iznad 1 % mas. nije imalo znatnog utjecaja na smanjenje filtracije tako da se generalno može reći da se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm u bilo kojoj koncentraciji filtracija smanjuje do 15-ak % u odnosu na filtraciju izmjerenu kod isplake bez nanočestica (B).

Također, dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm u isplaku povećava se debljina isplačnog obloga te je on deblji što je veća koncentracija nanočestica što je vjerojatno posljedica da nanočestice iz isplake popunjavaju šupljine u isplačnom oblogu. Najdeblji isplačni oblog izmjeren je kod koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm od 5 % mas. (povećanje debljine u odnosu na isplaku bez nanočestica iznosi 25 %). Također, treba naglasiti da su zabilježene vrijednosti debljina isplačnih obloga vrlo male tako da se u praksi korištenjem svih navedenih isplaka stvara kvalitetan isplačni oblog.

#### d) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-20 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

Pripremljene su tri isplake, jedna bez nanočestica (B) i dvije s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm (B SiO<sub>2</sub>-20 nm) u koncentraciji 1 i 5 % mas. te je određena PPT filtracija (koja upućuje na sposobnost stvaranja obloga i čepljenja pora) korištenjem PPT uređaja. U tablici 6-126 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za B isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm kroz disk propusnosti 0,75 µm<sup>2</sup> (750 mD) pri diferencijalnom tlaku od 34,5 bar i temperaturi 88 °C. Za razliku od ispitivanja s bentonitnom suspenzijom, u ispitivanjima provedenim s B isplakama promijenjen je tlak ispitivanja obzirom da je ispitivana mogućnost njihove primjene u praksi pa je odabran tlak koji isplaka ostvaruje na stijenke tijekom bušenja. Osim toga, autori u drugim istraživanjima su ispitivali utjecaj dodavanja nanočestica pri sličnim uvjetima tako da se na ovaj način dobiveni rezultati mogu uspoređivati.

	Koncentracija nanočestica SiO2-20 nm u B isplaci (% mas.)					
Podaci o PPT filtraciji	ixoneenti aeija nanot	······································				
- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	0	1	5			
V7,5 (ml)	6,5	6,5	8			
V <sub>30</sub> (ml)	12	12	13			
Volumen filtrata (ml)	24	24	26			
Početna filtracija (ml)	2	2	6			
Keramički disk s oblogom						
Uvjeti ispitivanja:						
Propusnost diska - 0,75µm <sup>2</sup> (750 mD)						
Diferencijalni tlak – 34,5 bar (500 psi); Temperatura – 88 °C (192 °F)						

Tablica 6-126. Podaci o PPT filtraciji isplaka B bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm

Na temelju rezultata prikazanih u tablici 6-126 može se zaključiti da je volumen filtrata koji se izdvoji iz B isplake bez nanočestica kroz disk pri koncentraciji od 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-

20 nm jednak u odnosu volumen filtrata koji se izdvoji iz B isplake bez nanočestica (24 ml), dok je pri koncentraciji od 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm neznatno povećan (sa 24 ml na 26 ml).

Promatrajući utjecaj koncentracije nanočestica  $SiO_2$ -20 nm na izmjerene vrijednosti početne filtracije isplake B, odnosno na volumen isplake koji prodre kroz keramički disk prije stvaranja isplačnog obloga odgovara mjerenju PPT filtracije te je vrijednost pri 1 % mas. nanočestica SiO\_2-20 nm ista, dok je kod koncentracije 5 % mas. nanočestica veća u odnosu na B isplaku bez nanočestica.

#### e) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-85 prikazano je bubrenje peleta u isplaci s različitim udjelima nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-86 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



Slika 6-85. Bubrenje peleta u B isplaci bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-86.** Bubrenje peleta u B isplaci bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike 6-86 je vidljivo da se povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm smanjuje bubrenje peleta, kako nakon 2 sata tako i nakon 24 sata pri čemu je najveće smanjenje 24-satnog bubrenja zabilježeno pri koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm od 5 % mas. (smanjenje 18,81 %). Osim toga, do znatnijeg smanjenja bubrenje dolazi dodavanjem nanočestica u koncentraciji do 1 % mas. nakon čega povećanjem koncentracije izmjerene vrijednosti bubrenja su približno jednake. Sa stajališta stabilnosti kanala bušotine bitno je promotriti i bubrenje peleta nakon što su 2 sata bili izloženi djelovanju isplake pri čemu je najmanje bubrenje izmjereno pri koncentraciji nanočestica 1 i 5 % mas. (smanjenje od 19,12 %, odnosno 18,58 %).

#### f) Utjecaj nanočestica SiO2-20 nm na mazivost B isplake

Pripremljene su tri isplake, jedna bez nanočestica (B) i dvije s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm (B SiO<sub>2</sub>-20 nm) u koncentraciji 1 i 5 % mas. te je određen koeficijent trenja korištenjem uređaja za određivanje mazivosti isplake (engl. *Lubricity tester*). U tablici 6-127 prikazani su izmjereni podaci povećanja/smanjena koeficijenta trenja za B isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 20 nm.

**Tablica 6-127.** Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-20 nm na povećanje/smanjenje koeficijenta trenja B isplake

Koncentracija nanočestica (% mas.)	B SiO <sub>2</sub> -20 nm	
1	5,45 % smanjenje	
5	3,64 % smanjenje	

Dodavanjem nanočestica  $SiO_2$ -20 nm u B isplaku koeficijent trenja se neznatno smanjio (3,64 do 5,45 %) pri obje ispitane koncentracije.

6.3.2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na svojstva isplake B i bubrenje peleta

## a) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-8 nm na gustoću B isplake

U tablici 6-128 prikazane su izmjerene vrijednosti gustoće isplake bez nanočestica i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm.

Tablica 6-128	Gustoće B	isplaka	bez i s i	nanočesticama	SiO <sub>2</sub> -8 nm
---------------	-----------	---------	-----------	---------------	------------------------

		ISPLA	KA		
	B B SiO <sub>2</sub> -8 nm				
SVOJSTVO ISPLAKE	SiO <sub>2</sub> -8 nm				
	(% mas.)				
	0	1	3	5	
Gustoća (kg/m <sup>3</sup> )	1 100	1 120	1 130	1 140	

Povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm u isplaci uočava se jednolik povećanje gustoće isplake s povećanjem koncentracije nanočestica i to od 1 100 kg/m<sup>3</sup> što odgovara gustoći isplake bez nanočestica do 1 140 kg/m<sup>3</sup> koliko je izmjereno pri 5 % mas. koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm.

## b) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-8 nm na reološka svojstva B isplake

U tablici 6-129 prikazana su očitana smična naprezanja pri sobnoj temperaturi, dok su u tablici 6-130 prikazane vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela pri sobnoj temperaturi za B isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm.

Tablica 6-129. Očitana smična naprezanja za B isplake bez i s nanočesticama SiO <sub>2</sub> -8 nm pri sobr	oj
temperaturi	

		Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u isplaci (% mas.)				
Brzina	Smična	0	1	3	5	
rotacije	brzina	Očitanje na	viskozimetru Of	iite Modelu 900	pri sobnoj	
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )		temperaturi	(lb/100 ft <sup>2</sup> )		
			(Smično napr	ezanje, Pa)		
600	1 020	80 (40,8)	71 (36,21)	71 (36,21)	70 (35,7)	
300	510	55 (28,05)	48 (24,48)	47 (23,97)	45 (22,95)	
200	340	44 (22,44)	37 (18,87)	36 (18,36)	34 (17,34)	
100	170	31 (15,81)	24 (12,24)	23 (11,73)	21 (10,71)	
6	10,2	10 (5,1)	5,4 (2,754)	3,2 (1,632)	3 (1,53)	
3	5,1	8 (4,08)	4,4 (2,244)	2,7 (1,377)	2,2 (1,122)	

Reološki model	Reološki parametri	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u isplaci B (% mas.)			
		0	1	3	5
Bingham (B)	Plastična viskoznost (mPa·s)	24	23	24,1	24,8
	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	14,994	11,934	10,455	9,639
Power-Law (PL)	Indeks toka (-)	0,514	0,565	0,595	0,637
	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,905	0,679	0,55	0,405
Herschel- Bulkley (HB)	Indeks toka (-)	0,581	0,565	0,595	0,637
	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	0,6456	0,6786	0,55	0,4046
	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2,3	0	0	0
Čvrstoća gela	10-s (Pa)	4,182	1,53	1,275	0,867
	10-min (Pa)	21,522	8,568	3,162	3,009
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE PONAŠANJE ISPLAKA*		PL i HB	PL	PL	PL

**Tablica 6-130.** Vrijednosti reoloških parametara B isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm pri sobnoj temperaturi

Povećanjem koncentracije nanočestica vrijednosti plastične viskoznosti se neznatno smanjuju do koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm od 1 % mas. (s 24 mPa·s na 23 mPa·s), nakon čega također neznatno rastu tako da se može uočiti da dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm pri bilo kojoj koncentraciji nema znatnog utjecaja na vrijednosti plastične viskoznosti. Povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm vrijednosti naprezanja pri pokretanju se znatno smanjuju (smanjenje pri koncentraciji 5 % mas. iznosi 35,71 %). Isti trend slijede i vrijednosti indeksa konzistencije te je najmanja vrijednost izmjerena pri koncentraciji 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm. Vrijednosti indeksa toka za razliku od indeksa konzistencije rastu povećanjem koncentracije nanočestica do 5 % mas. Vrijednosti čvrstoće 10-s i 10-min gela se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm smanjuju. Za razliku od isplake A s nanočesticama SiO<sub>2</sub> optimiranjem sastava isplake B i 258 dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> vrijednosti čvrstoće gelova su dovoljne za održavanje krhotina u stanju lebdenja te se ovakve isplake mogu primjenjivati u praksi.

U tablici 6-131 prikazana su očitana smična naprezanja pri temperaturi 50 °C, dok su u tablici 6-132 prikazane vrijednosti reoloških parametara za sva tri modela pri temperaturi 50 °C za B isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm.

**Tablica 6-131.** Očitana smična naprezanja za B isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm pri temperaturi 50  $^{\circ}$ C

		Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> -8 nm u isplaci (% mas.						
Brzina	Smična	0	1	3	5			
rotacije	brzina	Očitanje na viskozimetru Ofite Modelu 900 pri 50 °C (lb/100 ft <sup>2</sup> )						
(o/min)	(s <sup>-1</sup> )							
		(Smično naprezanje, Pa)						
600	1 020	71 (36,21)	59 (30,09)	54 (27,54)	55 (38,05)			
300	510	52 (26,52)	40 (20,4)	35 (17,85)	34 (17,34)			
200	340	42 (21,42)	32 (16,32)	28 (14,03)	26 (13,26)			
100	170	31 (15,81)	21 (10,71)	17 (8,67)	16 (8,16)			
6	10,2	10 (5,1)	4,4 (2,244)	2,8 (1,428)	2,4 (1,224)			
3	5,1	9 (4,59)	3,5 (1,785)	1,7 (0,867)	1,6 (0,816)			

Reološki model	Reološki parametri	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u isplaci B (% mas.)			
		0	1	3	5
Bingham (B)	Plastična viskoznost (mPa·s)	19,1	19,4	19	19,6
	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	15,402	9,996	7,65	6,885
Power-Law (PL)	Indeks toka (-)	0,499	0,561	0,626	0,667
	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	1,511	0,58	0,339	0,254
Herschel- Bulkley (HB)	Indeks toka (-)	0,47	0,561	0,626	0,667
	Indeks konzistencije (Pa·s <sup>n</sup> )	1,2638	0,5802	0,3387	0,2535
	Naprezanje pri pokretanju (Pa)	1,3	0	0	0
Čvrstoća gela	10-s (Pa)	4,947	1,632	0,765	0,816
	10-min (Pa)	23,154	11,832	3,825	3,264
MODEL KOJI NAJBOLJE OPISUJE PONAŠANJE ISPLAKA*		PL i HB	PL	PL	PL

**Tablica 6-132.** Vrijednosti reoloških parametara B isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm pri temperaturi 50 °C

Pri temperaturi 50 °C zabilježeni su isti trendovi kao i kod sobne temperature. Vrijednosti čvrstoće 10-s i 10-min gela se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm smanjuju do koncentracije od 3 % mas., nakon čega imaju približno slične vrijednosti. Za razliku od isplake A s nanočesticama SiO<sub>2</sub> optimiranjem sastava isplake B i dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> vrijednosti čvrstoće gelova su dovoljne za održavanje krhotina u stanju lebdenja te se ovakve isplake mogu primjenjivati u praksi.

U tablici 6-133 prikazane su izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju u prstenastom prostoru za isplake s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-8.
**Tablica 6-133.** Izračunate vrijednosti gradijenta pada tlaka uslijed otpora protjecanju za B isplake s i bez nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm

Gradijent pada tlaka (Pa/m)	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u B isplaci (% mas.)			
	0	1	3	5
U području oko teških šipki	1 609	1 372	1 294	1 253
U području oko bušaćih šipki	837	693	634	602
U području oko teških šipki (50 °C)	1 523	1151	978	938
U području oko bušaćih šipki (50 °C)	822	581	472	442

Gradijent tlaka uslijed otpora protjecanju (pad tlaka po 1 m duljine prstenastog prostora) se smanjuje povećanjem koncentracije nanočestica u B isplaci (pri koncentraciji 5 % mas. smanjenje u području oko teških šipki iznosi do 22,13%, a u području oko bušaćih šipki 28,08 %) što je posljedica manjih vrijednosti reoloških parametara. Isti trend je zabilježen kod temperature 50 °C.

# c) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na API filtraciju i debljinu isplačnog obloga B isplaka

U tablici 6-134 prikazani su izmjereni podaci za API filtraciju i debljinu isplačnog obloga B isplaka bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 8 nm.

Vrijomo (min)	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u isplaci (% mas.)			
viijeme (mm)	0	1	3	5
	Volumen filtrata (ml)			
1	2	1	1	1
5	4	3	2,75	2,5
7,5	5	3,75	3,75	3,25
10	6	5	4,5	4
15	7	6,25	5	5,25
20	8,25	7,25	6,25	6
25	9,25	8,25	7	7
30	10,5	9	8	7,75
Debljina obloga (mm)	0,45	0,53	0,55	0,58

**Tablica 6-134.** Vrijednosti API filtracije i debljine isplačnog obloga B isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-134 može se uočiti smanjenje vrijednosti API filtracije dodavanjem 1 do 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm. Najveće smanjenje (26,19 %) u odnosu na isplaku bez nanočestica zabilježeno je dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm u koncentraciji od 5 % mas. Također, dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm u isplaku povećava se debljina isplačnog obloga te je on deblji što je veća koncentracija nanočestica što je vjerojatno posljedica da nanočestice iz isplake popunjavaju šupljine u isplačnom oblogu te na taj način smanjuju vrijednost API filtracije. Najdeblji isplačni oblog izmjeren je kod koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm od 5 % mas. (povećanje debljine u odnosu na isplaku bez nanočestica iznosi 28,88 %). Također, treba naglasiti da su zabilježene vrijednosti debljina isplačnih obloga vrlo male tako da se u praksi korištenjem svih navedenih isplaka stvara kvalitetan isplačni oblog.

### d) Utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na PPT filtraciju bentonitne suspenzije

U tablici 6-135 prikazani su izmjereni podaci PPT filtracije za B isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 8 nm kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD) pri difercijalnom tlaku od 34,5 bar i temperaturi 88 °C.

Podaci o PPT filtraciji	Koncentracija nanočestica SiO2-8 nm u B isplaci (% mas.)		
	0	1	5
V7,5 (ml)	6,5	8,5	5,5
V30 (ml)	12	14	10
Volumen filtrata (ml)	24	28	20
Početna filtracija (ml)	2	6	0
Keramički disk s oblogom			
Uvjeti ispitivanja:			
Propusnost diska - 0,75µm <sup>2</sup> (750 mD)			
Diferencijalni tlak – 34,5 bar (500 psi); Temperatura – 88 °C (192 °F)			

Tablica 6-135. Podaci o PPT filtraciji isplaka B bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm

Na temelju rezultata prikazanih u tablici 6-135 može se zaključiti da je volumen filtrata koji se izdvoji iz B isplake bez nanočestica kroz disk pri koncentraciji od 1 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm povećan (s 24 ml na 28 ml) dok je pri koncentraciji od 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm smanjen za 16,7% u odnosu volumen filtrata koji se izdvoji iz B isplake bez nanočestica (s 24 ml na 20 ml). Promatrajući utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na izmjerene vrijednosti početne filtracije isplake B, odnosno na volumen isplake koji prodre kroz keramički disk prije stvaranja isplačnog obloga odgovara mjerenju PPT filtracije te je vrijednost manja pri 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm.

#### e) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2-8 nm na bubrenje peleta

Na slici 6-87 prikazano je bubrenje peleta u B isplaci s različitim udjelima nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm tijekom 1 440 minuta (24 sata), dok je na slici 6-88 bubrenje izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata.



Slika 6-87. Bubrenje peleta u B isplaci bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm tijekom 1 440 minuta



**Slika 6-88.** Bubrenje peleta u B isplaci bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-8 nm izraženo u postotcima nakon 2 i 24 sata

Iz slike 6-88 je vidljivo da se povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm smanjuje bubrenje peleta, kako nakon 2 sata tako i nakon 24 sata pri čemu je najveće smanjenje 24-satnog bubrenja zabilježeno pri koncentraciji nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm od 5 % mas. (smanjenje 16,93 %).

Sa stajališta stabilnosti kanala bušotine bitno je promotriti i bubrenje peleta nakon što su 2 sata bili izloženi djelovanju isplake pri čemu je najmanje bubrenje izmjereno pri koncentraciji nanočestica 3 % mas. (smanjenje 16,94 %).

#### f) Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na mazivost B isplake

U tablici 6-136 prikazani su izmjereni podaci povećanja/smanjena koeficijenta trenja za B isplake bez i s nanočesticama SiO<sub>2</sub> promjera 8 nm.

**Tablica 6-136.** Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm na povećanje/smanjenje koeficijenta trenja B isplake

Koncentracija nanočestica (% mas.)	B SiO2-8 nm	
1	7,27 % smanjenje	
5	9,09 % povećanje	

Dodavanjem nanočestica  $SiO_2$ -8 nm u B isplaku koeficijent trenja se smanjio za 7,27 % kod koncentracije od 1 % mas. nanočestica, dok se povećanjem koncentracije do 5 % mas. koeficijent trenja povećao za 9,09 % u odnosu na isplaku B bez nanočestica.

6.3.3. Analiza rezultata III. faze ispitivanja utjecaja koncentracije i veličine odabranih nanočestica na svojstva isplake B i bubrenje peleta

Na temelju rezultata ispitivanja koji su prikazani u poglavljima od 6.3.1. i 6.3.2. napravljena je analiza utjecaja koncentracije i veličine odabranih nanočestica na gustoću, reološka svojstva, API filtraciju, debljinu isplačnog obloga isplaka, mazivost isplaka i PPT filtraciju te utjecaj isplake bez (B) i s nanočesticama na bubrenje peleta.

a) <u>Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na gustoću B isplake</u>

U tablici 6-137 prikazano je povećanje (izraženo u postotcima) gustoće isplaka s nanočesticama (B SiO<sub>2</sub>) u odnosu na gustoću isplake bez nanočestica (B).

Koncentracija	Povećanje gustoće isplaka		
nanočestica, % mas.	(sve ispitane nanočestice) (%)		
1	1,8		
3	2,7		
5	3,5		

Tablica 6-137. Utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub> na gustoću B SiO<sub>2</sub> isplake

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-30 može se uočiti da se dodavanjem 1 do 5 % mas. odabranih nanočestica u isplaci, bez obzira na njihovu veličinu, jednoliko neznatno povećava njena gustoća i to u rasponu od 1,8 do 3,5 %.

# b) <u>Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na reološka svojstva B isplake</u>

Na slikama 6-89, 6-90 i 6-91 prikazani su rezultati utjecaja koncentracije i veličine odabranih nanočestica  $SiO_2$  na plastičnu viskoznost i naprezanje pri pokretanju (slika 6-89), indeks toka i indeks konzistencije (slika 6-90) te čvrstoće 10-s i 10-min gela (slika 6-91) pri sobnoj temperaturi.



**Slika 6-89.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO<sub>2</sub> na plastičnu viskoznost i naprezanje pri pokretanju B isplaka pri sobnoj temperaturi



**Slika 6-90.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO<sub>2</sub> na indeks toka i indeks konzistencije B isplaka pri sobnoj temperaturi



**Slika 6-91.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO<sub>2</sub> na čvrstoće 10-s i 10-min gela B isplaka pri sobnoj temperaturi

Dodavanjem u isplaku nanočestica vrijednosti plastične viskoznosti, za sve koncentracije ispitanih nanočestica, su slične u odnosu na vrijednost plastične viskoznosti isplake bez nanočestica B koja iznosi 24 mPa·s izmjereno pri sobnoj temperaturi. Vrijednosti naprezanja pri pokretanju se smanjuju povećanjem koncentracije za sve ispitane isplake sa SiO<sub>2</sub> nanočesticama.

Vrijednosti indeksa toka za isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub> se povećavaju povećanjem koncentracije, dok se vrijednosti indeksa konzistencije smanjuju u odnosu na isplaku bez nanočestica (B).

Analizirajući vrijednosti čvrstoće 10-s i 10-min gela može se uočiti da se dodavanjem SiO<sub>2</sub> nanočestica povećanjem koncentracije čvrstoće gelova znatno smanjuju. To je posebno uočljivo za isplaku B SiO<sub>2</sub>-8 nm pri koncentraciji nanočestica od 3 i 5 % mas., te isplaku B SiO<sub>2</sub>-20 nm pri koncentraciji od 5 % mas. Pri ove tri navedene koncentracije postignute su optimalne čvrstoće 10 minutnog gela za kvalitetno zadržavanje krhotina u stanju lebdenja. Isplake s nanočesticama dodanim u ostalim ispitanim koncentracijama su imale relativno velike vrijednosti čvrstoće gelova što za posljedicu ima veće tlakove u kanalu bušotine uslijed pokretanja optoka isplake.

Na slikama 6-92, 6-93 i 6-94 prikazani su rezultati utjecaja koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO<sub>2</sub> na plastičnu viskoznost i naprezanje pri pokretanju (slika 6-92), indeks toka i indeks konzistencije (slika 6-93) te čvrstoće 10-s i 10-min gela (slika 5-94) pri temperaturi od 50 °C.



**Slika 6-92.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO<sub>2</sub> na plastičnu viskoznost i naprezanje pri pokretanju B isplaka pri temperaturi od 50 °C



**Slika 6-93.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO<sub>2</sub> na indeks toka i indeks konzistencije B isplaka pri temperaturi od 50 °C



**Slika 6-94.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica SiO<sub>2</sub> na čvrstoće 10-s i 10-min gela B isplaka pri temperaturi od 50 °C

Analizirajući mjerenja reoloških svojstava pri temperaturi od 50 °C može se uočiti sličan trend kao i kod mjerenja pri sobnoj temperaturi uz par iznimaka. Plastična viskoznost isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub>-20 nm u koncentraciji 1 % mas. je veća u odnosu na sve druge ispitane isplake. Generalno, vrijednosti plastične viskoznosti, naprezanja pri pokretanju i indeksa konzistencije

imaju niže vrijednosti u odnosu na one izmjerene pri sobnoj temperaturi, vrijednosti indeksa toka su približno jednake, dok se čvrstoće gelova povećavaju.

#### c) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica na API filtraciju B isplake</u>

U tablici 6-138 prikazano je smanjenje/povećanje (%) API filtracije isplake s nanočesticama SiO<sub>2</sub> u odnosu na API filtraciju B isplake bez nanočestica koja iznosi 10,5 ml.

Smanjenje (-)/povećanje (+) API filtracije (%)			
Koncentracija nanočestica (% mas.)	B SiO <sub>2</sub> -8 nm	B SiO2-20 nm	
1	-14,29%	-14,29%	
3	-23,81%	-11,90%	
5	-26,19%	-16,67%	

Tablica 6-138. Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na API filtraciju B isplaka

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-138 može se uočiti pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica  $SiO_2$  u ispitanu isplaku B na smanjenje API filtracije. Dodavanjem nanočestica  $SiO_2$  veličine 8 nm API filtracija se smanjuje s povećanjem koncentracije. Dodavanjem nanočestica  $SiO_2$ -20 nm, veličina smanjenje filtracije se znatno ne mijenja, te iznosi između 11,9 i 16,67 %.

Najbolji rezultat je postignut dodavanjem 5% nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm (smanjenje API filtracije za 26,19 %). Dodavanjem SiO<sub>2</sub>-8 nm nanočestica u koncentraciji 1 % mas. izmjereno je smanjenje vrijednosti API filtracije slično onom kod dodavanja SiO<sub>2</sub>-20 nm nanočestica u bilo kojoj koncentraciji.

Na slici 6-95 prikazane su izmjerene debljine isplačnih obloga dobivenih nakon API filtracije isplaka s odabranim nanočesticama SiO<sub>2</sub>. Vodoravnom crvenom linijom naznačena je debljina isplačnog obloga B isplake bez nanočestica koja iznosi 0,45 mm. Može se uočiti da je debljina isplačnog obloga kod svih ispitanih B isplaka s nanočesticama veća od 0,45 mm.



Slika 6-95. Debljine isplačnih obloga B isplaka s odabranim nanočesticama

Na temelju podataka prikazanih na slici 6-95 može se uočiti da se povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> povećava debljina isplačnih obloga nakon API filtracije, ali generalno se može zaključiti da su svi oblozi kvalitetni.

### d) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica na početnu i PPT filtraciju B isplake</u>

U tablici 6-139 prikazano je smanjenje/povećanje (%) početne i PPT filtracije isplaka B s nanočesticama SiO<sub>2</sub> u odnosu na PPT filtraciju B isplake bez nanočestica izmjerene pri diferencijalnom tlaku 34,5 bar i temperaturi 88 °C korištenjem diska propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD). **Tablica 6-139.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na početnu i PPT filtraciju B isplaka

Smanjenje (-)/povećanje (+) početne filtracije (%)			
Koncentracija			
nanočestica SiO <sub>2</sub>	B SiO <sub>2</sub> -8 nm	B SiO <sub>2</sub> -20 nm	
(% mas.)			
1	30,77	0,00	
5	-15,38	23,08	
Smanjenje (-)/povećanje (+) PPT filtracije (%)			
Koncentracija			
nanočestica SiO2	B SiO <sub>2</sub> -8 nm	B SiO <sub>2</sub> -20 nm	
(% mas.)			
1	16,67	0,00	
5	-16,67	8,33	

Analizirajući vrijednosti dobivene PPT uređajem, pri uvjetima temperature 88 °C i diferencijalnog tlaka kroz disk propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> (750 mD), smanjenje početne i PPT filtracije je zabilježeno samo kod koncentracije od 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm i iznosi 16,67 %.

# e) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na bubrenje peleta u B isplakama</u>

U tablici 6-140 prikazano je smanjenje/povećanje (%) bubrenje peleta u B isplakama s odabranim nanočesticama SiO<sub>2</sub> nakon 2 (120 min) i 24 sata (1 440 min) u odnosu na njihovo bubrenje u B isplaci bez nanočestica koje je iznosilo 63,8 %. **Tablica 6-140.** Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica na bubrenje peleta u B isplaci s odabranim nanočesticama SiO<sub>2</sub>

Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 2 sata (%)			
Koncentracija nanočestica (% mas.)	B SiO2-8 nm	B SiO <sub>2</sub> -20 nm	
1	-2,73	-19,13	
3	-16,94	-10,93	
5	-11,26	-18,58	
Smanjenje (-)/povećanje (+) bubrenja peleta nakon 24 sata			
(%)			
Koncentracija nanočestica (% mas.)	B SiO2-8 nm	B SiO2-20 nm	
1	-11,60	-15,36	
3	-15,67	-13,48	
5	-16,92	-18,81	

Na temelju podataka prikazanih u tablici 6-140 može se uočiti pozitivan utjecaj dodavanja svih ispitanih nanočestica u isplaku na smanjenje bubrenja peleta, kako nakon 2 sata tako i nakon 24 sata.

Nakon 24 sata, najveće smanjenje bubrenje peleta zabilježeno je u isplaci koja sadrži 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 i 20 nm (smanjenje iznosi 16,92 % odnosno 18,81 %). Generalno gledajući može se zaključiti da povećanje koncentracije nanočestica nema značajan utjecaj na znatno smanjenje bubrenja laboratorijski pripremljenih peleta.

Na slikama 6-96 i 6-97 su prikazani rezultati bubrenja peleta u isplakama s ispitanim nanočesticama nakon 24 sata te su naznačeni trendovi koji najbolje odgovaraju izmjerenim podacima. Na temelju jednadžbi prikazanih na slikama 6-96 i 6-97 može se pretpostaviti bubrenje pri bilo kojoj drugoj koncentraciji nanočestica.



Slika 6-96. Bubrenje peleta u isplaci B SiO<sub>2</sub>-8 nm



Slika 6-97. Bubrenje peleta u isplaci B SiO<sub>2</sub>-20 nm

# f) <u>Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica na mazivost B isplake</u>

U tablici 6-141 prikazano je smanjenje/povećanje (%) koeficijenta trenja isplaka B s nanočesticama SiO<sub>2</sub> u odnosu na koeficijent trenja B isplake bez nanočestica. **Tablica 6-141.** Utjecaj koncentracije i veličine odabranih nanočestica na koeficijent trenja B isplaka

Smanjenje (-)/povećanje (+) koeficijenta trenja (%)			
Koncentracija nanočestica SiO <sub>2</sub> (% mas.)	B SiO2-8 nm	B SiO <sub>2</sub> -20 nm	
1	-7,27	-5,45	
5	9,09	-3,64	

Analizirajući vrijednosti izmjerene na uređaju za određivanje mazivosti isplake može se uočiti da se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> smanjio koeficijent trenja osim us slučaju dodavanja SiO<sub>2</sub>-8 nm nanočestica u koncentraciji 5 % mas. Ipak, iako je zabilježen pozitivan utjecaj na mazivost isplaka rezultati su neznatno veći nego u slučaju ispitivanja s isplakom bez nanočestica tako da se generalno može zaključiti da nanočestice utječu na smanjenje koeficijenta trenja, ali im to nije primarna funkcija.

#### g) Zaključci nakon provedenih ispitivanja s B isplakom

Analizirajući reološka svojstva isplaka koje sadrže bentonit, aditiv za smanjenje filtracije PAC R i oteživač barit, vidljivo je da se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> reološka svojstva ispitanih isplaka mijenjaju te da uglavnom dolazi do smanjenja njihovih vrijednosti.

Analizirajući podatke o API filtraciji može se uočiti da se dodavanjem svih ispitanih nanočestica SiO<sub>2</sub> smanjila njihova vrijednost od 11,90 do 26,19 %, dok se PPT filtracija smanjila pri većoj koncentraciji SiO<sub>2</sub>-8 nm nanočestica.

Analizirajući vrijednosti bubrenje peleta vidi se pozitivan utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub> pri čemu se bubrenje smanjilo između 11,60 i 18,81 %.

Na temelju provedene analize utjecaja odabranih nanočestica iz III. faze ispitivanja na svojstva isplake i na bubrenje peleta može se zaključiti da se **nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm i 20 nm imaju utjecaj na povećanje stabilnosti kanala bušotine pri svim ispitanim koncentracijama.** U idućem poglavlju je napravljena usporedba utjecaja veličine i koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm i 20 nm na filtracijska svojstva te bubrenje pelata na temelju koje je zaključeno koja je veličina i koncentracija čestica najpogodnija za primjenu u isplakama s ciljem povećanja stabilnosti kanala bušotine.

# 7. UTJECAJ VELIČINE I KONCENTRACIJE NANOČESTICA SIO2 NA SVOJSTVA ISPITANIH ISPLAKA

Na temelju laboratorijskih ispitivanja u smislu povećanja stabilnosti kanala bušotine naglasak je stavljen na ispitivanja svojstava koja utječu na povećanje stabilnosti kanala bušotine i to: API filtraciju, PPT filtraciju i bubrenje umjetno stvorenih peleta. Najbolji rezultati su postignuti dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 i 20 nm. U ovom poglavlju je prikazan utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> na navedena svojstva isplaka te utjecaj veličine na svojstva isplaka za pojedinu ispitanu koncentraciju. Sama usporedba je napravljena na način da se prikazuje utjecaj dodavanja navedenih nanočestica u svakoj od faza laboratorijskog ispitivanja, tj. od utjecaja nanočestica na svojstva jednostavne bentonitne suspenzije, pa A isplake koje već ima donekle podešen sastav za terensku primjenu i u konačnici B isplake koja bi se mogla primijeniti u praksi. Od ostalih svojstava, u okviru ovog doktorskog rada, ispitan je utjecaj nanočestica na gustoću, reološka svojstva i mazivost isplake. Iz rezultata ispitivanja vidljivo je da odabrane nanočestice ne utječu bitno na povećanje gustoće isplake jer su korištene male koncentracije nanočestica, kao ni na promjenu reoloških svojstava. Štoviše, navedene nanočestice su kompatibilne s aditivima za podešavanje reoloških svojstava (plastična viskoznost, naprezanje pri pokretanju i čvrstoća gela) te takve isplake se mogu primjenjivati u praksi te omogućavaju kvalitetno iznošenje krhotina uz optimalne vrijednosti gradijenata pada tlaka. Prema rezultatima provedenih ispitivanja mazivosti isplake, nanočestice  $SiO_2$  imaju pozitivan utjecaj na smanjenje koeficijenta trenja što je još jedna prednost njihovog dodavanja u isplake kao materijala za postizanje stabilnosti kanala bušotine.

## 7.1. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO2 na API filtraciju

#### a) <u>Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 i 8 nm</u>

Na slikama 7-1 i 7-2 je prikazan utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm i 8 nm na API filtraciju.



Slika 7-1. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm na API filtraciju



Slika 7-2. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na API filtraciju

Na temelju rezultata prikazanih na slikama 7-1 i 7-2 može se zaključiti da ispitane nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 20 i 8 nm imaju znatan utjecaj na smanjenje API filtracije ponajprije u

bentonitnoj suspenziji. Kako sastav isplake postaje složeniji (A i B isplake) i dalje je vidljiv pozitivan utjecaj dodavanja navedenih nanočestica, ali u manjoj mjeri nego je to bio slučaj kod bentonitne suspenzije.

#### b) <u>Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> za koncentracije 1, 3 i 5 % mas.</u>

Na slikama 7-3 do 7-5 je prikazan utjecaj veličine nanočestica  $SiO_2$  na API filtraciju za koncentracije 1, 3 i 5 % mas.



Slika 7-3. Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na API filtraciju za koncentraciju 1 % mas.

Na temelju rezultata prikazanih na slici 7-3 može se zaključiti da se dodavanjem 1 % mas. nanočestica smanjuje API filtracija isplaka s nanočesticama, ali da je utjecaj veličine vidljiv samo kod bentonitne suspenzije gdje su se nanočestice veličine 8 nm pokazale boljima. U isplakama složenijeg sastava za koncentraciju 1 % mas. nije vidljiva veća razlika te su obje ispitane veličine nanočestica dale približno jednake rezultate.



Slika 7-4. Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na API filtraciju za koncentraciju 3 % mas.

Na temelju rezultata prikazanih na slici 7-4 može se zaključiti da se dodavanjem nanočestica u koncentraciji 3 % mas. smanjuje API filtracija isplaka bez nanočestica. Za razliku od koncentracije 1 % mas., pri koncentraciji 3 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> vidljivo je da su se nanočestice veličine 8 nm pokazale boljima u odnosu na nanočestice veličine 20 nm.



Slika 7-5. Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na API filtraciju za koncentraciju 5 % mas.

Na temelju rezultata prikazanih na slici 7-5 može se zaključiti da se dodavanjem nanočestica u koncentraciji 5 % mas. smanjuje API filtracija isplaka bez nanočestica. Isti trend je zabilježen kao i kod koncentracije 3 % mas. nanočestica.

Generalno se može zaključiti da se povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> smanjuje vrijednost API filtracije, odnosno dodavanjem nanočestica u isplaku dolazi do čepljenja pornog prostora te smanjenja prodora filtrata isplake u stijene pribušotinske zone.

### 7.2. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO2 na PPT filtraciju

### a) <u>Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 i 8 nm</u>

Na slikama 7-6 i 7-7 je prikazan utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm i 8 nm na PPT filtraciju.



Slika 7-6. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na PPT filtraciju



Slika 7-7. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 8 nm na PPT filtraciju

Na temelju rezultata prikazanih na slikama 7-6 i 7-7 može se zaključiti da ispitane nanočestice  $SiO_2$  veličine 20 nm i 8 nm smanjuju PPT filtraciju bentonitne suspenzije ovisno o dodanoj koncentraciji. U B isplaci je pozitivan rezultat zabilježen dodavanjem nanočestica veličine 8 nm pri koncentraciji 5 % mas., dok se dodavanjem nanočestica veličine 20 nm nije smanjila vrijednost PPT filtracije.

## b) <u>Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> za koncentracije 1 i 5 % mas.</u>

Na slikama 7-8 i 7-9 je prikazan utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na PPT filtraciju za koncentracije 1 i 5 % mas.



Slika 7-8. Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na PPT filtraciju za koncentraciju 1 % mas.

Na temelju rezultata prikazanih na slici 7-8 može se zaključiti da se dodavanjem nanočestica u koncentraciji 1 % mas. smanjuje PPT filtracija bentonitne suspenzije s nanočesticama veličine 20 nm. Dodavanjem nanočestica u B isplaku nije zabilježeno smanjenje PPT filtracije.



Slika 7-9. Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na PPT filtraciju za koncentraciju 5 % mas.

Na temelju rezultata prikazanih na slici 7-9 može se zaključiti da se dodavanjem nanočestica u koncentraciji 5 % mas. smanjuje PPT filtracija u svim ispitanim isplakama s

nanočesticama veličine 8 nm. Dodavanjem nanočestica veličine 20 nm nije zabilježeno smanjenje PPT filtracije.

Generalno se može zaključiti da se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm pri koncentraciji od 5 % mas. postiže smanjenje PPT filtracije u svim ispitanim isplakama.

# 7.3. Utjecaj koncentracije i veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta nakon 24 sata

### a) <u>Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 i 8 nm</u>

Na slikama 7-10 i 7-11 je prikazan utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm i 8 nm na bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta nakon 24 sata.



Slika 7-10. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO2 veličine 20 nm na bubrenje nakon 24 sata



Slika 7-11. Utjecaj koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm na bubrenje nakon 24 sata

Na temelju rezultata prikazanih na slikama 7-10 i 7-11 može se zaključiti da ispitane nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 8 i 20 nm imaju znatan utjecaj na smanjenje bubrenja peleta i to ponajprije u bentonitnoj suspenziji gdje su najbolji rezultati zabilježeni s najvećim koncentracijom nanočestica od 5 % mas. Kako sastav isplake postaje složeniji (A i B isplake) i dalje je vidljiv pozitivan utjecaj dodavanja navedenih nanočestica, ali u manjoj mjeri nego je to bio slučaj kod bentonitne suspenzije uz iznimku dodavanja nanočestica veličine 8 nm u A isplaku pri koncentraciji 5 % mas.

# b) <u>Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> za koncentracije 1, 3 i 5 % mas.</u>

Na slikama 7-12 do 7-14 je prikazan utjecaj veličine nanočestica  $SiO_2$  na na bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta nakon 24 sata za koncentracije 1, 3 i 5 % mas.



Slika 7-12. Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na bubrenje nakon 24 sata za koncentraciju 1 % mas.

Na temelju rezultata prikazanih na slici 7-12 može se zaključiti da se dodavanjem nanočestica u koncentraciji 1 % mas. smanjuje bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta nakon 24 sata, uz iznimku dodavanja nanočestica veličine 20 nm u A isplaku. U B isplaci složenijeg sastava za koncentraciju 1 % mas. izmjereno je neznatno manje bubrenje s nanočesticama veličine 20 nm.



Slika 7-13. Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na bubrenje nakon 24 sata za koncentraciju 3 % mas.

Na temelju rezultata prikazanih na slici 7-13 može se zaključiti da se dodavanjem nanočestica u koncentraciji 3 % mas. znatno smanjuje bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta nakon 24 sata, a sam utjecaj veličine nije primjetan, tj. kod obje ispitane veličine je izmjereno slično bubrenje peleta.



Slika 7-14. Utjecaj veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> na bubrenje nakon 24 sata za koncentraciju 5 % mas.

Na temelju rezultata prikazanih na slici 7-14 može se zaključiti da se dodavanjem nanočestica u koncentraciji 5 % mas. znatno smanjuje bubrenje laboratorijski pripremljenih peleta nakon 24 sata i to se najbolje može uočiti kod bentonitne suspenzije gdje su nanočestice veličine 8 nm dale najbolji rezultat. Osim toga, nanočestice veličine 8 nm su se pokazale boljima u A isplaci u odnosu na nanočestice veličine 20 nm. Dodavanjem nanočestica u B isplake utjecaj veličine više nije vidljiv te su izmjerene slične vrijednosti bubrenja.

Generalno se može zaključiti da se povećanjem koncentracije nanočestica SiO<sub>2</sub> smanjuje bubrenje peleta te da su najmanje vrijednosti izmjerene dodavanjem nanočestica u koncentraciji 5 % mas.

Na temelju provedene analize utjecaja veličine i koncentracije nanočestica može se zaključiti da se od svih ispitanih nanočestica **najbolji rezultati s ciljem povećanja stabilnosti** kanala bušotine postižu dodavanjem SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm u koncentraciji 5 % mas.

# 8. UTVRĐIVANJE MEHANIZMA ČEPLJENJA PORA NANOČESTICAMA IZ ISPLAKE

Kod nestabilnih suspenzija nanočestica obično su zabilježene veće privlačne sile koje mogu dovesti do agregacije pojedinih nanočestica u veće čestice, što za posljedicu može imati nekontrolirane vrijednosti viskoznosti ili povećanje filtracije (Aramendiz et al., 2019). Za procjenu stabilnosti nanočestica u odabranim isplakama, u okviru ovog doktorskog rada, izmjeren je zetapotencijal isplaka koje sadrže nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm i 8 nm. Ova metoda pruža kvantitativni pristup za procjenu stabilnosti suspenzije nanočestica na način da izmjerene vrijednosti iznad 30 mV ili ispod -30 mV ukazuju na to da su sile odbijanja između nanočestica dovoljno jake da ih zadrže raspršenima u isplaci (Hoxha et al., 2019., Aramendiz et al., 2019). Na slici 8-1 su prikazane izmjerene vrijednosti zeta-potencijala za isplake koje sadrže nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm, a na slici 8-2 izmjerene vrijednosti zeta-potencijala za isplake koje sadrže nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm i to u bentonitnoj suspenziji te isplaci sastava A i B gdje su nanočestice dodane u koncentraciji 5 % mas.



**Slika 8-1.** Izmjerene vrijednosti zeta-potencijala za isplake koje sadrže nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 20 nm



**Slika 8-2.** Izmjerene vrijednosti zeta-potencijala za isplake koje sadrže nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm

Rezultati ispod -30 mV za obje ispitane veličine nanočestica SiO<sub>2</sub> sugeriraju dobru stabilnost već u samoj bentonitnoj suspenziji. Nakon dodavanja nanočestica u isplake kompleksnijeg sastava vrijednosti zeta-potencijala se sve više odmiču od granične vrijednosti od - 30 mV što znači da ne bi trebalo doći do agregacije između pojedinih nanočestica.

Za utvrđivanje mehanizma čepljenja pora isplačnih obloga nakon filtracije, kao i razloga zbog kojeg dolazi do smanjenja bubrenja peleta korišten je skenirajući elektronski mikroskop (SEM). Na slici 8-3 prikazana je SEM snimka isplačnog obloga nakon PPT filtracije s isplakom koja sadrži nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm u B isplaci.



**Slika 8-3.** SEM snimka isplačnog obloga nakon PPT filtracije s isplakom koja sadrži nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm u B isplaci

Na slici 8-3 se uočavaju reljefne površine isplačnog obloga što ima za posljedicu teže uočavanje nanočestica s obzirom na njihove male dimenzije. Oštre slike nanočestica se mogu uočiti samo na glatkim površinama kao što je prikazano na slici 8-4.



Slika 8-4. SEM snimka nanočestica SiO<sub>2</sub> u isplačnom oblogu

Na slici 8-4 se može uočiti da su nanočestice sfernog oblika uglavnom raspršene, ali kao što je očekivano zbog njihove velike površinske energije postoje i aglomerirane čestice. Navedene nanočestice djelomično popunjavaju pore u isplačnom oblogu uslijed čega se smanjuje filtracija i dubina prodora filtrata u stijene pribušotinske zone. Na taj način se smanjuju hidratacijska naprezanja i stabiliziraju stijenke kanala bušotine.

Tijekom ispitivanja PPT filtracije, čvrste čestice prodiru u pore diska propusnosti  $0,75 \ \mu m^2$ (prosječna veličina pore iznosi 5  $\mu m$ ) te čepe porni prostor čime se stvara unutarnji oblog koji omogućava nastanak vanjskog obloga. Cilj je postići što brže stvaranje unutarnjeg obloga i smanjenje dubine oštećenja. Na slici 8-5 prikazana je SEM snimka gornje površine malog uzorka keramičkog diska propusnosti  $0,75 \ \mu m^2$  nakon PPT filtracije isplake koja sadrži nanočestice SiO<sub>2</sub>. Uzorci su pripremljeni na način da se iz diska promjera 6,4 cm pilom odrezao komadić diska promjera 4 milimetara koji je podvrgnut SEM snimanju.



**Slika 8-5.** SEM snimka keramičkog diska propusnosti 0,75  $\mu$ m<sup>2</sup> nakon PPT filtracije isplake koja sadrži nanočestice SiO<sub>2</sub>

Na slici 8-5 crno obojana površina predstavlja pore, a svjetlije površine prikazuju čvrste čestice (bentonit, barit i nanočestice) koje su iz isplake ušle u disk prije stvaranja kvalitetnog isplačnog obloga i djelomično popunile pore diska. Čepljenje pora diska s nanočesticama iz isplake je teško prikazati jer su pore diska bitno veće od promjera nanočestica, ali se može uočiti raspršenost nanočestica po površini diska (slika 8-6). Velike tvorevine na slici 8-6 vjerojatno predstavljaju aluminosilikatne čestice bentonita i čestice barita koje su mikronskih veličina.



Slika 8-6. Primjer čepljenja pora keramičkog diska čvrstim česticama iz isplake

Na temelju rezultata PPT filtracije može se zaključiti da su se nanočestice taložile unutar pora i popunile nanopore u samom keramičkom disku. Osim toga, u prisutnosti klasičnih aditiva bentonita i barita, nanočestice iz isplake popunjavaju i slobodne prostore u porama, preostale nakon njihova čepljenja klasičnim aditivima, te tako dodatno smanjuju filtraciju. Na slici 8-7 prikazane su SEM snimke peleta koji su bubrili u A isplaci: bez nanočestica (a) i s 5% mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm (b). Za snimanje su korišteni peleti koji su nakon bubrenja osušeni.



**Slika 8-7.** Usporedni prikaz SEM snimki peleta nakon bubrenja u A isplaci bez nanočestica (a) i s 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub>-8 nm (b)

Na slici 8-7 (a) su slabo primjetne izmjene struktura i tekstura čestica, dok minerali glina ostaju relativno prepoznatljivi. Uzorak (b) djeluje komprimiranije, nepropusnije i kompaktnije od uzorka (a) koji je bubrio u isplaci bez nanočestica, uglavnom kao agregat slijepljenih čestica (rjeđe su primjetna sitna zrna s prepoznatljivim kristalnim habitusom) zbog čega se može pretpostaviti da je uzrok smanjenju bubrenja u odnosu na bubrenje u osnovnoj isplaci.

Na temelju provedene laboratorijske analize utjecaja veličine i koncentracije nanočestica na povećanje stabilnosti kanala bušotine utvrđeno je da se dodavanjem nanočestica može povećati stabilnost kanala bušotine, a SEM snimkama je utvrđen način čepljenja pora i sprječavanja daljnjeg prodora filtrata isplake u stijene pribušotinske zone (slika 8-8).

Nanočestice iz isplake mogu začepiti pore u: (1) stijenama sklonim bubrenju i zarušavanju kroz koje se izrađuje najveći dio kanala bušotine te (2) pore u nekonvencionalnim ležištima nafte i plina (šejlovima) kroz koje se izrađuju horizontalne dionice kanala bušotine s ciljem povećanja

iscrpka ugljikovodika, tako da je njihova primjena omogućena u bilo kojoj fazi izrade kanala bušotine s ciljem povećanja stabilnosti kanala bušotine.



Slika 8-8. Povećanje stabilnosti kanala bušotine primjenom isplake s nanočesticama

Uzimajući u obzir rezultate provedenih ispitivanja utvrđen je pozitivan utjecaj nanočestica na povećanje stabilnosti kanala bušotine što potvrđuju i prikazane SEM snimke.

# 9. ZAKLJUČAK

Isplaka je radni fluid koji se koristi tijekom bušenja naftnih, plinskih i geotermalnih bušotina, a sastoji se od tekuće baze u koju se namjenski dodaju različiti aditivi. Cirkuliranjem kroz bušotinu isplaka osigurava kontinuirano iznošenje krhotina razrušenih stijena, ostvarenje potrebnog tlaka na dno kanala bušotine, podmazivanje bušaćih alatki, te održavanje stabilnosti kanala bušotine kroz različite vrste probušenih stijena. Nestabilnost kanala bušotine predstavlja problem s kojim se naftna industrija susreće od samih početaka, a najviše je vezan uz izradu kanala bušotine kroz stijene sklone bubrenju i zarušavanju - šejlovima. Prema literaturi šejlovi čine 75% svih stijena kroz koje se izrađuju kanali bušotina, a uzrokuje preko 90% svih mogućih problema vezanih uz nestabilnost kanal bušotine. Osnovni uzroci nestabilnosti kanala bušotine su odavno poznati, a to su: 1) mehanički uzroci i/ili 2) fizikalno-kemijski uzroci zbog međudjelovanja vode iz isplake i minerala gline koji su sastavni dijelovi šejla. Kada voda dođe u kontakt sa šejlom dolazi do kretanja vode i iona u šejl, odnosno hidratacije, a samim tim i povećanja volumena, odnosno bubrenja minerala gline što u pravilu dovodi do nestabilnosti kanala bušotine. Kako bi se spriječila navedena pojava, tijekom izrade kanala bušotine se koriste posebno priređene inhibirane isplake s ciljem povećanja stabilnosti kanala bušotine. Ipak, unatoč razvoju novih aditiva za sprječavanje bubrenja šejlova problem vezan uz nestabilnosti kanala bušotine se ne može uspješno riješiti te se i dalje pojavljuje tijekom izrade kanala bušotine što ima za posljedicu velike neplanirane troškove izrade kanala bušotina. Kako su navedeni uzroci nestabilnosti kanala bušotine već odavno poznati, znanstvenici provode niz laboratorijskih ispitivanja s ciljem razvoja novih aditiva/isplaka koji bi se mogli koristiti u praksi te spriječiti pojave vezane uz nestabilnost kanala bušotine. Osim toga, uz povećanje stabilnosti kanala bušotine nove isplake bi trebale ispuniti i ostale tehnološke zahtjeve tijekom izrade kanala bušotine.

Posljednjih godina znanstvenici najveću pažnju posvećuju ispitivanju mogućnosti primjene nanočestica u isplakama tijekom bušenja kroz šejlove jer one zbog svoje veličine mogu ući u nanopore šejla, začepiti ih i tako smanjiti daljnji prodor filtrata što za posljedicu ima i manje bubrenje šejlova u pribušotinskoj zoni odnosno povećanje stabilnosti kanala bušotine.

Zbog toga su u okviru ovog doktorskog rada provedena laboratorijska ispitivanja utjecaja tipa, veličine i koncentracije nanočestica na svojstva isplake korištene su SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestice, a u laboratoriju su određena sljedeća svojstva isplake: gustoća, reološka svojstva, API

filtracija, debljina isplačnog obloga, PPT filtracija odnosno sposobnost isplake s nanočesticama da čepi pore keramičkog diska, te utjecaj isplake bez i s nanočesticama na bubrenje laboratorijski pripremljenih bentonitnih peleta. Ispitivanja su provedena u tri faze.

U prvoj fazi ispitivanja utvrđen je utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8, 20, 60 i 80 nm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 20, 30 do 60 i 100 nm, TiO<sub>2</sub> veličine 30 do 50 nm i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veličine 20 do 30 nm i 50 nm na svojstva 7 %-tne bentonitne suspenzije. Navedene nanočestice su dodavane u 4 koncentracije: 0,5, 1, 3 i 5 % mas. Na temelju rezultata prve faze za daljnja ispitivanja utjecaja nanočestica na povećanje stabilnosti kanala bušotine su odabrane nanočestice SiO<sub>2</sub> (veličine 8 i 20 nm), TiO<sub>2</sub> (veličina 30 do 50 nm) te Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (veličine 20 do 30 nm) u koncentracijama 1, 3 i 5 % mas. (SiO<sub>2</sub>), 1 i 3 % mas. (TiO<sub>2</sub>) i 1 % mas. (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jer su dale najbolje rezultate.

U drugoj fazi laboratorijskih ispitivanja s navedenim nanočesticama je utvrđen utjecaj nanočestica na ranije navedena svojstva A isplake koja je pripremljena na način da je u bentonitnu suspenziju dodan aditiv za smanjenje filtracije PAC R, koji osim što primarno djeluje na smanjenje filtracije povećava vrijednosti reoloških parametara što je bitno za kvaliteno čišćenje dna kanala bušotine te adekvatno iznošenje krhotina izbušenih stijena. Uz već navedena ispitivanja provela su se i dodatna mjerenja reoloških svojstava pri temperaturi od 50 °C te je napravljen proračun pada tlaka tijekom cirkulacije isplake.

Na temelju rezultata druge faze za daljnja ispitivanja u konačnoj trećoj fazi utjecaja nanočestica na povećanje stabilnosti kanala bušotina su odabrane samo nanočestice SiO<sub>2</sub> (veličine 8 i 20 nm) u koncentracijama 1, 3 i 5 % mas. Ispitivanje je provedeno korištenjem B isplake koja je pripremljena na način da je u isplaku A dodano 2 g aditiva PAC R zbog podešavanja reoloških svojstava i 70 g uobičajenog oteživača barita kako bi se pripremila isplaka veće gustoće s ciljem sprječavanja dotoka slojnih fluida u kanal bušotine. Navedene nanočestice su se pokazale kao jedine koje se mogu dodavati u isplake na bazi vode s ciljem povećanja stabilnosti kanala bušotine bez utjecaja na ostala svojstva, dok je za ostale ispitane nanočestice utvrđeno da je utjecaj koji imaju na povećanje stabilnosti kanala bušotine zanemariv. Te bi se nanočestice mogle koristiti za podešavanje reoloških svojstava. Osim navedenih ispitivanja, u zadnjoj fazi je provedeno i mjerenje mazivosti isplake, tj. utjecaja nanočestica SiO<sub>2</sub> na smanjenje koeficijenta trenja ispitanih isplaka s nanočesticama te je utvrđen pozitivan utjecaj dodavanja nanočestica u određenim koncentracijama.
Rezultati laboratorijskih ispitivanja prezentirani u ovom doktorskom radu predstavljaju značajan temelj za buduća ispitivanja mogućnosti šire primjene nanočestica u isplakama na bazi vode s ciljem povećanja stabilnosti kanala bušotine i podešavanje različitih svojstava isplaka. Za utvrđivanje mehanizma čepljenja pora nanočesticama iz isplake korišten je skenirajući elektronski mikroskop (SEM). Napravljene su SEM snimke uzoraka isplačnog obloga i peleta pri različitim povećanjima kako se dobio bolji uvid u morfologiju uzorka i utvrdio mehanizam čepljenja pora nanočesticama iz isplake.

Na temelju provedenih laboratorijskih ispitivanja i analize rezultata došlo se do sljedećih spoznaja:

- U jednostavnoj bentonitnoj suspenziji dodavanjem sitnijih nanočestica SiO<sub>2</sub> (8 i 20 nm) pri koncentracijama od 1 % mas. i više su dobiveni rezultati koji upućuju na mogućnost primjene navedenih nanočestica s ciljem povećanja stabilnosti kanala bušotine;
- 2) Nanočestice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u bentonitnoj suspenziji u koncentraciji od 0,5 % mas. znatno povećavaju vrijednosti plastične viskoznosti, naprezanja pri pokretanju i indeksa konzistencije te u isplaci djeluju više kao viskoziferi nego kao aditivi za povećanje stabilnosti kanala bušotine, dok na ostala ispitana svojstva uglavnom imaju neznatan pozitivan ili negativan utjecaj te se zbog toga odustalo od daljnjih ispitivanja;
- U jednostavnoj bentonitnoj suspenziji dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub> najbolji rezultati su postignuti pri koncentracijama od 1 i 3 % mas;
- U jednostavnoj bentonitnoj suspenziji dodavanjem sitnijih nanočestice Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 do 30 nm u koncentraciji do 1 % mas. povećava se stabilnosti kanala bušotine;
- 5) U isplaci koja sadrži uz nanočestice i aditiv za smanjenje filtracije PAC R dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> dolazi do smanjenja vrijednosti reoloških parametara, ponajprije vrijednosti čvrstoće 10-s i 10-min gela što za posljedicu može uzrokovati probleme vezane uz iznošenje krhotina na površinu te zadržavanje krhotina u stanju lebdenja nakon prekida cirkulacije isplake. Zbog toga je potrebno kod dizajniranja isplaka s nanočesticama SiO<sub>2</sub> uzeti u obzir da će njihovim dodavanjem doći do smanjenja vrijednosti reoloških parametara, što nije slučaj kod dodavanja TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica;
- 6) Dodavanjem 1, 3 i 5 % mas. nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm i 20 nm se smanjila API filtracija i bubrenje peleta što ukazuje na to da dodavanjem navedenih nanočestica dolazi

do povećanja stabilnosti kanala bušotine, što nije slučaj kod dodavanja TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanočestica koje su imale veći utjecaj na povećanje vrijednosti reoloških parametara;

- 7) U isplaci složenijeg sastava (sadrži bentonit, aditiv za smanjenje filtracije, oteživač) nanočestice SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm i 20 nm imaju utjecaj na povećanje stabilnosti kanala bušotine pri svim ispitanim koncentracijama 1, 3 i 5 % mas.
- 8) Najbolji rezultati s ciljem povećanja stabilnosti kanala bušotine postižu se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine 8 nm u koncentraciji 5 % mas.

Iz provedenih laboratorijskih ispitivanja i analize dobivenih rezultata proizlazi sljedeći znanstveni doprinos:

- poboljšanje filtracijskih i podmazujućih svojstava isplaka na bazi vode ovisi o tipu, koncentraciji i veličini dodanih nanočestica;
- dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub>, veličine do 20 nm u isplaku na bazi vode povećava se stabilnost kanala bušotine;
- dodavanjem nanočestica TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> povećavaju se reološki parametri isplaka na bazi vode uz zanemariv utjecaj na stabilnost kanala bušotine;
- moguće je primijeniti isplake s nanočesticama, ponajprije SiO<sub>2</sub>, za izradu kanala bušotine kroz naslage sklone bubrenju i zarušavanju;
- najbolji rezultati su postignuti dodavanjem sitnijih nanočestica (8 nm) u većoj koncentraciji (5 % mas.) i
- primjenom isplaka na bazi vode s nanočesticama se poboljšava, tehnološki i ekonomski, izrada bušotina kroz stijene sklone bubrenju i zarušavanju.

Od dviju postavljenih hipoteza u okviru doktorskog rada prva je djelomično potvrđena obzirom da se dodavanjem nanočestica SiO<sub>2</sub> veličine do 20 nm u isplaku na bazi vode povećava stabilnost kanala bušotine, dok je za preostale ispitane tipove nanočestica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utvrđeno da je njihov utjecaj na povećanje stabilnosti kanala bušotine zanemariv, ali su se puno bolje pokazale kao potencijalni aditivi za podešavanje ostalih svojstava isplaka što otvara novo područje za daljnja ispitivanja utjecaja dodavanja nanočestica u isplake na bazi vode. Druga postavljena hipoteza je potvrđena s obzirom da poboljšanje filtracijskih i podmazujućih svojstava isplaka na bazi vode direktno ovisi o tipu, koncentraciji i veličini dodanih nanočestica.

## **10. LITERATURA**

- ABDULLATIF, A., AL-HULAIL, I. A., AL-MUTAWA, E., 2020. Robust Clay Stabilizer to Control Swelling in a Rich Swellable Clay Formation: A Laboratory Study, IPTC-20305-MS, International Petroleum Technology Conference, Dhahran, Saudi Arabia, 1-13.
- 2. AFTAB, A., ISMAIL, A. R., IBUPOTO, Z. H., 2017. Enhancing the rheological properties and shale inhibition behavior of water-based mud using nanosilica, multi-walled carbon nanotube, and graphene nanoplatelet, *Egyptian journal of petroleum*, 26(2), 291-299.
- 3. AL-SABA, M. T., AL FADHLI, A., MARAFI, A., HUSSAIN, A., BANDER, F., AL DUSHAISHI, M. F., 2018. Application of nanoparticles in improving rheological properties of water based drilling fluids, SPE-192239, SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition, 23-26 April, Dammam, Saudi Arabia, 1-10.
- 4. ALVI, M. A. A., BELAYNEH, M., SAASEN, A., AADNØY, B. S., 2018. The Effect of Micro-Sized Boron Nitride BN and Iron Trioxide Fe2O3 Nanoparticles on the Properties of Laboratory Bentonite Drilling Fluid, SPE-191307-MS, SPE Norway One Day Seminar, Bergen, Norway, 18 April, 1-14.
- AL-YASIRI, M. S., AL-SALLAMI, W. T., 2015. How the Drilling Fluids Can be Made More Efficient by Using Nanomaterials, *American Journal of Nano Research and Applications*, 3(3), 41-45.
- AMANULLAH, M., AL-TAHINI, A. M., 2009. Nano-technology- Its Significance in Smart Fluid Development for Oil and Gas Field Application, SPE 126102, Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, Al-Khobar, Saudi Arabia, 1-12.
- AMANULLAH, M., ALARFAJ, M. K., AL-ABDULLATIF, Z. A., 2011. Preliminary Test Results of Nano-based Drilling Fluids for Oil and Gas Field Application, SPE/IADC 139534, SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition, Amsterdam, The Netherlands, 1-9.
- AMARFIO, E. M., ABDULKADIR, M., 2015. Effect of Fe4O3 Nanoparticles on the Rheological Properties of Water Based Mud. *Journal of Physical Science and Application*, 5(6), 415-422.
- 9. AMORIM, L. V., NASCIMENTO, R. C. A. M., LIRA, D. S., MAGALHÃES, J., 2011. Evaluation of the Behavior of Biodegradable Lubricants in the Differential Sticking

Coefficient of Water Based Drilling Fluids, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 5(4), 197-207.

- ARAMENDIZ, J., IMQAM, A., FAKHER, S. M., 2019. Design and Evaluation of a Water-Based Drilling Fluid Formulation Using SiO and Graphene Oxide Nanoparticles for Unconventional Shales, IPTC-19342-MS, International Petroleum Technology Conference, Beijing, China, 26-28 March, 1-17.
- BARROSO, A. L., MARCELINO, C. P., LEAL, A. B., ODUM, D. M., LUCENA, C., MASCULO, M., CASTRO, F., 2018. New Generation Nano Technology Drilling Fluids Application Associated to Geomechanic Best Practices: Field Trial Record in Bahia – Brazil, OTC-28731-MS, Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 30 April – 3 May, 1-12.
- BOSE, C. C., GUL, A., FAIRCHILD, B., JONES, T., BARATI, R., 2015. Nano-Proppants for Fracture Conductivity Improvement and Fluid Loss Reduction, SPE-174037-MS, SPE Western Regional Meeting, Garden Grove, California, USA, 1-15.
- BOUL, P. J., REDDY, B. R., HILLFIGER, M., O'CONNELL, T. P., 2016. Functionalized Nanosilicas as Shale Inhibitors in Water-Based Drilling Fluids, OTC-26902-MS, Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 1-18.
- CAI, J., CHENEVERT, M. E., SHARMA, M. M., FRIEDHEIM, J. E., 2011. Decreasing Water Invasion into Atoka Shale Using Nonmodified Silica Nanoparticles, SPE 146979, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA, 1-12.
- 15. CALDAROLA, V. T., AKHTARMANESH, S., CEDOLA, A. E., QADER, R., HARELAND, G., 2016. Potential Directional Drilling Benefits of Barite Nanoparticles in Weighted Water Based Drilling Fluids", ARMA 16-309, 50th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, Houston, Texas, USA, 1-5.
- 16. CONTRERAS, O., HARELAND, G., HUSEIN, M., NYGAARD, R., AL-SABA, M., 2014a. Application of In-House Prepared Nanoparticles as Filtration Control Additive to Reduce Formation Damage. SPE 168116, SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA, 1-11.
- 17. CONTRERAS, O., HARELAND, G., HUSEIN, M., NYGAARD, R., ALSABA, M., 2014b. Wellbore Strengthening in Sandstones by Means of Nanoparticle-Based Drilling

*Fluids*, SPE-170263-MS, SPE Deepwater Drilling and Completions Conference, Galveston, Texas, USA, 1-24.

- CONTRERAS, O., HARELAND, G., HUSEIN, M., NYGAARD, R., AL-SABA, M. T., 2014c. Experimental Investigation on Wellbore Strengthening in Shales by Means of Nanoparticle-Based Drilling Fluids, SPE-170589-MS, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Amsterdam, The Netherlands, 1-16.
- 19. COOK, J., GROWCOCK, F., GUO, Q., HODDER, M., VAN OORT, E., 2011. Stabilizing the Wellbore to Prevent Lost Circulation, *Oilfield Review*, 2012(23), 4, 26-35.
- 20. EL-DIASTY, A. I., RAGAB, A. M. S., 2013. Applications of Nanotechnology in the Oil & Gas Industry: Latest Trends Worldwide & Future Challenges in Egypt, SPE 164716, North Africa Technical Conference and Exhibition, Cairo, Egypt, 1-13.
- 21. EL SHERBENY, W., AL-BADDALY, H., RAHAL, A., SAID, M., HARDMAN, D., AND HENRY, T., 2014. Nanotechnology Applications to Minimize Geo-Mechanical Related Challenges While Drilling Intercalated Sediments, Western Desert, Egypt, SPE-172242-MS, SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, Al-Khobar, Saudi Arabia, 1-12.
- 22. FAKOYA, M. F., SHAH, S. N., 2014. Enhancement of Filtration Properties in Surfactant-Based and Polymeric Fluids by Nanoparticles, SPE-171029-MS, SPE Eastern Regional Meeting, Charleston, WV, USA, 1-12.
- 23. FANN INSTRUMENT COMPANY, 2014. High-Pressure, High-Temperature Filter Press Instruction Manual, Instrument No. Models 175CT and 500CT, Houston, Texas, USA.
- 24. FRIEDHEIM, J. E., YOUNG, S., DE STEFANO, G., LEE, J., GUO, Q., 2012. Nanotechnology for Oilfield Applications-Hype or Reality?, SPE 157032, SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands, 1-7.
- 25. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2009. Isplaka I dio: Zadaci isplake, interna skripta, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
- GAURINA-MEĐIMUREC, N., 1992. Izrada tehnički optimalnih bušotina radi gospodarskog iscrpka ležišta ugljikovodika, disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Rudarskogeološko-naftni fakultet, 231.

- 27. GAURINA-MEĐIMUREC, N., ŠIMIĆ, Š., SIMON, K., SORIĆ, T., PAŠIĆ, B., 2007. Utjecaj isplake na stabilnost kanala bušotine, Zbornik radova - 4. Međunarodni znanstveno-stručni skup o naftnom gospodarstvu "Energenti koji će omogućiti tehnološki i gospodarski razvoj u 21. stoljeću", knjiga 33/07, 43-55.
- 28. GAURINA-MEĐIMUREC, N., PAŠIĆ, B., MATANOVIĆ, D., 2012. Laboratory Evaluation of Mud Differential Sticking Tendency and Spotting Fluid Effectiveness, *Annual 2010/2011 of the Croatian Academy of Engineering*, 1, str. 184-198.
- 29. GAURINA-MEÐIMUREC, N., PAŠIĆ, B., MIJIĆ, P., 2015. Risk Planning and Mitigation in Oil Well Fields: Preventing Disasters, *International Journal of Risk and Contingency Management (IJRCM)*, 4(4), 27-48.
- GAURINA-MEĐIMUREC, N. i MIJIĆ, P., 2019. Nanočestice u isplaci-rješenje problema tijekom bušenja kroz nekonvencionalna ležišta ugljikovodika?, Annual of the Croatian Academy of Engineering, 22, 275-278.
- 31. GBADAMOSI, A. O., JUNIN, R., OSEH, J. O., AGI, A., YEKEEN, N., ABDALLA, Y., OGIRIKI, S. O., YUSUFF, A. S., 2018. *Improving hole cleaning efficiency using nanosilica in water-based drilling mud*, SPE-193401, SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, Lagos, Nigeria, 1-16.
- 32. HANKE, T., 2014. Ultrafine Grinding with Laboratory Ball Mills, *LABMATE UK & IRELAND*.
- 33. HOELSCHER, K. P., DE STEFANO, G., RILEY, M., YOUNG, S., 2012. Application of Nanotechnology in Drilling Fluids, SPE 157031, SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands, 1-7.
- 34. HOXHA, B. B., VAN OORT, E., DAIGLE, H., 2019. How do nanoparticles stabilize shale?, *SPE Drilling & Completion*, 34, 2, 143-158.
- 35. HUANG, T., EVANS, B. A., CREWS, J. B., BELCHER, C. K., 2010. Field Case Study on Formation Fines Control With Nanoparticles in Offshore Applications, SPE 135088, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Florence, Italy, 1-8.
- ILYAS, S. U., PENDYALA, R., MARNENI, N., 2014. Preparation, Sedimentation, and Agglomeration of Nanofluids. *Chemical Engineering & Technology*, 37(12), str. 2011-2021.

- 37. ISMAIL, A. R., SEONG, T.C., BUANG, N.A., SULAIMAN, W.R.W., 2014. Improve Performance of Water-based Drilling Fluids, *Proceedings of The 5th Sriwijaya International Seminar on Energy-Environmental Science and Technology*, Palembang, Indonesia, 43-47.
- 38. ISMAIL, A. R., AFTAB, A., IBUPOTO, Z. H., ZOLKIFILE, N., 2016. The novel approach for the enhancement of rheological properties of water-based drilling fluids by using multiwalled carbon nanotube, nanosilica and glass beads, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 139, 264-275.
- 39. JABRAYILOV, E., 2014. Friction Reduction by Using Nanoparticles in Oil-based Mud, Master's Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics.
- 40. JAHNS, C., 2014. Friction Reduction by Using Nano-Fluids in Drilling, Master's Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics.
- JAVERI, S. M., HAINDADE, Z. M. W., JERE, C. B., 2011. Mitigating Loss Circulation and Differential Sticking Problems Using Silicon Nanoparticles, SPE/IADC 145840, SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition, Muscat, Oman, 1-4.
- 42. JUNG, C. M., ZHANG, R., CHENEVERT, M., SHARMA, M., 2013. *High-Performance Water-Based Mud Using Nanoparticles for Shale Reservoirs*, SPE 168799/URTeC, Unconventional Resources Technology Conference, Denver, Colorado, USA, 1-7.
- 43. KARPIŃSKI, B., SZKODO, M., 2015. Clay minerals–mineralogy and phenomenon of clay swelling in oil & gas industry, *Advances in Materials Science*, 15(1), 37-55.
- 44. KASIRALVALAD, E., 2014. The great potential of nanomaterials in drilling & drilling fluid applications. *International Journal of Nano Dimension*, 5(5), str. 463-471.
- 45. KOK, M. V., BAL, B., 2019. Effects of silica nanoparticles on the performance of waterbased drilling fluids, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *180*, 605-614.
- 46. KRISHNAN, S., ABYAT, Z., CHOK, C., 2016. Characterization of Boron-Based Nanomaterial Enhanced Additive in Water-Based Drilling Fluids: A study on Lubricity, Drag, ROP and Fluid Loss Improvement, SPE/IADC-178240-MS, SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition, Abu Dhabi, UAE, 1-8.

- 47. LAU, H. C., YU, M., NGUYEN, Q. P., 2016. Nanotechnology for Oilfield Applications: Challenges and Impact, SPE-183301-MS, Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, 1-17.
- 48. LI, G., ZHANG, J., HOU, Y., 2012. Nanotechnology to Improve Sealing Ability of Drilling Fluids for Shale with Micro-cracks During Drilling, SPE 156997, SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands, 1-7.
- 49. LIBERMAN, M., 2012. *Hydraulic fracturing experiments to investigate circulation losses, Master's Thesis*, Missouri University of Science and Technology.
- 50. LOGGINS, S. M. J., CUNNINGHAM, C., AKHTARMANESH, S., GUNTER, B., HARELAND, G., 2017. The Effect of Mechanically and Chemically Generated Barite Nanoparticles on the Reduction of Fluid Filtrate, ARMA 17-0129, 51st US Rock Mechanics / Geomechanics Symposium, San Francisco, California, USA, 25-26 June, 1-9.
- 51. MAHMOUD, O., NASR-EL-DIN, H. A., VRYZAS, Z., KELESSIDIS, V. C., 2016. Nanoparticle-Based Drilling Fluids for Minimizing Formation Damage in HP/HT Applications, SPE-178949-MS, SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, USA, 1-26.
- 52. MAHMOUD, O., NASR-EL-DIN, H. A., VRYZAS, Z., KELESSIDIS, V. C., 2018. Effect of Ferric Oxide Nanoparticles on the Properties of Filter Cake Formed by Calcium Bentonite-Based Drilling Muds, SPE-184572-PA, SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Montgomery, Texas, USA, 3-6 April, 1-14.
- 53. MAY, P., DEVILLE, J., MILLER, J., BURROWS, K., 2020. Environmentally Acceptable Shale Inhibitors for High Performance Water-Based Muds, IPTC-19902-MS, International Petroleum Technology Conference, 13-15 January, Dhahran, Saudi Arabia, 1-10.
- 54. MIJIĆ, P., GAURINA-MEĐIMUREC, N., PAŠIĆ, B., 2017. The Influence of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Properties of Water-Based Mud, ASME 2017 36th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, Trondheim, Norway, 1-10.
- 55. MIJIĆ, P., GAURINA-MEĐIMUREC, N., PAŠIĆ, B., MEDVED, I., 2019. The influence of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles on filtration properties of drilling muds, *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 34(4), 67-77.

- 56. MOJAMMADI, M. K., TARAGHIKHAH, S., NOWTARAKI, K. T., 2016. A Brief Introduction to High Temperature and Foam Free Water Based Drilling Fluids, IADC/SPE-180541-MS, IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference, Singapore, 1-10.
- 57. MUKHERJEE, S., PARIA, S., 2013. Preparation and Stability of Nanofluids-A Review. *IOSR Journal of Mechanical and civil engineering*, *9*(2), 63-69.
- NASSER, J., JESIL, A., MOHIUDDIN, T., AL RUQESHI, M., DEVI, G., MOHATARAM, S., 2013. Experimental Investigation of Drilling Fluid Performance as Nanoparticles, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 3, 57-61.
- 59. NWAOJI, C. O., HARELAND, G., HUSEIN, M., NYGAARD, R., ZAKARIA, M. F., 2013. Wellbore Strengthening-Nano-particle Drilling Fluid Experimental Design Using Hydraulic Fracture Apparatus, SPE/IADC 163434, IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition, Amsterdam, The Netherlands, 1-12.
- 60. OFI TESTING EQUIPMENT, INC., 2012. EP (Extreme Pressure) and Lubricity Tester #112-00 115-Volt # 112-00-1 230-Volt Instruction Manual, Ver.1.2, Houston, Texas, USA.
- 61. OFI TESTING EQUIPMENT, INC., 2014. HTHP Filter Press for Drilling Fluid Testing #170-00: 115 Volt #170-01: 230 Volt Instruction Manual, Ver.2.9, Houston, Texas, USA.
- 62. OFI TESTING EQUIPMENT, INC., 2019. Model 900 Viscometer 130-76-C (115 Volt), 130-76-1-C (230 Volt) Instruction Manual, Ver. 17, Houston, Texas, USA.
- 63. PAIAMAN, A. M., DURAYA, B., 2009. Using nanoparticles to decrease differential pipes sticking and its feasibility in Iranian oil fields, *NAFTA*, *60*(12), 645-647.
- 64. PAŠIĆ, B., GAURINA MEĐIMUREC, N., MATANOVIĆ, D., 2007. Wellbore instability: causes and consequences, *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 19 (1), 87-98.
- 65. PAŠIĆ, B., 2012. Primjena peleta u laboratorijskim ispitivanjima međudjelovanja inhibirane isplake i šejla, *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, 25, 63-72.
- 66. PATIL, R. C., DESHPANDE, A., 2012. Use of Nanomaterials in Cementing Applications, SPE 155607, SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands, 1-4.
- 67. PONMANI, S., NAGARAJAN, R., SANGWAI, J. S., 2015. Effect of Nanofluids of CuO and ZnO in Polyethylene Glycol and Polyvinylpyrrolidone on the Thermal, Electrical, and Filtration-Loss Properties of Water-Based Drilling Fluids, SPE Journal, 21(2), 405-415.

- 68. RILEY, M., STAMATAKIS, E., YOUNG, S., PRICE HOELSHER, K., DE STEFANO, G., JI, L., GUO, Q., FRIEDHEIM, J., 2012. Wellbore Stability in Unconventional Shales-The Design of a Nano-Particle Fluid, SPE 153729, SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition, Mumbai, India, 1-8.
- 69. RIVELAND, F. A., 2013. Investigation of Nanoparticles for Enhanced Filtration Properties of Drilling Fluid, *Norwegian University of Science and Technology*.
- 70. SALIH, A. H., ELSHEHABI, T. A., BILGESU, H. I., 2016. Impact of Nanomaterials on the Rheological and Filtration Properties of Water-Based Drilling Fluids, SPE-184067-MS, SPE Eastern Regional Meeting, Canton, Ohio, USA, 1-14.
- 71. SALIH, A. H., BILGESU, H., 2017. Investigation of Rheological and Filtration Properties of Water-Based Drilling Fluids Using Various Anionic Nanoparticles, SPE-185638, SPE Western Regional Meeting, Bakersfield, California, USA, 23 April, 1-21.
- 72. SAYYADNEJAD, M. A., GHAFFARIAN, H. R., SAEIDI, M., 2008. Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid, *International Journal of Environmental Science & Technology*, 5(4), 565-569.
- 73. SEDAGHATZADEH, M., SHAHBAZI, K., GHAZANFARI, M. H., ZARGAR, G., 2016. Experimental Investigation of Self-Repeating Effect of Different Nanoparticles on Internal Mud Cake Formation by Water-Based Drilling Fluid in Directional Wells, IADC/SPE-180669-MS, IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference, Singapore, 1-17.
- 74. SENSOY, T., CHENEVERT, M. E., SHARMA, M. M., 2009. *Minimizing Water Invasion in Shales Using Nanoparticles*, SPE 124429, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, USA, 1-16.
- 75. SHARMA, M. M., CHENEVERT, M. E., GUO, Q., JI, L., FRIEDHEIM, J., ZHANG, R., 2012. A New Family of Nanoparticle Based Drilling Fluids, SPE 160045, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, USA, 1-13.
- 76. SRIVATSA, J. T., ZIAJA, M. B., 2012. An Experimental Investigation on Use of Nanoparticles as Fluid Loss Additives in a Surfactant-Polymer Based Drilling Fluids, IPTC 14952, International Petroleum Technology Conference, Bangkok, Thailand, 1-19.
- 77. STEINER I., GAURINA-MEÐIMUREC N., 1995. Borehole Stability Study with Various Formation Cores and Inhibitive Fluid Samples, Offshore Mediterranean Conference and Exhibition, Ravenna, Italy, 575-587.

- TAHA, N. M., LEE, S., 2015. Nano Graphene Application Improving Drilling Fluids Performance, IPTC-18539-MS, International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 1-16.
- TARAGHIKHAH, S., KALHOR MOHAMMADI, M., TAHMASBI NOWTARAKI, K., 2015. *Multifunctional Nanoadditive in Water Based Drilling Fluid for Improving Shale Stability*, IPTC-18323-MS, International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 1-17.
- 80. VAN OORT, E., 2003. On the Physical and Chemical Stability of Shales, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 38, 3-4, 213–235.
- 81. VRYZAS, Z., MAHMOUD, O., NASR-EL-DIN, H. A., KELESSIDIS, V. C., 2015. Development and Testing of Novel Drilling Fluids Using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Enhanced Drilling Operations, IPTC-18381-MS, International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 1-16.
- 82. VRYZAS, Z., MATENOGLOU, G., KELESSIDIS, V. C., 2017. Assessment of Formation Damage Potential of Novel Drilling Fluids via Integration of Fluid Loss Data With Filter Cake Quality and Filtrate Core Penetration Depth from NMR and MRI, SPE-188544-MS, Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, 13-16 November, 1-9.
- 83. WAGLE, V., AL-YAMI, A. S., ALABDULLATIF, Z., 2015. Using Nanoparticles to Formulate Sag-Resistant Invert Emulsion Drilling Fluids, SPE/IADC-173004-MS, SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition, London, United Kingdom, 1-12.
- 84. WAHID, N., YUSOF, M. A. M., HANAFI, N. H., 2015. Optimum Nanosilica Concentration in Synthetic Based Mud (SBM) for High Temperature High Pressure Well, SPE-176036-MS, SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Nusa Dua, Bali, Indonesia, 1-14.
- 85. WILLIAMS, W. C., BANG, I. C., FORREST, E., HU, L. W., BUONGIORNO, J., 2006. Preparation and Characterization of Various Nanofluids, *Proceedings of the NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show (Nanotech'06)*, 2, 408-411.
- 86. YAN, C., DENG, J., YU, B., 2013. Wellbore Stability in Oil and Gas Drilling with Chemical-Mechanical Coupling, *The Scientific World Journal*.

- YOUNG, S., FRIEDHEIM, J., 2013. Environmentally Friendly Drilling Fluids for Unconventional Shale, Offshore Mediterranean Conference and Exhibition, Ravenna, Italy, 1-10.
- YU, J., MO, D., LIU, N., LEE, R., 2013. *The Application of Nanoparticle-Stabilized CO*<sub>2</sub> *Foam for Oil Recovery*, SPE 164074, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Woodlands, Texas, USA, 1-9.
- 89. ZAKARIA, M., HUSEIN, M. M., HARLAND, G., 2012. Novel Nanoparticle-Based Drilling Fluid with Improved Characteristics, SPE 156992, SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands, 1-6.
- 90. ZHANG, J., LI, L., WANG, S., WANG, J., YANG, H., ZHAO, Z., ZHU, J., ZHANG, Z., 2015. Novel Micro and Nano Particle-Based Drilling Fluids: Pioneering Approach to Overcome the Borehole Instability Problem in Shale Formations, SPE-176991-MS, SPE Asia Pacific Unconventional Resources Conference and Exhibition, Brisbane, Australia, 1-13.

Web izvori:

- 91. https://www.americanelements.com/aluminum-oxide-nanoparticles-nanopowder-1344-28-1, pristupljeno 10.5.2017.
- 92. https://www.americanelements.com/iron-iii-oxide-nanoparticles-nanopowder-1309-37-1, pristupljeno 10.5.2017.
- 93. https://www.americanelements.com/silicon-oxide-nanoparticles-nanopowder-7631-86-9, pristupljeno 10.5.2017.
- 94. https://www.americanelements.com/titanium-oxide-nanoparticles-nanopowder-13463-67-7, pristupljeno 10.5.2017.
- 95. http://www.us-nano.com/inc/sdetail/408, pristupljeno 10.5.2017.
- 96. http://www.us-nano.com/inc/sdetail/626, pristupljeno 10.5.2017.
- 97. http://s.b5z.net/i/u/10091461/i/US3004-big.jpg, pristupljeno 10.5.2017.
- 98. http://www.us-nano.com/inc/sdetail/269, pristupljeno 10.5.2017.
- 99. http://www.us-nano.com/inc/sdetail/2610, pristupljeno 10.5.2017.
- 100. http://what-is-nanotechnology.com/5nano-iron-powders-nanometer-oxide-Fe2O3particle.htm, pristupljeno 10.5.2017.

- 101. http://www.us-nano.com/inc/sdetail/594, pristupljeno 10.5.2017.
- 102. http://www.us-nano.com/inc/sdetail/20719, pristupljeno 10.5.2017.
- 103. http://www.sherlocks.com.au/the-working-principle-of-a-ball-mill/,pristupljeno 14.4.2017.

## ŽIVOTOPIS

Petar Mijić rođen je 17. kolovoza 1989. godine u Zadru. Nakon završetka osnovne škole upisuje se u Klasičnu gimnaziju Ivana Pavla II. u Zadru. Gimnaziju završava 2008. godine te se iste godine upisuje na Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, smjer naftno rudarstvo, koji završava 2013. godine i stječe titulu magistra inženjera naftnog rudarstva. Krajem 2013. godine zapošljava se u kompaniji INA-Industrija nafte, d.d. prvo kao pripravnik, a zatim kao inženjer u proizvodnji nafte i plina. Od 2015. godine zaposlen na mjestu asistenta na Rudarskogeološko-naftnom fakultetu u Zagrebu, u Zavodu za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku. Tijekom svog rada na fakultetu aktivno sudjeluje u izvođenju nastave za studente preddiplomskog i diplomskog studija naftnog rudarstva, te u znanstvenim projektima i stručnim studijama koje se izrađuju u suradnji s privredom. Član je hrvatskog studentskog ogranka svjetskog udruženja naftnih inženjera. U dosadašnjoj znanstvenoj i stručnoj karijeri objavio je kao autor ili koautor 14 znanstvenih i stručnih radova.

## Popis objavljenih radova

- Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B., Mijić, P., Medved, I. (2020). Deep Underground Injection of Waste from Drilling Activities—An Overview. Minerals, 10(4), 303.
- Mijić, P., Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B., Medved, I. (2019). The influence of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles on filtration properties of drilling muds. Rudarsko-geološko-naftni zbornik, 34(4), 67-77.
- Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B., Medved, I., Mijić, P. (2019). Drilling Waste Injection, Proceedings of the 7th International Symposium Mining and Environmental Protection, Vrdnik, 25 - 28. rujna 2019.
- Gaurina-Međimurec, N., Mijić, P. (2019). Nanočestice u isplaci-rješenje problema tijekom bušenja kroz nekonvencionalna ležišta ugljikovodika?, Annual of the Croatian Academy of Engineering, No. 22, 2019., 275-278.
- 5. Medved, I., Mijić, P., Perić, K. (2019). Analysis of workover causes for wells with installed downhole sucker-rod pumps, Machines. Technologies. Materials., 13(2), 66-69.
- Mijić, P., Mijić, S., Medved, I., Perić, K. (2019). Influence of adding SiO<sub>2</sub> nanoparticles on rheological and filtration properties of water- based muds, Innovations, 7(1), 43-46.
- Perić, K., Preklushaj, R., Medved, I., Mijić, P. (2019). Effect of acid gas content to the dehydration process efficency, Science. Business. Society., 4(1), 3-5.
- Miličević, M., Ključarić, C., Mijić, S., Mijić, P., Gaurina-Međimurec, N. (2018). Utjecaj nanočestica SiO<sub>2</sub> i TiO<sub>2</sub> na svojstva isplaka na bazi vode, Naftaplin : znanstveno-stručno glasilo Hrvatske udruge naftnih inženjera i geologa, 38, 38-47.
- Pašić, B., Gaurina-Međimurec, N., Mijić, P., Barudžija, U. (2017). Application of Outcrops Rock Samples in Laboratory Research of Shale Drilling Fluid Interaction, OMAE2017-62669, Proceedings of the 36th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering OMAE2017, Trondheim, Norway, June 25 - June 30, 2017.
- Mijić, P., Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B. (2017). The Influence of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Properties of Water-Based Mud, OMAE2017-61276, Proceedings of the 36th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering OMAE2017, Trondheim, Norway, June 25 - June 30, 2017.
- 11. Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B., Mijić, P. (2017). Nove tehnologije izrade naftnih i plinskih bušotina, Godišnjak Akademije tehničkih znanosti 2016, Zagreb.

- 12. Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B., Medved, I., Mijić, P. (2017). Analiza rizika izlijevanja nafte u more s bušaćih i eksploatacijskih platformi, Naftaplin : znanstveno-stručno glasilo Hrvatske udruge naftnih inženjera i geologa, 37, 98-109.
- Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B., Mijić, P. (2016). Bušenje kroz zone gubljenja isplake problemi i rješenja, Naftaplin : znanstveno-stručno glasilo Hrvatske udruge naftnih inženjera i geologa, 36, 53-61.
- Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B., Mijić, P. (2015). Risk planning and Mitigation in Oil Well Fields: Preventing Disasters, International Journal of Risk and Contingency Management, Vol.4, 22 p.