Optimiranje sastava cementnih kaša za cementiranje zaštitnih cijevi u bušotinama za utiskivanje ugljikovoga dioksida

Sedić, Krunoslav

Doctoral thesis / Disertacija

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:532214

Rights / Prava: Attribution-NoDerivatives 4.0 International/Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

Repository / Repozitorij:

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

Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Krunoslav Sedić

OPTIMIRANJE SASTAVA CEMENTNIH KAŠA ZA CEMENTIRANJE ZAŠTITNIH CIJEVI U BUŠOTINAMA ZA UTISKIVANJE UGLJIKOVOGA DIOKSIDA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017.

Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Krunoslav Sedić

OPTIMIRANJE SASTAVA CEMENTNIH KAŠA ZA CEMENTIRANJE ZAŠTITNIH CIJEVI U BUŠOTINAMA ZA UTISKIVANJE UGLJIKOVOGA DIOKSIDA

DOKTORSKI RAD

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

Zagreb, 2017.

University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

Krunoslav Sedić

OPTIMIZATION OF CEMENT SLURRY COMPOSITIONS FOR CASING CEMENTING IN CARBON DIOXIDE INJECTION WELLS

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Prof. Nediljka Gaurina-Međimurec

Zagreb, 2017

Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Nediljki Gaurini-Međimurec, te prof. dr. sc. Juraju Šipušiću na pomoći i savjetima prilikom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem poduzeću Crosco, naftni servisi, d.o.o. na financijskoj podršci cijelog poslijediplomskog doktorskog studija i provedenih istraživanja.

Zahvaljujem Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na pomoći u provođenju termogravimetrijskih i rendgenskih difrakcijskih analiza.

Zahvaljujem i prof. dr. sc. Krešimiru Paveliću i prof. dr. sc. Sandri Kraljević-Pavelić na uzorcima zeolita klinoptilolita korištenog u ovom istraživanju, te dr. sc. Markusu Schmidu na uzorcima kalcij-aluminatnog cementa i stručnim savjetima o njegovom optimalnom korištenju.

Na posljetku, veliko hvala mojoj obitelji, ponajprije ženi i djeci koji su podnijeli najveći teret mojeg angažmana na ovom istraživanju, na beskrajnom strpljenju, podršci i pomoći.

SAŽETAK

Ugljikov dioksid utiskuje se kroz utisne bušotine u iscrpljena naftna i plinska ležišta zbog njegovog trajnog zbrinjavanja u svrhu smanjenja emisije u atmosferu ili zbog produljenja proizvodnog vijeka ležišta. Budući da je ugljikov dioksid korozivan, pri njegovu utiskivanju iznimno je važno pravilno odabrati bušotinsku opremu i zaštitne cijevi.

U okviru doktorskog rada ispitano je sveukupno 109 cementnih kaša različitog sastava na temelju čega je za ispitivanje kvalitete cementnog kamena odabrano njih osam i to: (1) na bazi Portland cement API klase G, (2) na bazi Portland cement API klase G s dodatkom 20 % zeolita na masu cementa, (3) na bazi Portland cement API klase G s dodatkom 30 % zeolita na masu cementa, (4) na bazi Portland cement API klase G s dodatkom 40 % zeolita na masu cementa, (5) na bazi geopolimera – mješavina zgure i vapna, (6) na bazi geopolimera – mješavina letećeg pepela i vapna, (7) na bazi kalcij-aluminatnog cementa s dodatkom staklenih mikrokuglica i (8) na bazi kalcij-aluminatnog cementa s dodatkom lateksa.

Obavljena su ispitivanja fizikalnih svojstava cementnih kaša (gustoća, reološka svojstva, filtracija, izdvajanje slobodne vode, sedimentacija, vrijeme zgušnjavanja), fizikalnih svojstava cementnog kamena (tlačna čvrstoća, poroznost, propusnost), kemijsko-mineraloških svojstava cementnog kamena (promjena mase s porastom temperature, određivanje mineralnih faza), te strukturno-morfološka analiza (izgled uzoraka prije i nakon izlaganja okolini zasićenoj s CO_2).

Rezultati ispitivanja pokazali su da cementni kamen nastao iz cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa sa zeolitom ima veću tlačnu čvrstoću, ali istovremeno i veću propusnost u odnosu na cementni kamen nastao iz cementne kaše pripremljene od Portland cementa bez dodatka zeolita. Cementni kamen nastao iz cementnih kaša pripremljenih od geopolimera nije pokazao otpornost prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom. Cementni kamen nastao iz cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa potvrdio je otpornost prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom, međutim, ispitivanjima je ustanovljena pojava pukotina u strukturi cementnog kamena koja je značajno povećala njegovu propusnost i uputila na nužnost daljnjeg istraživanja u svrhu boljeg optimiranja sastava cementne kaše.

Ključne riječi: CO_2, utiskivanje, podzemna ležišta, cementacija, cementni kamen, korozija

EXTENDED ABSTRACT

Injection of carbon dioxide into depleted oil and gas reservoirs is one of the most promising solutions for its long-term capture and storage, and is thereby directly connected to global reduction in emissions of atmospheric greenhouse gases. However, carbon dioxide is a corrosive gas which makes the selection of casing, downhole equipment and cement very challenging in the well design. Casing and downhole equipment should be either made from steel alloys with high chrome content or protected by regular injection of corrosion inhibitors in the case of steel casing pipe. The cement based on Portland cement is susceptible to corrosion in the CO_2 laden fluids or in CO_2 supercritical state. The corrosion process commences with the carbonisation of free $Ca(OH)_2$ and the C-S-H gel. Upon the consumption of all available quantities of $Ca(OH)_2$, the resulting calcium carbonate is converted into a soluble bicarbonate, which is then released from the hardened cement matrix. Consequently, porosity and permeability of the hardened cement increase concomitant with a decrease in its compressive strength, which could lead to poor binding between casing and the hardened cement on one hand, and the hardened cement and the rock formations on the other hand, which may ultimately result in the migration of the injected CO_2 towards the surface. Thus, special types of cement should be used. These could comprise of non-Portland-based cement or cement blends based on Portland cement with the addition of materials which increase hardened cement CO_2 corrosion resistance. Cement slurries made of these special cement systems have to be optimised in order to obtain rheological and filtration properties required for their application under well conditions.

In this doctoral thesis alltogether 109 optimizations of cement slurries were performed which resulted in selection of 8 slurries for further tests on hardened cement: (1) comprising API Portland cement class G, (2) comprising API Portland cement with the addition of 20 % zeolite BWOC, (3) comprising API Portland cement with the addition of 30 % zeolite BWOC, (4) comprising API Portland cement with the addition of 40 % zeolite BWOC, (5) comprising geopolymer based on slag-lime blend, (6) comprising geopolymer based on fly ash-lime blend, (7) comprising calcium aluminate cement with the addition of glass microspheres and (8) comprising calcium aluminate cement with the addition of latex.

Application of optimized cement slurries was presented using the computer simulation of re-lined 101,6 mm (4“) production casing cement job at Žutica and Ivanić oil fields (Croatia), where carbon dioxide is injected underground to enhance the oil production (*EOR – Enhanced Oil Recovery*). Special considerations were given to the flow of cement slurry

through a narrow annular space between the re-lined production casing having the diameter on these oil fields of 101,6 mm (4“) or 88,9 mm (3 1/2“) and the existing 139,7 mm (5 1/2") production casing. Annular space between the two casings ranges from 11,35 mm to 17,7 mm (0,447“ – 0,697“), which differs from the recommended value of 19,1 mm (3/4“) (Adams and Charrier, 1985).

Tests performed in this research included determination of physical properties of cement slurries (density, rheological properties, filtration, free water content, sedimentation, thickening time), determination of physical properties of hardened cement (compressive strength, porosity, permeability), mineralogy analysis (determination of mass loss as a function of increasing temperature, determination of mineral phases) and morphology analysis (hardened cement samples changes in shape and colour before and after exposure to CO_2 environment).

Test results have shown that hardened cement containing Portland cement supplemented with zeolite has increased compressive strength concurrent with increased permeability when compared to hardened cement based on Portland cement without zeolite. Further on, mineralogy analysis has confirmed an overall carbonization of all hardened cement samples based on Portland cement with the addition of zeolite, which lends support for the conclusion that hardened cement based on these compositions is not resistant to CO_2. However, increased values of compressive strength points to the presence of secondary binding reactions which took place during the hydration due to pozzolanic properties of zeolite, while unexpectedly increased porosity and permeability could have arisen as a consequence of excessive zeolite content in the cement slurry composition that had not been completely consumed due to insufficient quantity of calcium hydroxide. Taken into consideration that zeolite is a porous material, its surplus, which did not react with calcium hydroxide, has increased an overall hardened cement porosity and consequently permeability.

Hardened cement samples based on slag-lime and pozzolan-lime cement blends did not show an adequate CO_2 resistance. Compressive strength of all tested samples was significantly lower, while porosity and permeability were higher than that of reference hardened cement samples based on Portland cement. Additionally, cracks were noticed in the cement matrix of these samples.

Hardened cement samples based on calcium aluminate cement confirmed the resistance to CO_2 corrosion. However, cracks in the cement matrix were noticed, which significantly increased samples' permeability. These findings warrant further research based on improved cement slurry compositions.

Key words: CO_2, injection, underground reservoirs, well cementing, hardened cement, corrosion

SADRŽAJ

SAŽETAK .....

EXTENDED ABSTRACT .....

SADRŽAJ .....

POPIS SLIKA .....

POPIS TABLICA .....

POPIS PRILOGA .....

UVOD 1

1. SPECIFIČNOSTI BUŠOTINA ZA UTISKIVANJE CO_2 U PODZEMNE FORMACIJE 5

2. BUŠOTINE EKSPLOATACIJSKIH POLJA UGLJIKOVODIKA ŽUTICA I IVANIĆ 12

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA 17

4. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA 25

4.1. Cementi 25

4.1.1. Građevinski cementi 26
4.1.2. Bušotinski cementi 31
4.1.3. Geopolimeri 34
4.1.4. Cementi odabrani za laboratorijska ispitivanja 35
4.1.4.1. Portland cement API klase G 37
4.1.4.2. Zeolit – dodatak Portland cementu 37
4.1.4.3. Kalcij-aluminatni cement 39
4.1.4.4. Geopolimeri na bazi mješavina zgura-vapno i leteći pepeo-vapno 40

4.2. Dodaci cementu 43

4.2.1. Dispergatori 43
4.2.2. Smanjivači filtracije 44
4.2.3. Usporivači zgušnjavanja 45
4.2.4. Staklene mikrokuglice 46
4.2.5. Antipjenušavci 46
4.2.6. Smanjivači sedimentacije 47
4.2.7. Lateks 48

4.3. Cementne kaše 48

4.3.1. Opis pripreme i metode ispitivanja svojstava cementne kaše 49
4.3.2. Optimiranje sastava cementnih kaša 51

4.3.2.1. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi Portland cementa 54
4.3.2.2. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi Portland cementa s 20 % zeolita .. 57
4.3.2.3. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi Portland cementa s 30 % zeolita .. 61
4.3.2.4. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi Portland cementa s 40 % zeolita .. 65
4.3.2.5. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi geopolimera – mješavina zgura+vapno 71
4.3.2.6. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi geopolimera – mješavina leteći pepeo+vapno 75
4.3.2.7. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi kalcij-aluminatnog cementa s mikrokuglicama 79
4.3.2.8. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi kalcij-aluminatnog cementa s lateksom 91
4.3.3. Sastavi cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 95
4.3.3.1. Rezultati ispitivanja svojstava cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 97
4.3.3.2. Hidraulički proračun cementacije uz primjenu cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 103

4.4. Cementni kamen 113

4.4.1. Priprema uzoraka i ispitivanje tlačne čvrstoće cementnog kamena 114
4.4.2. Određivanje poroznosti uzoraka cementnog kamena 129
4.4.3. Određivanje propusnosti uzoraka cementnog kamena 131
4.4.4. Određivanje izgleda uzoraka nakon premazivanja fenolftaleinom 134
4.4.5. Određivanje kemijsko-mineraloških svojstava uzoraka cementnog kamena 139
4.4.5.1. Priprema uzoraka za kemijsko-mineraloška ispitivanja 139
4.4.5.2. Termogravimetrijska analiza uzoraka cementnog kamena 140
4.4.5.3. Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka cementnog kamena 155

5. DISKUSIJA REZULTATA 164

5.1. Optimiranje sastava cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa sa zeolitom 164
5.2. Optimiranje sastava cementnih kaša pripremljenih od geopolimera 168
5.3. Optimiranje sastava cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa i kalcij-aluminatnog cementa 171
5.4. Kemijsko-mineraloške analize 174

ZAKLJUČAK 176

LITERATURA 179

PRILOZI

POPIS SLIKA

Slika 1.1. Utjecaj tlaka i temperature na ponašanje ugljikova dioksida 6
Slika 1.2. Mogući putovi propuštanja CO_2 u bušotinama vezanim uz utiskivanje ugljikovoga dioksida: a) CO2 utisna bušotina i b) napuštena bušotina 8
Slika 1.3. Otapanje i migracija kalcija te stvaranje različitih zona u cementnom kamenu 9
Slika 2.1. Konstrukcija tipske utisne bušotine na eksploatacijskom polju ugljikovodika Žutica nakon dozacjevljenja 15
Slika 2.2. Konstrukcija tipske utisne bušotine na eksploatacijskom polju ugljikovodika Ivanić nakon dozacjevljenja 15
Slika 4.1. Dijagram toka laboratorijskih ispitivanja za doktorsku disertaciju 25
Slika 4.2. Rešetkasta struktura zeolita 38
Slika 4.3. Međusobno povezane mikropore i kanalići u zeolitu 38
Slika 4.4. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane PC kaše 56
Slika 4.5. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane PC kaše 57
Slika 4.6. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane PC20 kaše 60
Slika 4.7. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane PC20 kaše 61
Slika 4.8. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane PC30 kaše 64
Slika 4.9. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane PC30 kaše 65
Slika 4.10. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane PC40 kaše 70
Slika 4.11. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane PC40 kaše 71
Slika 4.12. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane Z-V kaše 74
Slika 4.13. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane Z-V kaše 75
Slika 4.14. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane LP-V kaše 78

Slika 4.15. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane LP-V kaše 79
Slika 4.16. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane KAC+M kaše 88
Slika 4.17. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane KAC+M kaše 90
Slika 4.18. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane KAC+L kaše 93
Slika 4.19. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane KAC+L kaše 94
Slika 4.20. Gustoća cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 97
Slika 4.21. Odnos smičnih naprezanja i smičnih brzina cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 98
Slika 4.22. Reološki parametri cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja .. 99
Slika 4.23. API filtracija cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 101
Slika 4.24. Vrijeme zgušnjavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 102
Slika 4.25. Konstrukcija bušotine Žu-111 104
Slika 4.26. Konstrukcija bušotine Iva-70 104
Slika 4.27. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša PC) . 105
Slika 4.28. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša PC20) 105
Slika 4.29. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša PC30) 106
Slika 4.30. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša PC40) 106
Slika 4.31. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša Z-V) 107
Slika 4.32. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša LP-V) 107
Slika 4.33. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša KAC+M) 108
Slika 4.34. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša KAC+L) 108
Slika 4.35. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša PC) .. 109
Slika 4.36. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša PC20) 110
Slika 4.37. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša PC30) 110
Slika 4.38. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša PC40) 111
Slika 4.39. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša Z-V) 111
Slika 4.40. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša LP-V) 112
Slika 4.41. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša KAC+M) 112
Slika 4.42. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša KAC+L) 113
Slika 4.43. Razvoj tlačne čvrstoće cementnog kamena nakon 72 sata očvršćavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 115
Slika 4.44. Usporedba razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nakon 24, 48 i 72 sata očvršćavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 116

Slika 4.45. Usporedba vremena potrebnog za razvoj tlačne čvrstoće cementnog kamena 3,5 MPa nastalog iz cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 117
Slika 4.46. Izgled uzoraka cementnog kamena PC prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 120
Slika 4.47. Izgled uzoraka cementnog kamena PC nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 120
Slika 4.48. Izgled uzoraka cementnog kamena PC20 prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 121
Slika 4.49. Izgled uzoraka cementnog kamena PC20 nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 121
Slika 4.50. Izgled uzoraka cementnog kamena PC30 prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 122
Slika 4.51. Izgled uzoraka cementnog kamena PC30 nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 122
Slika 4.52. Izgled uzoraka cementnog kamena PC40 prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 123
Slika 4.53. Izgled uzoraka cementnog kamena PC40 nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 123
Slika 4.54. Izgled uzoraka cementnog kamena Z-V prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 124
Slika 4.55. Izgled uzoraka cementnog kamena Z-V nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 124
Slika 4.56. Izgled uzoraka cementnog kamena LP-V prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 125
Slika 4.57. Izgled uzoraka cementnog kamena LP-V nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 125
Slika 4.58. Izgled uzoraka cementnog kamena KAC+M prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 126
Slika 4.59. Izgled uzoraka cementnog kamena KAC+M nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 126
Slika 4.60. Izgled uzoraka cementnog kamena KAC+L prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 127
Slika 4.61. Izgled uzoraka cementnog kamena KAC+L nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 127
Slika 4.62. Tlačna čvrstoća uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 128
Slika 4.63. Poroznost uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 130
Slika 4.64. Propusnost uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 133
Slika 4.65. Izgled uzoraka cementnog kamena PC, PC20, PC30 i PC40 premazanih fenolftaleinom prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 136
Slika 4.66. Izgled uzoraka cementnog kamena Z-V i LP-V premazanih fenolftaleinom prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 137
Slika 4.67. Izgled uzoraka cementnog kamena KAC+M i KAC+L premazanih fenolftaleinom prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 138
Slika 4.68. Ostrugani slojevi s radijalnog presjeka uzorka cementnog kamena PC40 139

Slika 4.69. Neizotermna termogravimetrijska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija kalcijevoga karbonata 141
Slika 4.70. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena PC 143
Slika 4.71. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena PC20 144
Slika 4.72. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena PC30 145
Slika 4.73. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena PC40 146
Slika 4.74. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena Z-V 147
Slika 4.75. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena LP-V 148
Slika 4.76. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena KAC+M 149
Slika 4.77. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena KAC+L 150
Slika 4.78. Gubitak mase po slojevima odabranih uzoraka između 700 °C i 900 °C 153
Slika 4.79. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena PC 156
Slika 4.80. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena PC20 157
Slika 4.81. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena PC30 158
Slika 4.82. Detalj rezultata rendgenske difrakcijske analize uzorka cementnog kamena PC30 159
Slika 4.83. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena PC40 159
Slika 4.84. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena Z-V 160
Slika 4.85. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena LP-V 161
Slika 4.86. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena KAC+M 162
Slika 4.87. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena KAC+L 163

POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Plan opremanja bušotina eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić vezanih uz EOR projekt 12
Tablica 2.2. Broj opremljenih bušotina eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić vezanih uz EOR projekt u razdoblju od 2013. do 2017. godine 13
Tablica 4.1. Podjela Portland cemenata po vrstama u skladu s normom HRN EN 197-1 27
Tablica 4.2. Klasifikacija Portland cemenata po tlačnoj čvrstoći cementnog Kamena i prirastu tlačne čvrstoće u skladu s normom HRN EN 197-1 27
Tablica 4.3. Mineraloški sastav Portland cementnog klinkera 28
Tablica 4.4. Kemijski sastavi osnovnih vrsta kalcij-aluminatnih cemenata izraženi masenim udjelom oksida 30
Tablica 4.5. Osnovni sastavi bušotinskih cemenata prema klasama i tipovima ... 32
Tablica 4.6. Prikaz sastava cemenata za pripremu cementnih kaša 36
Tablica 4.7. Sastav i fizikalna svojstva cementa Geodur 37
Tablica 4.8. Sastav i fizikalna svojstva zeolita klinoptilolita 39
Tablica 4.9. Sastav cementa HiPerCem, njegova specifična površina i udio čestica većih od 63 μm 40
Tablica 4.10. Sastav i fizikalna svojstva zgure 41
Tablica 4.11. Sastav i fizikalna svojstva letećeg pepela 42
Tablica 4.12. Sastav i fizikalna svojstva vapna 43
Tablica 4.13. Svojstva cementne kaše i cementnog kamena određena rudarskim projektima eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić 51
Tablica 4.14. Ulazni podaci za simulaciju cementacije nove proizvodne kolone Zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 52
Tablica 4.15. Sastav PC cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena 55
Tablica 4.16. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane PC kaše 56
Tablica 4.17. Sastav PC20 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena 58
Tablica 4.18. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane PC20 kaše 59
Tablica 4.19. Sastav PC30 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 1-5 62
Tablica 4.19. Sastav PC30 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 6-10 (nastavak) 63
Tablica 4.20. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane PC30 kaše 64
Tablica 4.21. Sastav PC40 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 1-7 66

Tablica 4.21. Sastav PC40 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 8-14 (nastavak) 67
Tablica 4.21. Sastav PC40 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 15-21 (nastavak) 68
Tablica 4.22. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane PC40 kaše br. 1 do br. 10 69
Tablica 4.22. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane PC40 kaše br. 11 do br. 21 (nastavak) 69
Tablica 4.23. Sastav Z-V cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena 72
Tablica 4.24. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane Z-V kaše 73
Tablica 4.25. Sastav LP-V cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena 76
Tablica 4.26. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane LP-V kaše 78
Tablica 4.27. Sastav KAC+M cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 1-8 80
Tablica 4.27. Sastav KAC+M cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 9-16 (nastavak) 81
Tablica 4.27. Sastav KAC+M cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 17-24 (nastavak) 82
Tablica 4.27. Sastav KAC+M cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 25-32 (nastavak) 83
Tablica 4.27. Sastav KAC+M cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 33-41 (nastavak) 85
Tablica 4.28. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane KAC+M kaše br. 1 do br. 20 87
Tablica 4.28. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane KAC+M kaše br. 21 do br. 41 (nastavak) 87
Tablica 4.29. Sastav KAC+L cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena 91
Tablica 4.30. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane KAC+L kaše 92
Tablica 4.31. Sastavi cementnih kaša za daljnja ispitivanja 96
Tablica 4.32. Gustoća cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 97
Tablica 4.33. Rezultati ispitivanja smičnih naprezanja pri različitim smičnim brzinama za cementne kaša odabrane za daljnja ispitivanja 98
Tablica 4.34. Reološki parametri cementnih kaša za daljnja ispitivanja 99

Tablica 4.35. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 za cementne kaše odabrane za daljnja ispitivanja 100
Tablica 4.36. API filtracija cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 101
Tablica 4.37. Izdvajanje slobodne vode iz cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 101
Tablica 4.38. Sedimentacija cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 101
Tablica 4.39. Vrijeme zgušnjavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 102
Tablica 4.40. Razvoj tlačne čvrstoće cementnog kamena nakon 72 sata očvršćavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja 116
Tablica 4.41. Tlačna čvrstoća uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 128
Tablica 4.42. Poroznost uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 130
Tablica 4.43. Propusnost uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 132
Tablica 4.44. Gubitak mase po slojevima odabranih uzoraka između 700 °C i 900 °C 152

POPIS PRILOGA

Prilog 1. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s Portland cementom bez dodatka komponenti otpornih prema CO_2 koroziji
Prilog 2. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s Portland cementom i 20 % zeolita
Prilog 3. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s Portland cementom i 30 % zeolita
Prilog 4. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s Portland cementom i 40 % zeolita
Prilog 5. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene od geopolimera na bazi mješavine zgure i vapna
Prilog 6. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene od geopolimera na bazi mješavine letećeg pepela i vapna
Prilog 7. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s kalcij-aluminatnim cementom i mikrokuglicama
Prilog 8. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s kalcij-aluminatnim cementom i lateksom
Prilog 9. Neizotermna termogravimetrijska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija kalcijevoga karbonata

UVOD

Utiskivanje ugljikovoga dioksida u iscrpljena naftna i plinska ležišta jedno je od rješenja njegovog dugotrajnog skladištenja u svrhu smanjenja emisije stakleničkih plinova u atmosferu. Osim utiskivanja CO_2 radi trajnog skladištenja, CO_2 se utiskuje u naftna ležišta radi povećanja iscrpka nafte. Međutim, ugljikov dioksid je plin koji je korozivan pa je pri njegovu utiskivanju iznimno važno pravilno odabrati bušotinsku opremu, zaštitne cijevi i cementni kamen otporne prema CO_2 koroziji (Gaurina-Međimurec i Pašić, 2011).

Bušotinska oprema i zaštitne cijevi trebaju biti izrađeni od legiranog čelika s visokim udjelom kroma ili štićeni utiskivanjem inhibitora korozije ukoliko su izrađeni od čelika. Cementne kaše trebaju sadržavati materijale koji povećavaju otpornost cementnog kamena prema CO_2 koroziji. Međutim, sastav cementnih kaša mora biti optimiran na način da budu primjenjive u bušotinskim uvjetima (Sedić i Gaurina-Međimurec, 2014). To znači da:

- viskoznost cementne kaše mora biti optimirana na način da njeno protjecanje prstenastim prostorom, tijekom cementacije, ne uzrokuje tlak veći od tlaka raspucavanja stijena;
- vrijeme zgušnjavanja u uvjetima tlaka i temperature u bušotini mora biti dovoljno dugo da osigura nesmetan tijek cementacije;
- ne smije nastati prekomjerno izdvajanje slobodne vode iz cementne kaše, te pojava sedimentacije ili segregacije čestica kao njegova direktna posljedica;
- filtracija cementne kaše mora biti optimirana na način da se spriječi njena dehidracija pod tlakom u bušotini;
- cementni kamen treba u predviđenom roku razviti dovoljnu tlačnu čvrstoću kako bi se moglo nastaviti s daljnjim radovima.

Cementni kamen, očvrsnuo iz cementne kaše za čiju se pripremu koristi Portland cement, u kontaktu s CO_2 prolazi kroz proces karbonatizacije u kojem se CO_2 povezuje sa slobodnim kalcijevim hidroksidom nastalim tijekom hidratacije i tvori kalcijev karbonat. Kasnijim reakcijama kalcijev karbonat se otapa u vodi zasićenoj CO_2 i izlužuje iz cementnog kamena u obliku kalcijevoga hidrogenkarbonata što za posljedicu ima povećanje poroznosti i propusnosti, te smanjenje tlačne čvrstoće cementnog kamena (Kutchko *et al.*, 2007; Barlet-Gouedard *et al.*, 2009; Carey *et al.*, 2007; Gaurina-Međimurec, 2010; Gaurina-Međimurec *et al.*, 2010; Teodoriu *et al.*, 2010). Kroz takav cementni kamen CO_2 može migrirati prema površini i ponovo završiti u okolišu (Gasda *et al.*, 2004; Sweatman *et al.*, 2009). Iz tog razloga

mogućnost dugotrajne izolacije slojeva u koje se utiskuje CO_2 nije moguća primjenom običnog Portland cementa.

Jedno od rješenja za izradu cementnog kamena otpornog prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom je primjena cementnih mješavina u čijem se sastavu nalaze pucolani (Santra *et al.*, 2009; Lesti *et al.*, 2012; Brandl *et al.*, 2011). Pucolani su materijali koji u prisustvu vode, reagiraju s kalcijevim hidroksidom tvoreći nove spojeve koji posjeduju vezivna svojstva (Taylor, 1990). Proces njihovog djelovanja tijekom hidratacije cementne kaše naziva se sekundarnom reakcijom vezanja u kojoj pucolani reagiraju sa slobodnim kalcijevim hidroksidom koji nastaje kao produkt hidratacije smanjujući na taj način njegov ukupni udio u cementnom kamenu. Istovremeno, spojevi koji nastaju popunjavaju mikropore unutar cementnog matriksa, a rezultat je smanjenje propusnosti i poroznosti, te povećanje tlačne čvrstoće cementnog kamena (Nelson *et al.*, 2006).

Drugo rješenje za pripremu CO_2 otpornog cementa je primjena cemenata koji ne sadrže Portland cement kao što su: kalcij-aluminatni, kalcij-sulfoaluminatni, magnezijev, asfaltni te cement na bazi geopolimera (Onan, 1984; Benge i Dew, 2005; Benge, 2005; Benge, 2009; Sugama, 2006a; Nasvi *et al.*, 2012; Nasvi *et al.*, 2013). Najveću otpornost prema CO_2 koroziji ima cementni kamen nastao iz kalcij-aluminatnog cementa koji prema nekim autorima uopće ne reagira s ugljikovim dioksidom (Benge i Dew, 2005; Benge, 2005). Onan (1984) je ustanovio da specijalni cementi, poput kalcij-aluminatnog, anorgansko-polimernog, te cementa na bazi epoksidne smole i kvarca mogu u potpunosti spriječiti karbonatizaciju. Slične rezultate je dobio i Sugama (2006a) koji je ustanovio da cementni kamen nastao iz cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa pokazuje značajno višu otpornost prema CO_2 koroziji od onog nastalog iz cementne kaše na bazi običnog Portland cementa. Benge (2009) navodi da su cementi na bazi geopolimera te magnezijevi i asfaltni cementi korišteni za cementacije zaštitnih cijevi u bušotinama za utiskivanje ugljikovoga dioksida u podzemna ležišta, ali ne navodi s kakvim uspjehom. Geopolimeri na bazi mješavine zgura+vapno i pucolan+vapno do sada još nisu bili ispitivani na otpornost prema CO_2 koroziji.

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj ugljikovoga dioksida na svojstva cementnog kamena, nastalog iz nekoliko cementnih kaša različitog sastava, koji do sada nije ispitan na otpornost prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom, a u svrhu cementiranja bušotina predviđenih za utiskivanje ugljikovoga dioksida u podzemna ležišta. Nadalje, dobivene rezultate cilj je s jedne strane usporediti s rezultatima ispitivanja cementnog kamena nastalog očvršćavanjem iz cementne kaše na bazi cementa koji ne sadrži komponente koje povećavaju

otpornost prema CO_2 koroziji, te s druge strane iz cementne kaše na bazi cementa za kojeg se u znanstvenoj literaturi navodi da očvršćava u cementni kamen velike otpornosti (Onan, 1984; Benge i Dew, 2005; Benge, 2005; Sugama, 2006a). Shodno tome, nekoliko je vrsta cemenata ispitano u ovom istraživanju: (1) Portland cement API klase G; (2) Portland cement API klase G s dodatkom zeolita klinoptilolita za kojeg neki autori tvrde da kao dodatak Portland cementu vrlo učinkovito smanjuje količinu kalcijevoga hidroksida tijekom hidratacije cementne kaše i shodno tome smanjuje stupanj karbonatizacije (Uzal i Turanli, 2012; Yilmaz *et al.*, 2009); (3) kalcij-aluminatni cement; (4) geopolimer – mješavina zgure i vapna i (5) geopolimer – mješavina letećeg pepela i vapna. Posljednja tri cementa ne sadrže Portland cement, te je pretpostavka da mehanizam djelovanja CO_2 korozije neće na njih djelovati ili da će djelovati manjim intenzitetom. Ispitivanje je trebalo obuhvaćati još jedan tip cementa, API Portland cement klase J, međutim taj je cement isključen iz ovog istraživanja jer se više ne može nabaviti na tržištu.

Osim optimiranja i ispitivanja novih sastava cementnih kaša iz kojih nastaje cementni kamen otporan prema CO_2 koroziji, ovom disertacijom postavljeni su i dodatni ciljevi vezani uz utiskivanje ugljikovoga dioksida u podzemna ležišta. To ponajprije podrazumijeva primjenjivost odabrane cementne kaše pri cementiranju zaštitnih cijevi u bušotinama za utiskivanje ugljikovoga dioksida. Naime, utiskivanje u iscrpljena ili stara ležišta iz kojih se ugljikovodici više ne mogu pridobivati eruptivnim načinom pridobivanja često je vezano uz probleme izakolonske migracije fluida koja se javlja uslijed oštećenja kolona zaštitnih cijevi i cementnog kamena uzrokovanih starošću bušotina. Ugrađene proizvodne kolone zaštitnih cijevi i cementni kamen u velikom broju slučajeva ne mogu osigurati potrebnu hermetičnost, te se stoga u takvim slučajevima ponekad pribjegava ugradnji dodatnih, novih kolona zaštitnih cijevi unutar postojećih. Odabirom tih kolona zaštitnih cijevi nastoji se što je moguće više smanjiti negativan utjecaj smanjenog promjera kolone na budući kapacitet utiskivanja pa se shodno tome odabiru kolone neznatno manjeg promjera od promjera postojećih kolona zaštitnih cijevi. Time se neminovno postiže mali zazor između dvije kolone što značajno narušava učinkovitost cementacije zbog povećanog otpora protjecanju cementne kaše prstenastim prostorom. Smatra se da optimalni zazor iznosi 19,1 mm (3/4“) s obje strane kolone zaštitnih cijevi (Adams i Charrier, 1985). Dodatni ciljevi ove disertacije stoga su: (1) optimiranje sastava cementnih kaša za cementiranje kolona zaštitnih cijevi u bušotinama za utiskivanje ugljikovoga dioksida i (2) optimiranje cementacije zaštitnih cijevi pri protjecanju cementne kaše prstenastim prostorom za zazor manji od 19,1 mm (3/4“).

Provedeno je optimiranje i simulacija protjecanja cementne kaše na primjeru bušotina eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić. Naime, ta polja odabrana su za utiskivanje ugljikovoga dioksida u sklopu projekta povećanja iscrpka nafte iz postojećih ležišta (*engl. Enhanced Oil Recovery – EOR*) gdje se utisnuti ugljikov dioksid koristi kao potisni fluid kojim se potiče povećanje pridobivanja nafte iz ležišta postojećim eksploatacijskim naftnim bušotinama. Ugradnjom novih proizvodnih kolona u te bušotine zazor se ponegdje smanjio na 11,35 mm (0,447“) što značajno odstupa od preporučenih optimalnih vrijednosti i zahtijeva pažljivo optimiranje cementacije, a posebno vrijednosti viskoznosti i protoka cementne kaše.

1. SPECIFIČNOSTI BUŠOTINA ZA UTISKIVANJE CO_2 U PODZEMNE FORMACIJE

Tehnologija bušenja i opremanja bušotina za utiskivanje ugljikovoga dioksida u podzemne formacije vrlo je slična tehnologiji bušenja i opremanja eksploatacijskih naftnih i plinskih bušotina. Osnovni dijelovi koji osiguravaju stabilnost bušotine i sprječavaju migraciju CO_2 iz utisnog ležišta u druge slojeve u bušotini su: (1) zaštitne cijevi; (2) cementni kamen; (3) uzlazne cijevi i (4) paker. Ušće bušotine oprema se bušotinskom glavom i erupcijskim uređajem. Bušotinska glava oprema se ventilima za svaku ugrađenu kolonu zaštitnih cijevi u svrhu praćenja tlakova u svim prstenastim prostorima između kolona zaštitnih cijevi, te proizvodne kolone zaštitnih cijevi i uzlaznih cijevi. Uređaji za praćenje tlaka, temperature i protoka utiskivanja spajaju se sa senzorima ugrađenim na erupcijski uređaj. Na vrhu erupcijskog uređaja ugrađuje se ventil za utiskivanje CO_2, te ventil koji omogućava izvođenje karotažnih mjerenja (Sedić *et al.*, 2015).

Međutim, s obzirom na to da je ugljikov dioksid korozivan fluid, te da se utiskuje primjenom tlaka s površine, sva ugrađena bušotinska podzemna i nadzemna oprema treba biti dizajnirana na način da bude otporna prema koroziji u svim dijelovima izloženim utiskivanju, te da izdrži maksimalno očekivano naprezanje u uvjetima visokog tlaka uzrokovanog utiskivanjem (Sedić *et al.*, 2015).

Korozija uzrokovana ugljikovim dioksidom nastaje kao posljedica izloženosti bušotinske opreme, zaštitnih cijevi i cementnog kamena ugljičnoj kiselini koja nastaje uslijed kemijske reakcije između ugljikovoga dioksida i vode u bušotini. Osim u bušotini, reakcija može nastati i u porama cementnog kamena jer on također, u određenom postotku, sadrži vodu. Naime, CO_2 prilikom utiskivanja u duboko zalježuće slojeve može prodrijeti u strukturu cementnog kamena i otopiti se u vodi koja se nalazi u pornom prostoru, te stvoriti ugljičnu kiselinu (Onan, 1984; Bellarby, 2009; Santra *et al.*, 2009; Benge, 2009). Reakcija je prikazana sljedećim izrazima:

$$CO_2\,(g) \longleftrightarrow CO_2\,(aq) \qquad (1)$$

$$CO_2\,(aq) + H_2O \longleftrightarrow H_2CO_3\,(aq) \qquad (2)$$

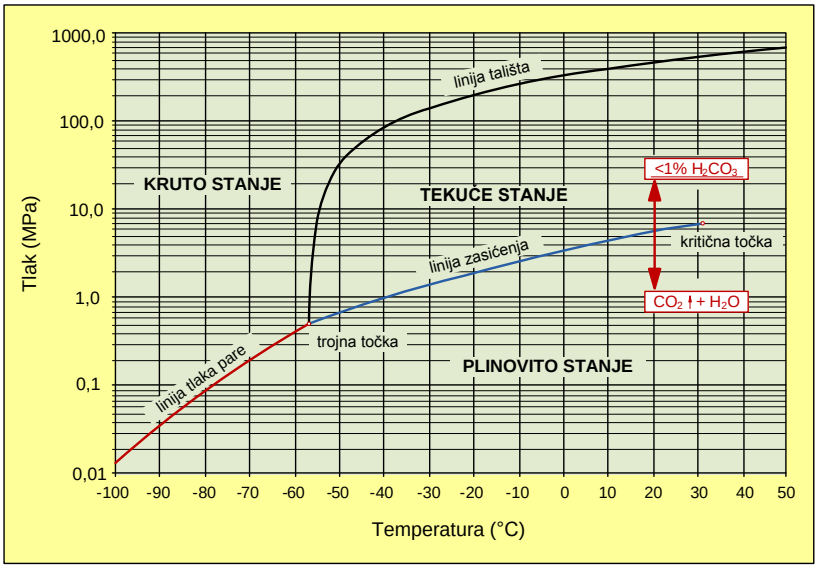
Fizikalna svojstva ugljikovoga dioksida mijenjaju se ovisno o temperaturi i tlaku (Vignes *et al.*, 2010). Fazni dijagram prikazan je na slici 1.1. (Sweatman *et al.*, 2009; Gaurina-Međimurec, 2010).

Pri tlaku 0,1 MPa, koliko otprilike iznosi atmosferski tlak, CO_2 iz plinovitog stanja direktno prelazi u kruto pri temperaturama nižim od -78,5 °C, odnosno iz krutog direktno sublimira u plinovito pri temperaturama višim od -78,5 °C. Kruto stanje ugljikovoga dioksida naziva se „suhi led“.

Trojna točka, u kojoj su sva tri agregatna stanja u ravnoteži, određena je tlakom 0,51 MPa i temperaturom -56,4 °C. Pri tlakovima nižim od 0,51 MPa ugljikov dioksid je, ovisno o temperaturi, u krutom ili plinovitom stanju.

Kritična točka određena je tlakom 7,3 MPa i temperaturom 31,1 °C. Pri temperaturama višim od 31,1 °C prelazi u takozvano superkritično stanje u kojem ima svojstva i plina i tekućine. U bušotinskim uvjetima to znači da je dubina već od 800 m dovoljna za prelazak CO_2 u superkritično stanje (Onan, 1984).

U tipičnim ležišnim uvjetima vrijednost gustoće CO_2 je za 30-40 %, a viskoznost 5-10 puta manja od vrijednosti za slojnu vodu (Ennis-King i Paterson, 2002). Zbog toga CO_2 može puno bolje, i od plina i od tekućine, prodrijeti u pore ležišnih stijena (Price i Smith, 2008). Osim pri vrlo visokim tlakovima, CO_2 ima manju gustoću od gustoće većine nafti, a veću od gustoće plinovitih ugljikovodika. Stoga će se u ležištu nastojati akumulirati iznad vode i nafte i ostvarivati kontakt s kanalom bušotine u gornjem dijelu ležišta (Gaurina-Međimurec, 2010). Međutim, CO_2 će se s vremenom početi otapati u slojnoj vodi tvoreći ugljičnu kiselinu i tonuti ispod slojne vode zbog povećanja gustoće za otprilike 1 % (Ennis-King i Paterson, 2002). U tom slučaju, CO_2 će kontakt s kanalom bušotine ostvarivati u donjem dijelu ležišta i to u vidu ugljične kiseline.



Slika 1.1. Utjecaj tlaka i temperature na ponašanje ugljikova dioksida (Sweatman *et al.*, 2009; Gaurina-Međimurec, 2010)

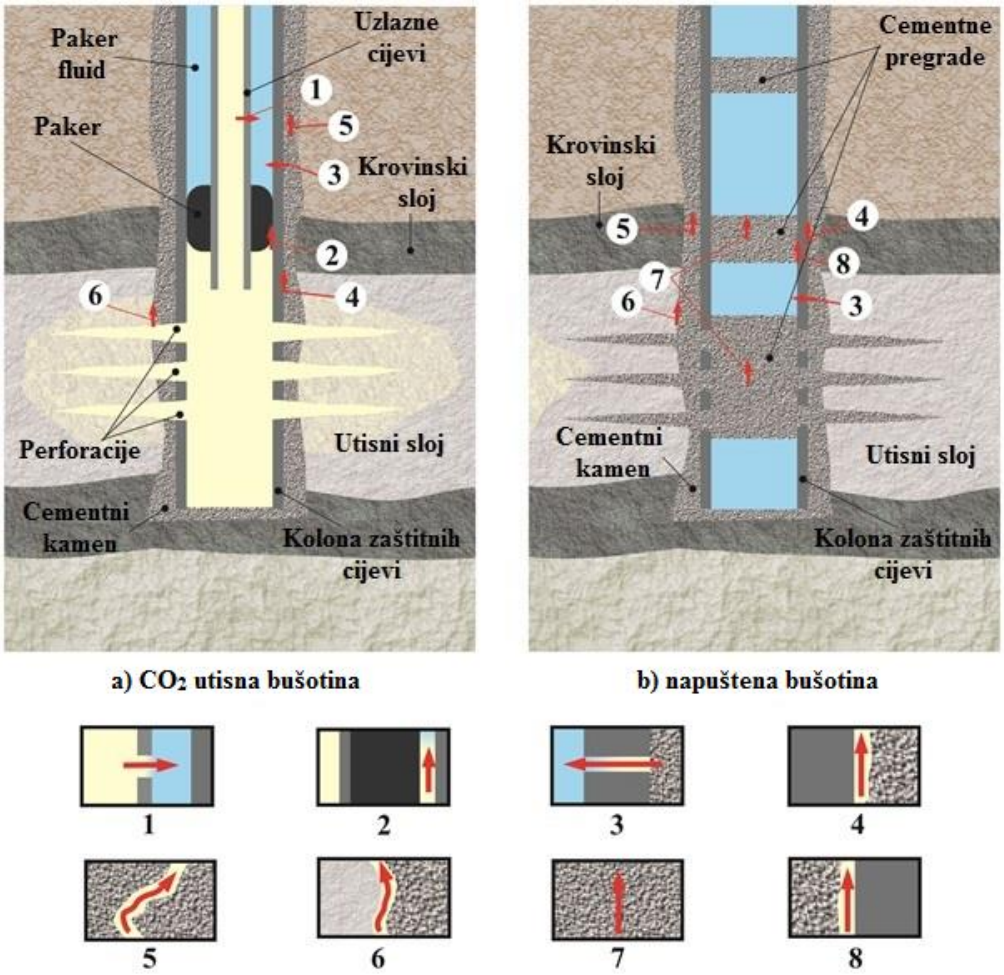
Korozija bušotinske opreme, zaštitnih cijevi i cementnog kamena, osim u utisnim bušotinama, može nastati i u postojećim bušotinama čiji kanali prolaze kroz utisno ležište (Vignes *et al.*, 2010). To je čest slučaj kod utiskivanja CO_2 u isrpljena naftna i plinska ležišta kod kojih nisu sve postojeće bušotine predviđene da budu utisne, ili se izrađuju nove utisne bušotine za CO_2. Neke od postojećih bušotina mogu biti eksploatacijske poput bušotina obuhvaćenih projektima povećanja iscrpka nafte gdje se ugljikov dioksid utiskuje kroz utisne bušotine radi potiskivanja nepokretne nafte u ležištu prema eksploatacijskim bušotinama, dok druge mogu biti bušotine koje se više ne koriste i trajno su napuštene ili tehnički likvidirane.

Mjesta u bušotini koja mogu postati putevi propuštanja CO_2 prikazana su na slici 1.2. (Gaurina-Međimurec i Pašić, 2011):

- oštećenje stijenki uzlaznih cijevi (slika 1.2. – 1)
- kontakt pakera i kolone zaštitnih cijevi (slika 1.2. – 2),
- oštećenje stijenki kolone zaštitnih cijevi (slika 1.2. – 3)
- kontakt kolone zaštitnih cijevi i cementnog kamena izvan kolone (slika 1.2. – 4),
- mikropukotine u cementnom kamenu u prstenastom prostoru (slika 1.2. – 5)
- kontakt ležišnih stijena i cementnog kamena (slika 1.2. – 6).
- mikropukotine u cementnim pregradama (slika 1.2. – 7)
- kontakt kolone zaštitnih cijevi i cementnog kamena unutar kolone (slika 1.2. – 8),

Najčešći uzročnik propuštanja CO_2 u bušotinama za utiskivanje CO_2 su zone slabe izolacije cementnim kamenom, bilo da su nastale uslijed loše izvedbe cementacije, bilo uslijed lošeg dizajna cementne kaše iz koje je nastao cementni kamen podložan CO_2 koroziji (Vignes *et al.*, 2010). Naime, Portland cement podložan je koroziji kada se nalazi u okolini u kojoj se nalazi CO_2 otopljen u vodi ili u superkritičnom stanju. Kemijske reakcije koje se dešavaju prilikom kontakta CO_2 s cementnim kamenom uzrokuju nastanak kalcijevoga karbonata iz kalcijevoga hidroksida i kalcij-silikat-hidrat (C-S-H) gela (Kutchko *et al.*, 2007). Kasnijim procesima kalcijev karbonat se otapa u ugljičnoj kiselini koja nastaje kada se CO_2 u bušotini otapa u vodi ili fluidu na bazi vode, te se u konačnici izlužuje iz strukture cementnog kamena uzrokujući povećanje poroznosti, propusnosti i smanjenje tlačne čvrstoće (Gaurina-Međimurec, 2010).

Cijeli proces može se opisati s tri kemijske reakcije (slika 1.3.): (1) nastanak ugljične kiseline, (2) karbonatizacija kalcijevoga hidroksida i kalcij-silikat-hidrata, (3) otapanje kalcijevoga karbonata (Onan, 1984; Bellarby, 2009; Santra *et al.*, 2009; Benge, 2009).



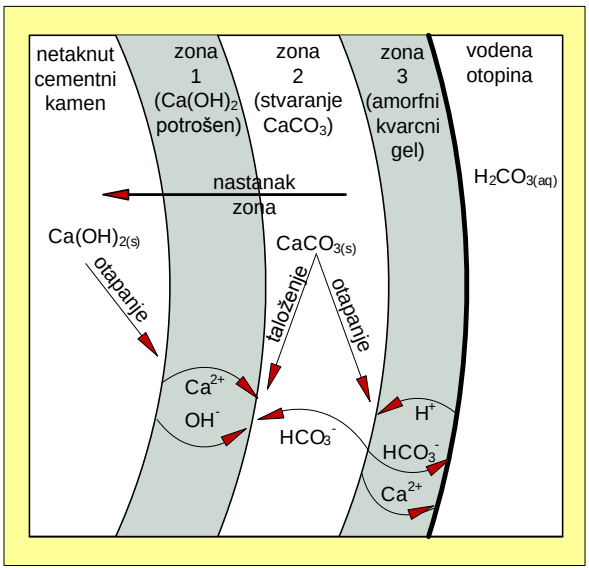
Slika 1.2. Mogući putovi propuštanja CO_2 u bušotinama vezanim uz utiskivanje ugljikovoga dioksida: a) CO_2 utisna bušotina i b) napuštena bušotina (Gaurina-Međimurec i Pašić, 2011)

Nastanak ugljične kiseline uzrokuje snižavanje pH otopine, u ovisnosti o temperaturi, parcijalnom tlaku CO_2, te ostalim ionima prisutnim u vodi, na primjer iz soli. Kontaktom vodene otopine CO_2 s cementnim kamenom, kalcijev hidroksid se rastavlja na Ca^{2+} i $2OH^-$ ione. Ca^{2+} izlužuje se iz strukture cementnog uzrokujući u manjoj mjeri povećanje poroznosti (slika 1.3., zona 1).

Kada otopljeni CO_2 u vodi dođe u doticaj s cementnim kamenom uzrokuje kemijske reakcije koje za posljedicu imaju stvaranje kalcijevoga karbonata (slika 1.3., zona 2). Jedna reakcija je sa slobodnim kalcijevim hidroksidom u strukturi cementnog kamena, a druga je s kalcij-silikat-hidratom. Procesi se nazivaju karbonatizacija i prikazani su sljedećim jednadžbama:

$$Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2H_2O \quad (3a)$$

$$3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O + 3H_2CO_3 \longrightarrow 3CaCO_3 + 2SiO_2\,(gel) + 3H_2O \quad (3b)$$



Slika 1.3. Otapanje i migracija kalcija te stvaranje različitih zona u cementnom kamenu (Sweatman *et al.*, 2009, Gaurina-Međimurec, 2010)

Procesi karbonatizacije imaju za posljedicu povećanje gustoće i tlačne čvrstoće, te smanjenje propusnosti stvrdnutog cementnog kamena koja umanjuje intenzitet daljnjeg prodiranja CO_2 u strukturu cementnog kamena. Osim toga, cementni kamen može povećati svoj obujam i do 6 % što u nekim slučajevima uzrokuje nastanak pukotina (Santra *et al.*, 2009). Brzina karbonatizacije ovisi ponajprije o temperaturi, ali i o tipu cementa, njegovom sastavu, vodocementnom omjeru cementne kaše, parcijalnom tlaku CO_2, te poroznosti i propusnosti cementnog kamena (Kutchko *et al.*, 2007; Santra *et al.*, 2009). U početku se karbonatizacija odvija vrlo brzo, no kasnije se usporava zbog sve slabije mogućnost prodiranja CO_2 u strukturu cementnog kamena uslijed smanjenja propusnosti uzrokovane samom karbonatizacijom (Santra *et al.*, 2009). Stvaranje kalcijevoga karbonata ne predstavlja problem sve dok ga se ne stvori toliko da počne uzrokovati nastanak pukotina (Sweatman *et al.*, 2009). Drugim riječima, umjerena karbonatizacija može koristiti jer smanjuje poroznost i propusnost cementnog kamena, te povećava njegovu tlačnu čvrstoću dok pretjerana karbonatizacija može rezultirati razaranjem strukture cementnog kamena (Carey *et al.*, 2007).

Kalcijev karbonat slabije je topiv u vodi od kalcijevoga hidroksida, te njegovo otapanje slijedi tek kad je sav kalcijev hidroksid potrošen ili više nije dostupan. Proces je dugotrajan i događa se samo kad je cementni kamen u dodiru s vodenom otopinom koja sadrži CO_2 (Gaurina-Međimurec, 2010). Proces se naziva bikarbonatizacija, a kemijska reakcija opisana je sljedećom jednadžbom:

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2 \qquad (4)$$

Rezultat je kalcijev hidrogenkarbonat koji je topljiv u vodi, te se kao takav može lagano izlužiti iz strukture cementnog kamena (slika 1.3., fronta između zona 2 i 3). Posljedica ove reakcije je povećanje poroznosti i propusnosti cementnog kamena, te smanjenje njegove tlačne čvrstoće što može dovesti do djelomičnog ili u nekim slučajevima čak potpunog gubitka izolacijskih svojstava cementnog kamena (Santra *et al.*, 2009). Otapanjem kalcijevoga karbonata, ostatak C-S-H se pretvara u amorfni silika gel koji je visoko porozan i strukturno narušen (slika 1.3., zona 3).

Međutim, iako laboratorijska ispitivanja potvrđuju koroziju cementnog kamena, ostaje otvoreno pitanje brzine njezinog napretka. Naime, istraživanja grupe autora (Carey *et al.*, 2007) rađena na uzorcima cementnog kamena prikupljenim jezgrovanjem iz bušotina s polja SACROC u Sjedinjenim Američkim Državama, jednog od najstarijih koje se koristi za utiskivanje CO_2, ukazuju da je hermetičnost bušotine očuvana unatoč određenom stupnju karbonatizacije. Cementni kamen iz tih bušotina nastao je iz cementne kaše na bazi čistog Portland cementa i vode, a uvjeti kojima je bio izložen kroz razdoblje od 30 godina bili su 54 °C i 18 MPa.

Jedan od razloga za nepodudaranje rezultata laboratorijskih ispitivanja i terenskih mjerenja je nepostojanje standardnog protokola za: uređaje kojima se ispituje otpornost cementnog kamena prema CO_2 koroziji, uvjete ili postupke ispitivanja (Gaurina-Međimurec, 2010).

Model izračuna brzine korozije i njen utjecaj na dugotrajna izolacijska svojstva cementnog kamena u bušotinama za utiskivanje CO_2 (do 1000 godina) je područje koje se još uvijek intenzivno istražuje.

Posljedice propuštanja, osim ispuštanja ugljikovoga dioksida u atmosferu, mogu u bušotinama koje nisu utisne, ali ostvaruju kontakt s utisnim ležištem, biti dotok CO_2 u bušotinu, odnosno u najgorem slučaju njegovo nekontrolirano izbacivanje iz bušotine. U tom slučaju moguća su dva događaja (Vignes *et al.*, 2010):

- CO_2 će iz superkritičnog stanja preći u plinovito stanje uz značajno povećanje obujma. Plin će na putu prema površini nastaviti ekspandirati što će za posljedicu imati povećanje brzine protjecanja. Fluidi iz bušotine će biti brzo izbačeni što će dodatno smanjiti hidrostatski tlak i omogućiti još veći dotok CO_2 u bušotinu. Reakcija je brza i uzrokuje veliku brzinu protjecanja na ušću bušotine što može dodatno otežati ponovnu uspostavu kontrole tlaka u bušotini;
- CO_2 će iz superkritičnog stanja preći u plinovito uz značajno povećanje obujma i pothlađivanje bušotine. Na površini je zbog toga moguća pojava bijele plinske

izmaglice, a ukoliko temperatura padne ispod trojne točke, i pojava čestica suhog leda koji može ugroziti sigurnost ljudi i uzrokovati oštećenje bušotinske i površinske opreme.

Na temelju prethodno iznešenog može se zaključiti da dugotrajna izolacija slojeva, u koje se utiskuje CO_2, zahtijeva izradu, opremanje i održavanje bušotina uz primjenu materijala i opreme otpornih prema CO_2 koroziji. Zaštitne i uzlazne cijevi, te ostala bušotinska i površinska oprema treba biti izrađena od legiranog čelika s visokim udjelom kroma (Duplex 25Cr) ili štićena redovnim utiskivanjem inhibitora korozije ukoliko je izrađena od čistog čelika. Cementne mješavine za pripremu cementne kaše trebaju osigurati nastanak cementnog kamena otpornog prema CO_2 koroziji.

2. BUŠOTINE EKSPLOATACIJSKIH POLJA UGLJIKOVODIKA ŽUTICA I IVANIĆ

Eksploatacijska polja ugljikovodika Žutica i Ivanić nalaze se u sjeverozapadnom dijelu savske depresije, oko 35 km od Zagreba. Prvi gravimetrijski premjeri i istraživački radovi na tom prostoru obavljeni su u razdoblju od 1940. do 1942. godine. Tijekom 1954. godine počelo je snimanje seizmičkih profila u svrhu definiranja prostora južno od eksploatacijskog polja ugljikovodika Kloštar prema dubljem dijelu savske depresije. Oba polja otkrivena su 1963. godine i od tada do danas izrađeno je 317 kanala bušotina na eksploatacijskom polju Žutica i 86 kanala bušotina na eksploatacijskom polju Ivanić (Lukačević *et al.*, 2016; Živković *et al.*, 2013a; Živković *et al.*, 2013b).

Projekt primjene tercijarnih metoda za povećanja iscrpka nafte započeo je 2001. godine kada se na eksploatacijskom polju Ivanić, uz obustavljanje pridobivanja nafte i plina na ograničenom dijelu ležišta $\gamma_{2/4}$, započelo s utiskivanjem vode. Prvi ciklus utiskivanja ugljikovoga dioksida u isto ležište započeo je 2003. godine kroz bušotinu Iva-28 (Novosel, 2010).

Proširenje projekta na eksploatacijsko polje Žuticu, te primjena metode istiskivanja nafte i plina izmjeničnim utiskivanjem vode i CO_2 (*engl. Water Alternating Gas – WAG*) započelo je 2013. godine. U razdoblju od 2013. do 2016. godine planirano je na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić opremiti 62 utisne i 162 eksploatacijske naftne bušotine (tablica 2.1.). Od toga je do 2017. godine opremljeno 51 utisnih i 149 eksploatacijskih bušotina, a tijekom 2017. godine planira se opremiti još 3 utisne na eksploatacijskom polju ugljikovodika Žutica (tablica 2.2.).

Tablica 2.1. Plan opremanja bušotina eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić vezanih uz EOR projekt (Živković *et al.*, 2013a; Živković *et al.*, 2013b)

Eksploatacijsko polje ugljikovodika	**Broj bušotina**		
	Utisne bušotine za CO_2 i vodu	**Utisne bušotine za vodu**	**Eksploatacijske naftne bušotine**
Ivanić	14	5	44
Žutica	32	11	118
Ukupno	**46**	**16**	**162**

Tablica 2.2. Broj opremljenih bušotina eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić vezanih uz EOR projekt u razdoblju od 2013. do 2017. godine

Eksploatacijsko polje ugljikovodika	**Broj bušotina**		
	Utisne bušotine za CO_2 i vodu	**Utisne bušotine za vodu**	**Eksploatacijske naftne bušotine**
Ivanić	14	5	43
Žutica	24 (+3)	8	106
Ukupno	**38 (+3)**	**13**	**149**

Tipična konstrukcija bušotina na eksploatacijskom polju Žutica sastoji se od uvodne kolone promjera 339,7 mm (13 3/8“), tehničke kolone promjera 244,5 mm (9 5/8“), te proizvodne kolone promjera 139,7 mm (5 1/2"). Tipična konstrukcija na eksploatacijskom polju Ivanić sastoji se od: tehničke kolone promjera 244,5 mm (9 5/8“) i proizvodne kolone promjera 139,7 mm (5 1/2") (Živković *et al.*, 2013a; Živković *et al.*, 2013b). Međutim, da bi se postojeće bušotine mogle koristiti za utiskivanje ugljikovoga dioksida u podzemna ležišta ugrađene kolone zaštitnih cijevi moraju udovoljavati određenim kriterijima. U rudarskim projektima eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić propisano je sljedeće:

- bušotinska oprema i materijali koji dolaze u kontakt s utisnim fluidom moraju biti otporni prema CO_2 koroziji;
- proizvodna kolona mora biti hermetična pri tlaku 200 bar.

S obzirom na to da su bušotine eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić stare više od 40 godina i da su izrađene u svrhu pridobivanja nafte i prirodnog plina, a ne u svrhu utiskivanja ugljikovoga dioksida u dubokozaležuće slojeve, ispostavilo se da ne zadovoljavaju navedene kriterije. Stoga se pristupilo odabiru novih materijala i opreme, a razmatrano je nekoliko mogućnosti rekonstrukcija i opremanja (INA, 2011):

- Za utisne bušotine:
  - ugradnja i cementacija nove proizvodne kolone promjera 101,6 mm (4“) ili 88,9 mm (3 1/2“) unutar postojeće kolone zaštitnih cijevi promjera 139,7 mm (5 1/2");
  - ugradnja nove proizvodne kolone promjera 101,6 mm (4“) ili 88,9 mm (3 1/2“) unutar postojeće kolone zaštitnih cijevi promjera 139,7 mm (5 1/2") s bubrećim pakerom iznad perforacija;
  - ugradnja i cementacija uzlaznih cijevi promjera 88,9 mm (3 1/2“) unutar postojeće kolone zaštitnih cijevi promjera 139,7 mm (5 1/2");

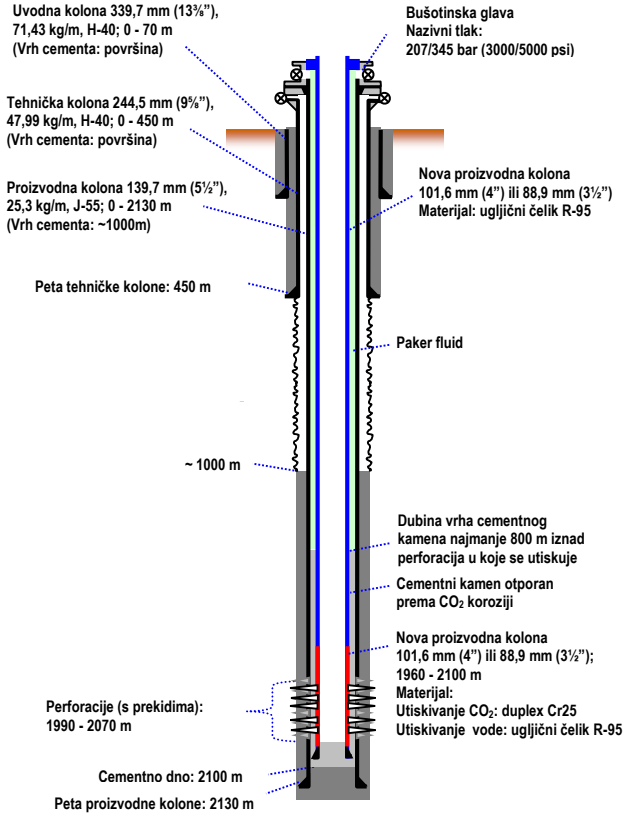
- ugradnja i cementacija lajner kolone promjera 88,9 mm (3 1/2“) unutar postojeće kolone zaštitnih cijevi promjera 139,7 mm (5 1/2"), s vješalicom iznad perforacija i uzlaznim cijevima spojenim s njom.

- Za eksploatacijske naftne bušotine:
  - primjena dosadašnje tehnologije – dubinske klipne pumpe s njihalicom uz primjenu inhibitora korozije;
  - plinsko podizanje nafte uz odabir bušotinske opreme, te zaštitnih i uzlaznih cijevi otpornih prema koroziji ili obloženih antikorozivnim materijalima na dijelovima u dodiru s CO_2;
  - primjena vijčanih pumpi,
  - primjena električnih uronjivih pumpi sa separatorom nafte i vode, te obilaznim vodom za plin na površini.

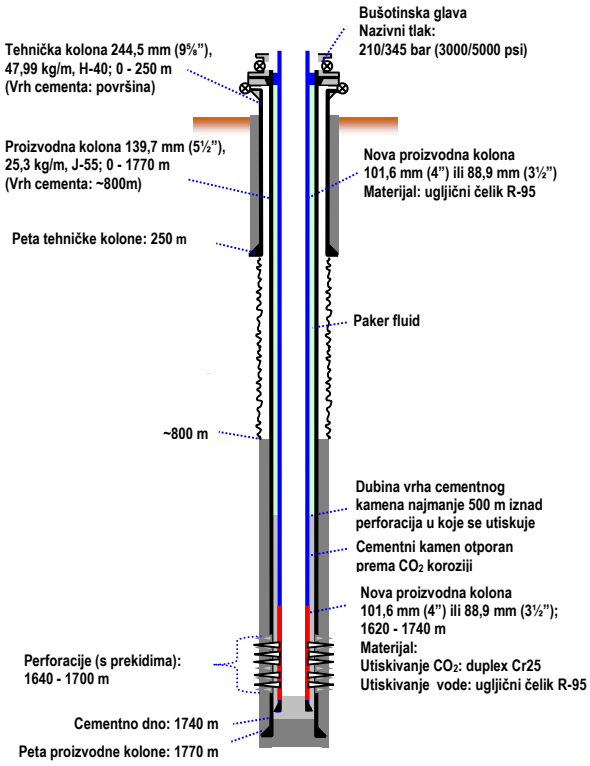
Za opremanje utisnih bušotina za CO_2 odabrana je opcija ugradnje proizvodne kolone promjera 101,6 mm (4“) ili 88,9 mm (3 1/2“) unutar postojeće kolone i njena cementacija. Nadalje, određeno je da nova kolona u dijelu izloženom utiskivanju fluida i cementni kamen moraju biti otporni prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom. Ugradnja nove proizvodne kolone promjera 101,6 mm (4“) ili 88,9 mm (3 1/2“) unutar postojeće kolone zaštitnih cijevi promjera 139,7 mm (5 1/2") s bubrećim pakerom iznad perforacija je odbačena jer probna ugradnja nije pokazala zadovoljavajuće rezultate. Ugradnja i cementacija uzlaznih cijevi promjera 88,9 mm (3 1/2“) unutar postojeće kolone zaštitnih cijevi promjera 139,7 mm (5 1/2"), također je odbačena jer se zaključilo da bi predstavljala samo privremeno rješenje s obzirom na to da uzlazne cijevi nisu dizajnirane za ostvarivanje dugotrajne stabilnosti kanala bušotine, te da bi njihova primjena mogla uzrokovati prerani gubitak bušotina. Ugradnja lajner kolone odbačena je jer se njome zaštićuje samo dio postojeće kolone 139,7 mm (5 1/2") do vješalice lajnera, odnosno jer ne zadovoljava kriterij hermetičnosti cijele proizvodne kolone pri tlaku 200 bar, a ekonomski ne predstavlja značajno isplativiju opciju.

Za opremanje eksploatacijskih naftnih bušotina odabran je nastavak primjene dubinskih klipnih pumpi s njihalicom uz primjenu inhibitora korozije, te primjena plinskog podizanja nafte uz odabir bušotinske opreme, te zaštitnih i uzlaznih cijevi otpornih prema koroziji ili obloženih antikorozivnim materijalima na dijelovima u dodiru s CO_2. Opcije primjene vijčanih pumpi i električnih uronjivih pumpi sa separatorom nafte i vode na površini odbačene su zbog: očekivanih malih protoka pri kojima navedena oprema ne predstavlja optimalno rješenje, visokog omjera plina i nafte (GOR), te visokih troškova održavanja.

Slike 2.1. i 2.2. prikazuju konstrukcije tipskih utisnih bušotina za izmjenično utiskivanje CO_2 i vode na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić nakon ugradnje i cementacije nove kolone zaštitnih cijevi.



Slika 2.1. Konstrukcija tipske utisne bušotine na eksploatacijskom polju ugljikovodika Žutica nakon dozacjevljenja (Živković *et al.*, 2013a)



Slika 2.2. Konstrukcija tipske utisne bušotine na eksploatacijskom polju ugljikovodika Ivanić nakon dozacjevljenja (Živković *et al.*, 2013b)

Međutim, iako se ugradnjom novih proizvodnih kolona unutar postojećih rješavaju problemi nastanka korozije uzrokovane ugljikovim dioksidom i ostvarenja hermetičnosti pri tlaku 200 bar, u skladu sa zahtjevima rudarskih projekata eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić, istovremeno se javlja problem povećanog tlaka u prstenastom prostoru tijekom cementacije novih kolona, uzrokovan malim zazorom između tih dviju kolona. Naime, unutarnji promjer postojeće proizvodne kolone 139,7 mm (5 1/2") iznosi 124,3 mm dok je vanjski promjer nove kolone 101,6 mm (4“). To znači da je zazor između tih dviju kolona samo 11,35 mm (0,447“) što značajno odstupa od preporučenih optimalnih vrijednosti

zazora koje iznose 19,1 mm (3/4“), ali je još uvijek u granicama preporučenih minimalnih vrijednosti od 9,5 mm do 12,7 mm (3/8" do 1/2") (Adams i Charrier, 1985). Posljedično, tijekom cementacije nove proizvodne kolone značajno će se povećati tlak u prstenastom prostoru koji može premašiti tlak loma stijena i uzrokovati gubljenje cementne kaše tijekom cementacije. Stoga, cementacije novih proizvodnih kolona u bušotinama eksploatacijskih polja Žutica i Ivanić treba optimirati na način da se viskoznost cementne kaše i protok što je moguće više smanje.

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Dosadašnja istraživanja provedena u svrhu ispitivanja otpornosti cementnog kamena prema CO_2 koroziji pokazala su da cementni kamen nastao iz običnog Portland cementa nije dovoljno otporan. Primjena Portland cementa za pripremu cementne kaše koja će se koristiti tijekom cementacije kolona zaštitnih cijevi ugrađenih u bušotine za utiskivanje ugljikovoga dioksida u podzemna ležišta mogla bi dovesti do slabe izolacije utisnih slojeva i migracije CO_2 čak i do površine. U literaturi su opisani mehanizmi karbonatizacije i identificirani glavni uzročnici, kalcijev hidroksid – $Ca(OH)_2$ i kalcij-silikat-hidrat – C-S-H koji nastaju kao produkti hidratacije i koji su podložni kemijskim reakcijama s CO_2 (Kutchko *et al.*, 2007; Barlet-Gouedard *et al.*, 2009; Carey *et al.*, 2007; Gaurina-Međimurec, 2010; Gaurina-Međimurec *et al.*, 2010; Teodoriu *et al.*, 2010; Omosebi *et al.*, 2015).

Santra *et al.* (2009) proučavali su utjecaj pucolana, kvarcnog praha i letećeg pepela (*engl. Fly Ash*) na povećanje otpornosti cementnog kamena prema CO_2 koroziji. Zaključili su da se dodatkom pucolana udio kalcijevoga hidroksida u cementnom kamenu smanjuje, a ponekad i da potpuno nestaje. Uzorci su bili ispitivani na temperaturi 93,3 °C i tlaku 13,79 MPa, vrijeme ispitivanja bilo je 15 i 90 dana. Nakon 15 dana, uzorci s udjelom pucolana do 50 % na masu cementa manje su korodirali od uzoraka pripremljenih iz čistog Portland cementa, a dubina karbonatizacije bila je proporcionalna udjelu pucolana u cementnoj mješavini. Nakon 90 dana, ustanovljeno je značajno usporavanje procesa karbonatizacije što se objašnjava smanjenjem poroznosti i propusnosti cementnog kamena uslijed njegove karbonatizacije.

Brandl *et al.* (2011) također su istraživali utjecaj pucolana na povećanje otpornosti uzoraka cementnog kamena prema CO_2 koroziji. Uzorke su držali 6 mjeseci u vodenoj otopini CO_2 pri temperaturi 148,9 °C i tlaku 20,68 MPa nakon čega su ispitali njihova mehanička i kemijsko-mineraloška svojstva (tlačna čvrstoća, mikroskopske analize, kvantitativna analiza udjela $CaCO_3$). Rezultati analiza pokazali su da je korozija uzoraka na bazi mješavina Portland cementa i pucolana znatno smanjena u odnosu na koroziju uzoraka na bazi čistog Portland cementa.

Barlet-Goudard *et al.* (2006 i 2009) proučavali su brzinu karbonatizacije cementnog kamena izloženog djelovanju vode u kojoj je bio otopljen CO_2 i djelovanju CO_2 u superkritičnom stanju. Ispitivanja su rađena pri temperaturi 90 °C i tlaku 28 MPa. Vrijeme ispitivanja bilo je 44 h, 88 h, 188 h, 523 h, 1 006 h i 2 033 h. Za pripremu uzoraka cementnog kamena korišten je cement klase G s omjerom vode i cementa 0,44, te cementna mješavina sa

smanjenim udjelom Portland cementa čiji sastav nije objavljen jer kompanija koja je vlasnik tog, patentom zaštićenog, sastava nije dozvolila objavljivanje. Ustanovljeno je da je brzina karbonatizacije cementnog kamena nastalog iz cementa klase G i vode u početku relativno velika (0,0227 mm/h), ali da se s vremenom smanjuje i da se proces karbonatizacije usporava. Nakon 2 033 h brzina iznosi 0,0034 mm/h za uzorke izložene vodenoj otopini CO_2 i 0,0039 mm/h za uzorke izložene okolini CO_2 u superkritičnom stanju. Zaključili su da je razlog smanjenja brzine karbonatizacije nastanak kalcijevoga karbonata koji zapunjava pore i na taj način fizički sprječava difuziju CO_2 u cementni kamen. Međutim, ustanovljeno je i da nastanak kalcijevoga karbonata ne predstavlja kraj kemijskih reakcija, već da se proces nastavlja njegovim otapanjem i izluživanjem iz strukture cementnog kamena. Na uzorcima cementnog kamena nastalog iz cementne kaše na bazi cementne mješavine sa smanjenim udjelom Portland cementa i vode nije ustanovljena karbonatizacija.

Kutchko *et al.* (2007) ispitivali su otpornost uzoraka cementnog kamena u uvjetima koji simuliraju uvjete u ležištu predviđenom za podzemno skladištenje CO_2. Uzorci su pripremljeni koristeći klasu H cementa s omjerom vode i cementa 0,38. Vrijeme stvrdnjavanja uzoraka bilo je 28 dana pri 4 različita uvjeta (A: 22 °C, 0,1 MPa; B: 22 °C, 30,3 MPa; C: 50 °C, 0,1 MPa i D: 50 °C, 30,3 MPa). Uzorci su bili uronjeni u 1 %-tnu vodenu otopinu NaCl i izloženi djelovanju CO_2 pri tlaku 30,3 MPa i temperaturi 50 °C kako bi se simulirali uvjeti potencijalnog utisnog ležišta u kojem se nalazi slojna voda. Rezultati ispitivanja su pokazali značajna odstupanja u otpornosti uzoraka prema CO_2 koroziji ovisno o uvjetima stvrdnjavanja. Nakon 9 dana uzorci cementnog kamena koji su stvrdnjavali pri temperaturi 50 °C i tlaku 30,3 MPa pokazali su se otpornijim prema CO_2 koroziji od uzoraka cementnog kamena koji su stvrdnjavali pri temperaturi 22 °C i tlaku 0,1 MPa jer je dubina prodora CO_2 u uzorak iznosila 0,22 mm. Uzorci koji su stvrdnjavali pri temperaturi 22 °C i tlaku 0,1 MPa imali su dubinu prodora 0,59 mm.

Carey *et al.* (2007) istraživali su utjecaj CO_2 na cementni kamen ispitujući uzorke cementnog kamena prikupljenih iz bušotina s polja SACROC u Sjedinjenim Američkim Državama, jednog od najstarijih na kojem se odvija utiskivanje CO_2 u podzemlje. Uzorci su prikupljeni jezgrovanjem. Cementni kamen nastao je očvršćavanjem cementne kaše na bazi čistog Portland cementa i vode, a bio je izložen 30 godina temperaturi 54 °C i 18 MPa tlaku CO_2. Propusnosti ispitivanih uzoraka bile su u rasponu od 0 do $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ μm^2 čime je dokazano da je cementni kamen zadržao sposobnost sprječavanja prodora CO_2. Međutim, ustanovljena je povećana karbonatizacija na kontaktima kolona zaštitnih cijevi – cementni kamen i cementni kamen – slojevi lapora. Talog kalcijevoga karbonata na kontaktu kolona – cementni

kamen bio je debljine od 0,1 do 0,3 cm što upućuje na zaključak da je ugljikov dioksid na tim mjestima mogao prodrijeti prema plićim strukturama ili površini. Talog na kontaktu cementni kamen – slojevi lapora bio je debljine od 0,1 do 1,0 cm.

Lesti *et al.* (2012) uspoređivali su otpornost uzoraka cementnog kamena dobivenih iz 4 različita sastava cementnih kaša (A, B, C i D) prema CO_2 koroziji.

Sastav A temeljio se na cementnoj mješavini Portland cementa i anorganskih čestica različite granulacije koje nisu reaktivne s CO_2. Pretpostavka je bila da će čestice popuniti porni prostor matriksa cementnog kamena i na taj način mehanički spriječiti prodor CO_2 u njegovu strukturu.

Sastav B temeljio se na cementnoj mješavini Portland cementa specificiranog kao CEM III/B 42,5 LH/HS/NA i pucolana (kvarcnog pepela, poznatog pod nazivom EFA punilo). Smisao je bio smanjiti omjer $CaO:SiO_2$ kako bi se dobila veća količina SiO_2 koji reagira sa slobodnim kalcijevim hidroksidom nastalim tijekom hidratacije, te na taj način pokušati usporiti proces karbonatizacije.

Sastav C temeljio se na Portland cementu s dodatkom polimera (lateksa) koji je također trebao mehanički popuniti porni prostor cementnog matriksa .

Sastav D činili su Portland cement klase G i voda.

Uzorci su bili izloženi okolini CO_2 u superkritičnom stanju pri temperaturi 90 °C i tlaku 40 MPa u trajanju od 1 mjesec i 6 mjeseci. Najbolji rezultati dobiveni su s mješavinom cementa CEM III/B 42,5 LH/HS/NA i pucolana (sastav B).

Vrålstad *et al.* (2016) istraživali su utjecaj kvarcnog brašna kao pucolana na poboljšanje svojstava cementnog kamena u svrhu postizanja učinkovite dugotrajne izolacije raskrivenih slojeva u bušotini. Ispitivali su utjecaj različitih fluida u bušotini (nafta, slojna voda, H_2S) na cementni kamen nastao iz cementnih kaše na bazi Portland cementa sa i bez kvarcnog brašna. Uzorci cementnog kamena su bili izloženi temperaturi 100 °C i tlaku 50 MPa kroz razdoblje od 1, 3, 6 i 12 mjeseci. Rezultati istraživanja pokazali su da su uzorci cementnog kamena nastali očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od Portland cementa s dodatkom kvarcnog brašna znatno manje oštećeni od uzoraka nastalih očvršćavanjem cementne kaše na bazi čistog Portland cementa.

Uzal i Turanli (2012) istraživali su utjecaj klinoptilolita iz dva različita nalazišta u Turskoj, Gordes i Bigadic, na svojstva hidratizirane mješavine tih minerala i Portland cementa. Maseni postotak zeolita u cementnoj mješavini bio je 55 %, a ispitivali su vrijeme zgušnjavanja, količinu $Ca(OH)_2$, raspored i veličinu pora, te tlačnu čvrstoću cementnog kamena. Uzorci cementnih kaša stvrdnjavali su pri temperaturi 23 ± 1 °C i atmosferskom

tlaku. Ispitivanja cementnog kamena su rađena nakon 3, 7, 28 i 91 dan. Rendgenska difrakcija primijenjena je za određivanje produkata hidratacije, a elektronski mikroskop za određivanje mikrostrukture cementnog kamena. Zaključili su sljedeće:

(1) vrijeme zgušnjavanja kraće je od onoga potrebnog za obični Portland cement,
(2) nakon 28 dana gotovo sav $Ca(OH)_2$ bio je potrošen što zeolite, glede sekundarne reakcije vezanja, stavlja ispred drugih pucolana,
(3) udio pora promjera većih od 50 nm u mješavinama sa zeolitima manji je od udjela u Portland cementu,
(4) intenzivna reakcija sekundarnog vezanja odvija se između 7 i 28 dana stvrdnjavanja,
(5) sekundarna reakcija vezanja na većim česticama zeolita odvija se samo na površini dok im je unutrašnjost ostala nepromijenjena,
(6) tlačna čvrstoća nakon 28 dana gotovo je jednaka čvrstoći običnog Portland cementa što zeolite opet stavlja u prednost ispred ostalih vrsta pucolana.

Yilmaz *et al.* (2009) su također ispitivali svojstva cementnih mješavina s klinoptilolitom iz nalazišta Bigadic u Turskoj. Proveli su kemijska, mineraloška, fizikalna (veličina čestica, vrijeme zgušnjavanja, gustoća i postotak potrebne vode) i mehanička (tlačna čvrstoća) ispitivanja, te na elektronskom mikroskopu odredili mikrostrukturu cementnog kamena na pet vrsta uzoraka. Prvi uzorak bio je cementni kamen nastao iz običnog Portland cementa i vode, a ostala četiri iz mješavina Portland cementa s različitim udjelima klinoptilolita: 5 %, 10 %, 20 % i 40 % i vode. Uzorci su stvrdnjavali u atmosferskim uvjetima, a ispitivanja cementnog kamena su rađena nakon 1, 2, 7 i 28 dana.

Zaključili su sljedeće:

(1) klinoptilolit je primjenjiv kao pucolan i zbog udjela reaktivnog SiO_2 i zbog svojstva ionskog izmjenjivača,
(2) tlačna čvrstoća cementnog kamena s dodatkom klinoptilolita, u sva četiri udjela, nakon 28 dana veća je od čvrstoće običnog Portland cementa.

Perraki *et al.* (2003) ispitivali su uzorke cementnog kamena nastalog iz cementnih mješavina sa zeolitom iz područja Pentalofos u Grčkoj. Obavili su kompletnu mineraloško studiju navedenog zeolita i ustanovili da se radi o heulanditu, tip II. Udjeli u cementnoj mješavini bili su: 0 %, 10 %, 20 % i 30 %. Uzorci su stvrdnjavali u atmosferskim uvjetima. Ispitivali su pucolansku reaktivnost navedenog zeolita koristeći Chapelle test, te količinu $Ca(OH)_2$ nakon 1, 2, 7 i 28 dana. Chapelle testom se mjerila količina izreagiranog vapna nakon što se zajedno sa zeolitom dodao u vodu u odnosu na količinu izreagiranog vapna

nakon što se bez zeolita dodao u vodu. Potom se izračunala količina nastalog kalcijevoga hidroksida u oba slučaja, a iz njihove razlike pucolanska reaktivnost zeolita. Zaključili su sljedeće:

(1) navedeni zeolit ima dobru pucolansku reaktivnost (0,555 g $Ca(OH)_2$ na 1 g zeolita),
(2) dodatak zeolita u cementnu mješavinu doprinosi potrošnji $Ca(OH)_2$ koji nastaje tijekom hidratacije.

Caputo *et al.* (2008) ispitivali su pucolansku aktivnost izokemijskih natrijevih zeolita tipa A [LTA] i X [FAU] u cementnim mješavinama s Portland cementom. Osim reaktivnosti ispitivali su tlačnu čvrstoću cementnog kamena. Uzorci su stvrdnjavali pri temperaturi 25 °C i atmosferskom tlaku, a ispitivanja su rađena nakon 3, 7, 14 i 28 dana. Zaključili su da oba zeolita pokazuju dobra pucolanska svojstva, te da se reakcija može podijeliti u nekoliko koraka: (1) izmjena kationa (2) razgradnja strukture zeolita, (3) mogući nastanak prijelaznog alumo-silikatnog gela, te (4) nastanak hidratiziranih kalcijevih silikata (C-S-H) i aluminata. Iako su mješavine s oba zeolita pokazale smanjenje količine kalcijevoga hidroksida, potpuni nestanak nije se dogodio. Zeolit A pokazao se reaktivnijim od zeolita B, međutim zeolit B pokazao je veću krajnju tlačnu čvrstoću vjerojatno zbog više silikata u svom sastavu.

Onan (1984) je istraživao učinak CO_2 na cementni kamen, te utjecaj karbonatizacije na rane faze hidratacije. Ispitivanja su bila obavljena na uzorcima cementnog kamena i uzorcima cementnih kaša 19 različitih sastava, i to u statičkim i dinamičkim uvjetima. Uzorci su bili ispitivani u vodenoj otopini CO_2 i u okolini CO_2 u superkritičnom stanju pri temperaturama: 41 °C, 82 °C i 124 °C i tlakovima: 6,5 MPa, 19,3 MPa i 44,8 MPa. Vrijeme ispitivanja bilo je 1, 2, 3, 4 i 6 tjedana. Istraživanje je pokazalo da se produkti hidratacije, tijekom dugotrajne izloženosti cementnog kamena utjecaju okoline u kojoj se nalazi CO_2, pretvaraju u kalcijev karbonat i amorfni silika gel. Ispitivanja svojstava cementnog kamena na bazi kalcij-aluminatnog cementa, cementa na bazi epoksidne smole i kvarca, te na anorgansko-polimernim cementima pokazala su da ti materijali mogu u potpunosti spriječiti karbonatizaciju. Međutim, u uzorcima cementnog kamena zabilježena je pojava pukotina, ljuštenja površine, a u slučaju epoksidnog cementa izlučivanje otapala.

Nasvi *et al.*, (2012) su istraživali utjecaj vodenih otopina soli kakve se mogu javiti ili koristiti u bušotini na cementni kamen nastao iz cementne kaše na bazi geopolimera. Svrha istraživanja je bila ustanoviti na koji način i u kojoj mjeri vodene otopine soli utječu na stabilnost cementnog kamena nastalog iz cementne kaše na bazi geopolimera. Ispitivani geopolimer bio je na bazi letećeg pepela klase F koji je bio alkalno aktiviran NaOH i vodenim

staklom, a vodene otopine napravljene su s NaCl-om u koncentracijama 5 % i 15 %. Uzorci su očvršćavali uronjeni u vodene otopine NaCl-a pri atmosferskim uvjetima u razdoblju od 14, 30, 60 i 90 dana. Rezultati ispitivanja pokazali su da se tlačna čvrstoća cementnog kamena smanjuje u vodenim otopinama NaCl-a, ali da je veća u 15 %-tnoj otopini NaCl-a nego u 5 %-tnoj otopini NaCl-a. Nadalje, nastanak pukotina i stupanj deformacije uzoraka pokazao se manji u 15 %-tnoj otopini NaCl-a iz čega se može zaključiti da ona ostvaruje manji negativan utjecaj na svojstva cementnog kamena.

Nasvi *et al.*, (2013) su istraživali propusnost geopolimernog cementa u bušotinskim uvjetima koristeći ugljikov dioksid kao fluid za ispitivanje propusnosti. Ispitivanja su obavljali visokotlačnim triaksijalnim permeametrom koji simulira temperaturu i geostatički tlak u bušotini. Uzorci nisu bili dugotrajno izloženi okolini u kojoj se nalazi CO_2, već je CO_2 korišten samo kao fluid za ispitivanje propusnosti. Propusnost uzoraka cementnog kamena je bila ispitivana tako da su uzorci bili pod tlakovima od: 14 MPa, 18 MPa i 22 MPa, a kroz njih je protiskivan CO_2 pri tlakovima: (1) od 6 MPa do 11 MPa za vanjski tlak 14 MPa, (2) od 9 MPa do 14 MPa za vanjski tlak 18 MPa, te (3) od 12 MPa do 17 MPa za vanjski tlak 22 MPa. Za istraživanje su korišteni uzorci cementnog kamena na bazi običnog Portland cementa, te geopolimera na bazi: letećeg pepela, letećeg pepela s dodatkom 8 % alkalno aktivirane zgure i letećeg pepela s dodatkom 15 % alkalno aktivirane zgure. Zaključili su da je propusnost uzoraka cementnog kamena na bazi geopolimernih cemenata 100 do 1000 puta manja od propusnosti cementnog kamena na bazi Portland cementa. Nadalje, zaključili su da dodatak zgure u sastav geopolimera značajno smanjuje propusnost cementnog kamena u odnosu na propusnost cementnog kamena na bazi geopolimernog cementa bez dodatka zgure (dodatak od 15 % zgure smanjio je propusnost cementnog kamena otprilike 10 puta). Iz njihovog istraživanja proizlazi da geopolimerni cementi mogu biti rješenje za cementiranje bušotina za utiskivanje CO_2.

Khalifeh et al. (2015) istraživali su mogućnost primjene geopolimera za postavljanje cementnih čepova prilikom napuštanja (likvidacije) bušotina u norveškom priobalnom području. Koristili su geopolimer na bazi mješavine mljevene stijene aplita, kvarcnog pepela i zgure koja je bila alkalno aktivirana s NaOH/KOH i natrijevim/kalijevim vodenim staklom (otopina natrijeva/kalijeva silikata u vodi). Uvjeti ispitivanja su bili 87 °C i 7 MPa osim za određivanje vremena zgušnjavanja i reoloških svojstava kada je temperatura ispitivanja snižena na 50 °C zbog prebrzog zgušnjavanja cementne kaše. Zaključili su da je ispitivani geopolimer primjenjiv za cementacije prilikom napuštanja bušotina s napomenom da je

geopolimer s većim udjelom kalija pokazao bolja reološka svojstva dok je geopolimer s većim udjelom natrija ostvario veću tlačnu čvrstoću.

Sugama (2006a) je ispitivao nove vrste cemenata koje bi se mogle primjenjivati u geotermalnim bušotinama s temperaturama na dnu bušotine do 320 °C, visokim udjelom CO_2 (> 4 %), te visokom koncentracijom sumporne kiseline (pH < 1,5). Razvio je dva cementa koja su očvrsnula u cementni kamen visoke otpornosti, svaki za svoju primjenu: (1) kalcij-aluminatno-fosfatni cement za primjenu u uvjetima visokih temperatura i visoke koncentracije CO_2 i (2) geopolimer na bazi zgure aktivirane natrijevim silikatom (vodenim staklom) za primjenu u jako kiselim okolinama s temperaturama na dnu bušotine do 200 °C. Prvi sastav sadržavao je četiri osnovne komponente: kalcij-aluminatni cement, natrij polifosfat, leteći pepeo klase F i vodu. Drugi sastav temeljio se također na četiri materijala: zguri, letećem pepelu klase F, natrijevom silikatu i vodi.

Uzorci cementnog kamena pripremani su na način da su cementne kaše ulivene u cilindrične i kvadratne kalupe različitih dimenzija: (1) promjera 30 mm i duljine 30 do 70 mm, (2) promjera 50,8 mm (2“) s rupom u centru na dnu kalupa promjera 25,4 mm (1“) za umetanje čelične cijevi (ispitivanje kvalitete prianjanja cementnog kamena za čeličnu cijev), te (3) dimenzija 25 mm x 25 mm x 229 mm. Nakon toga, ostavljeni su na stvrdnjavanje 24 sata na sobnoj temperaturi prije stavljanja u visokotemperaturnu komoru na različite temperature (90 °C do 300 °C), te različite koncentracije sumporne kiseline (pH 1,5 do 5) i CO_2 otopljenog u vodi (0,3 % do 4 %), ovisno o predviđenoj metodi ispitivanja. Uzorci su bili izloženi simuliranim bušotinskim uvjetima tijekom perioda od 1 dana do 1 godine.

Ispitivanja uzoraka cementnog kamena su uključivala: (1) poroznost, (2) propusnost, (3) tlačnu čvrstoću, (4) rendgensku difrakcijsku analizu, (5) termogravimetrijsku analizu, (6) infracrvenu spektroskopiju, (7) strukturno-morfološku analizu, te kvantitativnu i kvalitativnu analizu kemijskih elemenata na elektronskom mikroskopu i (8) elektrokemijsku analizu korozije čeličnih cijevi obloženih cementnim kamenom.

Rezultati ispitivanja uzoraka cementnog kamena na bazi kalcij-aluminatno-fosfatnog cementa pokazali su sljedeće:

(1) moguće je osigurati pumpabilnost cementne kaše najmanje 3 sata pri bušotinskim uvjetima,
(2) tlačna čvrstoća cementnog kamena nakon 24 sata, > 3,5 MPa (500 psi),
(3) propusnost, < $0{,}0987 \cdot 10^{-3}$ μm^2 ($1 \cdot 10^{-4}$ Darcy),
(4) čvrstoća veze cementnog kamena s čeličnom cijevi, > 0,35 MPa (50 psi),

(5) postotak karbonatizacije nakon 1 godine izloženosti uzorka ugljikovom dioksidu otopljenom u vodi pri temperaturi 300 °C (koncentracija 4 %), < 5 % mase uzorka,

(6) elastičnost cementnog kamena nakon 24 sata, > 0,008 $MN/m^{3/2}$,

(7) gubitak mase uzorka u blago kiselim okolinama (pH ~ 5,0) nakon 30 dana izloženosti uzorka pri 300 °C, < 5 %,

(8) cijena cementa, < 2,3 kn/kg ($15/vreći),

(9) gustoća pjenaste cementne kaše, < 1 558 kg/m^3 (13 lb/gal).

Rezultati ispitivanja uzoraka cementnog kamena na bazi zgure i natrijevog silikata, pokazali su sljedeće:

(1) vrijeme pumpabilnosti cementne kaše ovisi o udjelu natrijevog silikata u sastavu, te iznosi od 25 min do čak 1 767 min,

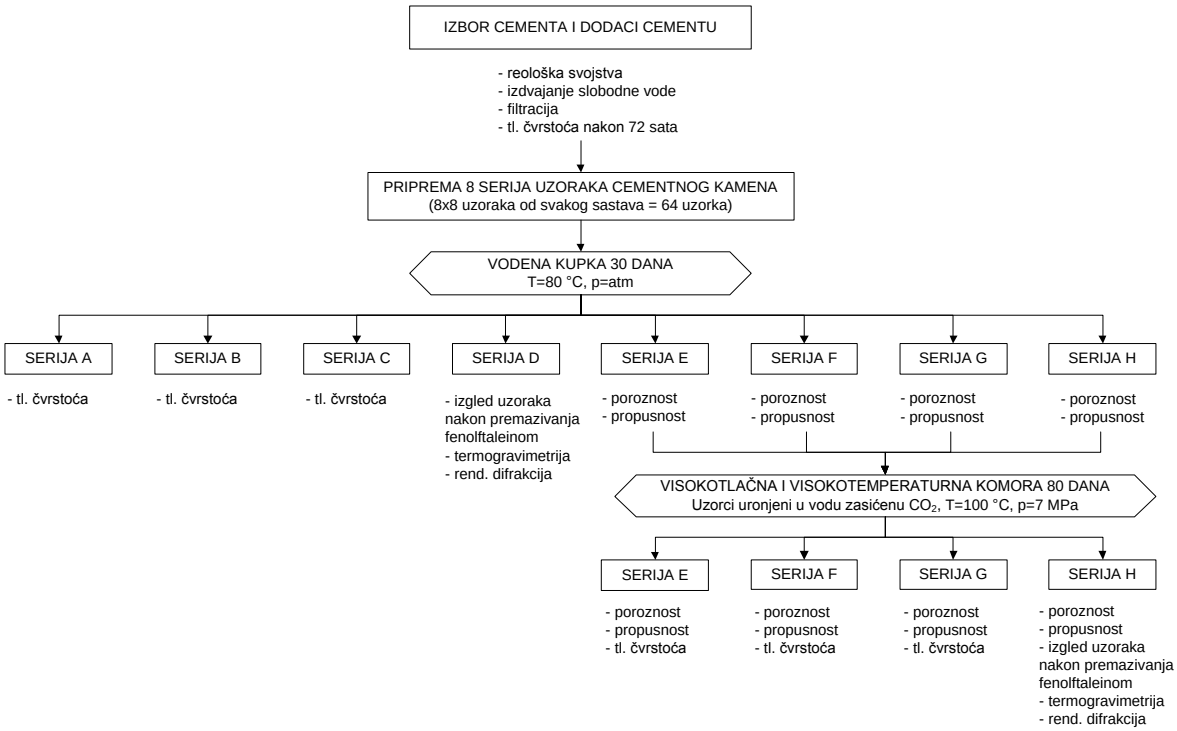
(2) tlačna čvrstoća cementnog kamena nakon 24 sata se smanjuje, a propusnost se povećava s povećanjem udjela letećeg pepela,

(3) gubitak mase uzorka, u jako kiselim okolinama koje sadržavaju H_2SO_4 i CO_2 otopljen u vodi (pH 1,1), nakon 15 dana izloženosti uzorka pri 90 °C, < 7 %,

(4) relativno mali gubitak mase uzorka u jako kiselim okolinama uzrokovan je ponajprije zbog samo obnavljajućeg svojstva cementnog kamena, a potom zbog stvaranja zeolitne faze tijekom hidratacije nastale iz reakcije mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) iz letećeg pepela s natrijevim ionima oslobođenim iz natrijevog silikata.

4. LABORATORIJSKA ISPITIVANJA

Istraživanja su obuhvaćala optimiranje sastava cementnih kaša temeljenih na nekoliko različitih vrsta cemenata u svrhu postizanja što veće otpornosti cementnog kamena prema CO_2 koroziji uz istovremeno ostvarivanje svojstava cementne kaše koja omogućuju njenu primjenu u bušotinskim uvjetima. Protokol istraživanja prikazan je na slici 4.1.



Slika 4.1. Dijagram toka laboratorijskih ispitivanja

4.1. Cementi

Cementi se prema mineralnom sastavu dijele na:

(1) silikatne cemente
- čisti Portland cement,
- Portland cement s dodacima,
- metalurški cement,
- pucolanski cement,
- miješani cement i
- bijeli cement

(2) aluminatne cemente.

Silikatni cementi kao glavne minerale klinkera sadrže silikate, a aluminatni cementi kao glavne minerale klinkera sadrže kalcijeve aluminate.

4.1.1. Građevinski cementi

Građevinski cementi su cementi koji se koriste u građevinskoj industriji ponajprije za izradu betona, žbuka i mortova miješanjem u određenim omjerima sa šljunkom, pijeskom i vodom. Dijele se na nekoliko osnovnih vrsta određenih standardima ovisno o području u svijetu gdje se koriste (ASTM standard u Sjedinjenim Američkim Državama, EN standard u Europi itd.) U Hrvatskoj je podjela određena normama HRN EN 197-1, HRN EN 14647 i HRN EN 14216 preuzetim iz EN standarda.

Portland cementi se shodno normi HRN EN 197-1 dijele na pet osnovnih vrsta koje se dijele na podvrste ovisno o mineralnom dodatku čistom Portland cementu i količini dodatka, tlačnoj čvrstoći cementnog kamena te o prirastu tlačne čvrstoće. Detaljna podjela Portland cemenata po vrstama u skladu s HRN EN 197-1 prikazana je u tablici 4.1., a klasifikacija po tlačnoj čvrstoći cementnog kamena i prirastu tlačne čvrstoće u tablici 4.2.

Tablica 4.1. Podjela Portland cemenata po vrstama u skladu s normom HRN EN 197-1

Vrsta cementa	Naziv	Oznaka	Napomena
CEM I	čisti Portland cement	CEM I	
CEM II	Portland cement s dodatkom zgure	CEM II/A-S CEM II/B-S	A – 6-20 % min. dodatka B – 21-35 % min. dodatka S – zgura visoke peći
	Portland cement s dodatkom pucolana	CEM II/A-P CEM II/B-P CEM II/A-Q CEM II/B-Q	A – 6-20 % min. dodatka B – 21-35 % min. dodatka P – prirodni pozolan Q – industrijski pucolan
	Portland cement s dodatkom SiO_2 prašine	CEM II/A-D	A – 6-10 % min. dodatka D – fini kvarcni prah
	Portland cement s dodatkom letećeg pepela	CEM II/A-V CEM II/B-V CEM II/A-W CEM II/B-W	A – 6-20 % min. dodatka B – 21-35 % min. dodatka V – leteći pepeo klase F W – leteći pepeo klase C
	Portland cement s dodatkom škriljevca taljenog na oko 800 °C	CEM II/A-T CEM II/B-T	A – 6-20 % min. dodatka B – 21-35 % min. dodatka T – taljeni škriljevac
	Portland cement s dodatkom vapnenca	CEM II/A-L CEM II/B-L CEM II/A-LL CEM II/B-LL	A – 6-20 % min. dodatka B – 21-35 % min. dodatka L – vapnenac s najviše 0,5 % ugljika org. porijekla LL – vapnenac s najviše 0,2 % ugljika org. porijekla
	Portland miješani cement (miješani dodatak)	CEM II/A-M CEM II/B-M	A – 6-20 % min. dodatka B – 21-35 % min. dodatka M – miješani dodatak
CEM III	metalurški cement	CEM III/A CEM III/B CEM III/C	A – 35-65 % zgure B – 66-80 % zgure C – 81-95 % zgure
CEM IV	pucolanski cement	CEM IV/A CEM IV/B	A – 11-35 % pucolana B – 36-55 % pucolana
CEM V	miješani cement	CEM V/A CEM V/B	A – 16-30% zgure i 18-30% pucolana B – 31-50% zgure i 31-51 % pucolana

Tablica 4.2. Klasifikacija Portland cemenata po tlačnoj čvrstoći cementnog kamena i prirastu tlačne čvrstoće u skladu s normom HRN EN 197-1

Vrsta cementa	Klasifikacija	Oznaka	Napomena
CEM I-V	Tlačna čvrstoća	32,5 42,5 52,5	tlačna čvrstoća nakon 28 dana (MPa)
	Prirast tlačne čvrstoće	N R	normalni visoka rana čvrstoća

Portland cement je hidratno vezivo koje se proizvodi od Portland cementnog klinkera. Portland cementni klinker se dobiva djelomičnim taljenjem sirovina koje sadrže CaO i SiO_2, te u manjoj mjeri Fe_2O_3 i Al_2O_3. Od pratećih sastojaka javljaju se sljedeći oksidi: MgO, K_2O, Na_2O, FeO i SO_3. Osnovne komponente Portland cementa su minerali klinkera trikalcij-silikat (C_3S), dikalcij-silikat (C_2S), trikalcij-aluminat (C_3A), te tetrakalcij-alumoferit (C_4AF). Detaljniji kemijski sastavi navedenih komponenti i njihovi okvirni udjeli u klinkeru Portland cementa prikazani su u tablici 4.3. Ukupni udio ostalih spojeva je obično ispod 5 % (Michaux *et al.*, 2006).

Tablica 4.3. Mineraloški sastav Portland cementnog klinkera (Gaurina-Međimurec, 2010)

Formula	Naziv minerala klinkera	Dogovorna oznaka	Koncentracija (maseni %)
$3CaO{\cdot}SiO_2$	Alit	C_3S	55-65
$2CaO{\cdot}SiO_2$	Belit	C_2S	15-25
$3CaO{\cdot}Al_2O_3$	Trikalcijev aluminat	C_3A	8-14
$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$	Feritna faza	C_4AF	8-12

U kemijskom sastavu Portland cementa nema vode. Miješanjem s vodom minerali Portland cement klinkera hidratiziraju i tvore nove spojeve od kojih su najvažniji kalcij-silikat-hidrat – C-S-H i kalcijev hidroksid – $Ca(OH)_2$. Kemijske reakcije C_3S, C_2S, C_3A i C_4AF prikazane su sljedećim jednadžbama (Mindess i Young, 1981; Kosmatka i Panarese, 1988; Mamlouk i Zaniewski, 1999):

Hidratacija alita:

$$2(3CaO{\cdot}SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O + 3Ca(OH)_2 \qquad (5)$$

Hidratacija belita:

$$2(2CaO{\cdot}SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O + Ca(OH)_2 \qquad (6)$$

Hidratacija trikalcijevog aluminata:

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 3(CaSO_4{\cdot}2H_2O) + 26H_2O \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O \qquad (7)$$

$$2(3CaO\cdot Al_2O_3) + 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O + 22H_2O \rightarrow 3(3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 18H_2O) \quad (8)$$

Hidratacija feritne faze:

$$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3 + 4Ca(OH)_2 + 22H_2O \rightarrow 8CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3\cdot 26H_2O \quad (9)$$

$$4CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3 + 2Ca(OH)_2 + 6(CaSO_4\cdot 2H_2O) + 50H_2O \rightarrow 6CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3\cdot 6CaSO_4\cdot 64H_2O \quad (10)$$

$$2(8CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3\cdot 26H_2O) + 6CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3\cdot 6CaSO_4\cdot 64H_2O \rightarrow 3(6CaO\cdot Al_2O_3\cdot Fe_2O_3\cdot 2CaSO_4\cdot 24H_2O) + 4Ca(OH)_2 + 40H_2O \quad (11)$$

C-S-H je poliamorfni materijal nalik gelu koji sudjeluje u sastavu hidratiranog cementa s otprilike 70 % i primarni je vezivni materijal. Njegov sastav nije uvijek točno određen formulom $C_3S_2H_3$, a odnos C:S i H:S mijenja se ovisno o koncentraciji kalcija u vodi (Barret *et al.*, 1980), temperaturi (Odler i Skalny, 1973), prisutnosti dodataka cementu (Odler i Skalny, 1971) i starenju (Barnes, 1983).

$Ca(OH)_2$ je kristalne strukture i njegova koncentracija u cementnom kamenu varira od 15 % do 20 % (Michaux *et al.*, 2006).

Bijeli cement je prema sastavu, također, Portland cement, ali se klinker proizvodi iz sirovina koje imaju smanjen udio komponenti koje običnom Portland cementu daju sivu boju: kroma, mangana, željeza, bakra, vanadija, nikla i titana. Stoga se za proizvodnju bijelog cementa bira vapnenac s udjelom Fe_2O_3 manjim od 0,1 %, a umjesto glina s udjelom Fe_2O_3 5-15 % koristi kaolin bijele boje. Klinker se melje u mlinovima s porculanskim kuglama, kako se trošenjem kugli ne bi povećao udio kroma koji bi mogao u određenoj mjeri obojati cement.

Sastav, specifikacije i kriteriji sukladnosti aluminatnih cemenata ili kalcij-aluminatnih cemenata određeni su normom HRN EN 14647. Kalcij-aluminatni cement dobiva se mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera koji se dobiva taljenjem na 1500-1600 °C sirovina bogatih aluminijem (boksit) i kalcijem (vapnenac). Za proizvodnju standardnih kalcijevih aluminatnih cemenata s udjelom Al_2O_3 od 36 do 42 % uglavnom se kao sirovina koristi boksit i vapnenac. Za izradu cemenata s višim udjelom aluminata koriste se pročišćene sirovine poput boksita s niskim udjelom željeza, aluminijev oksid, te vapno. Kemijski sastav čine uglavnom oksidi CaO, Al_2O_3 i Fe_2O_3 (FeO), te u manjoj količini SiO_2, MgO, TiO_2. Tijekom taljenja mogu nastati različiti minerali kao što su: CA (monokalcij-aluminat,

$CaO{\cdot}Al_2O_3$), C_3A (trikalcij-aluminat, $3CaO{\cdot}Al_2O_3$), CA_2 (monokalcij-dialuminat, $CaO{\cdot}2Al_2O_3$), CA_6 (monokalcij-heksaaluminat, $CaO{\cdot}6Al_2O_3$), $C_{12}A_7$ (dodekakalcij-heptaaluminat, $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$), C_2S (dikalcij-silikat, $2CaO{\cdot}SiO_2$) i C_2AS (dikalcij-alumosilikat, $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}SiO_2$). Međutim, C_3A u pravilu ne nastaje prilikom proizvodnje komercijalnih aluminatnih cemenata, a CA_6 se rijetko pojavljuje (Scrivener i Capmas, 2004). Aluminatni cement se klasificira i označava prema udjelu aluminata, gdje je osnovna oznaka KAC (kalcij-aluminatni cement), a zatim slijedi brojka udjela aluminata (npr. KAC 40). Pregled osnovnih vrsta prikazan je u tablici 4.4.

Kalcijevi aluminatni cementi se značajno manje proizvode i koriste od Portland cementa, uvelike i zbog cijene koja je u prosjeku 4 puta viša, ali se često koriste za specijalne primjene gdje Portland cement ne može zadovoljiti tražene kriterije kao što su (Scrivener i Capmas, 2004):

(1) brzi razvoj tlačne čvrstoće, čak i pri niskim temperaturama;
(2) otpornost cementnog kamena prema visokim temperaturama;
(3) otpornost cementnog kamena prema kiselinama i kiselim okolinama.

Tablica 4.4. Kemijski sastavi osnovnih vrsta kalcij-aluminatnih cemenata izraženi masenim udjelom oksida (Scrivener i Capmas, 2004)

Vrsta	**Boja**	**Al_2O_3 (%)**	**CaO (%)**	**SiO_2 (%)**	**Fe_2O_3 + FeO (%)**	**SiO_2, MgO, TiO_2 (%)**
Standardni niskoaluminatni	Tamno siva ili smeđa	36 – 42	36 – 42	3 – 8	12 – 20	< 3,5
Niskoaluminatni s niskim udjelom željeznog oksida	Svijetlo siva ili smeđa	48 – 60	36 – 42	3 – 8	1 – 3	< 2,5
Srednjealuminatni	Bijela	65 – 75	25 – 35	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Visokoaluminatni	Bijela	> 80	< 20	< 0,2	< 0,2	< 0,5

Hidratacija cementne kaše pripremljene na bazi kalcij-aluminatnog cementa opisuje se sljedećim jednadžbama:

$$CaO{\cdot}Al_2O_3 + 10H_2O \xrightarrow{T < 20\,^{\circ}C} CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}10H_2O \quad (12)$$

$$2(CaO{\cdot}Al_2O_3) + 11H_2O \xrightarrow{20\,^{\circ}C < T < 30\,^{\circ}C} 2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O + Al_2O_3{\cdot}3H_2O \quad (13)$$

$$3(CaO{\cdot}Al_2O_3) + 12H_2O \xrightarrow{T > 30\,^{\circ}C} 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 2(Al_2O_3{\cdot}3H_2O) \quad (14)$$

$$2(CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}10H_2O) \longrightarrow 2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O + Al_2O_3{\cdot}3H_2O + 9H_2O \quad (15)$$

$$3(2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O) \longrightarrow 2(3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O) + Al_2O_3{\cdot}3H_2O + 9\,H_2O \quad (16)$$

Sastav, specifikacije i kriteriji sukladnosti za posebne vrste građevinskih cemenata vrlo niske topline hidratacije određen je normom HRN EN 14216.

4.1.2. Bušotinski cementi

Bušotinski cementi klasificiraju se prema specifikaciji API 10A Američkog instituta za naftu (*engl. American Petroleum Institute – API*). API specifikacija 10A (1995) razvrstava ih u klase (A, B, C, D, E, F, G i H) i tipove (O, MSR i HSR) pri čemu tip O predstavlja cement koji nije sulfatno otporan (*engl. O – Ordinary*), tip MSR srednje sulfatno otporan cement (*engl. MSR – Medium Sulphate Resistant*) i tip HSR visoko sulfatno otporan cement (*engl. HSR – High Sulphate Resistant*). Osnovni sastavi pojedinih klasa bušotinskih cemenata prikazani su u tablici 4.5.

Klasa A predstavlja cement proizveden mljevenjem Portland cement klinkera čiji se sastav temelji na kalcijevim silikatima, obično uz dodatak gipsa koji se dodaje tijekom mljevenja. U sastav se mogu dodati i drugi dodaci u skladu sa specifikacijom ASTM C 465 Američkog društva za testiranje i materijale (*engl. American Society for Testing and Materials – ASTM*). Cement klase A predviđen je za upotrebu u bušotinskim uvjetima koji ne zahtijevaju posebna svojstva cementa. Proizvodi se samo tip O koji je sukladan cementu proizvedenom po specifikaciji ASTM C 150, tip I.

Klasa B predstavlja cement proizveden mljevenjem Portland cement klinkera čiji se sastav temelji na kalcijevim silikatima, obično uz dodatak gipsa koji se dodaje tijekom mljevenja. U sastav se mogu dodati i drugi dodaci u skladu sa specifikacijom ASTM C 465 Američkog društva za testiranje i materijale (*engl. American Society for Testing and Materials – ASTM*). Cement klase B predviđen je za upotrebu u bušotinskim uvjetima koji zahtijevaju sulfatnu otpornost cementa. Proizvodi se srednje (MSR) i visoko sulfatno otporni tip (HSR). Sukladan je cementu proizvedenom po specifikaciji ASTM C 150, tip II.

Klasa C predstavlja cement proizveden mljevenjem Portland cement klinkera čiji se sastav temelji na kalcijevim silikatima, obično uz dodatak gipsa koji se dodaje tijekom mljevenja. U sastav se mogu dodati i drugi dodaci u skladu sa specifikacijom ASTM C 465 Američkog društva za testiranje i materijale (engl. *American Society for Testing and Materials – ASTM*). Cement klase C predviđen je za upotrebu u bušotinskim uvjetima koji

Tablica 4.5. Osnovni sastavi bušotinskih cemenata prema klasama i tipovima (API specifikacija 10A, 1995)

	Jedinica mjere	Zahtjevi prema API specifikaciji 10A							
		Klasa A	Klasa B	Klasa C	Klasa D	Klasa E	Klasa F	Klasa G	Klasa H
Tip O (cement koji nije sulfatno otporan)									
MgO, maks.	%	6,0	-	6,0	-	-	-	-	-
SO_3, maks.	%	3,5*	-	4,5	-	-	-	-	-
Gubitak žarenjem, maks.	%	3,0	-	3,0	-	-	-	-	-
Netopljivi ostatak, maks.	%	0,75	-	0,75	-	-	-	-	-
C_3A, maks.	%	-/-	-	15,0	-	-	-	-	-
Tip MSR (srednje sulfatno otporan cement)									
MgO, maks.	%	-	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
SO_3, maks.	%	-	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Ukupni udio alkalija (ekvivalent Na_2O), maks.	%	-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	0,75	0,75
Gubitak žarenjem, maks.	%	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Netopljivi ostatak, maks.	%	-	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
C_3S, maks.	%	-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	48 – 58	48 – 58
C_3A, maks.	%	-	8	8	8	8	8	8	8
Tip HSR (visoko sulfatno otporan cement)									
MgO, maks.	%	-	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
SO_3, maks.	%	-	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Ukupni udio alkalija (ekvivalent Na_2O), maks.	%	-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	0,75	0,75
Gubitak žarenjem, maks.	%	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Netopljivi ostatak, maks.	%	-	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
C_3S, maks.	%	-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	48 – 65	48 – 65
C_3A, maks.	%	-	3	3	3	3	3	3	3
$C_4AF + 2C_3A$, maks.	%	-	24	24	24	24	24	24	24

* kad je udio trikalcij-aluminata u cementu jednak ili manji od 8 %, najveći dopušteni udio SO_3 ne smije biti veći od 3 %
-/- nema zahtjeva određenih specifikacijom
- nije primjenjivo

zahtijevaju visoku ranu čvrstoću cementnog kamena. Proizvodi se sulftano neotporni (O), srednje otporni (MSR) i visoko otporni tip (HSR). Sukladan je cementu proizvedenom po specifikaciji ASTM C 150, tip III.

Klasa D predstavlja cement proizveden mljevenjem Portland cement klinkera čiji se sastav temelji na kalcijevim silikatima, obično uz dodatak gipsa koji se dodaje tijekom mljevenja. U sastav se mogu dodati i drugi dodaci u skladu sa specifikacijom ASTM C 465 Američkog društva za testiranje i materijale (*engl. American Society for Testing and Materials – ASTM*). Osim vrste i količina dodataka određenih specifikacijom ASTM C 465, u sastav cementa klase D mogu se tijekom proizvodnje dodati i dodaci za kontrolu vremena stvrdnjavanja, ali uz uvjet da njihov dodatak ne utječe na ostala svojstva cementa. Cement klase D predviđen je za upotrebu u bušotinskim uvjetima srednje visokih temperatura i tlakova. Proizvodi se srednje (MSR) i visoko sulfatno otporni tip (HSR).

Klasa E predstavlja cement proizveden mljevenjem Portland cement klinkera čiji se sastav temelji na kalcijevim silikatima, obično uz dodatak gipsa koji se dodaje tijekom mljevenja. U sastav se mogu dodati i drugi dodaci u skladu sa specifikacijom ASTM C 465 Američkog društva za testiranje i materijale (*engl. American Society for Testing and Materials – ASTM*). Osim vrste i količina dodataka određenih specifikacijom ASTM C 465, u sastav cementa klase E mogu se tijekom proizvodnje dodati i dodaci za kontrolu vremena stvrdnjavanja, ali uz uvjet da njihov dodatak ne utječe na ostala svojstva cementa. Cement klase E predviđen je za upotrebu u bušotinskim uvjetima visokih temperatura i tlakova. Proizvodi se srednje (MSR) i visoko sulfatno otporni tip (HSR).

Klasa F predstavlja cement proizveden mljevenjem Portland cement klinkera čiji se sastav temelji na kalcijevim silikatima, obično uz dodatak gipsa koji se dodaje tijekom mljevenja. U sastav se mogu dodati i drugi dodaci u skladu sa specifikacijom ASTM C 465 Američkog društva za testiranje i materijale (*engl. American Society for Testing and Materials – ASTM*). Osim vrste i količina dodataka određenih specifikacijom ASTM C 465, u sastav cementa klase F mogu se tijekom proizvodnje dodati i dodaci za kontrolu vremena stvrdnjavanja, ali uz uvjet da njihov dodatak ne utječe na ostala svojstva cementa. Cement klase F predviđen je za upotrebu u bušotinskim uvjetima vrlo visokih temperatura i tlakova. Proizvodi se srednje (MSR) i visoko sulfatno otporni tip (HSR).

Klase G i H predstavlja cement proizveden mljevenjem Portland cement klinkera čiji se sastav temelji na kalcijevim silikatima, obično uz dodatak gipsa koji se dodaje tijekom mljevenja. U sastav se osim gipsa tijekom proizvodnje ne dodaju drugi dodaci. Cement klase

G i H predviđen je za upotrebu kao osnovni bušotinski cement. Proizvodi se srednje (MSR) i visoko sulfatno otporni tip (HSR).

Osim navedenih vrsta građevinskih i bušotinskih cemenata, koriste se i specijalne vrste ne-portlandskih cemenata poput kalcij-aluminatno-fosfatnih cemenata, kalcij sulfoaluminatnih cemenata, cemenata temeljenih na visokom udjelu magnezija te različitih vrsta danas sve popularnijih geopolimera.

4.1.3. Geopolimeri

Geopolimeri predstavljaju grupu anorganskih alumosilikatnih materijala koji imaju svojstvo da uz prisutnost alkalijskih aktivatora poprime vezivna svojstva i očvrsnu u cementni kamen. Opće prihvaćen naziv za geopolimere je *„alkalno aktivirana veziva“* (Davidovits, 2005).

Sirovina za izradu geopolimera može biti bilo koji materijal s visokim sadržajem silicija i aluminija. Prirodni materijali koji mogu biti sirovine uključuju kaolin, razne vrste gline, zeolite i druge prirodne pucolane, dok umjetni uključuju metakaolin, zguru te nusproizvode različitih industrijskih postrojenja.

Alkalni aktivatori mogu biti (Glukhovsky *et al.*, 1980):

(1) Hidroksidi, MOH;

(2) Soli slabih kiselina, M_2CO_3, M_2SO_3, M_3PO_4;

(3) Silikati: $M_2O{\cdot}nSiO_2$;

(4) Aluminati: $M_2O{\cdot}nAl_2O_3$;

(5) Alumosilikati: $M_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}(2\text{-}6)SiO_2$ i

(6) Soli jakih kiselina, M_2SO_4.

gdje slovo M predstavlja alkalijski kation.

Međutim, za pripravu geopolimera najčešće se koriste jake lužine poput NaOH, KOH u kombinaciji s vodenim staklom (Na_2SiO_3 ili K_2SiO_3).

Primjena geopolimera potječe još iz rimskog doba kad su stare civilizacije gradile impozantne građevine koristeći mješavine gašenog vapna, šljunka, prirodnog pucolana i vode. Neke od najpoznatijih uključuju kupolu rimskog Panteona, rimske akvadukte te duge lukobrane Cezareje Maritime u Izraelu (Kostrenčić, 1964).

4.1.4. Cementi odabrani za laboratorijska ispitivanja

U ovom doktorskom radu ispitivane su sljedeće vrste cemenata:

1. Portland cement API klase G (oznaka: PC),
2. Portland cement API klase G s dodatkom 20 %, 30 % i 40 % zeolita na masu Portland cementa (oznaka: PC20, PC30 i PC40),
3. geopolimer – mješavina zgure i vapna (oznaka Z-V),
4. geopolimer – mješavina letećeg pepela i vapna (oznaka LP-V),
5. kalcij-aluminatni cement (oznaka: KAC+M i KAC+L).

Portland cementu je dodavan zeolit klinoptilolit za kojeg znanstvena literatura navodi da u mješavini s Portland cementom vrlo učinkovito smanjuje količinu kalcijevoga hidroksida tijekom hidratacije (Uzal i Turanli, 2012; Yilmaz *et al.*, 2009) te je pretpostavljeno da bi iz takvih mješavina mogao nastati cementni kamen značajno manje podložan koroziji cementnog kamena uzrokovanom ugljikovim dioksidom. Geopolimeri temeljeni na alkalno aktiviranim pucolanima zguri i letećem pepelu korišteni su jer predstavljaju vrste ne-portlanskih cemenata, te je pretpostavljeno da će zbog drukčijih kemijskih reakcija tijekom hidratacije nastati cementni kamen koji bi također mogao biti otporniji prema koroziji. Kalcij-aluminatni cement je korišten za izradu referentnog sastava visoke otpornosti, a Portland cement bez zeolita za izradu sastava bez komponenti koji povećavaju otpornost prema CO_2 koroziji. Sastav korištenih cemenata za pripremu cementne kaše prikazan je u tablici 4.6.

Tablica 4.6. Prikaz sastava cemenata za pripremu cementnih kaša

Cement		OZNAKA CEMENTA															
		PC		PC20		PC30		PC40		Z-V		LP-V		KAC+M		KAC+L	
Sastav	Naziv	Udio (g i %)															
		%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g
Portland cement API klase G	Geodur		645,60		514,10		475,20		431,70								
Zeolit	klinoptilolit			20,00	102,82	30,00	142,56	40,00	172,68								
Kalcij-aluminatni cement	HiPerCem														624,40		567,20
Zgura											492,80						
Leteći pepeo													393,50				
Vapno	CL 90-S									20,00	98,56	20,00	78,70				

4.1.4.1. Portland cement API klase G

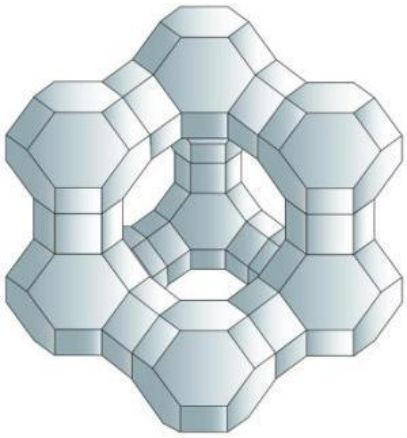
API klasa G cementa proizvodi se mljevenjem Portland cementnog klinkera kojem se, osim gipsa, u procesu proizvodnje ne dodaju nikakvi drugi materijali (API, 1995). U sastavu prevladavaju kalcijevi silikati (minerali klinkera $3CaO{\cdot}SiO_2$ i $2CaO{\cdot}SiO_2$). Namijenjen je za pripremu cementne kaše koja se koristi za cementacije kolona zaštitnih cijevi do dubine 2440 m, ali uz dodatak drugih materijala može se primijeniti i na puno većim dubinama (API, 1995). **Za potrebe ovog istraživanja korišten je cement Geodur proizvođača Salonit Anhovo koji je označen kao PC.** Udio osnovnih komponenti i fizikalna svojstva određena u skladu s API specifikacijom 10A (1995) prikazani su u tablici 4.7. U tablici su prikazani i podaci iz kojih je vidljivo da cement Geodur odgovara API cementu klase G koji je visoko sulfatno otporan (HSR tip).

Tablica 4.7. Sastav i fizikalna svojstva cementa Geodur (Salonit Anhovo, 2012)

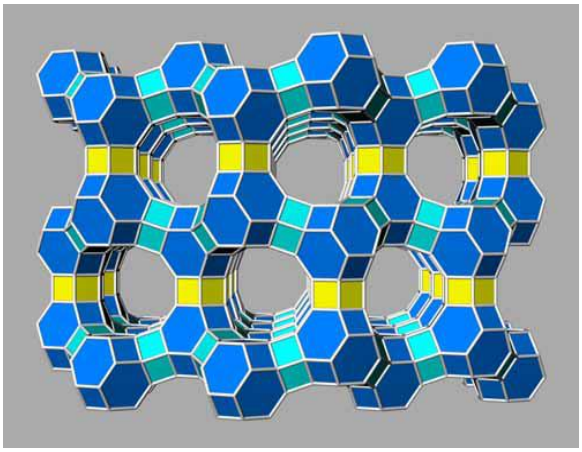
Sastav	**Jedinica mjere**	**Dobivene prosječne vrijednosti**	**Zahtjevi prema API specifikaciji 10A**
SO_3	%	**2,3**	≤ 3,0
MgO	%	**2,0**	≤ 6,0
Ukupni udio alkalija (ekvivalent Na_2O)	%	**0,7**	≤ 0,75
C_3S	%	**54,0**	48,0 – 65,0
C_3A	%	**1,7**	≤ 3,0
$C_4AF + 2C_3A$	%	**18,0**	≤ 24,0
Svojstva			
Gubitak žarenjem	%	**1,0**	≤ 3,0
Netopljivi ostatak	%	**0,3**	≤ 0,75
Udio slobodne vode	%	**4,0**	≤ 5,9
Vrijeme zgušnjavanja	min	**105**	90 – 120
Najveća dopuštena konzistencija, 15–30 min	Bc	**17**	≤ 30
Tlačna čvrstoća, p=atm., T=38 °C, t=8 h	MPa	**5,0**	≥ 2,1
Tlačna čvrstoća, p=atm., T=60 °C, t=8 h	MPa	**15,5**	≥10,3

4.1.4.2. Zeolit – dodatak Portland cementu

Zeoliti su alumosilikatni minerali molekularno strukturirani iz AlO_4 i SiO_4 tetraedara. Tetraedarski oblik omogućuje im stvaranje preko 130 različitih vrsta rešetkastih struktura koje mogu sadržavati međusobno povezane mikropore i kanaliće, a koji mogu primiti i otpustiti različite katione poput Na^+, K^+, Ca^{2+}, ili Mg^{2+} ili molekule točno određenih veličina (Perić, 2007). Rešetkasta struktura zeolita prikazana je na slikama 4.2. i 4.3.



Slika 4.2. Rešetkasta struktura zeolita (Generalić, 2013)



Slika 4.3. Međusobno povezane mikropore i kanalići u zeolitu (Sorochan, 2012)

Zeoliti dodani cementu djeluju kao pucolan. To znači da imaju sposobnost, u prisustvu vode, reagirati s kalcijevim hidroksidom tvoreći nove spojeve koji imaju vezivna svojstva. Novi spojevi su hidratizirani kalcijevi silikati i aluminati vrlo slični onima koji nastaju hidratacijom cementne kaše temeljene na Portland cementu, te stvrdnjavaju i u prisustvu zraka i u vodi (Taylor, 1990).

Klinoptilolit je prirodni zeolit koji obično nastaje kao produkt devitrifikacije vulkanskog stakla u tuf. Pronalazi ga se uglavnom u sedimentnim stijenama vulkanskog porijekla. Kemijski sastav određen mu je formulom $(Na,K,Ca)_{2\text{-}3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}\text{-}12H_2O$ i pripada skupini monoklinskih tektosilikatnih kristala. Bijele, žućkaste ili crvenkaste je boje. Tvrdoća po Mohs-ovoj ljestvici mu je 3,5 – 4, a gustoća otprilike 2 200 kg/m^3.

U ovom istraživanju korišten je prirodni zeolit – klinoptilolit proizvođača Panaceo koji ga koristi za pripravu dodataka prehrani. Navedeni zeolit je dodavan u Portland cement API klase G u količini od 20 %, 30 % i 40 %, a cementi su označeni u skladu s udjelom zeolita kao PC20, PC30 i PC40. Kemijski sastav i osnovna fizikalna svojstva prikazani su u tablici 4.8.

Tablica 4.8. Sastav i fizikalna svojstva zeolita klinoptilolita

Sastav	Jedinica mjere	Dobivene vrijednosti
SiO_2	%	**65,0 – 71,3**
Al_2O_3	%	**11,5 – 13,1**
CaO	%	**2,7 – 5,2**
K_2O	%	**2,2 – 3,4**
Fe_2O_3	%	**0,7 – 1,9**
MgO	%	**0,6 – 1,2**
Na_2O	%	**0,2 – 1,3**
TiO_2	%	**0,1 – 0,3**
Svojstva		
Gustoća	kg/m^3	**2 200 – 2 500**
Poroznost	%	**32,0 – 40,0**

4.1.4.3. Kalcij-aluminatni cement

Za potrebe laboratorijskih ispitivanja korišten je cement HiPerCem proizvođača Calucem označen kao KAC+M i KAC+L pri čemu M predstavlja dodatak staklenih mikrokuglica, a L dodatak lateksa. HiPerCem je vrlo reaktivan, bijeli, kalcij-aluminatni cement koji sadržava visoki udio monokalcij-aluminata (92-98 %), te ima raspodjelu veličina čestica od 0,1 – 70 μm. Osnovna svojstva HiPerCem-a su (Calucem, 2016):

(1) kratko vrijeme zgušnjavanja,

(2) brzi razvoj tlačne čvrstoće,

(3) kompenzacija sažimanja obujma tijekom hidratacije i

(4) otpornost prema abraziji i koroziji.

Kemijski sastav cementa HiPerCem s udjelom osnovnih mineraloških komponenti te osnovna fizikalna svojstva prikazani su u tablici 4.9.

Tablica 4.9. Sastav cementa HiPerCem, njegova specifična površina i udio čestica većih od 63 μm (Calucem, 2016)

Sastav	Jedinica mjere	Dobivene prosječne vrijednosti
Al_2O_3	%	**63,0 – 65, 0**
CaO	%	**33,0 – 35,0**
SiO_2	%	**0,2 – 0,5**
Fe_2O_3	%	**0,05 – 0,2**
MgO	%	**< 0,5**
TiO_2	%	**< 0,3**
Na_2O+K_2O	%	**< 0,4**
SO_3	%	**< 0,2**
CA	%	**92,0 – 98,0**
$C_{12}A_7/CA_2$	%	**< 0,02**
Svojstva		
Specifična površina (Blain metoda)	cm^2/g	**4 300 – 4 700**
Udio čestica većih od 63 μm	%	**< 5,0**

4.1.4.4. Geopolimeri na bazi mješavina zgura-vapno i leteći pepeo-vapno

Za izradu geopolimera u ovom istraživanju korišteni su pucolani: zgura (troska) i leteći pepeo, te alkalni aktivator vapno. Udio vapna u oba cementa bio je 20 % na masu pucolana.

Zgura (troska) visoke peći je nusproizvod koji nastaje iz željezne rude tijekom proizvodnje željeza. Sastoji se primarno od silikata i alumosilikata kalcija koji se formiraju u otopljenom stanju zajedno s željezom u visokoj peći. Naglim hlađenjem tekuće zgure koja pliva na rastaljenom željezu ona se granulira u zrna klinkerskog oblika. Postoje dva oblika zgure (Marčelja, 1994):

(1) bazična i

(2) kisela.

Bazična zgura sadrži najmanje 50 % bazičnih oksida CaO i Al_2O_3, a ostatak je najvećim dijelom SiO_2. Kisela zgura sadrži znatno manje od 50 % bazičnih oksida CaO i Al_2O_3 a prevladava SiO_2. Kao vezivo se upotrebljava samo bazična zgura (Marčelja, 1994).

U ovom istraživanju korištena je zgura dobivena iz tvornice Taranto u Italiji, a uzorak cementa geopolimera sa zgurom i vapnom označen je oznakom Z-V. Kemijski sastav i osnovna fizikalna svojstva prikazani su u tablici 4.10.

Tablica 4.10. Sastav i fizikalna svojstva zgure

Sastav	Jedinica mjere	Dobivene prosječne vrijednosti
SiO_2	%	**34,06**
Al_2O_3	%	**11,51**
Fe_2O_3	%	**0,38**
CaO	%	**43,37**
MgO	%	**7,92**
SO_3	%	**0,98**
Svojstva		
Gustoća	kg/m^3	**4 300**
Količina čestica većih od 90 μm	%	**0,1**

Leteći pepeo (*engl. Fly Ash*) je kruti ostatak pri izgaranju ugljena koji se filtrima izdvaja iz dimnih plinova uglavnom nastalih u modernim elektranama s pogonom na ugljen. Najčešće se koristi kao dodatak cementu jer kao pucolan omogućava izradu cementnih mješavina iz kojih je moguće dobiti cementni kamen sličnih svojstava kao i cementni kamen koji je očvrsnuo iz čistog Portland cementa uz značajno nižu cijenu izrade u odnosu na čisti Portland cement.

Ovisno o kemijskim i fizikalnim svojstvima postoje različite vrste letećeg pepela, a specifikacija ASTM C 618-85 iz 1985. godine određuje dvije vrste pogodne za primjenu kao dodatak Portland cementu: klasu F i klasu C letećeg pepela. Klasa F se uglavnom dobiva kao nusproizvod sagorijevanja antracita ili drugih vrsta kamenog ugljena, a udio kvarca, glinice i željezovog oksida u ukupnom sastavu iznosi najmanje 70 %. Klasa C se većinom dobiva sagorijevanjem lignita i nekih podskupina kamenog ugljena iz kojih nastaju pepeli s manjim udjelom kvarca, glinice i željeznog oksida (najmanje 50%), a većim udjelom vapna (ASTM, 1985).

U ovom istraživanju korišten je leteći pepeo klase F, dobiven iz termoelektrane Plomin, a uzorak letećeg pepela i vapna označen je kao LP-V. Kemijski sastav i osnovna fizikalna svojstva prikazani su u tablici 4.11.

Tablica 4.11. Sastav i fizikalna svojstva letećeg pepela

Sastav	Jedinica mjere	Dobivene prosječne vrijednosti
SiO_2	%	**53,87**
Al_2O_3	%	**21,87**
Fe_2O_3	%	**7,55**
CaO	%	**4,93**
MgO	%	**2,29**
SO_3	%	**1,15**
Na_2O	%	**3,79**
K_2O	%	**1,82**
Svojstva		
Gustoća	kg/m^3	**2 570**
Količina čestica manjih od 90 μm	%	**3,7**

Vapno je materijal koji se dobiva pečenjem kamena vapnenca ili prirodnog kalcijevoga karbonata u cilindričnim rotacijskim pećima pri temperaturama od 900 °C do 1200 °C. Razlikuje se nekoliko vrsta: (1) živo, (2) gašeno te (3) hidratizirano vapno.

Živo vapno (CaO) se dobiva pečenjem vapnenca ili prirodnog kalcijevoga karbonata pri čemu se iz sirovine odvaja ugljikov dioksid (Karleuša, 2007). Proces se opisuje sljedećom jednadžbom:

$$CaCO_3\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g) \qquad (17)$$

Gašeno vapno ($Ca(OH)_2$) nastaje reakcijom živog vapna s većom količinom vode pri čemu nastaje burna reakcija čiji je produkt kalcijev hidroksid (jednadžba 19). U dužem dodiru s vlagom i ugljikovim dioksidom gašeno vapno se ponovno pretvara u kalcijev karbonat odnosno vapnenac (Karleuša, 2007).

$$CaO\ (s) + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\ (s) \qquad (18)$$

Hidratizirano vapno ($Ca(OH)_2$) se dobiva procesom kontroliranog dodavanja manje količine vode živom vapnu. Najčešće se koristi u građevinarstvu, otopljeno u malo vode koja je dovoljna da sve čestice budu ugašene. Služi za proizvodnju mortova za zidanje i žbukanje, u cestogradnji za stabilizaciju tla, te za sanaciju posljedica ekoloških incidenata, posebno za pročišćavanje i neutralizaciju otpadnih voda i omekšavanje vode (Karleuša, 2007).

U ovom istraživanju korišteno je hidratizirano vapno proizvođača Kalun d.d. iz Drniša. Kemijski sastav i osnovna fizikalna svojstva prikazani su u tablici 4.12.

Tablica 4.12. Sastav i fizikalna svojstva vapna (Kalun, 2014)

Sastav		**Jedinica mjere**	**Dobivene prosječne vrijednosti**
CaO + MgO		%	**≥ 80,0**
MgO		%	**≤ 5,0**
CO_2		%	**≤ 7,0**
SO_3		%	**≤ 3,0**
Svojstva			
Dostupno vapno		%	**≥ 65,0**
Finoća mliva (ostatak na situ)	0,20 mm	%	**≤ 2,0**
	0,09 mm	%	**≤ 7,0**
Slobodna voda		%	**≤ 2,0**
Sadržaj zraka		%	**≤ 12,0**

4.2. Dodaci cementu

Za pripremu cementnih kaša uz prethodno navedene cemente u ovom istraživanju korišteni su sljedeći dodaci cementu:

(1) dispergatori,

(2) smanjivači filtracije,

(3) usporivači zgušnjavanja,

(4) staklene mikrokuglice,

(5) antipjenušavci,

(6) smanjivači sedimentacije i

(7) lateks.

Svi dodaci, osim dispergatora ViscoCrete-20 Gold, limunske kiseline, boraksa i Sika lateksa na tržištu su dostupni kao dodaci bušotinskim cementima i prilagođeni su za primjenu u bušotinskim uvjetima.

4.2.1. Dispergatori

Dispergatori, ili superplastifikatori, su dodaci cementu kojima je osnovna funkcija smanjivanje viskoznosti i poboljšanje reoloških svojstava cementnih kaša. Shodno tome, njihovom primjenom moguće je izraditi i protisnuti u prstenasti prostor cementne kaše veće gustoće bez značajnijih gubitaka tlaka na svladavanje otpora tijekom njihovog protjecanja. Na taj način se može znatno smanjiti ukupni tlak na dno tijekom cementacije uz zadržavanje potrebne gustoće cementne kaše.

Za potrebe ovog istraživanja korišteni su dispergatori CFR-3, proizvođača Halliburton i ViscoCrete-20 Gold, proizvođača Sika.

CFR-3 je korišten za smanjivanje viskoznosti cementnih kaša pripremljenih s Portland cementom, te mješavinama zgura+vapno i pucolan+vapno, a ViscoCrete-20 Gold za smanjivanje viskoznosti cementnih kaša pripremljenih s kalcij-aluminatnim cementom.

CFR-3 poboljšava učinkovitost dodataka cementu za smanjenje filtracije, ali može u manjoj mjeri uzrokovati produljenje vremena zgušnjavanja. Primjenjiv je pri temperaturama u bušotini iznad 16 °C, a dodaje se u količini od 0,3 % do 1,0 % na masu cementa (Halliburton, 2005).

ViscoCrete-20 Gold je vrlo učinkoviti superplastifikator za kalcij-aluminatne cemente i može u znatnoj mjeri smanjiti viskoznost takvih vrsta cemenata (Ukrainczyk, 2015). Dostupan je kao vodena disperzija u kojoj je udio aktivne komponente 30 %, a primjenjuje se u količini 0,2 % do 2,5 % na masu cementa (Sika, 2006).

4.2.2. Smanjivači filtracije

Filtracija je pojava koja se događa u bušotini prilikom kontakta radnog fluida (isplake, cementne kaše) s propusnim ležišnim stijenama. Naime, iz bušotinskog fluida se pod djelovanjem tlaka izdvaja dio tekuće faze – filtrat u propusne stijene pri čemu se u njemu naglo povećava udio čvrstih čestica, te on gubi svoja optimirana svojstva. Posljedice mogu biti povećanje viskoznosti, povećanje tlaka na stijenke i dno kanala bušotine, a kod cementnih kaša i kraće vrijeme pumpabilnosti odnosno prijevremeno zgušnjavanje. Za ublažavanje te pojave koriste se smanjivači filtracije. **Optimiranje sastava cementnih kaša u ovom istraživanju provedeno je korištenjem smanjivača filtracije Halad-200 i Halad-413, proizvođača Halliburton.**

Halad-200 je smanjivač filtracije kojemu je bitna značajka da umjereno povećava viskoznost cementnih kaša, ali bez skraćivanja vremena zgušnjavanja. Djelotvoran je pri temperaturama od 37,8 °C (100 °F) do 204,4 °C (400 °F). Pri temperaturama nižim od 37,8 °C može uzrokovati lagani učinak produljenja vremena zgušnjavanja. Primjenjiv je u neutralnim i slanim okolinama, te kompatibilan s većinom drugih dodataka cementu (Halliburton, 2006a).

Halad-413 je sintetički polimer, a osnovna funkcija mu je smanjenje filtracije cementnih kaša, ali bez znatnog povećanja viskoznosti. Naime, Halad-413 osim kao smanjivač filtracije djeluje i kao dispergator i kao usporivač zgušnjavanja cementnih kaša što

rezultira dispergiranjem cementnih kaša, te posljedično smanjenjem hidrauličkog otpora i ukupnog tlaka na dno tijekom protjecanja cementne kaše kroz prstenasti prostor. Njegova primjena u cementnim kašama s malim udjelom vode od posebne je važnosti jer su takve vrste cementnih kaša vrlo viskozne, te bi ih dodaci cementu za smanjenje filtracije koji uzrokuju povećanje viskoznosti mogli učiniti neprimjenjivima. Velik broj cementnih kaša nove generacije koje se temelje na visokom udjelu krutih čestica ne bi bile primjenjive bez ovakve vrste smanjivača filtracije. Djelotvoran je pri temperaturama do 204,4 °C (400°F). Primjenjiv je u neutralnim i slanim okolinama, te čak i u cementnim kašama koje sadrže do 2 % ubrzivača ($CaCl_2$) (Halliburton, 2006b).

4.2.3. Usporivači zgušnjavanja

Usporivači zgušnjavanja su dodaci cementima koji usporavaju proces prelaska cementne kaše iz plastičnog u čvrsto stanje, odnosno "odgađaju" reakcije hidratacije i posljedično smanjuju brzinu zgušnjavanja cementne kaše i stvrdnjavanja cementnog kamena. To su (Nelson *et al.*, 2006):

(1) lignosulfati;
(2) hidroksikarbonske kiseline;
(3) spojevi saharida;
(4) derivati celuloze;
(5) organofosfati i
(6) neki anorganski spojevi.

Za potrebe usporavanja hidratacije cemenatnih kaša temeljenih na Portland cementu, te mješavinama zgura+vapno i pucolan+vapno korišteni su usporivači zgušnjavanja D-800, proizvođača Schlumberger i HR-12, proizvođača Halliburton. Za usporavanje hidratacije cementnih kaša temeljenih na kalcij-aluminatnom cementu ovi usporivači zgušnjavanja nisu bili dovoljno učinkoviti, nego je korištena kombinacija limunske kiseline i boraksa kao pojačivača djelovanja.

D-800 je srednje temperaturni usporivač zgušnjavanja koji pripada grupi lignosulfonata. Primjenjiv je pri temperaturama od 52 °C do 121 °C, a uz dodatak pojačivača djelovanja čak i do 154 °C. Dodaje se u količini od 0,25 % do 2,0 % na masu cementa. Može se koristiti u neutralnoj i u slanoj sredini (Schlumberger, 2007).

HR-12 je mješavina lignosulfonata i organske kiseline. Primjenjiv je pri temperaturama od 104 °C do 171 °C u dinamičkim uvjetima (cirkulacija), te do 185 °C u

statičkim uvjetima. Uz učinak usporavanja zgušnjavanja djeluje i kao dispergator, te u visokim udjelima može smanjiti učinak djelovanja smanjivača filtracije (Halliburton, 2012a). Dodaje se u količini od 0,15 % do 2,5 % na masu cementa.

Limunska kiselina ($C_6H_8O_7$) je organska kiselina, prisutna u mnogim vrstama voća. Uglavnom se koristi u prehrambenoj industriji i u medicini, a njezina primjena u naftnoj industriji, poglavito kao usporivača zgušnjavanja cementnih kaša u bušotinskim uvjetima, slabo je opisana u znanstvenoj literaturi i spominje se u kontekstu usporavanja stvrdnjavanja kalcij-aluminatnih cemenata. Sugama (2006b) je ispitivao utjecaj limunske kiseline na zgušnjavanje cementne kaše na bazi kalcij-aluminatno-fosfatnog cementa u uvjetima geotermalnih bušotina i utvrdio da se u količini od 2 % do 8 % na masu cementu ponaša kao učinkovit usporivač zgušnjavanja pri temperaturama do 180 °C.

Boraks, ili natrij-tetraborat, je monoklinski mineral sastava $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$. U tehnologiji bušotinskih cemenata upotrebljava se kao pojačivač djelovanja usporivača zgušnjavanja. Dodaje se u određenom omjeru prema usporivaču zgušnjavanja (1:2; 1:3) i to u slučajevima kad samostalni učinak usporivača zgušnjavanja nije zadovoljavajući.

4.2.4. Staklene mikrokuglice

U tehnologiji cementiranja bušotina šuplje keramičke ili staklene mikrokuglice se koriste kao punilo u svrhu smanjenja gustoće cementnih kaša. Zbog svojeg oblika ne uzrokuju znatno povećanje viskoznosti, te su stoga vrlo dobar materijal za izradu cementnih kaša s malim udjelom vode. **Za potrebe ovog istraživanja korištene su staklene mikrokuglice HGS-6000, proizvođača 3M.**

HGS-6000 imaju gustoću 460 kg/m^3, nisu topive niti u vodi niti u nafti, nisu elastične i izdrže tlak do 41,4 MPa (6 000 psi). Pri višim tlakovima pucaju i lome se. Promjene uzrokovane temperaturom nastaju iznad 600 °C (3M, 2009).

4.2.5. Antipjenušavci

Pjenjenje cementne kaše može uzrokovati neželjene posljedice u bušotini poput: (1) kavitacije koja može nastati zbog geliranja cementne kaše ili (2) previsokog tlaka na ležišne stijene zbog krivo izmjerene gustoće cementne kaše na površini. Naime, zapjenjene cementne kaše često geliraju što u bušotini može uzrokovati zone nižeg hidrostatskog tlaka i shodno tome šupljine ispunjene zrakom unutar stupca cementne kaše. S druge strane, mjerači gustoće

nalaze se na površini i ukoliko je u cementnoj kaši zarobljen zrak, izmjerena gustoća bit će manja od gustoće u bušotini jer će se zrak u bušotini komprimirati pod utjecajem tlaka. Veća gustoća od planirane može uzrokovati lom ležišnih stijena i gubitak cementne kaše u okolne stijene. Za sprječavanje tih pojava koriste se antipjenušavci. **U ovoj disertaciji korišteni su D-Air 3000L i NF-6, proizvođača Halliburton, D-047, proizvođača Schlumberger te CA-AFL, proizvođača Messina Chemicals.** Princip njihovog djelovanja je vrlo sličan, a cementnim kašama se dodaju u količini od 0,0025 % do 0,45 % na masu cementa.

D-Air 3000L antipjenušavac je primjenjiv za izradu različitih vrsta cementnih kaša, uključujući kaše s visokim udjelom cementa, soli te usporivača zgušnjavanja. Temeljna prednost ispred drugih antipjenušavaca je da ne utječe na filtraciju, vrijeme zgušnjavanja i tlačnu čvrstoću cementnog kamena. Preporučeni udio u cementnoj kaši iznosi 0,0025 % do 0,45 % na masu cementa (Halliburton, 2012b).

NF-6 je antipjenušavac koji se koristi za izradu cementnih kaša s visokim udjelom cementa, soli, smanjivača filtracije te lateksa. Primjenjiv je pri temperaturama od 16 °C do 260 °C, kako za cementacijske tako i za stimulacijske radove. Nije primjenjiv za izradu pjenastih cementnih kaša (Halliburton, 2007).

D-047 je antipjenušavac široke namjene. Primjenjiv je za cementne kaše s dodatkom olakšivača, oteživača, lateksa i pucolana te za cementne kaše s vrlo niskim udjelom vode. Preporučeni udio u cementnoj kaši iznosi 0,45 % na masu cementa (Schlumberger, 2007).

CA-AFL je antipjenušavac s visokom učinkovitošću uklanjanja zarobljenog zraka iz strukture cementne kaše te stoga cementne kaše s dodatkom CA-AFL pokazuju smanjene vrijednosti poroznosti te povećanje tlačne čvrstoće cementnog kamena. Dodaje se u količini od 0,09 % do 0,27 % na masu cementa (Messina, 2012).

4.2.6. Smanjivači sedimentacije

Smanjivači sedimentacije primjenjuju se u svrhu sprječavanja sedimentacije, sprječavanja nastanka slobodne vode tijekom hidratacije, te povećanja viskoznosti. **Za potrebe ovog istraživanja korišten je dodatak cementu CA-EX3, proizvođača Messina Chemicals.**

CA-EX3 je primjenjiv za sve vrste cementnih kaša pri temperaturama od 27 °C do 141 °C. Dodaje se u količini od 0,1 % do 0,25 % na masu cementa. Može uzrokovati lagani učinak usporavanja zgušnjavanja cementnih kaša (Messina Chemicals, 2012).

4.2.7. Lateks

Lateks se proizvodi kao vodena disperzija polimerizata sintetskog kaučuka i nekih drugih polimera, npr. poli(vinil-klorida), poli(vinil-acetata), stiren butadienskog elastomera i slično (Hrvatska enciklopedija, 2016). Kao dodatak bušotinskim cementima koristi se jer poboljšava svojstva cementnog kamena. Naime, dodatkom lateksa smanjuje se količina potrebne vode za izradu cementne kaše, te povećava udio čvrstih čestica za 20 % do 30 % (Kuhlmann, 1985). Nakon stvrdnjavanja, porni prostor cementnog kamena ispunjen je česticama polimera koje dodatno povezuju njegovu mikrostrukturu (Kuhlmann, 1985). Takav cementni kamen ima:

- manju propusnost;
- manju sklonost sažimanju (smanjenju obujma);
- veću elastičnost;
- veću vlačnu čvrstoću i
- kvalitetniju vezu s kolonom zaštitnih cijevi i stjenkama kanala bušotine.

Preporučena količina u kojoj se lateks dodaje u cementnu kašu iznosi od 2,5 % do 25 % na masu cementa (Nelson *et al.*, 2006). **U ovom istraživanju korišteni su Latex 3000, proizvođača Halliburton i Sika lateks, proizvođača Sika.**

Latex 3000 je dodatak cementu dizajniran za smanjivanje gustoće cementne kaše uz istovremeno smanjenje filtracije i poboljšanje otpornosti prema kiselim okolinama. Primjenjiv je pri temperaturama od 16 °C do 204 °C u različitim bušotinskim uvjetima i za različite vrste bušotinskih cementacija (primarne cementacije, cementacije cementnih čepova, cementacije pod tlakom itd.). Cementne kaše s dodatkom Latex-a 3000 pokazuju niže vrijednosti viskoznosti i značajno veću otpornost prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom (Halliburton, 2010).

Sika lateks je dodatak Portland cementu dizajniran ponajprije za poboljšanje adhezije i vodonepropusnosti cementnog kamena. Osim toga, cementni kamen s dodatkom Sika lateksa pokazuje veću otpornost prema kiselim okolinama, poboljšanje elastičnosti, smanjenje sažimanja te povećanje tlačne čvrstoće (Sika, 2003).

4.3. Cementne kaše

S prethodno opisanim cementima i dodacima cementu te uz dodatak vode pripremljene su cementne kaše čiji su sastavi optimirani variranjem udjela pojedinih

komponenti kako bi se postigao sastav koji omogućava njihovu primjenu u bušotinskim uvjetima.

Optimiranje sastava cementnih kaša u svrhu određivanja sastava iz kojih nastaje cementni kamen otporan prema CO_2 koroziji odnosilo se na sastave koji se temelje na Portland cementu s dodatkom zeolita te na geopolimere.

Sastavi koji se temelje na Portland cementu bez zeolita i kalcij-aluminatnom cementu korišteni su kao referentni sastavi za usporedbu rezultata. Sastav koji se temelji na Portland cementu bez zeolita određen je kao sastav iz kojeg nastaje cementni kamen niske otpornosti prema CO_2 koroziji, a sastavi koji se temelje na kalcij-aluminatnom cementu kao sastavi iz kojih nastaje cementni kamen visoke otpornosti prema CO_2 koroziji.

4.3.1. Opis pripreme i metode ispitivanja svojstava cementne kaše

Svi materijali i metode korišteni u ovom istraživanju prilagođeni su za primjenu u bušotinskim uvjetima. Svojstva Portland cementa odgovaraju API specifikaciji 10A dok za korištene ne-portlandske cemente, uključujući i kalcij-aluminatni cement, još ne postoji međunarodno usvojeni standard za primjenu u bušotinskim uvjetima. Optimiranje je rađeno dodavanjem dodataka cementu koji utječu na gustoću, vrijeme zgušnjavanja, viskoznost, filtraciju, izdvajanje slobodne vode i sedimentaciju. Metode kojima su dobiveni rezultati analize fizikalnih svojstava cementnih kaša prate smjernice API preporučenih radnih uputa 10B (API Recommended Practice 10B, 1997). Manja odstupanja od API preporučenih metoda učinjena su ili zbog ograničenih mogućnosti korištenih laboratorijskih instrumenata ili zbog primjene dodataka cementu koji gube svoja svojstva primjenom preporučenih metoda. Naime, korišteni laboratorijski instrumenti prilagođeni su za rad u skladu s prijašnjim izdanjima radne upute, te neki od njih nisu prilagođeni promjenama navedenim u posljednjem izdanju. Priprema cementnih kaša odstupala je od preporučene metode prilikom zamješavanja cementnih kaša s dodatkom staklenih mikrokuglica koje su sklone pucanju tijekom miješanja u preporučenom tipu miješalice. Stoga je za miješanje cementnih kaša s dodatkom staklenih mikrokuglica korištena laboratorijska miješalica s metalnim lopaticama i podesivom brzinom okretaja od 200 do 1 000 okr/min.

Gustoća cementa provjerena je analizom na laserskom granulometru, a gustoće dodataka cementu preuzete su iz tehničkih uputa proizvođača. Za pripremu cementne kaše korištena je vodovodna voda. Za odvagu cementa i dodataka cementu korištena je elektronska vaga razreda točnosti ± 0,01 g.

Za mjerenje gustoće cementnih kaša korištena je vaga za isplaku, u skladu s alternativnom metodom navedenom u API RP 10B (1997). Svaka cementna kaša je nakon ulijevanja u vagu za isplaku bila 25 puta promiješana laboratorijskom žličicom u svrhu izdvajanja eventualno zarobljenog zraka.

Laboratorijsko mjerenje u svrhu određivanja reoloških svojstava cementnih kaša obavljalo se prema smjernicama metode navedene u API RP 10B (1997). Odstupanje od metode učinjeno je u dijelu koji preporuča održavanje temperature cementne kaše tijekom ispitivanja. Naime, korišteni viskozimetar Chan 35, proizvođača Chandler Engineering, nije opremljen dodatnim uređajem za održavanje temperature posude u kojoj se nalazi cementna kaša, te je stoga ispitivanje provedeno bez održavanja temperature.

Ispitivanje filtracije obavljalo se prema metodi iz API preporučenih radnih uputa za ispitivanje svojstava cementnih kaša i cementnog kamena (API Recommended Practice 10B, 1997). Primijenjena je metoda ispitivanja pri temperaturama ispod 90 °C. Korištena je visokotlačna i visokotemperaturna filter preša prilagođena metodi objavljenoj u prijašnjoj publikaciji navedene radne upute (API Recommended Practice 10B, 1979), te joj stoga dimenzije posude u kojoj se nalazi cementna kaša tijekom ispitivanja i tip mjerača temperature odstupaju od onih navedenih u posljednjem izdanju (API Recommended Practice 10B, 1997). Za zagrijavanje i kondicioniranje cementne kaše korišten je atmosferski konzistometar.

Ispitivanje izdvajanja slobodne vode iz cementne kaše obavljalo se prema smjernicama API RP 10B (1997). Odstupanje je učinjeno u dijelu zagrijavanja cementne kaše i njenog kondicioniranja. Naime, u tu svrhu nije korišten visokotlačni konzistometar nego atmosferski, kako se navodi u API specifikaciji 10A (1995). Ispitivanje je provedeno prema uputama za izdvajanje slobodne vode pri temperaturama do 80 °C. Nakon završenog perioda mirovanja cementne kaše u menzuri, vizualno je provjereno javlja li se sedimentacija cementne kaše.

Vrijeme zgušnjavanja cementne kaše obavljalo se prema metodi iz API preporučenih radnih uputa za ispitivanje svojstava cementnih kaša i cementnog kamena (API Recommended Practice 10B, 1997). Korišten je visokotlačni konzistometar. Temperatura ispitivanja, režim zagrijavanja i tlak ispitivanja simulirani su prema bušotinskim uvjetima tijekom cementacije nove proizvodne kolone zaštitinih cijevi u bušotinama eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić.

4.3.2. Optimiranje sastava cementnih kaša

Sastavi cementnih kaša optimirani su kako bi se postigla svojstva neophodna za primjenu u bušotinama predviđenim za utiskivanje ugljikovoga dioksida na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić. Projektirane potrebne vrijednosti svojstava cementne kaše i cementnog kamena za cementaciju nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi promjera 101,6 mm (4“) određene rudarskim projektima eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić (Živković *et al.*, 2013a; Živković *et al.*, 2013b) navedene su u tablici 4.13.

Tablica 4.13. Svojstva cementne kaše i cementnog kamena određena rudarskim projektima eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić (Živković *et al.*, 2013a; Živković *et al.*, 2013b)

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća	1 558 – 1 650 kg/m^3
Izdvajanje slobodne vode	0,5 ml / 250 ml
Filtracija	< 80 ml / 30min / 6,9 MPa
Tlačna čvrstoća	> 12 MPa / 24 h

Simulacije hidrauličkih proračuna cementacije nove proizvodne kolone rađene su u simulacijskom programu CemCADE 4.41. kompanije Schlumberger u kojeg su ugrađeni svi bitni elementi hidrauličkih proračuna cementacija kolona zaštitnih cijevi. Simulirane su samo cementacije proizvodnih kolona zaštitnih cijevi promjera 101,6 mm (4“) unutar postojećih kolona promjera 139,7 mm (5 1/2") jer one zbog manjeg zazora u prstenastom prostoru, u odnosu na kolone promjera 88,9 mm (3 1/2“), uzrokuju veće dinamičke tlakove tijekom cementacije. Simulacije su rađene na primjeru dviju bušotina, jedne sa svakog eksploatacijskog polja (Žu-111 i Iva-70). Ulazni podaci preuzeti su iz pojednostavljenih rudarskih projekata kapitalnog remonta opreme na tim bušotinama (Hudek *et al.*, 2012; Habjanec *et al.*, 2013) i prikazani u tablici 4.14.

Tablica 4.14. Ulazni podaci za simulaciju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 (Hudek *et al.*, 2012; Habjanec *et al.*, 2013)

	Žu-111	**Iva-70**
Dubina bušotine (m)	2 129	1 772
Postojeća proizvodna kolona zaštitnih cijevi	139,7 mm (5 1/2"); 25,5 kg/m; J-55; 0 – 2 125 m	139,7 mm (5 1/2"); 25,5 kg/m; J-55; 0 – 1 770 m
Nova proizvodna kolona zaštitnih cijevi	101,6 mm (4"); 14,1 kg/m; C-95; 0 – 2074 m	101,6 mm (4"); 14,1 kg/m; materijal: 0 – 1620 m: ugljični čelik R-95; 1620 – 1740 m: duplex Cr25
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16	15
Gradijent pornog tlaka (kPa/m)	9,8	9,8
Temperatura na dnu bušotine (°C)	108	100
Fluid u bušotini	Slojna voda; gustoća: 1 010 kg/m^3	Slojna voda; gustoća: 1 010 kg/m^3
Fluid u prstenastom prostoru	Paker fluid; gustoća: 1 010 kg/m^3	Paker fluid; gustoća: 1 010 kg/m^3

Ispitivanja su započela optimiranjem sastava cementne kaše s udjelom zeolita 50 % na masu cementu, međutim se cementne kaše s tako visokim udjelom zeolita nisu mogle zamiješati laboratorijskim miješalicama. Stoga se od tog udjela odustalo i pokušalo s udjelom od 20 %. S obzirom na to da se pri tom udjelu pojavila sedimentacije, nastavilo se ispitivanjem cementne kaše s udjelom zeolita 40 % na masu cementu koje je, prema prvim obavljenim analizama, ukazivalo na moguću primjenjivost u bušotinskim uvjetima. Nakon optimiranja sastava cementne kaše s udjelom zeolita 40 %, koje se sastojalo od modifikacije udjela vode i dodataka cementu u svrhu postizanja svojstava cementne kaše i cementnog kamena određenih rudarskim projektima eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić (tablica 4.14.), na isti način je optimiran sastav cementne kaše s 20 % i 30 % zeolita.

Optimiranje sastava cementnih kaša s 20 % (PC20) i 30% zeolita (PC30) provedeno je način da se udio vode i ostalih dodataka cementu u sastavu kaše pokušalo što je moguće manje mijenjati u odnosu na sastav cementne kaše s 40 % zeolita (PC40), odnosno pokušalo se dizajnirati cementne kaše koje bi po udjelu ostalih dodataka cementu bile što sličnije. Međutim, to nije bilo do kraja moguće zbog smanjenja gustoće i viskoznosti cementnih kaša uzrokovanih smanjenjem udjela zeolita. Naime, smanjenjem udjela zeolita povećava se udio vode u odnosu na ukupnu količinu čvrstih čestica što uzrokuje smanjenje gustoće, ali i višak vode u sastavu koja smanjuje viskoznost i uzrokuje pojavu sedimentacije. Stoga se pri optimiranju sastava s 30 % i 20 % zeolita morao promijeniti udio vode što je uzrokovalo

promjene udjela ostalih dodataka cementu. Osim toga u nove sastave moralo se dodati staklene mikrokuglice u svrhu korekcije gustoće cementnih kaša.

Ispitivanja su nastavljena optimiranjem referentnih sastava. Sastav pripremljen s Portland cementom bez udjela komponenti koje povećavaju otpornost prema CO_2 koroziji dizajniran je na način da sadrži što je moguće manji udio dodataka Portland cementu uz zadržavanje primjenjivosti u bušotinskim uvjetima specificiranim rudarskim projektima pridobivanja ugljikovodika na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić. Optimiranje sastava pripremljenih s kalcij-aluminatnim cementom odvijalo se u dva smjera: (1) optimiranje sastava s dodatkom staklenih mikrokuglica kao punilom i (2) optimiranje sastava s dodatkom lateksa kao punilom. Naime, za postizanje gustoće cementne kaše određene spomenutim rudarskim projektima (1 650 kg/m^3) bilo je potrebno dodati punila. Staklene mikrokuglice su odabrane kao prvo punilo kako bi rezultati bili usporedivi s ostalim ispitivanim sastavima, a lateks kao alternativno punilo koje bi ujedno moglo pridonijeti povećanju otpornosti prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom. S obzirom na to da kalcij-aluminatni cement nije klasificiran kao bušotinski cement, te da se relativno malo i rijetko koristi za bušotinske cementacije, optimiranje sastava nije bilo u potpunosti moguće primjenom dodataka cementu koji se redovno koriste za bušotinske uvjete. Kao dispergator je stoga u tu svrhu bio korišten superplastifikator ViscoCrete-20 Gold, proizvođača Sika za kojeg znanstvena literatura navodi da vrlo uspješno dispergira cementne kaše koje se temelje na kalcij-aluminatnom cementu (Ukrainczyk, 2015). Međutim, veliki problem bio je optimirati vrijeme zgušnjavanja cementne kaše, te je isprobano nekoliko različitih vrsta i kombinacija usporivača zgušnjavanja uključujući lignosulfonate, organske kiseline (vinska, limunska) i boraks. Naposljetku, jedino se kombinacija limunske kiseline i boraksa pokazala dovoljno učinkovitom u usporavanju hidratacije. Isprobano je i nekoliko vrsta smanjivača filtracije preporučenih za primjenu s kalcij-aluminatnim cementom (Ukrainczyk, 2015), međutim ipak su smanjivači filtracije koji se koriste kao dodatak bušotinskim Portland cementima pokazali najveću učinkovitost. Oba sastava pokazala su primjenjivost u bušotinskim uvjetima s napomenom da sastav s mikrokuglicama nije zadovoljio uvjet API filtracije specificiran rudarskim projektima pridobivanja ugljikovodika na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić.

Optimiranje sastava cementnih kaša na bazi geopolimera nastalih iz mješavina zgura+vapno i pucolan+vapno uspješno je obavljeno koristeći dodatke bušotinskim Portland cementima. Udio vapna u oba sastava iznosio je 20 % na masu zgure/pucolana prema preporukama iz znanstvene literature (Shi *et al.*, 2006). Oba sastava, pokazala su primjenjivost u bušotinskim uvjetima, ali nažalost nisu zadovoljila kriterije za primjenu na

eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić u svrhu utiskivanja ugljikovoga dioksida u podzemna ležišta (previsoke vrijednosti API filtracije i preniske vrijednosti tlačne čvrstoće cementnog kamena).

4.3.2.1. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi Portland cementa

Optimiranje sastava cementne kaše na bazi Portland cementa (oznaka: PC) je započelo s preporučenim udjelom vode na masu Portland cementa klase G (Geodur) od 44 %, te udjelima dispergatora 1,0 %, smanjivača filtracije 0,4 % i staklenih mikrokuglica 7,0 % (kaša PC br. 1). Cementna kaša odmah je pokazala zadovoljavajuća reološka svojstva, a API filtracija čak i bolje rezultate od vrijednosti određenih rudarskim projektima eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić. S obzirom na to da je referentni sastav trebalo dizajnirati sa što manje dodataka cementu i njihovim što manjim udjelima, udio smanjivača filtracije smanjen je na 0,3 % u kaši PC br. 2. Međutim, vrijeme zgušnjavanja pokazalo se prekratko te je u analizama PC br. 3 do PC br. 8 provedeno optimiranje vrste i količine usporivača zgušnjavanja. Sastavi cementnih kaša korištenih tijekom optimiranja i rezultati obavljenih ispitivanja prikazani su u tablici 4.15.

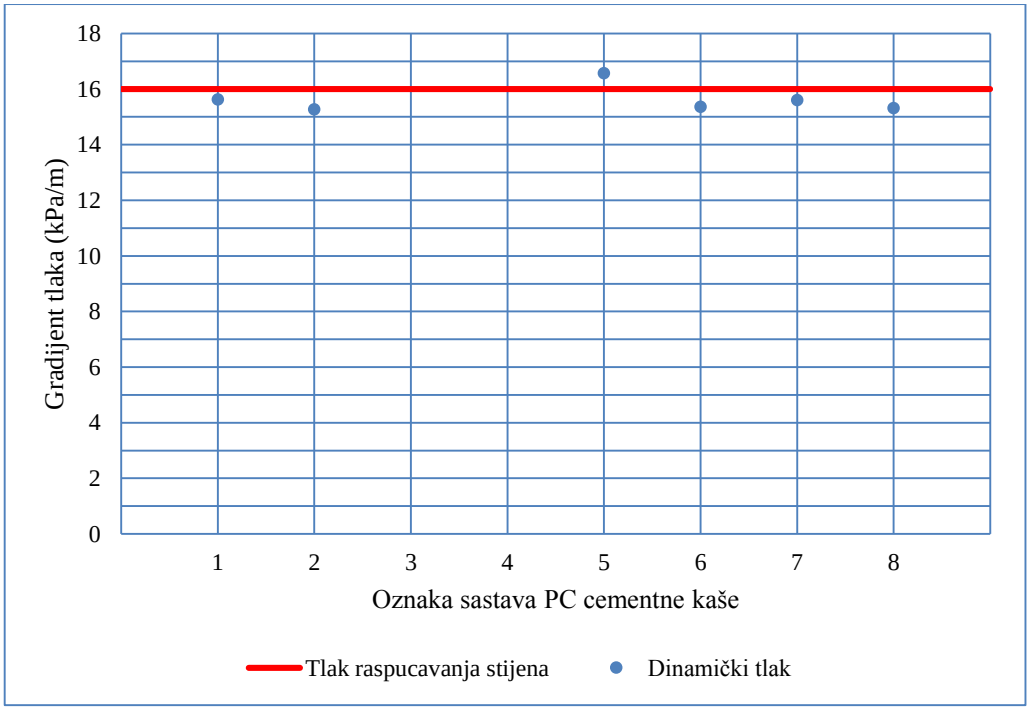
Tablica 4.15. Sastav PC cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena

Sastav	Naziv	PC cementna kaša							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Cement		**Količina (g)**							
Portland cement API klase G	Geodur	648,90	649,40	648,60	647,50	646,40	646,40	647,00	**645,60**
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**							
Voda		44,00 (285,52 g)	44,00 (285,74 g)	44,00 (285,38 g)	44,00 (284,90 g)	44,00 (284,42 g)	44,00 (284,42 g)	44,00 (284,68 g)	**44,00 (284,06 g)**
Dispergator	CFR-3	1,00 (6,49 g)	1,00 (6,49 g)	1,00 (6,49 g)	1,00 (6,48 g)	1,00 (6,46 g)	1,00 (6,46 g)	0,80 (5,18 g)	**0,80 (5,16 g)**
Smanjivač filtracije	Halad-200	0,40 (2,60 g)	0,30 (1,95 g)	0,30 (1,95 g)	0,30 (1,94 g)	0,30 (1,94 g)	0,30 (1,94 g)	0,30 (1,94 g)	**0,35 (2,26 g)**
Usporivač zgušnjavanja	D-800	0,35 (2,27 g)	0,35 (2,27 g)	0,50 (3,24 g)	0,70 (4,53 g)				
	CA-R10					0,20 (1,29 g)			
	HR-12						0,20 (1,29 g)	0,30 (1,94 g)	**0,50 (3,23 g)**
Antipjenušavac	CA-AFL	0,25 (1,62 g)	0,25 (1,62 g)	0,25 (1,62 g)	0,25 (1,62 g)	0,25 (1,62 g)			
	D-047						0,25 (1,62 g)	0,25 (1,62 g)	**0,25 (1,61 g)**
Staklene mikrokuglice	HGS-6000	7,00 (45,42 g)	7,00 (45,46 g)	7,00 (45,40 g)	7,00 (45,33 g)	7,25 (46,86 g)	7,25 (46,86 g)	7,25 (46,91 g)	**7,25 (46,81 g)**
Svojstva									
Gustoća (kg/m^3)		1650	1650	1650	1650	1650	1650	1650	**1650**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)		0,0	0,0				0,0	0,0	**0,0**
Sedimentacija		NE	NE						**NE**
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)		80	83			**208**	88	81	**76**
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)				**120**	**60**		**60**		**160**
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)									**12,18 (1766 psi)**
Reološka svojstva (90 °C)									
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		**104,5** **76,0** **44,6** **30,6** **18,1** **5,4** **3,3**	92,3 67,3 39,8 28,0 16,8 6,4 4,1			**126,5** **94,1** **57,1** **39,5** **23,2** **8,4** **5,4**	95,9 69,9 41,8 27,5 16,3 4,8 3,1	**108,1** **76,2** **43,1** **30,6** **18,6** **5,9** **3,8**	**98,4** **71,1** **40,8** **27,0** **15,6** **4,3** **2,5**
τ_0 (Pa)		**0,47**	1,75			**1,19**	0,19	**2,24**	**0,10**
n		**0,778**	0,782			**0,739**	0,767	**0,837**	**0,804**
K (Pa·s^n)		**0,80**	0,68			**1,23**	0,79	**0,56**	**0,65**

Izračunate vrijednosti dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 izračunatih za sve PC cementne kaše kojima su ispitana reološka svojstva prikazane su u tablici 4.16. i na slikama 4.4. i 4.5.

Tablica 4.16. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane PC kaše

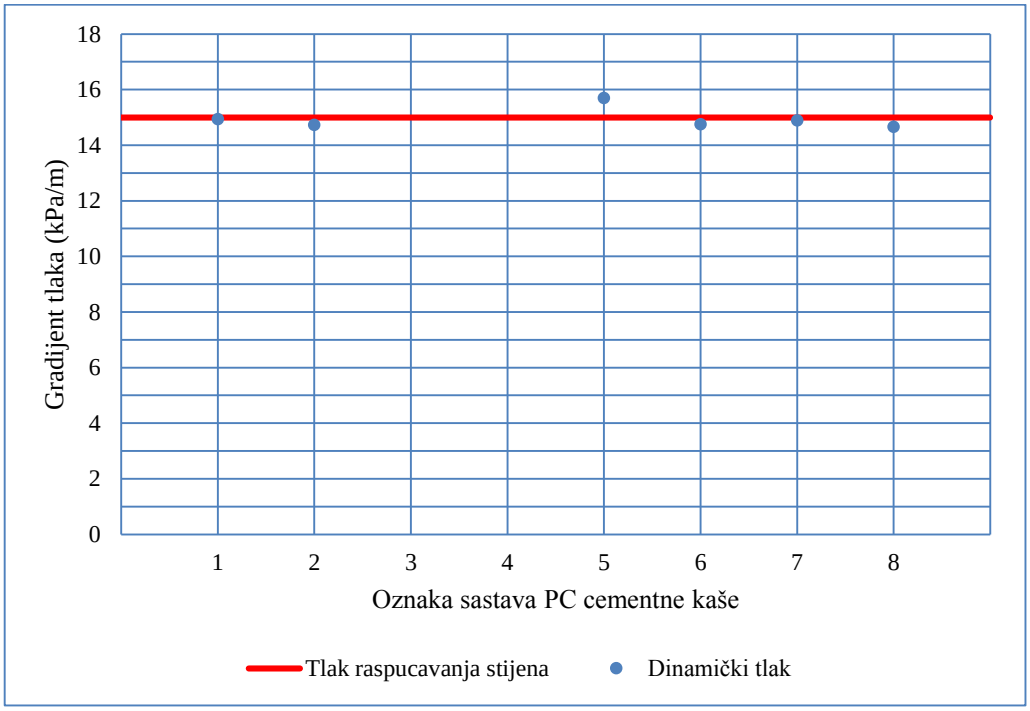
	PC cementna kaša							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**							
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	15,63	15,27			**16,57**	15,36	15,61	**15,32**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	**16,00**
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**							
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	**14,93**	14,72			**15,69**	14,75	**14,89**	**14,66**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	**15,00**



Slika 4.4. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane PC kaše

Na slici 4.4. prikazan je odnos vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkog tlaka na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 u odnosu na vrijednosti gradijenta tlaka raspucavanja stijena. Iz prikaza se može vidjeti da sve optimirane cementne kaše na kraju cementacije imaju niže vrijednosti gradijenta dinamičkog tlaka od gradijenta tlaka raspucavanja stijena osim cementne kaše PC br. 5. **Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, API filtracije, vremena zgušnjavanja, te tlačne čvrstoće nakon 24 sata (PC br. 8) ima**

vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 4,4 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.



Slika 4.5. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane PC kaše

Na slici 4.5. vidljiv je sličan trend razvoja dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 kao i u bušotini Žu-111. Gradijent dinamičkog tlaka izračunat primjenom cementne kaše PC br. 5. veći je u odnosu na gradijent tlak raspucavanja stijena dok ostale cementne kaše na kojima su obavljena ispitivanja reoloških svojstava pokazuju niže vrijednosti. **Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, API filtracije, vremena zgušnjavanja, te tlačne čvrstoće nakon 24 sata (PC br. 8) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 2,3 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.**

4.3.2.2. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi Portland cementa s 20 % zeolita

Sastavi cementnih kaša na bazi Portland cementa s 20 % zeolita (oznaka: PC20) korištenih tijekom optimiranja i rezultati obavljenih ispitivanja prikazani su u tablici 4.17.

Tablica 4.17. Sastav PC20 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena

Sastav	Naziv	PC20 cementna kaša					
		1	2	3	4	5	6
Cement		**Količina (g)**					
Portland cement API klase G	Geodur	503,35	505,80	513,75	522,30	518,15	**514,10**
Zeolit	klinoptilolit	100,67 (20,00 %)	101,16 (20,00 %)	102,75 (20,00 %)	104,46 (20,00 %)	103,63 (20,00 %)	**102,82 (20,00 %)**
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**					
Voda		46,50 (280,87 g)	41,67 (252,90 g)	38,33 (236,33 g)	35,00 (219,37 g)	36,67 (227,99 g)	**38,33 (236,49 g)**
Dispergator	CFR-3	0,83 (5,03 g)	0,83 (5,06 g)	0,83 (5,14 g)	0,83 (5,22 g)	0,83 (5,18 g)	**0,83 (5,14 g)**
Smanjivač filtracije	Halad-413	0,42 (2,52 g)	0,42 (2,53 g)	0,42 (2,57 g)	0,42 (2,61 g)	0,42 (2,59 g)	**0,42 (2,57 g)**
Usporivač zgušnjavanja	D-800	0,29 (1,76 g)	0,29 (1,77 g)	0,29 (1,80 g)	0,29 (1,83 g)	0,29 (1,81 g)	**0,29 (1,80 g)**
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3	0,13 (0,76 g)	0,13 (0,76 g)	0,13 (0,77 g)			
Lateks	Sika lateks	16,09 (97,19 g)	18,78 (113,96 g)	18,78 (115,75 g)	18,78 (117,67 g)	18,78 (116,74 g)	**18,78 (115,83 g)**
Antipjenušavac	D-Air 3000L	0,29 (1,76 g)	0,29 (1,77 g)	0,29 (1,80 g)	0,29 (1,83 g)	0,29 (1,81 g)	**0,29 (1,80 g)**
Staklene mikrokuglice	HGS-6000	0,83 (5,03 g)	1,67 (10,12 g)	2,50 (15,41 g)	3,33 (20,89 g)	2,92 (18,14 g)	**2,50 (15,42 g)**
Svojstva							
Gustoća (kg/m^3)		1650	1650	1650	1650	1650	**1650**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	**0,0**
Sedimentacija		NE	NE	NE	NE	NE	**NE**
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)		110	100	84	120	122	**142**
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)							**> 240**
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)			**11,43 (1658)**				**13,18 (1911)**
Reološka svojstva (90 °C)							
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		85,2 58,9 32,1 22,4 12,7 4,1 2,5	118,3 82,6 41,0 25,0 13,3 3,8 2,8	**136,7** **90,5** **49,0** **29,6** **15,3** **4,3** **3,1**	**135,1** **93,3** **47,9** **33,4** **16,8** **3,8** **2,3**	**135,6** **95,6** **51,0** **31,4** **16,3** **4,3** **3,1**	**119,8** **83,4** **43,6** **27,3** **14,0** **4,1** **3,1**
τ_0 (Pa)		1,66	0,72	**1,52**	**0,42**	**0,29**	**1,15**
n		0,890	0,965	**0,975**	**0,912**	**0,903**	**0,949**
K (Pa·s^n)		0,32	0,29	**0,31**	**0,45**	**0,49**	**0,32**

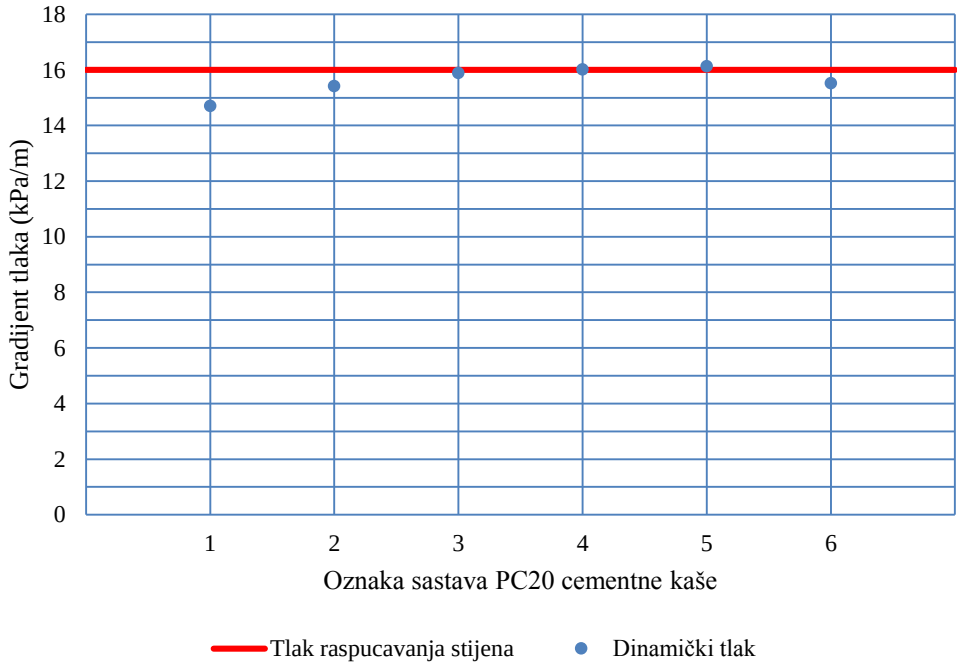
Optimiranje je obuhvaćalo promjene udjela vode, staklenih mikrokuglica, lateksa i smanjivača sedimentacije dok se udjeli ostalih dodataka cementu nisu mijenjali. Ispitivanje je započeto sa kašom koja je sadržavala 46,50 % vode na masu cementa (kaša PC20 br. 1). Određivanje reoloških svojstava, izdvajanja slobodne vode, filtracije i sedimentacije pokazalo je zadovoljavajuće rezultate. Tlačna čvrstoća cementnog kamena nije ispitana jer su reološka svojstva cementne kaše pokazala da je moguće dodatno povećati viskoznost kaše bez uzrokovanja prevelikog dinamičkog tlaka tijekom cementacije što je otvorilo mogućnost daljnjeg optimiranja sastava kaše sa smanjenim udjelom vode i povećanim udjelom krutih

čestica iz koje bi mogao nastati cementni kamen veće tlačne čvrstoće. Shodno tome, u sljedećoj kaši (PC20 br. 2) se povećavao udjel punila male gustoće, staklenih mikrokuglica i lateksa, kako bi se gustoća cementne kaše zadržala u granicama određenim rudarskim projektima eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić i istovremeno povećao udio krutih čestica u sastavu. Rezultat je bila cementna kaša odgovarajućih svojstava, međutim vrijednost tlačne čvrstoće cementnog kamena bila je premala. Optimiranje je stoga nastavljeno radi ostvarivanja još većih vrijednosti tlačne čvrstoće cementnog kamena, te je u sljedećoj kaši (PC20 br. 3) udio staklenih mikrokuglica povećan s 1,67 % na masu cementu na 2,50 %. Međutim, reološka svojstva kaše pokazala su da ta kaša nije primjenjiva za cementaciju u prstenastom prostoru nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi 101,6 mm (4“) i postojeće kolone 139,7 mm (5 1/2“) zbog nastanka prevelikih dinamičkih tlakova koji premašuju tlak raspucavanja stijena. U nastavku je iz sastava kaše izbačen smanjivač sedimentacije, a umjesto njega sedimentacija se u cementnoj kaši PC20 br. 4 pokušala spriječiti dodatnim smanjenjem udjela vode i povećanjem udjela staklenih mikrokuglica. Međutim, i ta cementna kaša je pokazala previsoke vrijednosti reoloških svojstava, te je pripremljena kaša PC20 br. 5 bez smanjivača sedimentacije uz povećanje udjela vode i smanjenje udjela staklenih mikrokuglica. Optimalna svojstva cementne kaše sa znatno većom tlačnom čvrstoćom cementnog kamena ostvarena su s cementnom kašom PC20 br. 6.

Izračunate vrijednosti dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 izračunatih za sve ispitane PC20 cementne kaše prikazane su u tablici 4.18. i na slikama 4.6. i 4.7.

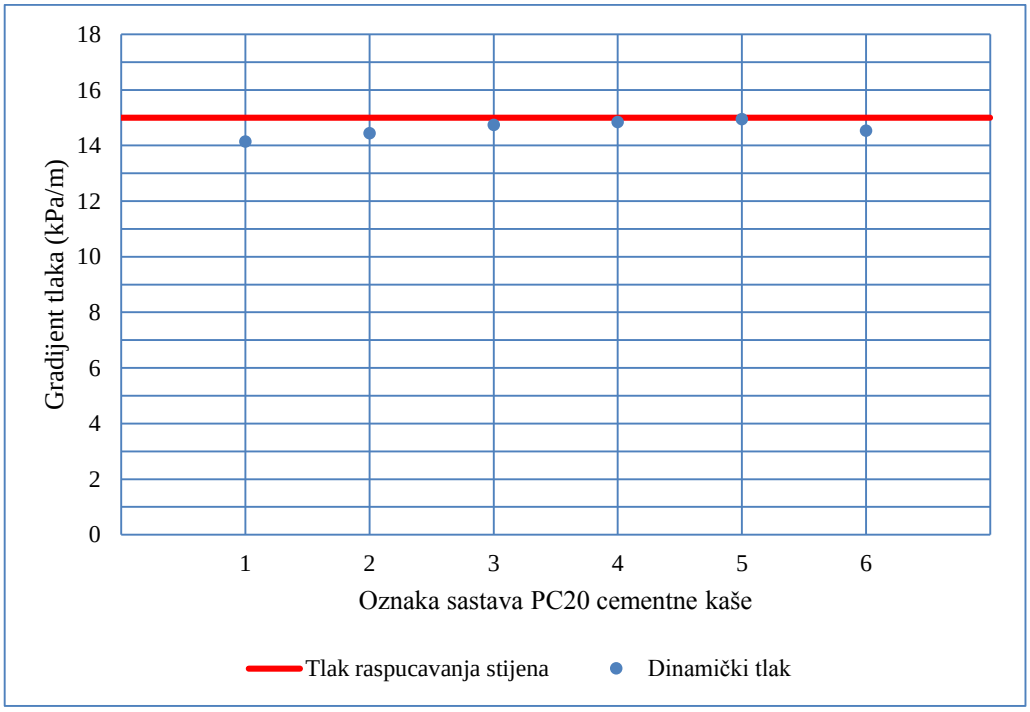
Tablica 4.18. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane PC20 kaše

	PC20 cementna kaša					
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**					
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	14,71	15,42	**15,89**	**16,02**	**16,14**	**15,52**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	**16,00**
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**					
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	14,14	14,44	14,74	**14,85**	**14,95**	**14,54**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	**15,00**



Slika 4.6. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane PC20 kaše

Iz prikaza odnosa izračunatih vrijednosti gradijenata dinamičkog tlaka na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 u odnosu na vrijednosti gradijenta tlaka raspucavanja stijena (slika 4.6.) može se vidjeti da gradijent dinamičkog tlaka kontinuirano raste od kaše PC20 br.1 do PC20 br. 5 pri čemu su vrijednosti gradijenta dinamičkog tlaka izračunatih uz primjenu kaša PC20 br. 4 i PC20 br. 5 premašile vrijednost gradijenta tlaka raspucavanja stijena. Rezultat povećanja udjela vode i smanjenja udjela staklenih mikrokuglica u sastavu cementne kaše PC20 br. 6 jasno je vidljiv na slici kao smanjenje gradijenta dinamičkog tlaka na dnu bušotine kaše PC20 br. 6 u odnosu na kašu PC20 br. 5. **Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, API filtracije, vremena zgušnjavanja, te tlačne čvrstoće nakon 24 sata (PC20 br. 6) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 3,1 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.**



Slika 4.7. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane PC20 kaše

Na slici 4.7. vidljiv je sličan trend razvoja dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 kao i u bušotini Žu-111 s razlikom da niti jedan gradijent dinamičkog tlaka u bušotini Iva-70 izračunat primjenom optimiranih cementnih kaša (PC20 br. 1. do PC20 br. 6) nije premašio gradijent tlaka raspucavanja stijena. **Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, API filtracije, vremena zgušnjavanja, te tlačne čvrstoće nakon 24 sata (PC20 br. 6) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 3,2 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.**

4.3.2.3. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi Portland cementa s 30 % zeolita

Sastavi cementnih kaša na bazi Portland cementa s 30 % zeolita (oznaka: PC30) korištenih tijekom optimiranja i rezultati obavljenih ispitivanja prikazani su u tablici 4.19. Ispitivanje je započelo sa sastavom koji je sadržavao 47,69 % vode na masu cementu, 16,15 % lateksa, 0,15 % smanjivača sedimentacije, 0,38 % smanjivača filtracije, te bez dodatka staklenih mikrokuglica (kaša PC30 br. 1). Udjeli dispergatora, usporivača zgušnjavanja i

antipjenušavca nisu se mijenjali tijekom cijelog optimiranja. Udjel vode smanjivao se tijekom optimiranja u svrhu povećanja tlačne čvrstoće cementnog kamena i završio na 40,77 % na masu cementa u sastavu cementne kaše odabranom za daljnja ispitivanja cementnog kamena (PC30 br. 10).

Tablica 4.19. Sastav PC30 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 1-5

Sastav	Naziv	PC30 cementna kaša				
		1	2	3	4	5
Cement		**Količina (g)**				
Portland cement API klase G	Geodur	463,10	463,50	463,90	460,80	464,00
Zeolit	klinoptilolit	138,93 (30,00 %)	139,05 (30,00 %)	139,17 (30,00 %)	138,24 (30,00 %)	139,20 (30,00 %)
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**				
Voda		47,69 (287,12 g)	47,50 (286,21 g)	47,50 (286,46 g)	47,50 (284,54 g)	47,50 (286,52 g)
Dispergator	CFR-3	0,77 (4,63 g)	0,77 (4,64 g)	0,77 (4,64 g)	0,77 (4,61 g)	0,77 (4,64 g)
Smanjivač filtracije	Halad-413	0,38 (2,55 g)	0,58 (3,48 g)	0,46 (2,78 g)	0,46 (2,76 g)	0,42 (2,55 g)
Usporivač zgušnjavanja	D-800	0,27 (1,62 g)	0,27 (1,62 g)	0,27 (1,62 g)	0,27 (1,61 g)	0,27 (1,62 g)
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3	0,15 (0,93 g)	0,15 (0,93 g)	0,15 (0,93 g)	0,15 (0,92 g)	0,15 (0,93 g)
Lateks	Sika lateks	16,15 (97,25 g)	16,15 (97,31 g)	16,15 (97,40 g)	16,15 (96,74 g)	16,15 (97,42 g)
Antipjenušavac	D-Air 3000L	0,27 (1,62 g)	0,27 (1,62 g)	0,27 (1,62 g)	0,27 (1,61 g)	0,27 (1,62 g)
Staklene mikrokuglice	HGS-6000				0,31 (1,84 g)	
Svojstva						
Gustoća (kg/m^3)		1650	1650	1650	1650	1650
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)			0,0	0,0		0,0
Sedimentacija						
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)		**205**	86	110		112
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)						
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)						**10,83 (1571)**
Reološka svojstva (90 °C)						
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		60,7 41,3 22,4 19,1 9,9 3,3 2,3	86,2 60,2 32,4 21,9 12,7 4,1 3,1	63,7 43,1 22,9 16,3 9,4 3,1 2,3	**NEMJERLJIVO NA 90 °C**	61,7 42,1 22,4 15,8 8,4 2,5 1,5
τ_0 (Pa)		1,75	1,91	1,88		0,95
n		0,862	0,904	0,942		0,914
K (Pa·s^n)		0,27	0,30	0,17		0,20

Posljedica smanjenja udjela vode bilo je povećanje gustoće cementne kaše koje se ispravilo primjenom staklenih mikrokuglica u kašama PC30 br. 4 i PC30 br. 6 do PC br. 10, te povećanje viskoznosti koje se ispravilo smanjenjem udjela smanjivača sedimentacije u

kašama PC30 br. 7 do PC30 br. 10. Udjel smanjivača filtracije mijenjao se tijekom optimiranja ovisno o rezultatima API filtracije, a udio lateksa je u krajnjem sastavu odabranom za daljnja ispitivanja (PC30 br. 10) iznosio 17,33 % na masu cementa.

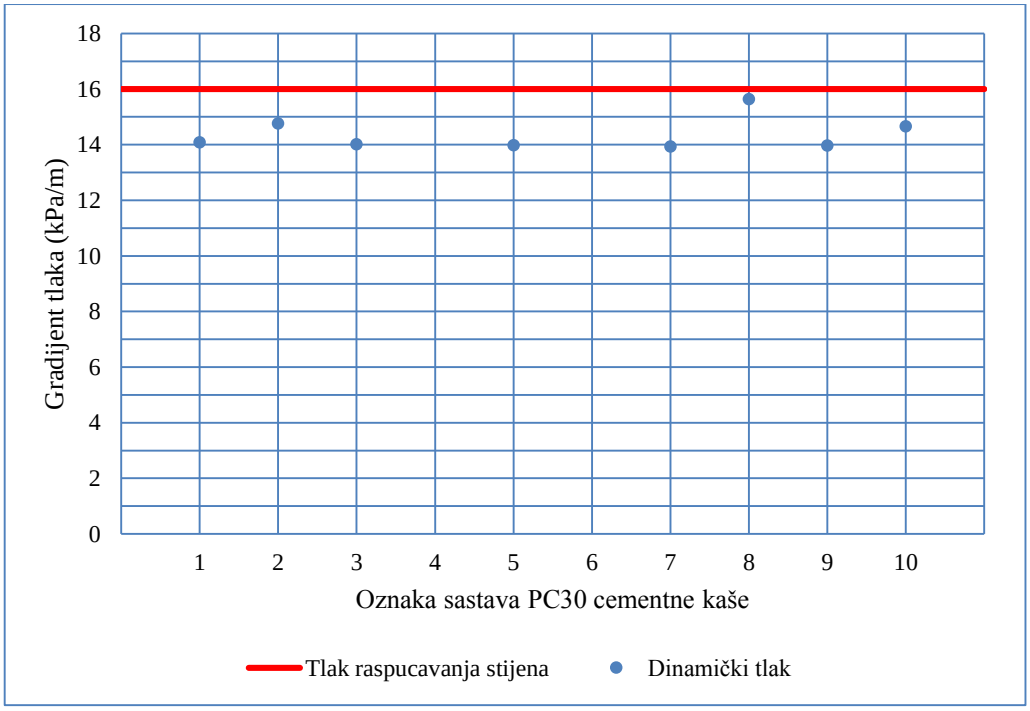
Tablica 4.19. Sastav PC30 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 6-10 (nastavak)

Sastav	**Naziv**	**PC30 cementna kaša**				
		6	**7**	**8**	**9**	**10**
Cement		**Količina (g)**				
Portland cement API klase G	Geodur	465,15	465,20	465,30	465,25	**475,20**
Zeolit	klinoptilolit	139,55 (30,00 %)	139,56 (30,00 %)	139,59 (30,00 %)	139,58 (30,00 %)	**142,56 (30,00 %)**
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**				
Voda		46,50 (281,18 g)	46,50 (281,21 g)	46,50 (281,27 g)	46,50 (281,24 g)	**40,77 (251,86 g)**
Dispergator	CFR-3	0,77 (4,65 g)	0,77 (4,65 g)	0,77 (4,65 g)	0,77 (4,65 g)	**0,77 (4,75 g)**
Smanjivač filtracije	Halad-413	0,38 (2,33 g)	0,42 (2,56 g)	0,38 (2,33 g)	0,38 (2,33 g)	**0,38 (2,38 g)**
Usporivač zgušnjavanja	D-800	0,27 (1,63 g)	0,27 (1,63 g)	0,27 (1,63 g)	0,27 (1,63 g)	**0,27 (1,66 g)**
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3	0,15 (0,93 g)	0,08 (0,47 g)	0,08 (0,47 g)	0,12 (0,70 g)	**0,08 (0,48 g)**
Lateks	Sika lateks	16,09 (97,30 g)	16,09 (97,31 g)	16,09 (97,33 g)	16,09 (97,32 g)	**17,33 (107,06 g)**
Antipjenušavac	D-Air 3000L	0,27 (1,63 g)	0,27 (1,63 g)	0,27 (1,63 g)	0,27 (1,63 g)	**0,27 (1,66 g)**
Staklene mikrokuglice	HGS-6000	0,38 (2,33 g)	0,38 (2,33 g)	0,38 (2,33 g)	0,38 (2,33 g)	**1,54 (9,50 g)**
Svojstva						
Gustoća (kg/m^3)		1650	1650	1650	1650	**1650**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)			**1,0**	0,0	0,0	**0,0**
Sedimentacija					NE	**NE**
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)			**171**	**164**	140	**128**
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)						**> 240**
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)					**11,95 (1733)**	**15,01 (2177)**
Reološka svojstva (90 °C)						
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		**NEMJERLJIVO NA 90 °C**	64,8 43,6 22,2 15,6 8,4 2,8 2,0	115,7 81,1 44,9 29,6 16,3 5,9 4,6	62,7 42,3 22,9 15,0 8,7 2,8 2,3	**93,3** **61,7** **30,6** **20,9** **11,2** **3,3** **2,3**
τ_0 (Pa)			1,59	2,32	1,50	**0,50**
n			0,985	0,896	0,954	**0,878**
K (Pa·s^n)			0,14	0,42	0,16	**0,35**

Izračunate vrijednosti dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 izračunatih za sve PC30 cementne kaše kojima su ispitana reološka svojstva prikazane su u tablici 4.20. i na slikama 4.8. i 4.9.

Tablica 4.20. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane PC30 kaše

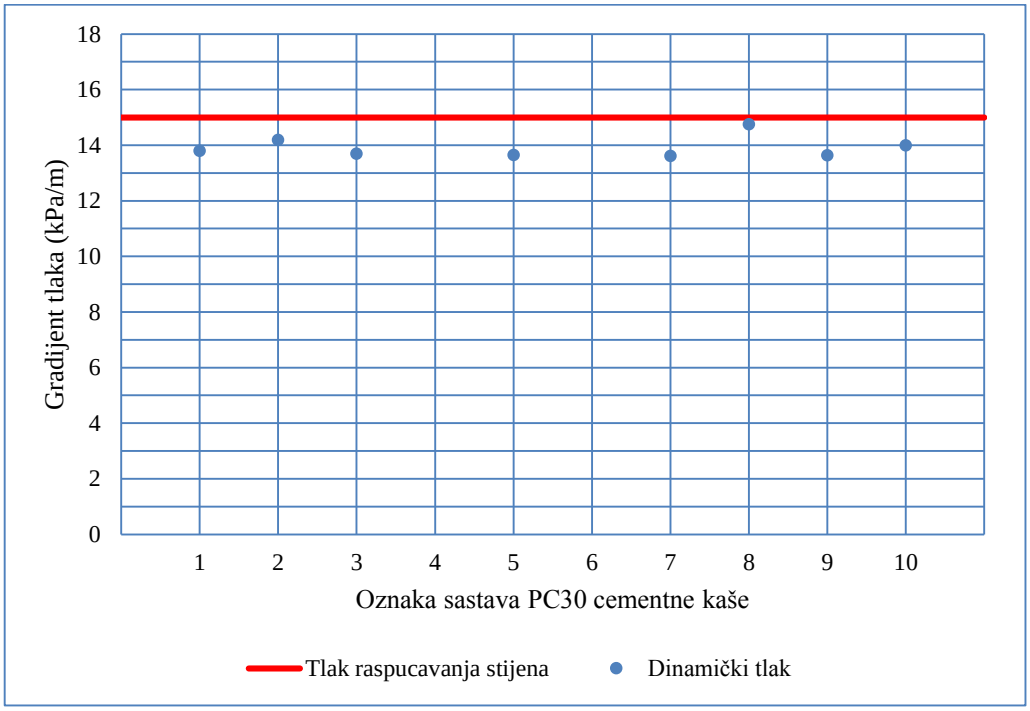
	PC30 cementna kaša									
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**									
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	14,09	14,76	14,02		13,98		13,94	15,64	13,97	**14,66**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	**16,00**
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**									
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	13,79	14,18	13,69		13,64		13,61	14,75	13,63	**13,99**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	**15,00**



Slika 4.8. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane PC30 kaše

Na slici 4.8. prikazan je odnos vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkog tlaka na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 u odnosu na vrijednosti gradijenta tlaka raspucavanja stijena. Iz prikaza se može vidjeti da sve optimirane cementne kaše na kraju cementacije imaju niže vrijednosti gradijenta dinamičkog tlaka od gradijenta tlaka raspucavanja stijena. **Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, API filtracije, vremena**

zgušnjavanja, te tlačne čvrstoće nakon 24 sata (PC30 br. 10) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 9,1 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.



Slika 4.9. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane PC30 kaše

Na slici 4.9. vidljiv je sličan trend razvoja dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 kao i u bušotini Žu-111. Sve cementne kaše pokazuju niže vrijednosti izračunatog gradijenta dinamičkog tlaka u odnosu na gradijent tlak raspucavanja stijena. **Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, API filtracije, vremena zgušnjavanja, te tlačne čvrstoće nakon 24 sata (PC30 br. 10) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 7,2 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.**

4.3.2.4. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi Portland cementa s 40 % zeolita

U tablici 4.21. prikazani su svi sastavi cementnih kaša na bazi Portland cementa s 40 % zeolita (oznaka: PC40) korišteni tijekom optimiranja, te rezultati obavljenih ispitivanja.

Tablica 4.21. Sastav PC40 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 1-7

Sastav	Naziv	PC40 cementna kaša						
		1	2	3	4	5	6	7
Cement		**Količina (g)**						
Portland cement API klase G	Geodur	416,45	414,60	416,85	500,20	439,90	438,50	439,20
Zeolit	klinoptilolit	208,23 (50,00 %)	207,30 (50,00 %)	208,43 (50,00 %)	100,04 (20,00 %)	175,96 (40,00 %)	175,40 (40,00 %)	175,68 (40,00 %)
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**						
Voda		44,00 (274,86 g)	44,00 (273,64 g)	58,67 (366,83 g)	65,00 (390,16 g)	60,71 (373,92 g)	60,71 (372,73 g)	57,14 (351,36 g)
Dispergator	CFR-3	0,17 (1,06 g)	0,48 (2,99 g)	0,33 (2,08 g)	0,42 (2,50 g)	0,36 (2,20 g)	0,71 (4,39 g)	0,71 (4,39 g)
Smanjivač filtracije	Halad-200							
	Halad-413							
Usporivač zgušnjavanja	D-800	0,13 (0,83 g)	0,13 (0,83 g)	0,13 (0,83 g)	0,17 (1,00 g)	0,25 (1,54 g)	0,25 (1,53 g)	0,25 (1,54 g)
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3							
Lateks	Sika lateks	15,55 (97,14 g)	15,55 (96,71 g)					3,57 (21,96 g)
Antipjenušavac	D-Air 3000L	0,23 (1,44 g)	0,38 (2,36 g)	0,23 (1,46 g)	0,29 (1,75 g)	0,25 (1,54 g)	0,25 (1,53 g)	0,25 (1,54 g)
Svojstva								
Gustoća (kg/m^3)		1650	1650	1650	1650	1650	1650	1650
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)				**2,0**				
Sedimentacija					**DA**		**DA**	**DA**
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)								
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)								
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)								
Reološka svojstva (90 °C)								
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		NEZAMJEŠIVO	NEZAMJEŠIVO	**49,0** **41,8** **38,0** **35,2** **22,2** **8,7** **7,4**	7,6 5,6 3,1 1,5 1,0 0,5 0,5	**41,3** **37,5** **33,4** **30,6** **25,0** **9,4** **6,6**	6,6 5,4 4,1 3,6 3,1 2,3 2,0	9,7 7,6 5,9 4,8 4,3 3,3 3,1
τ_0 (Pa)				**8,20**	0,42		2,12	3,48
n				**0,326**	0,931	**0,202**	0,773	0,989
K (Pa·s^n)				**5,00**	0,02	**11,18**	0,03	0,01

Prva kaša s 40 % zeolita koju se uspjelo zamiješati bila je kaša sastava PC40 br. 5. Međutim, korištenjem programa za simulaciju cementacija utvrđeno je da za dobivene reološke vrijednosti gradijent dinamičkog tlaka u prstenastom prostoru na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 iznosi 14,85 kPa/m. To je svega 0,15 kPa/m ispod vrijednosti gradijenta tlaka raspucavanja stijena određene pojednostavljenim rudarskim projektom kapitalnog remonta opreme u toj bušotini (Habjanec *et al.*, 2013). Kasnijim simulacijama došlo se do zaključka da bi čak i minimalno povećanje protoka na kraju cementacije od svega 15 dm^3/min uzrokovalo preveliko povećanje

dinamičkog tlaka. Shodno tome, odlučeno je u sljedećem sastavu (PC40 br. 6) povećati udio dispergatora što je smanjilo viskoznost, ali i uzrokovalo pojavu sedimentacije. U cementnim kašama sastava PC40 br. 7 do PC40 br. 10 je stoga sustavno smanjivan udio vode i povećavan udio lateksa, međutim pojava sedimetacije nije otklonjena. U kaši sastava PC40 br. 11 dodan je smanjivač sedimentacije nakon čega sedimentacija nije zamijećena. Slijedilo je povećanje udjela lateksa u kašama sastava PC40 br. 12 i PC40 br. 13 u svrhu smanjenja poroznosti i propusnosti cementnog kamena te dodatnog smanjenja udjela vode.

Tablica 4.21. Sastav PC40 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 8-14 (nastavak)

Sastav	**Naziv**	**PC40 cementna kaša**						
		8	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
Cement		**Količina (g)**						
Portland cement API klase G	Geodur	436,95	437,75	433,00	437,50	434,65	435,05	434,60
Zeolit	klinoptilolit	174,78 (40,00 %)	175,10 (40,00 %)	173,20 (40,00 %)	175,00 (40,00 %)	173,86 (40,00 %)	174,02 (40,00 %)	173,84 (40,00 %)
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**						
Voda		54,29 (332,08 g)	50,71 (310,80 g)	45,00 (272,79 g)	50,71 (310,63 g)	50,00 (304,26 g)	47,86 (291,48 g)	50,00 (304,22 g)
Dispergator	CFR-3	0,71 (4,37 g)	0,71 (4,38 g)	0,71 (4,33 g)	0,71 (4,38 g)	0,71 (4,35 g)	0,71 (4,35 g)	0,71 (4,35 g)
Smanjivač filtracije	Halad-200							
	Halad-413							
Usporivač zgušnjavanja	D-800	0,25 (1,53 g)	0,25 (1,53 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,53 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,52 g)
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3				0,11 (0,66 g)	0,11 (0,65 g)	0,14 (0,87 g)	0,14 (0,87 g)
Lateks	Sika lateks	7,14 (43,70 g)	10,71 (65,66 g)	17,86 (108,25 g)	10,71 (65,63 g)	12,14 (73,89 g)	14,29 (87,01 g)	12,14 (73,88 g)
Antipjenušavac	D-Air 3000L	0,25 (1,53 g)	0,25 (1,53 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,53 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,52 g)
Svojstva								
Gustoća (kg/m^3)		1650	1650	1650	1650	1650	1650	1650
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)							0,5	0,5
Sedimentacija		**DA**	**DA**		NE	NE	NE	NE
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)								
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)								
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)								
Reološka svojstva (90 °C)								
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		18,4 13,3 8,2 5,6 4,1 2,0 1,8	40,3 27,3 16,1 10,5 6,4 2,5 2,0	NEZAMJEŠIVO	65,8 42,3 24,5 16,8 10,2 3,8 3,1	61,7 42,8 25,7 19,1 12,0 4,3 3,1	86,2 59,7 34,9 24,7 15,0 5,4 3,8	66,3 46,4 30,1 19,9 12,0 4,8 3,8
τ_0 (Pa)		1,42	1,57		2,72	2,21	2,72	2,05
n		0,851	0,921		0,976	0,810	0,849	0,798
K (Pa·s^n)		0,08	0,12		0,14	0,37	0,41	0,43

Međutim, hidraulički proračun pokazao je vrijednost gradijenta tlaka na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 vrlo blizu gradijentu tlaku raspucavanja stijena zbog čega je u kaši sljedećeg sastava odlučeno ponovno povećati udio vode i smanjiti udio lateksa (PC40 br. 14) uz zadržavanje udjela smanjivača sedimetacije. Time je nastala cementna kaša manje viskoznosti, ali granične vrijednosti izdvajanja slobodne vode (0,5 ml/250 ml) te je stoga optimiranje sastava kaše nastavljeno uz primjenu smanjivača filtracije (kaše PC br. 15 i PC br. 16).

Tablica 4.21. Sastav PC40 cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 15-21 (nastavak)

Sastav	**Naziv**	**PC40 cementna kaša**						
		15	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**
Cement		**Količina (g)**						
Portland cement API klase G	Geodur	434,40	434,30	434,05	433,50	438,50	438,00	**431,70**
Zeolit	klinoptilolit	173,76 (40,00 %)	173,72 (40,00 %)	173,62 (40,00 %)	173,40 (40,00 %)	175,40 (40,00 %)	175,20 (40,00 %)	**172,68 (40,00 %)**
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**						
Voda		50,00 (304,08 g)	50,00 (304,01 g)	50,00 (303,84 g)	50,00 (303,45 g)	49,00 (300,81 g)	49,00 (300,47 g)	**46,67 (282,04 g)**
Dispergator	CFR-3	0,71 (4,34 g)	0,71 (4,34 g)	0,71 (4,34 g)	0,71 (4,34 g)	0,71 (4,39 g)	0,71 (4,38 g)	**0,71 (4,32 g)**
Smanjivač filtracije	Halad-200	0,07 (0,43 g)	0,14 (0,87 g)					
	Halad-413			0,18 (1,09 g)	0,36 (2,17 g)	0,18 (1,10 g)	0,36 (2,19 g)	**0,36 (2,16 g)**
Usporivač zgušnjavanja	D-800	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,53 g)	0,25 (1,53 g)	**0,25 (1,51 g)**
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3	0,11 (0,65 g)	0,07 (0,43 g)	0,14 (0,87 g)	0,14 (0,87 g)	0,14 (0,88 g)	0,14 (0,88 g)	**0,14 (0,86 g)**
Lateks	Sika lateks	12,14 (73,85 g)	12,14 (73,83 g)	12,14 (73,79 g)	12,14 (73,70 g)	12,14 (74,55 g)	12,14 (74,46 g)	**16,09 (97,24 g)**
Antipjenušavac	D-Air 3000L	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,52 g)	0,25 (1,53 g)	0,25 (1,53 g)	**0,25 (1,51 g)**
Svojstva								
Gustoća (kg/m^3)		1650	1650	1650	1650	1650	1650	**1650**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)		0,0	0,0		0,0	0,0		**0,0**
Sedimentacija		NE	NE		NE	NE		**NE**
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)		**231**	**271**	**207**	**160**	**198**	**181**	**146**
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)								**> 240**
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)				**11,94 (1732)**				**13,47 (1953)**
Reološka svojstva (90 °C)								
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		68,8 48,7 31,1 22,4 14,5 6,9 4,8	70,4 49,7 29,3 21,9 13,5 5,1 3,8	65,3 43,1 23,2 16,3 9,9 3,6 2,3	51,0 33,1 17,6 12,0 7,1 2,8 2,3	60,7 40,5 22,2 15,3 8,9 3,1 2,3	47,9 31,6 16,8 12,2 6,9 2,3 1,8	**54,0** **35,9** **19,1** **13,8** **7,9** **2,5** **2,0**
τ_0 (Pa)		3,64	2,68	2,28	1,95	1,94	1,55	**1,65**
n		0,798	0,811	0,970	0,993	0,950	0,974	**0,968**
K (Pa·s^n)		0,44	0,42	0,15	0,13	0,16	0,11	**0,12**

Prvo ispitivanje tlačne čvrstoće obavljeno je za kašu sastava PC40 br. 17 i iznosilo je 11,94 MPa (1 732 psi) što također ne zadovoljava uvjete navedene u projektnom zadatku. Zaključeno je da u nastavku optimiranja valja dodatno smanjiti udio vode i povećati udio smanjivača filtracije. S obzirom na to da su vrijednosti dinamičkog tlaka na kraju cementacije tijekom cijelog optimiranja bile relativno visoke odlučeno je umjesto standardnog smanjivača filtracije koji povećava viskoznost, u sljedećim cementnim kašama (kaše PC40 br. 17 do PC40 br. 21) koristiti sintetički polimer koji smanjuje filtraciju, ali ne uzrokuje značajno povećanje viskoznosti. Svi uvjeti iz projektnog zadatka ostvareni su primjenom kaše sastava PC40 br. 21.

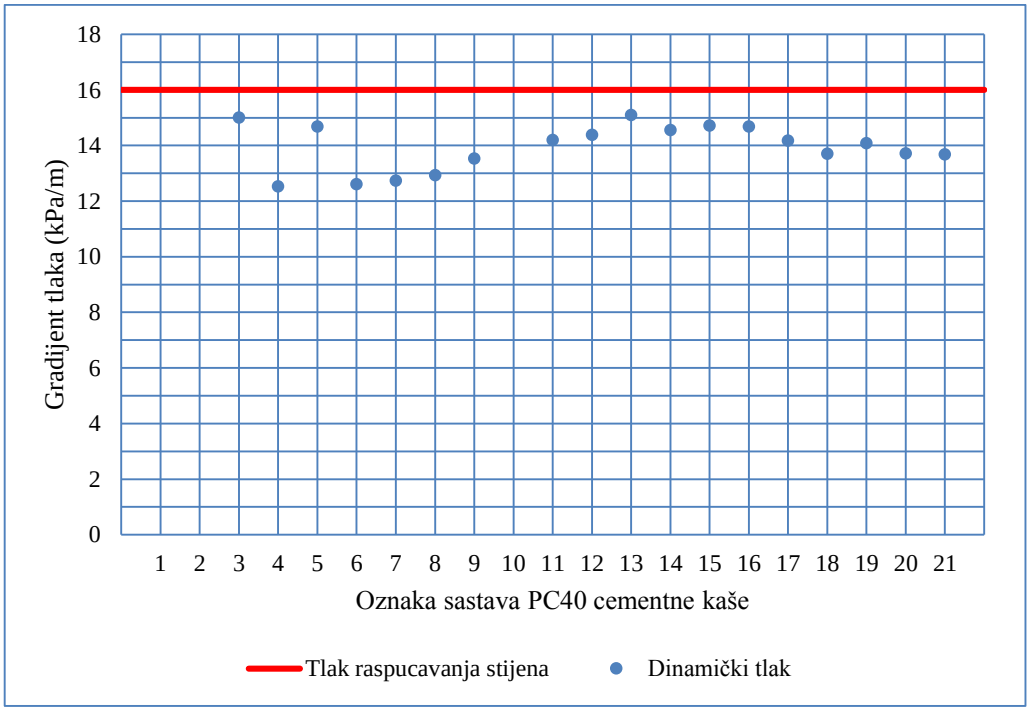
Izračunate vrijednosti dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 izračunatih za sve PC40 cementne kaše kojima su ispitana reološka svojstva prikazane su u tablici 4.22. i na slikama 4.10. i 4.11.

Tablica 4.22. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane PC40 kaše br. 1 do br. 10

	PC40 cementna kaša									
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**									
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)			15,01	12,53	14,69	12,61	12,74	12,93	13,53	
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**									
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)			**15,08**	12,60	**14,85**	12,73	12,85	12,91	13,27	
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00

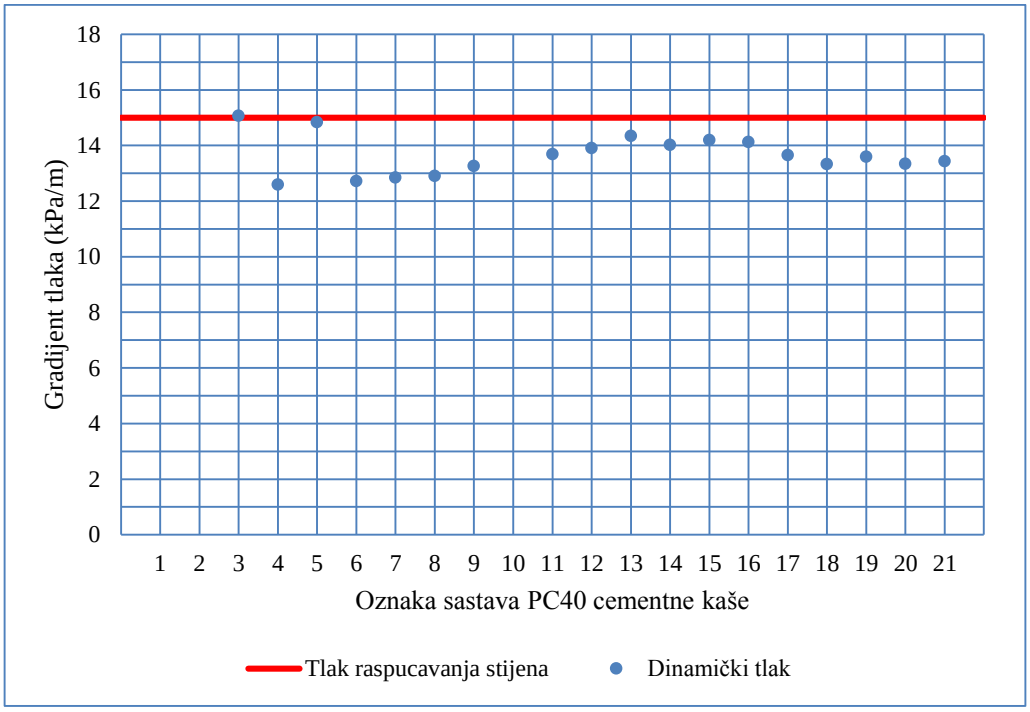
Tablica 4.22. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane PC40 kaše br. 11 do br. 21 (nastavak)

	PC40 cementna kaša										
	11	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**										
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	14,20	14,38	15,10	14,56	14,72	14,69	14,18	13,70	14,08	13,72	**13,68**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	**16,00**
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**										
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	13,69	13,91	14,35	14,03	14,20	14,13	13,66	13,34	13,60	13,35	**13,44**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	**15,00**



Slika 4.10. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane PC40 kaše

Iz prikaza odnosa izračunatih vrijednosti gradijenata dinamičkog tlaka na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 u odnosu na vrijednosti gradijenta tlaka raspucavanja stijena (slika 4.10.) može se vidjeti da je gradijent dinamičkog tlaka za sve sastave cementnih kaša kojima su ispitana reološka svojstva ispod vrijednosti gradijenta tlaka raspucavanja stijena. **Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, API filtracije, vremena zgušnjavanja, te tlačne čvrstoće nakon 24 sata (PC40 br. 21) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 17,0 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.**



Slika 4.11. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane PC40 kaše

Na slici 4.11. vidljiv je sličan trend razvoja dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 kao i u bušotini Žu-111 s razlikom da je gradijent tlaka izračunat uz primjenu cementne kaše PC40 br. 3 bio veći od gradijenta tlaka raspucavanja stijena. **Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, API filtracije, vremena zgušnjavanja, te tlačne čvrstoće nakon 24 sata (PC40 br. 21) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 11,6 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.**

4.3.2.5. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi geopolimera – mješavina zgura+vapno

Sastavi cementnih kaša na bazi geopolimera nastalih iz mješavina zgura+vapno (oznaka: Z-V) korištenih tijekom optimiranja i rezultati obavljenih ispitivanja prikazani su u tablici 4.23.

Udio vapna na masu zgure iznosio je 20 % prema preporukama iz znanstvene literature (Shi *et al.*, 2006). Udio vode određen je prema potrebnoj gustoći cementne kaše (1 560 – 1 650 kg/m^3) navedenoj u rudarskim projektima eksploatacije ugljikovodika na

eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić te je na početku ispitivanja uslijed velike gustoće zgure (4 300 kg/m^3) iznosio 70 % na masu cementu (kaša Z-V br. 1). Tako visoki postotak uzrokovao je sedimentaciju pa je u sljedeće dvije kaše oznake (Z-V br. 2 i Z-V br. 3) udio vode postupno smanjen na 51,55 % što, međutim, nije spriječilo sedimentaciju ali je povećalo gustoću cementne kaše na 1 800 kg/m^3. Optimiranje sastava cementne kaše je nastavljeno s dvostrukim povećanjem udjela smanjivača sedimentacije, a rezultat je bila nezamješiva cementna kaša sastava Z-V br. 4. Shodno tome, u kaši oznake Z-V br. 5 udio vode je povećan na 57 % na masu cementa. Cementna kaša je uspješno zamiješana, ali je bila vrlo viskozna zbog čega su vrijednosti dinamičkog tlaka tijekom simuliranja cementacije nove proizvodne kolone bile veće od dopuštenih vrijednosti tlaka raspucavanja stijena.

Tablica 4.23. Sastav Z-V cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena

Sastav	**Naziv**	**Z-V cementna kaša**								
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Cement		**Količina (g)**								
Zgura		480,80	515,60	586,90	586,60	551,20	550,00	550,00	550,80	**550,20**
Vapno	CL 90-S	96,16 (20,00 %)	103,12 (20,00 %)	117,38 (20,00 %)	117,32 (20,00 %)	110,24 (20,00 %)	110,00 (20,00 %)	110,00 (20,00 %)	110,16 (20,00 %)	**110,04 (20,00 %)**
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**								
Voda		70,00 (403,87 g)	63,00 (389,79 g)	51,55 (363,02 g)	51,55 (362,84 g)	57,00 (377,02 g)	57,00 (376,20 g)	57,00 (376,20 g)	57,00 (376,75 g)	**57,00 (376,34 g)**
Dispergator	CFR-3	1,50 (8,65 g)	1,50 (9,28 g)	1,23 (8,64 g)	1,23 (8,64 g)	1,23 (8,12 g)	1,23 (8,10 g)	1,23 (8,10 g)	1,23 (8,11 g)	**1,23 (8,10 g)**
Usporivač zgušnjavanja	D-800						0,30 (1,65 g)			
	HR-12							0,30 (1,65 g)	0,10 (0,55 g)	**0,20 (1,32 g)**
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3	0,10 (0,58 g)	0,10 (0,62 g)	0,08 (0,57 g)	0,16 (1,15 g)	0,16 (1,08 g)	0,16 (1,08 g)	0,16 (1,08 g)	0,16 (1,08 g)	**0,16 (1,08 g)**
Antipjenušavac	D-47	0,25 (1,44 g)	0,25 (1,55 g)	0,21 (1,44 g)	0,21 (1,44 g)	0,21 (1,36 g)	0,21 (1,35 g)	0,21 (1,35 g)	0,21 (1,35 g)	**0,21 (1,35 g)**
Svojstva										
Gustoća (kg/m^3)		1650	**1700**	**1800**	**1800**	**1750**	**1750**	**1750**	**1750**	**1750**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)										**0,0**
Sedimentacija		**DA**	**DA**	**DA**						**NE**
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)										**213**
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)						**80**	**140**	**> 240**	**160**	**240**
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)										**3,40 (493)**
Reološka svojstva (90 °C)										
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)					**NEZAMJEŠIVO**	**116,3 83,6 47,4 32,4 17,8 5,4 3,6**				**43,3 30,3 16,8 11,5 8,9 3,1 2,3**
τ_0 (Pa)						**0,77**				**2,21**
n						**0,816**				**0,902**
K (Pa·s^n)						**0,70**				**0,15**

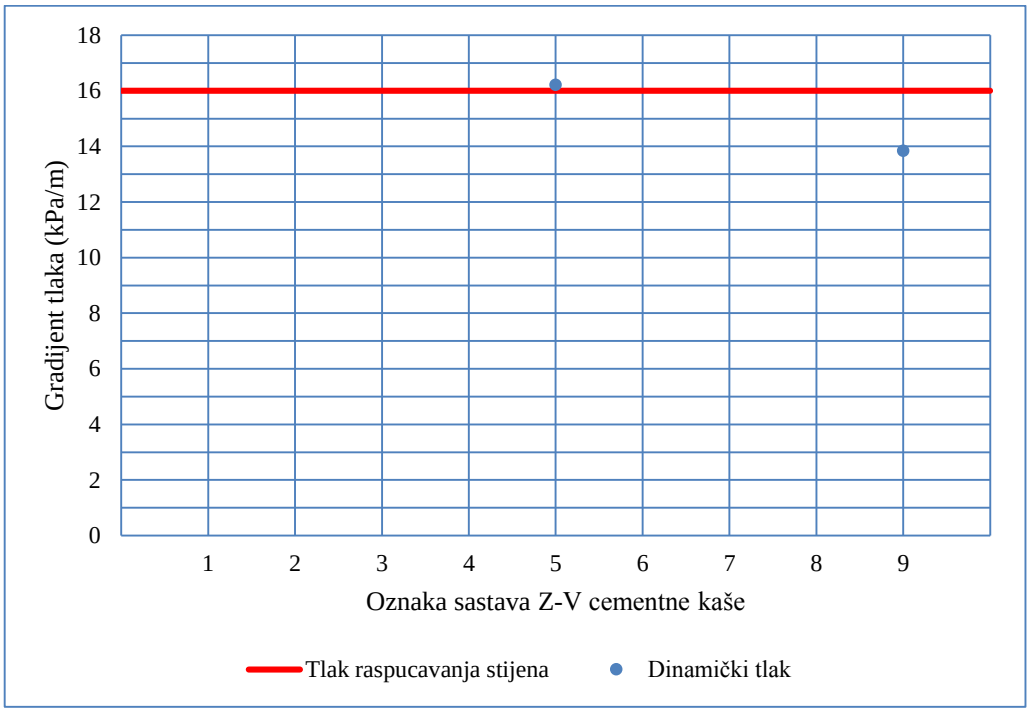
Istovremeno je ispitano vrijeme zgušnjavanja cementne kaše Z-V br. 5 koje se pokazalo prekratkim za uspješnu cementaciju (80 min). Da bi se produljilo vrijeme zgušnjavanja u nastavku optimiranja sastava kaše dodavan je usporivač zgušnjavanja u različitim udjelima (0,1 % do 0,3 %) te su pripremljene kaše oznake Z-V br. 6 do Z-V br. 9. Cementne kaše oznake Z-V br. 6 i Z-V br. 8 imale su prekratko vrijeme zgušnjavanja, a cementna kaša oznake Z-V br. 7 predugo (nije zgusnula nakon 240 min). Cementna kaša oznake Z-V br. 9 imala je optimalno vrijeme zgušnjavanja od 240 min. Gustoća cementne kaše sastava Z-V br. 9 iznosila je 1750 kg/m^3 što znatno odstupa od maksimalne dozvoljene vrijednosti te je u nastavku optimiranja ispitana tlačna čvrstoća cementnog kamena u svrhu određivanja vrste odgovarajućeg punila za smanjenje gustoće cementne kaše. Međutim, tlačna čvrstoća je iznosila 3,40 MPa (493 psi) što je znatno niže od minimalne dopuštene vrijednosti zbog čega se odustalo od primjene punila. Naime, s obzirom na to da punila nisu vezivni materijal ona ne mogu povećavati tlačnu čvrstoću cementnog kamena osim u slučaju da se njihovom primjenom smanji udio vode. S obzirom na to da reološka svojstva cementne kaše sastava Z-V br. 9 više nisu dopuštala značajnije smanjenje udjela vode na masu cementu, primjena punila ne bi rezultirala većom tlačnom čvrstoćom. Slijedom dobivenih rezultata zaključeno je da je cementna kaša (oznaka Z-V br. 9) na bazi zgure i vapna primjenjiva u bušotinskim uvjetima ali, nažalost, ne zadovoljava kriterije za primjenu u bušotinama za utiskivanje CO_2 u podzemna ležišta na eksploatacijskim poljima ugljikovodina Žutica i Ivanić.

Izračunate vrijednosti dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 za obadvije Z-V cementne kaše kojima su ispitana reološka svojstva prikazane su u tablici 4.24.

Tablica 4.24. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane Z-V kaše

	Z-V cementna kaša								
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**								
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)					**16,22**				**13,84**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	**16,00**
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**								
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)					**15,34**				**13,79**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	**15,00**

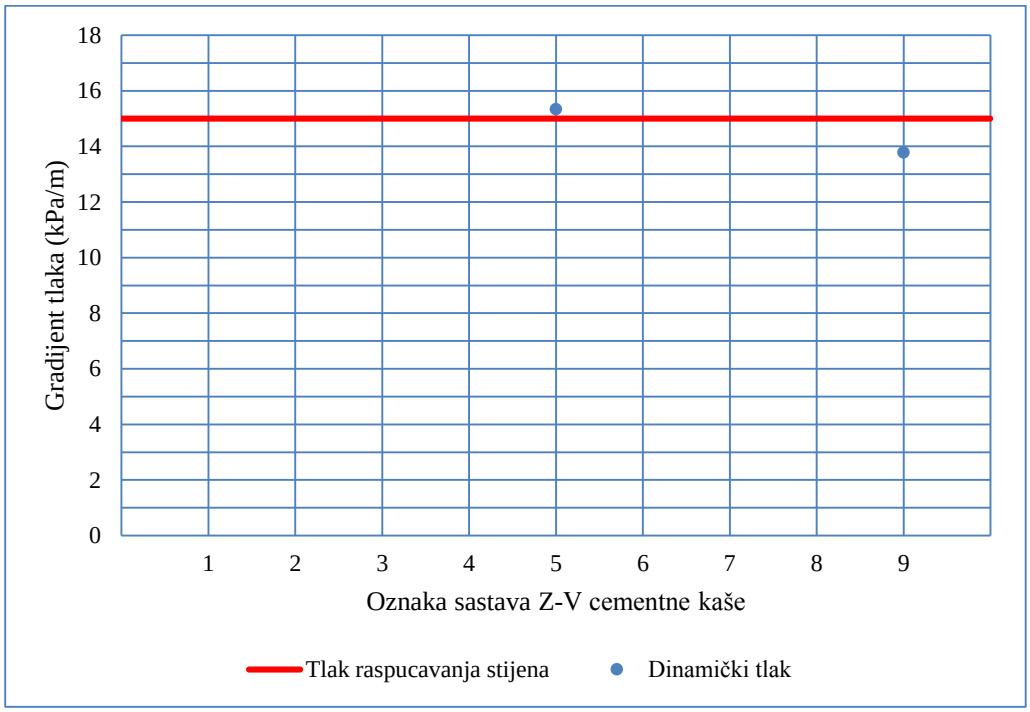
Na slici 4.12. prikazan je odnos vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkog tlaka na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 i vrijednosti gradijenta tlaka raspucavanja stijena.



Slika 4.12. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane Z-V kaše

Izračun gradijenta dinamičkog tlaka na dnu bušotine napravljen za samo dvije cementne kaše (Z-V br. 5 i Z-V br. 9). Naime, ispitivanje reoloških svojstava obavljeno je samo za te dvije cementne kaše jer ostale kaše nisu zadovoljile svojstva koja su bila prvotno ispitana (sedimentacija u kašama oznake Z-V br. 1 do Z-V br. 3. te vrijeme zgušnjavanja u kašama oznake Z-V br. 6 do Z-V br. 8). Cementna kaša oznake Z-V br. 4 bila je nazamješiva (pregusta). Primjena cementne kaše oznake Z-V br. 5 rezultirala je višom vrijednošću gradijenta dinamičkog tlaka od gradijenta tlaka raspucavanja stijena. **Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, te vremena zgušnjavanja (Z-V br. 9) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 15,6 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.**

Na slici 4.13. vidljiv je sličan trend razvoja dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 kao i u bušotini Žu-111.



Slika 4.13. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane Z-V kaše

Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, te vremena zgušnjavanja (Z-V br. 9) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 8,8 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.

4.3.2.6. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi geopolimera – mješavina leteći pepeo+vapno

Sastavi cementnih kaša na bazi geopolimera nastalih iz mješavina leteći pepeo+vapno (oznaka: LP-V) korištenih tijekom optimiranja i rezultati obavljenih ispitivanja prikazani su u tablici 4.25.

Udio vapna na masu letećeg pepela, analogno udjelu vapna u sastavu temeljenom na mješavini zgura-vapno, iznosio je 20 % ili 16 %. Udio vode određen je prema potrebnoj gustoći cementne kaše (1 560 – 1 650 kg/m^3) navedenoj u rudarskim projektima eksploatacije

ugljikovodika na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić te je na početku ispitivanja iznosio 38 % na masu cementu (kaša LP-V br. 1). Cementna kaša s tako niskim udjelom vode nije bila zamješiva zbog čega je u kaši LP-V br. 2 znatno povećan udio vode i dispergatora te izbačen smanjivač filtracije. U cementnoj kaši LP-V br. 3 primjećena je pojava sedimentacije te je shodno tome u kaši LP-V br. 4 odlučeno smanjiti udio vapna na 16 % na masu letećeg pepela. Rezultat je ponovno bila nezamješiva cementna kaša zbog čega je slijedilo povećanje udjela vode na 72 % na masu cementa. Zbog sedimentacije kaše LP-V br. 5, u kašu LP-V br. 6 dodano je 0,2 % smanjivača sedimentacije. Međutim, sedimentacija nije spriječena, te se odustalo od optimiranja kaše s udjelom vapna 16 % na masu letećeg pepela i nastavilo s kašom s udjelom vapna 20 % (LP-V br. 7) uz smanjenje udjela vode i primjenu smanjivača sedimentacije.

Tablica 4.25. Sastav LP-V cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena

Sastav	**Naziv**	**LP-V cementna kaša**								
		1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Cement		**Količina (g)**								
Leteći pepeo		592,34	453,50	437,60	456,50	438,70	438,35	454,60	393,60	**393,50**
Vapno	CL 90-S	118,47 (20,00 %)	90,70 (20,00 %)	87,52 (20,00 %)	73,04 **(16,00 %)**	70,19 **(16,00 %)**	70,14 **(16,00 %)**	90,92 (20,00 %)	78,72 (20,00 %)	**78,70 (20,00 %)**
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**								
Voda		38,00 (270,11 g)	63,00 (342,85 g)	63,00 (330,83 g)	63,00 (333,61 g)	72,00 (366,40 g)	72,00 (366,11 g)	63,00 (343,68 g)	80,00 (377,86 g)	**80,00 (377,76 g)**
Dispergator	CFR-3	0,65 (4,62 g)	1,30 (7,07 g)	1,50 (7,88 g)	1,50 (7,94 g)	1,50 (7,63 g)	1,50 (7,63 g)	1,50 (8,18 g)	1,50 (7,08 g)	**1,50 (7,08 g)**
Smanjivač filtracije	Halad-200	0,35 (2,49 g)	0,65 (3,54 g)							
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3						0,20 (1,02 g)	0,05 (0,27 g)	0,05 (0,24 g)	**0,10 (0,47 g)**
Antipjenušavac	D-47	0,25 (1,78 g)	0,25 (1,36 g)	0,25 (1,31 g)	0,25 (1,32 g)	0,25 (1,27 g)	0,25 (1,27 g)	0,25 (1,36 g)	0,25 (1,18 g)	**0,25 (1,18 g)**
Svojstva										
Gustoća (kg/m^3)		1650	**1500**	**1440**	**1450**	**1470**	**1470**	**1500**	**1430**	**1430**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)										**0,0**
Sedimentacija				**DA**		**DA**	**DA**		**DA**	**NE**
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)										**426**
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)										**240**
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)										**1,90 (275)**
Reološka svojstva (90 °C)										
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		**NEZAMJEŠIVO**	**NEZAMJEŠIVO**		**NEZAMJEŠIVO**			**NEZAMJEŠIVO**	75,5 50,0 26,0 16,6 8,7 2,8 1,8	**75,0** **49,2** **25,2** **16,3** **8,7** **2,3** **1,5**
τ_0 (Pa)									1,26	**1,03**
n									1,000	**1,007**
K (Pa·s^n)									0,14	**0,14**

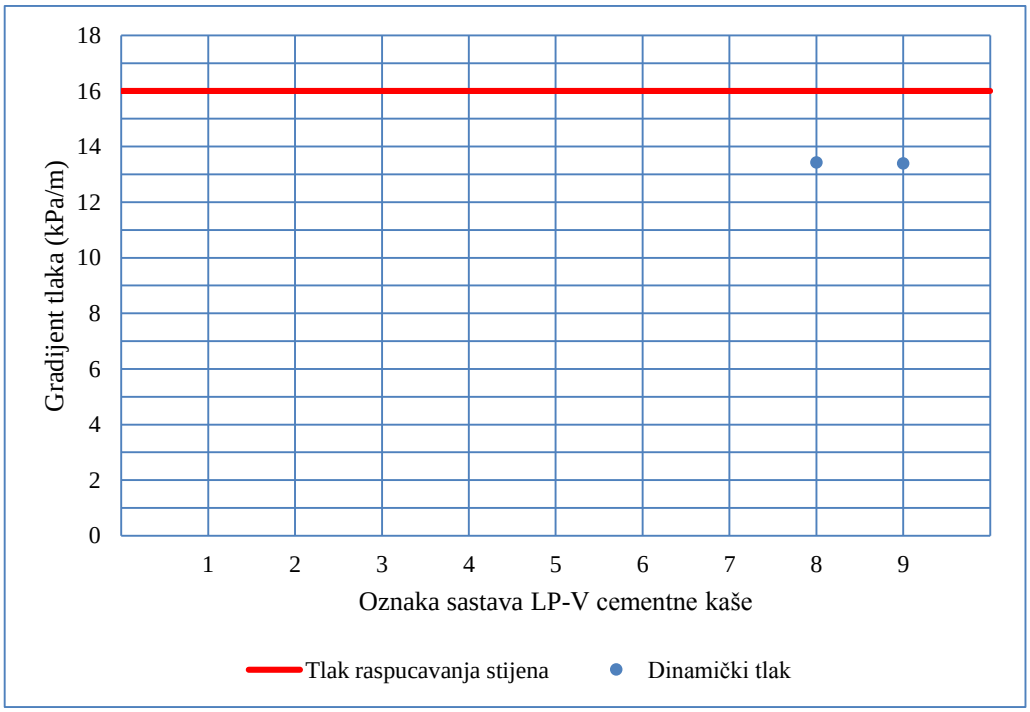
Nažalost, kaša LP-V br. 7 nije bila zamješiva zbog čega je u sljedećoj kaši (LP-V br. 8) povećan udio vode na masu cementa (80 %) nakon čega su ostvarena odgovarajuća reološka svojstva, ali je i dalje dolazilo do sedimentacije. Cementna kaša LP-V br. 9, s dvostruko povećanim udjelom smanjivača sedimentacije, imala je odgovarajuća reološka svojstva bez pojave sedimentacije te je ona korištena za pripremu cementnog kamena. Izmjerena tlačna čvrstoća cementnog kamena nakon 24 sata iznosila je samo 1,90 MPa (275 psi), a gustoća cementne kaše 1430 kg/m^3. Na temelju vrijednosti gustoće cementne kaše zaključeno je da bi daljnjim optimiranjem trebalo dodatno smanjiti udio vode i primjeniti oteživač. Međutim, kako je tlačna čvrstoća cementnog kamena bila znatno manja od vrijednosti određene rudarskim projektima eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić, a reološka svojstva cementne kaše sastava LP-V br. 9 više nisu dopuštala značajnije smanjenje udjela vode odustalo se od daljnjeg optimiranja. Slijedom svih dobivenih rezultata zaključeno je da sastav cementne kaše koji se temelji na mješavini leteći pepeo-vapno ne zadovoljava kriterije za primjenu u bušotinama za utiskivanje CO_2 u podzemna ležišta na eksploatacijskim poljima ugljikovodina Žutica i Ivanić, ali da je općenito primjenjiv u bušotinskim uvjetima te je zbog svoje potencijalne otpornosti prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom odabran za daljnja petrofizikalna i mineraloška ispitivanja svojstava cementnog kamena. S obzirom na to da se optimiranjem sastava cementnih kaša LP-V nisu uspjeli postići osnovni zadani uvjeti gustoće cementne kaše iz rudarskih projekata pridobivanja ugljikovodika na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić te da se zbog toga daljnja optimiranja reoloških svojstava nisu obavljala, izračun gradijenta dinamičkog tlaka obavljen je samo za kaše LP-V br. 8 i LP-V br. 9 za koje je ispitivanje reoloških svojstava obavljeno.

Izračunate vrijednosti dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 izračunatih za obadvije LP-V cementne kaše kojima su ispitana reološka svojstva prikazane su u tablici 4.26. i na slikama 4.14. i 4.15.

Tablica 4.26. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane LP-V kaše

	LP-V cementna kaša								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**								
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)								13,43	**13,39**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	**16,00**
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**								
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)								12,82	**12,78**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	**15,00**

Na slici 4.14. prikazan je odnos vrijednosti gradijenta dinamičkog tlaka na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 i tlaka raspucavanja stijena, uz primjenu cementnih kaša na bazi letećeg pepela i vapna.

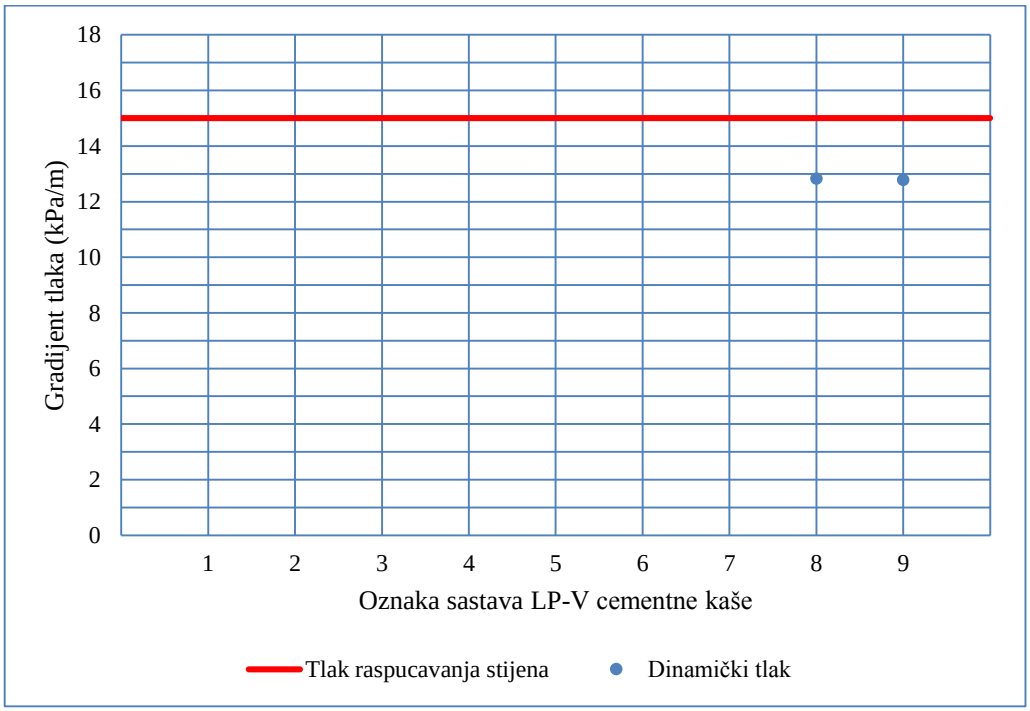


Slika 4.14. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane LP-V kaše

Izračunati gradijenti dinamičkog tlaka imaju niže vrijednosti od gradijenta tlaka raspucavanja stijena za obadva sastava cementne kaše. **Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, te vremena zgušnjavanja (LP-V**

br. 9) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 19,5 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.

Vrlo sličan odnos vrijednosti gradijenta dinamičkog tlaka na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi, uz primjenu cementnih kaša LP-V, zabilježen je i u bušotini Iva-70. Na slici 4.15. prikazane su obadvije vrijednosti (LP-V br. 8 i LP-V br. 9).



Slika 4.15. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane LP-V kaše

Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, te vremena zgušnjavanja (Z-V br. 9) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 17,4 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.

4.3.2.7. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi kalcij-aluminatnog cementa s mikrokuglicama

Sastavi cementnih kaša na bazi kalcij-aluminatnog cementa s mikrokuglicama (oznaka: KAC+M) korišteni tijekom optimiranja i rezultati obavljenih ispitivanja prikazani su u tablici 4.27.

Tablica 4.27. Sastav KAC+M cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 1-8

Sastav	Naziv	KAC+M cementna kaša							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Cement		**Količina (g)**							
Kalcij-aluminatni cement	HiPerCem	672,40	659,40	627,70	630,70	628,30	627,50	627,50	625,10
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**							
Voda		40,00 (268,96 g)	45,00 (296,73 g)	55,00 (345,24 g)	56,00 (353,19 g)	56,00 (351,85 g)	56,00 (351,40 g)	56,00 (351,40 g)	56,00 (350,06 g)
Dispergator	CFR-3								
	ViscoCrete-20 Gold								
Smanjivač filtracije	Halad-200					0,50 (3,14 g)		0,50 (3,14 g)	
	Halad-413						0,50 (3,14 g)		1,00 (6,25 g)
Usporivač zgušnjavanja	vinska kiselina				0,20 (1,26 g)	0,20 (1,26 g)	0,40 (2,51 g)	0,40 (2,51 g)	0,40 (2,50 g)
	limunska kiselina								
	boraks								
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3								
Antipjenušavac	NF-6								
Staklene mikrokuglice	HGS-6000	7,00 (47,07 g)	5,50 (36,27 g)	3,00 (18,83 g)	2,00 (12,61 g)	2,00 (12,57 g)	2,00 (12,55 g)	2,00 (12,55 g)	2,00 (12,50 g)
Svojstva									
Gustoća (kg/m^3)		1650	1650	1650	1650	1650	1650	1650	1650
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)					0,0			0,0	0,0
Sedimentacija							**DA**		
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)					**526**		**392**	**744**	**168**
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)									
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)									
Reološka svojstva (90 °C)									
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		**NEZAMJEŠIVO**	**NEZAMJEŠIVO**	**NEMJERLJIVO NA 87 °C**	32,6 24,7 18,4 15,0 12,2 6,6 5,1	**NEZAMJEŠIVO**	16,8 10,5 5,1 3,3 2,3 1,5 1,0	31,6 21,4 11,5 7,1 3,8 1,5 1,0	44,4 32,1 16,6 12,7 6,9 2,3 1,3
τ_0 (Pa)					3,62		1,36	0,70	0,66
n					0,561		1,301	0,977	0,850
K (Pa·s^n)					0,82		0,005	0,07	0,22

Optimiranje je započelo sa standardnim udjelom vode za kalcij-aluminatni cement od 40 % na masu cementa, te udjelom staklenih mikrokuglica 7 % u svrhu postizanja gustoće cementne kaše 1 650 kg/m^3 (kaša KAC+M br. 1). Cementna kaša tog sastava nije bila zamješiva te je udio vode u sljedeća tri sastava povećavan do 56 %, a udio staklenih mikrokuglica smanjivan do 2 % čime su ostvarena zadovoljavajuća reološka svojstva (kaša

KAC+M br. 4). Međutim, filtracija cementne kaše pokazala je previsoku vrijednost te je stoga u nastavku optimiranja (kaša KAC+M br. 5 do KAC+M br. 11) sustavno dodavan smanjivač filtracije do udjela 1,20 % čime je API filtracija smanjena na zadovoljavajućih 66 ml.

Tablica 4.27. Sastav KAC+M cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 9-16 (nastavak)

Sastav	**Naziv**	**KAC+M cementna kaša**							
		9	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**
Cement		**Količina (g)**							
Kalcij-aluminatni cement	HiPerCem	623,40	624,30	629,80	628,90	675,00	661,30	644,20	642,20
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**							
Voda		56,00 (349,10 g)	56,00 (349,61 g)	54,00 (340,09 g)	54,00 (339,61 g)	40,00 (270,00 g)	44,00 (290,97 g)	49,00 (315,66 g)	49,00 (314,68 g)
Dispergator	CFR-3								1,00 (6,42 g)
	ViscoCrete-20 Gold								
Smanjivač filtracije	Halad-200								
	Halad-413	1,00 (6,23 g)	1,00 (6,24 g)	1,20 (7,56 g)	1,30 (8,18 g)	1,00 (6,75 g)	0,80 (5,29 g)	0,80 (5,15 g)	0,40 (2,57 g)
Usporivač zgušnjavanja	vinska kiselina	0,80 (4,99 g)	0,60 (3,75 g)	0,50 (3,15 g)	0,60 (3,77 g)	0,80 (5,40 g)	1,00 (6,61 g)	1,00 (6,44 g)	0,60 (3,85 g)
	limunska kiselina								
	boraks								
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3								
Antipjenušavac	NF-6								
Staklene mikrokuglice	HGS-6000	2,00 (12,47 g)	2,00 (12,49 g)	2,50 (15,75 g)	2,50 (15,72 g)	6,00 (40,50 g)	5,00 (33,07 g)	3,80 (24,48 g)	3,80 (24,40 g)
Svojstva									
Gustoća (kg/m^3)		1650	1650	1650	1650	1650	**1660**	**1660**	**1660**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)				0,0					
Sedimentacija		**DA**	**DA**	NE					
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)				66					
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)									
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)				**8,27 (1200)**					
Reološka svojstva (90 °C)									
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		44,9 33,4 19,6 12,2 6,1 1,3 1,0	59,1 42,3 23,2 14,5 6,9 1,3 0,8	46,9 31,4 15,6 9,4 4,3 1,3 1,0	**NEZAMJEŠIVO**	**NEZAMJEŠIVO**	**NEZAMJEŠIVO**	**NEZAMJEŠIVO**	**NEZAMJEŠIVO**
τ_0 (Pa)		0,02	0,003	0,37					
n		0,802	0,879	1,024					
K (Pa·s^n)		0,30	0,25	0,08					

Prvo određivanje tlačne čvrstoće cementnog kamena obavljeno je za kašu KAC+M br. 11 i nije pokazalo zadovoljavajuće vrijednosti tlačne čvrstoće zbog čega se u nastavku

pristupilo sustavnom smanjivanju udjela vode uz prilagođeno smanjivanje udjela smanjivača filtracije te od kaše KAC+M br. 16 i dodavanju dispergatora. Zadovoljavajuće vrijednosti tlačne čvrstoće dobivene su za cementnu kašu KAC+M br. 18, ali je dijagram stvrdnjavanja cementnog kamena u prva 24 sata ukazivao na vrlo kratko vrijeme zgušnjavanja što je i potvrđeno ispitivanjem vremena zgušnjavanja koje je iznosilo samo 30 min.

Tablica 4.27. Sastav KAC+M cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 17-24 (nastavak)

Sastav	**Naziv**	**KAC+M cementna kaša**							
		17	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**23**	**24**
Cement		**Količina (g)**							
Kalcij-aluminatni cement	HiPerCem	635,60	640,30	640,30	635,40	640,30	641,30	639,30	617,30
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**							
Voda		50,00 (317,80 g)	49,00 (313,75 g)	49,00 (313,75 g)	50,00 (317,70 g)	49,00 (313,75 g)	49,00 (314,24 g)	49,00 (313,26 g)	49,00 (302,48 g)
Dispergator	CFR-3	1,40 (8,90 g)	1,00 (6,40 g)	1,00 (6,40 g)	1,10 (6,99 g)				
	ViscoCrete-20 Gold								
Smanjivač filtracije	Halad-200								
	Halad-413	0,40 (2,54 g)	0,40 (2,56 g)	0,40 (2,56 g)	0,80 (5,08 g)	0,60 (3,84 g)	0,40 (2,57 g)	0,80 (5,11 g)	0,60 (3,70 g)
Usporivač zgušnjavanja	vinska kiselina	1,00 (6,36 g)	1,00 (6,40 g)						
	limunska kiselina			1,00 (6,40 g)	1,00 (6,35 g)	2,00 (12,81 g)	2,00 (12,83 g)	2,00 (12,79 g)	8,00 (49,38 g)
	boraks								
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3					0,10 (0,64 g)	0,10 (0,64 g)	0,10 (0,64 g)	0,10 (0,62 g)
Antipjenušavac	NF-6								
Staklene mikrokuglice	HGS-6000	3,50 (22,25 g)	3,80 (24,33 g)	3,80 (24,33 g)	3,50 (22,24 g)	3,80 (24,33 g)	3,80 (24,37 g)	3,80 (24,29 g)	3,80 (23,46 g)
Svojstva									
Gustoća (kg/m^3)		1650	**1660**	**1660**	1650	**1660**	**1660**	**1660**	**1660**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)									
Sedimentacija									
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)			**240**						
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)			**30**		**20**				
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)			21,67 (3143)						
Reološka svojstva (90 °C)									
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		NEZAMJEŠIVO	92,8 66,3 38,0 24,7 14,8 5,4 3,6	NEZAMJEŠIVO		NEZAMJEŠIVO	NEZAMJEŠIVO	NEZAMJEŠIVO	NEZAMJEŠIVO
τ_0 (Pa)			1,92						
n			0,852						
K (Pa·s^n)			0,44						

Zbog sumnje u neučinkovitost usporivača zgušnjavanja, vinska kiselina je zamijenjena s limunskom, ali je dobiven sličan rezultat. U nastavku je kontinuirano povećavan udio limunske kiseline do 8 % (KAC+M br. 24), ali bez zadovoljavajućih rezultata. U kašu KAC+M br. 25 dodan je boraks kao pojačivač djelovanja usporivača zgušnjavanja i to u omjeru 2:1 u odnosu na limunsku kiselinu (2 % limunske kiseline i 1 % boraksa) što je produljilo vrijeme zgušnjavanja na 110 min.

Tablica 4.27. Sastav KAC+M cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 25-32 (nastavak)

Sastav	**Naziv**	**KAC+M cementna kaša**							
		25	**26**	**27**	**28**	**29**	**30**	**31**	**32**
Cement		**Količina (g)**							
Kalcij-aluminatni cement	HiPerCem	635,50	624,70	627,80	618,90	617,70	616,50	619,60	621,00
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**							
Voda		49,00 (311,40 g)	49,00 (306,10 g)	47,00 (295,07 g)	47,00 (290,88 g)	47,00 (290,32 g)	49,00 (302,09 g)	47,00 (291,21 g)	45,00 (279,45 g)
Dispergator	CFR-3								
	ViscoCrete-20 Gold				0,50 (3,09 g)	0,70 (4,32 g)	0,30 (1,85 g)	0,30 (1,86 g)	1,00 (6,21 g)
Smanjivač filtracije	Halad-200					0,30 (1,85 g)	0,20 (1,23 g)	0,30 (1,86 g)	0,20 (1,24 g)
	Halad-413	0,60 (3,81 g)	0,60 (3,75 g)	0,60 (3,77 g)	0,60 (3,71 g)	0,40 (2,47 g)	0,80 (4,93 g)	0,50 (3,10 g)	0,60 (3,73 g)
Usporivač zgušnjavanja	vinska kiselina								
	limunska kiselina	2,00 (12,71 g)	3,00 (18,74 g)	4,00 (25,11 g)	5,00 (30,95 g)	5,00 (30,89 g)	5,00 (30,83 g)	5,00 (30,98 g)	5,00 (31,05 g)
	boraks	1,00 (6,36 g)	1,50 (9,37 g)	2,00 (12,56 g)	2,50 (15,47 g)	2,50 (15,44 g)	2,50 (15,41 g)	2,50 (15,49 g)	2,50 (15,53 g)
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3	0,10 (0,64 g)					0,05 (0,31 g)		
Antipjenušavac	NF-6		0,20 (1,25 g)	0,20 (1,26 g)	0,20 (1,24 g)	0,20 (1,24 g)		0,20 (1,24 g)	0,20 (1,24 g)
Staklene mikrokuglice	HGS-6000	3,80 (24,15 g)	4,00 (24,99 g)	4,50 (28,25 g)	4,50 (27,85 g)	4,50 (27,80 g)	3,50 (21,58 g)	4,50 (27,88 g)	5,00 (31,05 g)
Svojstva									
Gustoća (kg/m^3)		**1660**	1650	**1660**	**1660**	**1660**	**1660**	**1660**	**1660**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)		0,0			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sedimentacija		NE							
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)		60			**438**	**471**	**526**	**221**	**602**
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)		**110**	**130**						
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)									
Reološka svojstva (90 °C)									
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		126,5 83,9 42,6 27,5 12,5 2,8 1,8	91,8 63,0 33,7 19,9 9,2 1,3 1,0	NEZAMJEŠIVO	**134,1** **96,6** **54,0** **35,7** **20,1** **7,1** **5,4**	93,3 67,8 36,7 26,5 16,1 6,4 5,1	**124,9** **86,4** **49,0** **30,1** **17,1** **7,1** **5,4**	108,6 76,0 42,6 28,0 17,3 6,9 5,4	**112,7** **81,6** **47,4** **32,6** **19,4** **7,9** **5,9**
τ_0 (Pa)		0,34	0,01		**2,45**	3,59	**3,32**	3,79	**3,44**
n		0,987	0,947		**0,853**	0,867	**0,925**	0,910	**0,830**
K (Pa·s^n)		0,27	0,25		**0,64**	0,40	**0,38**	0,36	**0,61**

Ostvareno vrijeme zgušnjavanja od 110 min bilo je prekratko jer vrijeme, potrebno za izvođenje cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 iznosi 109 min, a u bušotini Iva-70 116 min. Zbog toga se pristupilo daljnjem povećanju udjela limunske kiseline (3,0 %, 4,0 % i 5,0 %) i boraksa (1,5 %, 2,0 % i 2,5 %). Dodatkom 3 % limunske kiseline i 1,5 % boraksa vrijeme zgušnjavanja cementne kaše je produljeno te je za kašu KAC+M br. 26 iznosilo 130 min. Kaša KAC+M br. 27 sadržavala je 4 % limunske kiseline i 2% boraksa ali nije bila zamješiva pa je optimiranje sastava cementne kaše nastavljeno s 5 % limunske kiseline i 2,5 % boraksa (kaše KAC+M br. 28 do KAC+M br. 40). Optimiranje je uključivalo promjene udjela vode, smanjivača filtracije, dispergatora, smanjivača sedimentacije, antipjenušavca i staklenih mikrokuglica, a sve u svrhu ostvarenja odgovarajuće API filtracije. Međutim, odgovarajuća API filtracija, nažalost, nije ostvarena zbog čega se odustalo od daljnjeg optimiranja u tu svrhu uz zaključak da cementnu kašu s kalcij-aluminatnim cementom i mikrokuglicama nije moguće optimirati na način da bude primjenjiva za cementaciju nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama za utiskivanje ugljikovoga dioksida u podzemna ležišta eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić, ali da može biti općenito primjenjiva u bušotinskim uvjetima ukoliko se uspješno optimiraju ostala svojstva. S obzirom na to da kalcij-aluminatni cementi pokazuju visoku otpornost prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom (Onan, 1984; Benge i Dew, 2005; Benge 2005; Sugama 2006a), optimiranje je nastavljeno. Cementnoj kaši KAC+M br. 40 izmjereno je vrijeme zgušnjavanja koje je iznosilo 110 min. Kako je izmjereno vrijeme bilo jednako kao i vrijeme izmjereno cementnoj kaši KAC+M br 25. u kojoj je kombinirana limunska kiselina u udjelu 2 % i boraks u udjelu 1 % zaključeno je da povećanje udjela limunske kiseline i boraksa ima svoju granicu nakon koje se vrijeme zgušnjavanja više ne produljuje nego smanjuje. S obzirom na to da je cementna kaša KAC+M br. 26 s 3 % limunske kiseline i 1,5 % boraksa imala svega malo dulje vrijeme zgušnjavanja (130 min) koje također nije odgovarajuće duljine za cementaciju nove kolone zaštitinih cijevi nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama za utiskivanje CO_2 na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić jer ne ostavlja dovoljno vremena za slučaj nepredviđenih situacija tijekom cementacije koje mogu produljiti vrijeme potrebno za njeno izvođenje, te kako cementna kaša KAC+M br. 39, također s 3 % limunske kiseline i 1,5 % boraksa, nije bila zamješiva nakon optimiranja u svrhu smanjenja API filtracije, procijenjeno je da bi optimalni udio mogao iznositi 4 % limunske kiseline i 2 % boraksa. Pretpostavka je potvrđena ispitivanjem kaše KAC+M br. 41 pri čemu je ostvareno vrijeme zgušnjavanja 190 min.

Tablica 4.27. Sastav KAC+M cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena – sastavi 33-41 (nastavak)

Sastav	Naziv	KAC+M cementna kaša								
		33	**34**	**35**	**36**	**37**	**38**	**39**	**40**	**41**
Cement		**Količina (g)**								
Kalcij-aluminatni cement	HiPerCem	620,20	618,50	621,10	625,20	619,30	609,30	620,90	618,80	**624,40**
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**								
Voda		45,00 (279,09 g)	47,00 (290,70 g)	47,00 (291,92 g)	45,00 (281,34 g)	47,00 (291,07 g)	50,00 (304,65 g)	50,00 (310,45 g)	47,00 (290,84 g)	**47,00 (293,47 g)**
Dispergator	CFR-3						0, 30 (1,83 g)	0,60 (3,73 g)		
	ViscoCrete-20 Gold	1,00 (6,20 g)	0,30 (1,86 g)						0,30 (1,86 g)	**0,30 (1,87 g)**
Smanjivač filtracije	Halad-200		0,30 (1,86 g)	0,50 (3,11 g)	0,50 (3,13 g)	0,50 (3,10 g)	0,40 (2,44 g)	0,40 (2,48 g)	0,30 (1,86 g)	**0,30 (1,87 g)**
	Halad-413	1,00 (6,20 g)	0,70 (4,33 g)	0,30 (1,86 g)	0,40 (2,50 g)	0,40 (2,48 g)	0,80 (4,87 g)	0,80 (4,97 g)	0,60 (3,71 g)	**0,60 (3,75 g)**
Usporivač zgušnjavanja	vinska kiselina									
	limunska kiselina	5,00 (31,01 g)	5,00 (30,93 g)	5,00 (31,06 g)	5,00 (31,26 g)	5,00 (30,97 g)	5,00 (30,47 g)	3,00 (18,63 g)	5,00 (30,94 g)	**4,00 (24,98 g)**
	boraks	2,50 (15,51 g)	2,50 (15,46 g)	2,50 (15,53 g)	2,50 (15,63 g)	2,50 (15,48 g)	2,50 (15,23 g)	1,50 (9,31 g)	2,50 (15,47 g)	**2,00 (12,49 g)**
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3						0,10 (0,61 g)	0,05 (0,31 g)		
Antipjenušavac	NF-6	0, 20 (1,24 g)	0,20 (1,24 g)	0,20 (1,24 g)	0,20 (1,25 g)	0,20 (1,24 g)			0,20 (1,24 g)	**0,20 (1,25 g)**
Staklene mikrokuglice	HGS-6000	5,00 (31,01 g)	4,50 (27,83 g)	4,50 (27,95 g)	5,10 (31,89 g)	4,60 (28,49 g)	3,50 (21,33 g)	3,50 (21,73 g)	4,50 (27,85 g)	**4,50 (28,10 g)**
Svojstva										
Gustoća (kg/m^3)		**1660**	**1660**	**1660**	1650	1650	1650	1650	1650	**1650**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)		0,0	0,0	0,0			0,0		0,0	**0,0**
Sedimentacija										**NE**
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)		**548**	**438**	**394**			**356**		**394**	**383**
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)									**110**	**190**
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)										**21,33 (3093)**
Reološka svojstva (90 °C)										
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		**120,3** **85,9** **51,5** **34,9** **20,4** **8,2** **6,1**	**131,6** **94,6** **53,0** **35,7** **21,2** **8,7** **7,1**	92,8 66,0 37,5 25,7 15,8 7,1 5,4	**NEZAMJEŠIVO**	**NEZAMJEŠIVO**	116,3 80,8 43,1 28,3 16,8 6,6 4,8	**NEZAMJEŠIVO**	**122,4** **88,2** **50,0** **33,7** **20,1** **8,4** **6,9**	**142,3** **97,4** **55,3** **36,7** **21,9** **8,9** **6,9**
τ_0 (Pa)		**3,49**	**4,38**	4,08			3,53		**3,96**	**5,30**
n		**0,818**	**0,878**	0,889			0,947		**0,863**	**0,927**
K (Pa·s^n)		**0,70**	**0,53**	0,34			0,31		**0,54**	**0,42**

Osim toga, cementna kaša KAC+M br. 41 ostvarila je tlačnu čvrstoću cementnog kamena nakon 24 sata 21,33 MPa (3093 psi) te u njoj nije bilo niti izdvajanja slobodne vode niti sedimentacije. Međutim, iako nije ostvarila odgovarajuću API filtraciju i reološka svojstva potrebna za cementaciju nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama za utiskivanje CO_2 na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić, odabrana je za daljnja petrofizikalna i mineraloška ispitivanja

svojstava cementnog kamena zbog općenite primjenjivosti u bušotinskim uvjetima i potencijalne otpornosti prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom.

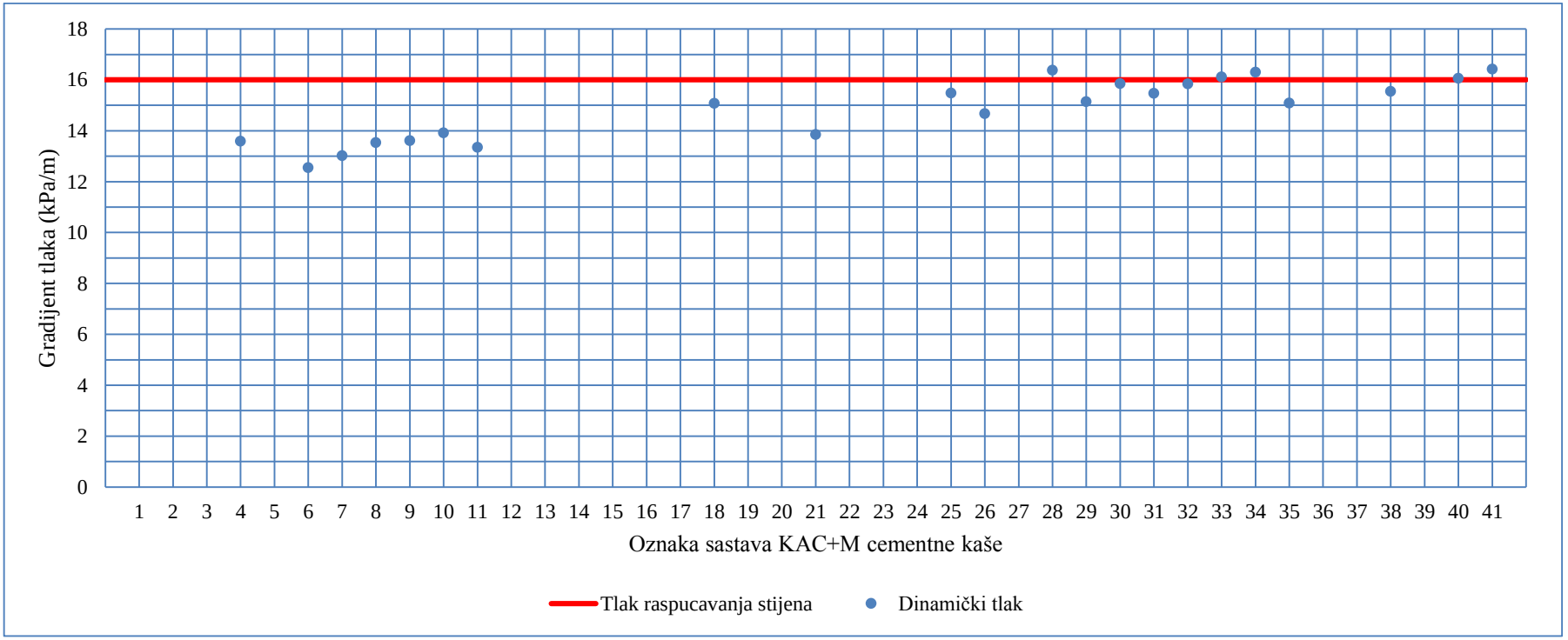
Za sve KAC+M cementne kaše kojima su ispitana reološka svojstva izračunate su vrijednosti dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 i prikazane u tablici 4.28. te na slikama 4.16. i 4.17.

Tablica 4.28. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane KAC+M kaše br. 1 do br. 20

	KAC+M cementna kaša																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**																			
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)				13,59		12,55	13,02	13,54	13,61	13,92	13,35								15,08	
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**																			
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)				13,7		12,71	13,00	13,38	13,42	13,57	13,15								14,43	
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00

Tablica 4.28. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane KAC+M kaše br. 21 do br. 41 (nastavak)

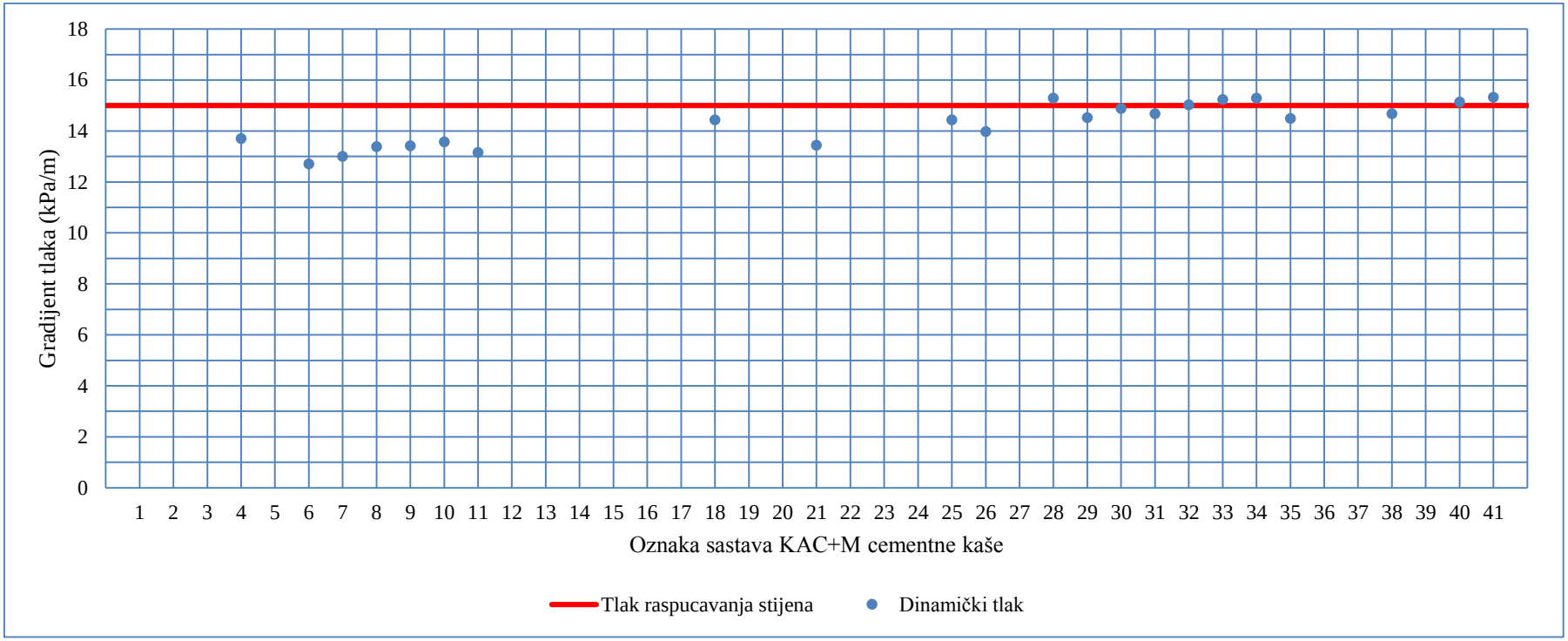
	KAC+M cementna kaša																				
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**																				
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	13,85				15,49	14,68		**16,38**	15,15	**15,86**	15,47	**15,85**	**16,12**	**16,31**	15,09			15,55		**16,06**	**16,43**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	**16,00**
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**																				
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	13,44				14,43	13,98		**15,29**	14,52	**14,88**	14,68	**15,03**	**15,23**	**15,29**	14,49			14,68		**15,13**	**15,32**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	**15,00**



Slika 4.16. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane KAC+M kaše

Iz prikaza odnosa izračunatih vrijednosti gradijenata dinamičkog tlaka na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 i vrijednosti gradijenta tlaka raspucavanja stijena (slika 4.16.) može se vidjeti variranje vrijednosti gradijenta dinamičkog tlaka ovisno o sastavu cementne kaše koja je primjenjena za proračun. Međutim, s obzirom na to da se tek u kaši KAC+M br. 41 odredio optimalni udio usporivača zgušnjavanja gradijenti dinamičkog tlaka dobiveni izračunom uz primjenu kaša do KAC+M br. 41 ne mogu poslužiti za usporedbu u svrhu određivanja učinkovotog optimiranja. **Cementna kaša KAC+M br. 41 odabrana je za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, vremena zgušnjavanja i tlačne čvrstoće nakon 24 sata, te nezadovoljavajuće vrijednosti reoloških parametara i API filtracije. Gradijent dinamičkog tlaka dobiven na temelju reoloških parametara veći je za 2,7 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.**

Na slici 4.17. vidljiv je sličan trend razvoja dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 kao i u bušotini Žu-111. **Cementna kaša KAC+M br. 41 odabrana je za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, vremena zgušnjavanja i tlačne čvrstoće nakon 24 sata, te nezadovoljavajuće vrijednosti reoloških parametara i API filtracije. Gradijent dinamičkog tlaka dobiven na temelju reoloških parametara veći je za 2,1 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.**



Slika 4.17. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane KAC+M kaše

4.3.2.8. Optimiranje sastava cementne kaše na bazi kalcij-aluminatnog cementa s lateksom

Sastavi cementnih kaša korištenih tijekom optimiranja i rezultati obavljenih ispitivanja prikazani su u tablici 4.29.

Tablica 4.29. Sastav KAC+L cementnih kaša i rezultati ispitivanja svojstava cementne kaše i kamena

Sastav	**Naziv**	**KAC+L cementna kaša**				
		1	**2**	**3**	**4**	**5**
Cement		**Količina (g)**				
Kalcij-aluminatni cement	HiPerCem	579,80	574,50	565,05	568,60	**567,20**
Voda i dodaci cementu		**Količina na masu cementa (%)**				
Voda		42,00 (243,52 g)	42,00 (241,29 g)	38,00 (214,72 g)	40,00 (227,44 g)	**40,50 (229,72 g)**
Smanjivač filtracije	Halad-200	0,40 (2,32 g)	0,40 (2,30 g)	0,40 (2,26 g)	0,80 (4,55 g)	**0,40 (2,27 g)**
	Halad-413	0,40 (2,32 g)	0,40 (2,30 g)	0,40 (2,26 g)	0,40 (2,27 g)	**0,80 (4,54 g)**
Usporivač zgušnjavanja	limunska kiselina	2,00 (11,60 g)	3,00 (17,24 g)	4,00 (22,60 g)	4,00 (22,74 g)	**4,00 (22,69 g)**
	boraks	1,00 (5,80 g)	1,50 (8,62 g)	2,00 (11,30 g)	2,00 (11,37 g)	**2,00 (11,34 g)**
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3	0,10 (0,58 g)	0,10 (0,57 g)	0,10 (0,57 g)		
Antipjenušavac	NF-6	0,20 (1,16 g)	0,20 (1,15 g)	0,20 (1,13 g)	0,20 (1,14 g)	**0,20 (1,13 g)**
Lateks	Latex 3000	25,00 (144,95 g)	25,00 (143,63 g)	30,00 (169,52 g)	27,00 (153,52 g)	**27,00 (153,14 g)**
Svojstva						
Gustoća (kg/m^3)		1650	1650	1650	1650	**1650**
Izdvajanje slobodne vode (ml/250 ml) (90 °C)		0,0		0,0	0,0	**0,0**
Sedimentacija			**DA**	NE	NE	**NE**
API filtracija (ml) (6,9 MPa; 90 °C)		145			122	**52**
Vrijeme zgušnjavanja (min) (35 MPa; 90 °C)		**120**	**155**			**170**
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata (MPa) (20 MPa; 100 °C)		15,19 (2203)				**15,17 (2200)**
Reološka svojstva (90 °C)						
Očitanja na viskozimetru (Pa) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)		**92,3** **69,1** **42,3** **30,8** **19,4** **7,4** **4,8**		**93,3** **70,1** **42,6** **30,6** **19,6** **7,4** **5,6**	**111,2** **83,1** **50,5** **35,7** **22,2** **8,2** **5,6**	**86,2** **63,7** **39,5** **27,3** **16,3** **5,4** **3,6**
τ_0 (Pa)		**1,92**		**2,50**	**1,98**	**0,38**
n		**0,723**		**0,737**	**0,736**	**0,724**
K (Pa·s^n)		**0,98**		**0,90**	**1,09**	**0,92**

Optimiranje sastava cementne kaše na bazi kalcij-aluminatnog cementa s lateksom (oznaka:KAC+L) je započelo s udjelom vode 42 % i lateksa 25 % na masu cementa (kaša KAC+L br. 1). Za produljenje vremena zgušnjavanja cementne kaše primjenjena je kombinacija 2 % limunske kiseline i 1% boraksa na masu cementu, međutim, vrijeme

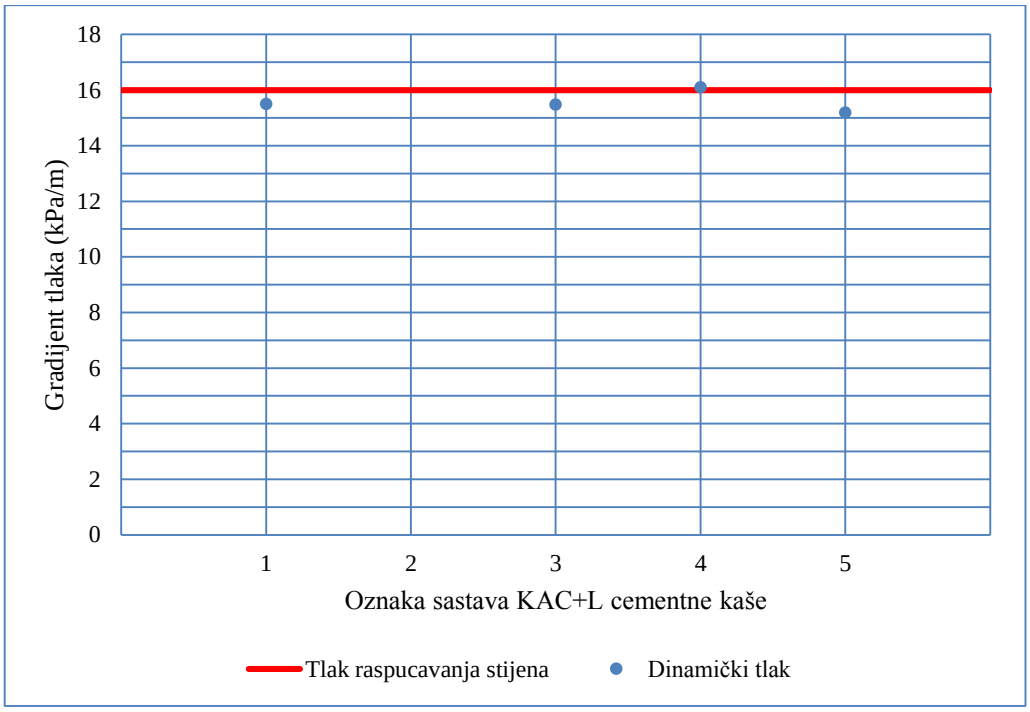
zgušnjavanja cementne kaše KAC+L br. 1 je bilo prekratko. Stoga je za pripremu kaše KAC+L br. 2 optimiranje sastava nastavljeno s povećanjem udjela usporivača zgušnjavanja u omjeru 2:1. Zadovoljavajuće vrijeme zgušnjavanja ostvareno je s udjelom limunske kiseline 4 % i boraksa 2 % na masu cementa (kaša KAC+L br. 4). Za daljnja ispitivanja odabrana je kaša KAC+L br. 5 u kojoj je udio vode smanjen s početnih 42 % na 40,5 %, a udio lateksa povećan s 25 % na 27 %. Optimalna kombinacija smanjivača filtracije postignuta je s 0,4 % standardnog smanjivača filtracije i 0,8 % sintetičkog polimera koji ne povećava viskoznost. Primjena smanjivača sedimentacije u konačnom sastavu nije bila potrebna.

Izračunate vrijednosti dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70 izračunatih za sve KAC+L cementne kaše kojima su ispitana reološka svojstva prikazane su u tablici 4.30. i na slikama 4.18. i 4.19.

Tablica 4.30. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za ispitane KAC+L kaše

	KAC+L cementna kaša				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**				
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	15,50		15,47	**16,09**	**15,18**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	**16,00**
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**				
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	**14,89**		**14,87**	**15,29**	**14,61**
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	**15,00**

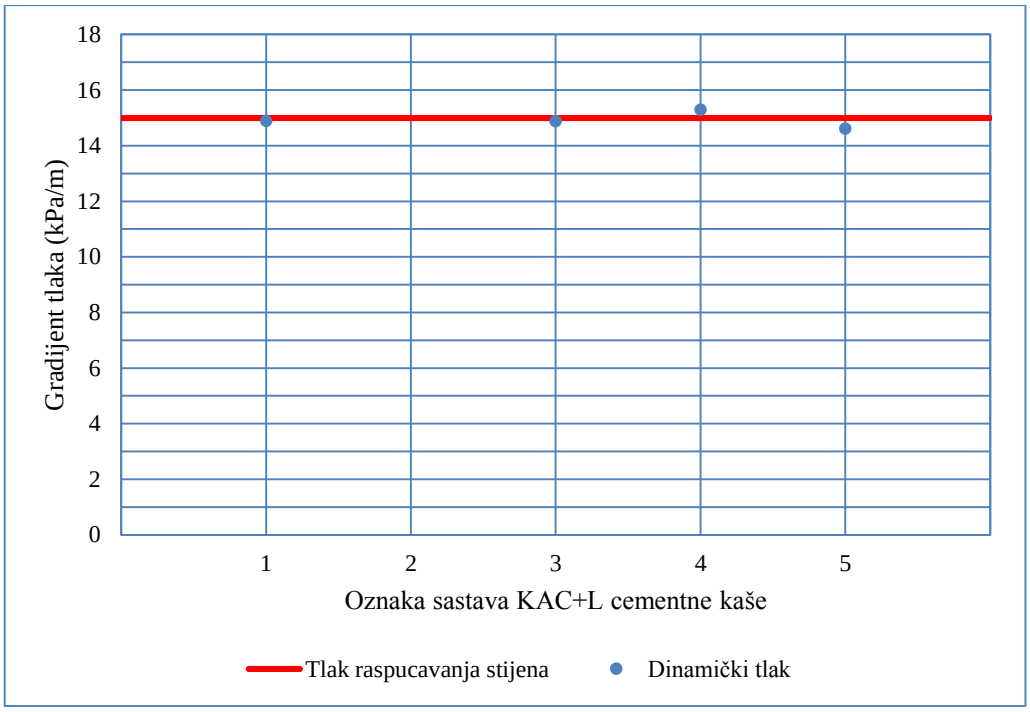
Na slici 4.18. prikazan je odnos vrijednosti gradijenta dinamičkog tlaka na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 i tlaka raspucavanja stijena, uz primjenu KAC+L cementnih kaša.



Slika 4.18. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 za ispitane KAC+L kaše

Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, API filtracije, vremena zgušnjavanja, te tlačne čvrstoće nakon 24 sata (KAC+L br. 5) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 5,4 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.

Na slici 4.19. prikazan je odnos vrijednosti gradijenta dinamičkog tlaka na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 i tlaka raspucavanja stijena, uz primjenu KAC+L cementnih kaša.



Slika 4.19. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 za ispitane KAC+L kaše

Cementna kaša koja je odabrana za daljnja ispitivanja cementnog kamena uz zadovoljavajuće vrijednosti gustoće, reoloških parametara, izdvajanja slobodne vode, sedimentacije, API filtracije, vremena zgušnjavanja, te tlačne čvrstoće nakon 24 sata (KAC+L br. 5) ima vrijednost gradijenta dinamičkog tlaka manju za 2,7 % od gradijenta tlaka raspucavanja stijena.

4.3.3. Sastavi cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Na temelju provedenih laboratorijskih ispitivanja i provedenih proračuna dinamičkog tlaka odabrane su cementne kaše za daljnja petrofizikalna i mineraloška ispitivanja svojstava cementnog kamena.

U prethodnom poglavlju prikazano je optimiranje sastava svih cementnih kaša korištenih u ovom istraživanju. Cementne kaše za daljnja petrofizikalna i kemijsko-mineraloška ispitivanja svojstava cementnog kamena prikazane su u tablici 4.31. To su: PC br. 8, PC20 br. 6, PC30 br. 10, PC40 br. 21, Z-V br. 9, LP-V br. 9, KAC+M br. 41 i KAC +L br. 5. Cementne kaše na bazi Portland cementa označene su oznakom PC i brojkom koja označava udio zeolita u cementnoj mješavini (PC, PC20, PC30, PC40). Cementne kaše na bazi aluminatnog cementa označene su oznakom KAC+M ili KAC+L ovisno o tome da li su cementu dodane mikrokuglice ili lateks. Cementne kaše na bazi geopolimera označene su oznakama Z-V (zgura+vapno) i LP-V (leteći pepeo+vapno). Koncentracije dodataka prikazane su u postocima na masu cementa/temeljnog materijala za izradu cementne mješavine, te u gramima potrebnim za izradu 600 ml cementne kaše koliko iznosi volumen potreban za pripremu cementne kaše prema API preporučenim radnim uputama za ispitivanje svojstava cementnih kaša i cementnog kamena (API Recommended Practice 10B, 1997). U kašama na bazi mješavina (Portland cement+zeolit, zgura+vapno, leteći pepeo+vapno) udjeli vode i dodataka cementu prikazani su u postocima na masu cementne mješavine i u gramima, a udjeli zeolita i vapna u postocima na masu temeljnog materijala (Portland cement, zgura, leteći pepeo) i u gramima.

Hidraulički proračuni cementacije uz primjenu odabranih cementnih kaša rađeni su prema uvjetima u bušotinama Žu-111 i Iva-70 i prikazani u potpoglavlju 4.3.3.2.

Tablica 4.31. Sastavi cementnih kaša za daljnja ispitivanja

		OZNAKA ODABRANE CEMENTNE KAŠE															
Sastav	**Naziv**	**PC br. 8**		**PC20 br. 6**		**PC30 br. 10**		**PC40 br. 21**		**Z-V br. 9**		**LP-V br. 9**		**KAC+M br. 41**		**KAC+L br. 5**	
Cement		**Udio (g i %)**															
		%	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**
Portland cement API klase G	Geodur		645,60		514,10		475,20		431,70								
Zeolit	klinoptilolit			20,00	102,82	30,00	142,56	40,00	172,68								
Kalcij-aluminatni cement	HiPerCem														624,40		567,20
Zgura											492,80						
Leteći pepeo													393,50				
Vapno	CL 90-S									20,00	98,56	20,00	78,70				
Voda i dodaci cementu		**Udio (g i % na masu cementa)**															
		%	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**	**%**	**g**
Voda		44,00	284,06	38,33	236,49	40,77	251,86	46,67	282,04	57,00	337,08	80,00	377,76	47,00	293,47	40,50	229,72
Dispergator	CFR-3	0,80	5,16	0,83	5,14	0,77	4,75	0,71	4,32	1,23	7,26	1,50	7,08				
	ViscoCrete-20 Gold													0,30	1,87		
Smanjivač filtracije	Halad-200	0,35	2,26											0,30	1,87	0,40	2,27
	Halad-413			0,42	2,57	0,38	2,38	0,36	2,16					0,60	3,75	0,80	4,54
Usporivač zgušnjavanja	D-800			0,29	1,80	0,27	1,66	0,25	1,51								
	HR-12	0,50	3,23							0,20	1,18						
	limunska kiselina													4,00	24,98	4,00	22,69
	boraks													2,00	12,49	2,00	11,34
Smanjivač sedimentacije	CA-EX3					0,08	0,48	0,14	0,86	0,16	0,96	0,10	0,47				
Lateks	Sika lateks			18,78	115,83	17,33	107,06	16,09	97,24								
	Latex 3000															27,00	153,14
Antipjenušavac	D-Air 3000L			0,29	1,80	0,27	1,66	0,25	1,51								
	D-047	0,25	1,61							0,21	1,21	0,25	1,18				
	NF-6													0,20	1,25	0,20	1,13
Staklene mikrokuglice	HGS-6000	7,25	46,81	2,50	15,42	1,54	9,50							4,50	28,10		

4.3.3.1. Rezultati ispitivanja svojstava cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

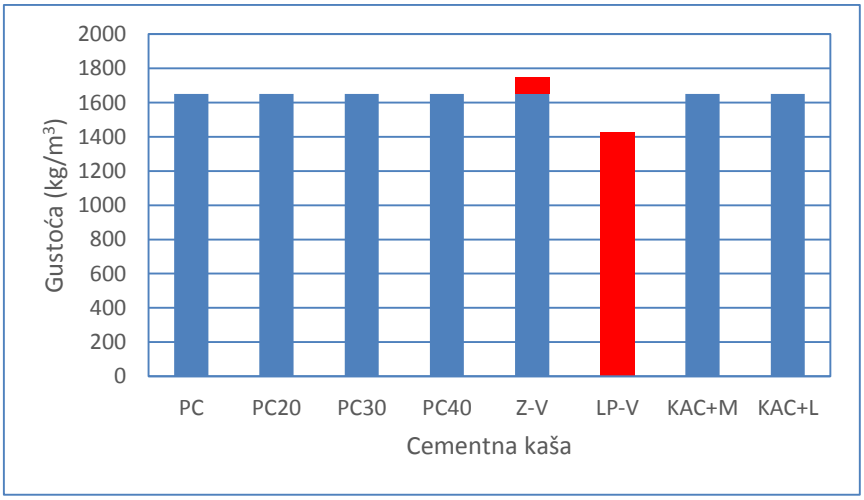
Usporedni prikaz svojstava cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja cementnog kamena prikazan je u tablicama 4.32. – 4.39. i slikama 4.20. – 4.24. Svako svojstvo prikazano je zasebno, tablično i grafički, u svrhu lakše usporedbe svojstava cementnih kaša različitih sastava. Crvenom bojom su u tablicama i na slikama označene vrijednosti koje odstupaju od zahtjeva određenih rudarskim projektima pridobivanja ugljikovodika na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić.

a) Rezultati ispitivanja gustoće cementne kaše

Gustoće cementnih kaša sastava temeljenih na Portland cementu i kalcij-aluminatnom cementu uspješno su dizajnirane u skladu sa zahtjevima određenim rudarskim projektima pridobivanja ugljikovodika na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić (1 560 – 1 650 kg/m^3) pri čemu su ostvarene maksimalne vrijednosti gustoće kako bi se što je moguće više povećala tlačna čvrstoća cementnog kamena. Gustoća cementnih kaša prikazana je u tablici 4.32. i na slici 4.20.

Tablica 4.32. Gustoća cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Svojstvo		Cementna kaša							
		PC	PC20	PC30	PC40	Z-V	LP-V	KAC+M	KAC+L
Gustoća	kg/m^3	1650	1650	1650	1650	1750	1430	1650	1650



Slika 4.20. Gustoća cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

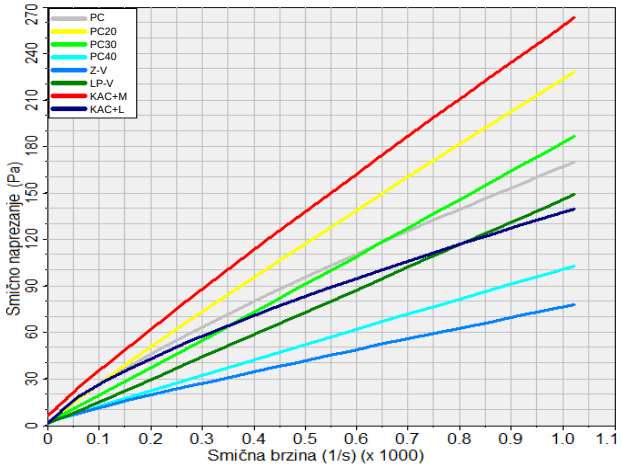
Odgovarajuća gustoća cementnih kaša na bazi geopolimera (kaše Z-V i LP-V) nije postignuta zbog ostvarenih preniskih vrijednosti tlačne čvrstoće cementnog kamena koje su ukazivale na nedovoljnu količinu cementa u sastavu koja bi se dodatno smanjila dodatkom punila (u svrhu smanjenja gustoće) ili oteživača (u svrhu povećanja gustoće). Naime, s obzirom na to da punila i oteživači nisu vezivni materijal oni ne mogu povećavati tlačnu čvrstoću cementnog kamena osim u slučaju da se njihovom primjenom smanji udio vode. S obzirom na to da reološka svojstva cementnih kaša temeljenih na geopolimerima nisu dopuštala daljnje smanjenje udjela vode na masu cementa, njihova primjena ne bi rezultirala većom tlačnom čvrstoćom.

b) Rezultati ispitivanja reoloških svojstava

Rezultati ispitivanja smičnih naprezanja pri različitim smičnim brzinama prikazani su u tablici 4.33.. i na slici 4.21.

Tablica 4.33. Rezultati ispitivanja smičnih naprezanja pri različitim smičnim brzinama za cementne kaša odabrane za daljnja ispitivanja

Svojstvo	Cementna kaša							
	PC	PC20	PC30	PC40	Z-V	LP-V	KAC+M	KAC+L
Očitanja na viskozimetru (°) (300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 okr./min)	193,0	235,0	183,0	106,0	85,0	147,0	**279,0**	169,0
	139,5	163,5	121,0	70,5	59,5	96,5	**191,0**	125,0
	80,0	85,5	60,0	37,5	33,0	49,5	**108,5**	77,5
	53,0	53,5	41,0	27,0	22,5	32,0	**72,0**	53,5
	30,5	27,5	22,0	15,5	17,5	17,0	**43,0**	32,0
	8,5	8,0	6,5	5,0	6,0	4,5	**17,5**	10,5
	5,0	6,0	4,5	4,0	4,5	3,0	**13,5**	7,0

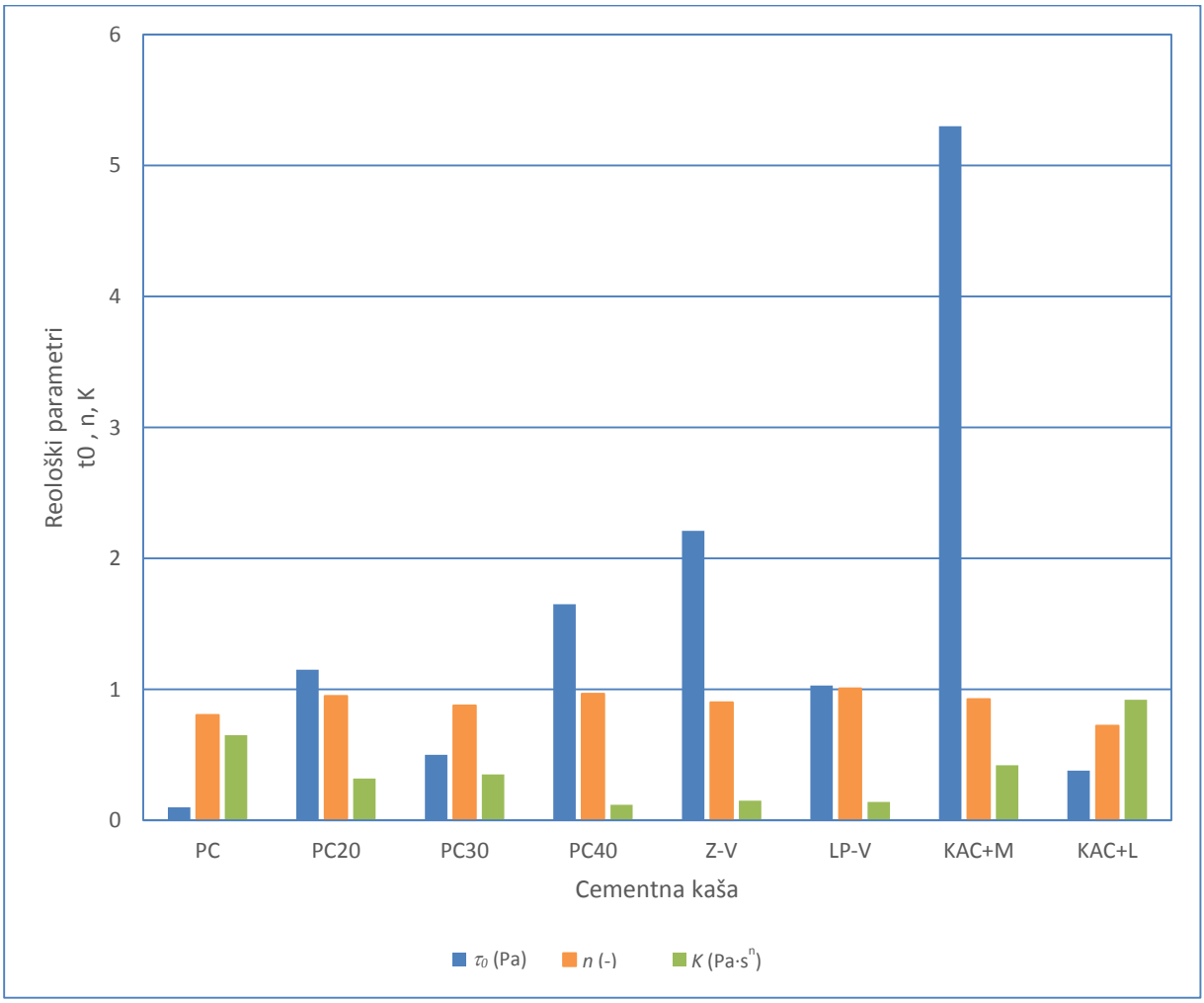


Slika 4.21. Odnos smičnih naprezanja i smičnih brzina cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Na temelju tih vrijednosti izračunati su reološki parametri: (1) naprezanje pri pokretanju (τ_0), (2) indeks toka (n) i (3) indeks konzistencije (K) koji su prikazani u tablici 4.34. i na slici 4.22.

Tablica 4.34. Reološki parametri cementnih kaša za daljnja ispitivanja

Svojstvo		Cementna kaša							
		PC	PC20	PC30	PC40	Z-V	LP-V	KAC+M	KAC+L
τ_0	Pa	0,10	1,15	0,50	1,65	2,21	1,03	**5,30**	0,38
n		0,804	0,949	0,878	0,968	0,902	1,007	**0,927**	0,724
K	$Pa \cdot s^n$	0,65	0,32	0,35	0,12	0,15	0,14	**0,42**	0,92



Slika 4.22. Reološki parametri cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Zadovoljavajuća reološka svojstva cementnih kaša ostvarena su za sve sastave osim za sastav s kalcij-aluminatnim cementom i mikrokuglicama u kojem su zbog previsokih vrijednosti filtracije cementne kaše bezuspješno isprobavane različite kombinacije udjela vode, smanjivača filtracije, smanjivača sedimentacije i dispergatora. Nažalost, niti jedna

kombinacija nije ostvarila zadovoljavajuće rezultate zbog čega je zaključeno da sastav s kalcij-aluminatnim cementom i mikrokuglicama nije moguće optimirati na način da bude primjenjiv za cementaciju nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama za utiskivanje ugljikovoga dioksida u podzemna ležišta eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić, ali da je općenito primjenjiv u bušotinskim uvjetima.

Stoga je cementna kaša na bazi kalcij-aluminatnog cementa s mikrokuglicama, kao i cementne kaše na bazi geopolimera nastalih iz mješavinama zgura+vapno i leteći pepeo+vapno, zbog svoje potencijalne otpornosti prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom odabrana za daljnja ispitivanja svojstava cementnog kamena.

Korištenjem reoloških parametara cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja cementnog kamena izračunate su vrijednosti gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 i prikazane u tablici 4.35.

Tablica 4.35. Vrijednosti izračunatih gradijenata dinamičkih tlakova na dnu bušotine na kraju cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70 za cementne kaše odabrane za daljnja ispitivanja

	Cementna kaša							
	PC	**PC20**	**PC30**	**PC40**	**Z-V**	**LP-V**	**KAC+M**	**KAC+L**
Bušotina	**Žu-111 (H_b=2129 m)**							
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	15,32	15,52	14,66	13,68	13,84	13,39	**16,43**	15,18
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
Bušotina	**Iva-70 (H_b=1802 m)**							
Gradijent dinamičkog tlaka na dnu (kPa/m)	14,66	14,54	13,99	13,44	13,79	12,78	**15,32**	14,61
Gradijent tlaka raspucavanja stijena (kPa/m)	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00

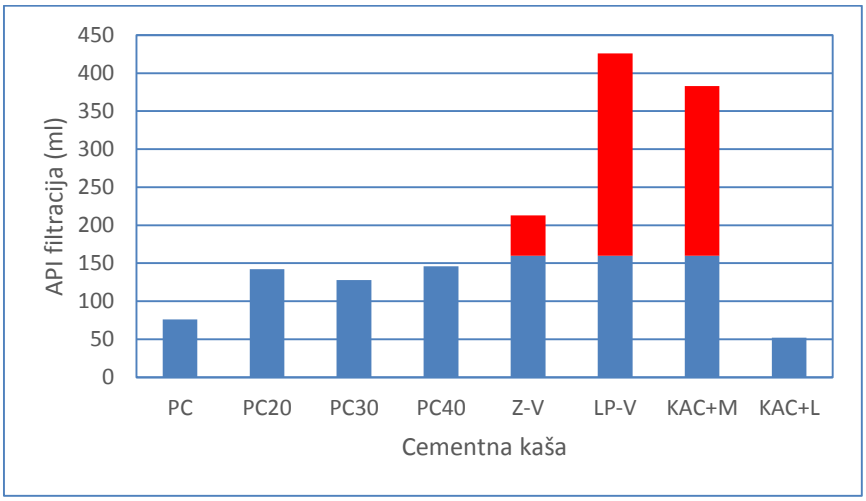
Na temelju podataka prikazanih u tablici 4.35. može se zaključiti da su sve odabrane cementne kaše za daljnja ispitivanja cementnog kamena, osim cementne kaše oznake KAC+M, primjenjive za cementaciju nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinima Žu-111 i Iva-70.

c) Rezultati ispitivanja API filtracije

Vrijednosti API filtracije cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja prikazane su u tablici 4.36. i na slici 4.23.

Tablica 4.36. API filtracija cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Svojstvo		Cementna kaša							
		PC	PC20	PC30	PC40	Z-V	LP-V	KAC+M	KAC+L
API filtracija	ml	76	142	128	146	213	426	383	52



Slika 4.23. API filtracija cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Cementne kaše na bazi Portland cementa i kalcij-aluminatnog cementa s lateksom, odabrane za daljnja ispitivanja, imaju zadovoljavajuću API filtraciju sukladno zahtjevima određenim rudarskim projektima pridobivanja ugljikovodika na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić (V_f < 80 ml/30 min/6,9 MPa). Cementne kaše na bazi geopolimera i kalcij-aluminatnog cementa s mikrokuglicama, nažalost, imaju znatno veću vrijednost API filtracije.

d) Rezultati ispitivanja izdvajanja slobodne vode i sedimentacije

U tablici 4.37. prikazane su vrijednosti izdvajanja slobodne vode, a u tablici 4.38. rezultati ispitivanja sedimentacije cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja.

Tablica 4.37. Izdvajanje slobodne vode iz cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Svojstvo		Cementna kaša							
		PC	PC20	PC30	PC40	Z-V	LP-V	KAC+M	KAC+L
Izdvajanje slobodne vode	ml	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tablica 4.38. Sedimentacija cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Svojstvo		Cementna kaša							
		PC	PC20	PC30	PC40	Z-V	LP-V	KAC+M	KAC+L
Sedimentacija		NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE

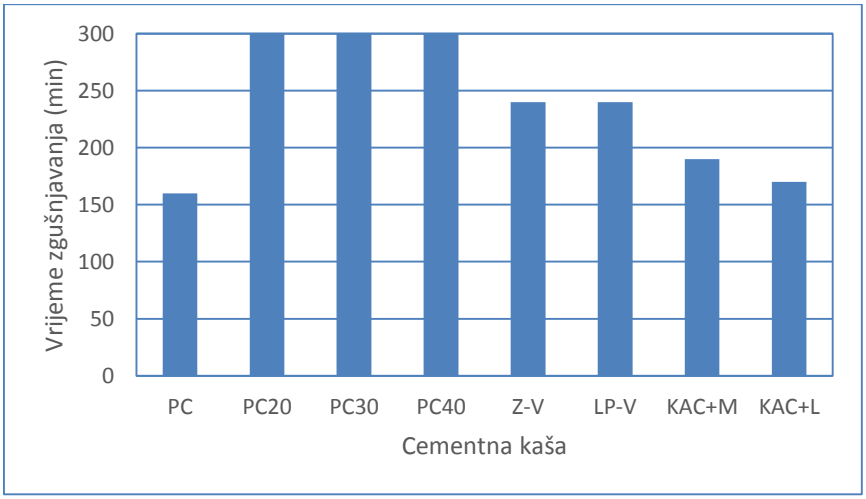
U svim sastavima cementnih kaša izdvajanja slobodne vode nema što je u skladu sa zahtjevom (< 0,5 ml/250 ml) navedenim u rudarskim projektima eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić, a sedimentacija je uspješno spriječena.

e) Rezultati ispitivanja vremena zgušnjavanja

Rezultati ispitivanja vremena zgušnjavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja prikazani su u tablici 4.39. i na slici 4.24.

Tablica 4.39. Vrijeme zgušnjavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Svojstvo		Cementna kaša							
		PC	PC20	PC30	PC40	Z-V	LP-V	KAC+M	KAC+L
Vrijeme zgušnjavanja	min	160	> 240	> 240	> 240	240	240	190	170

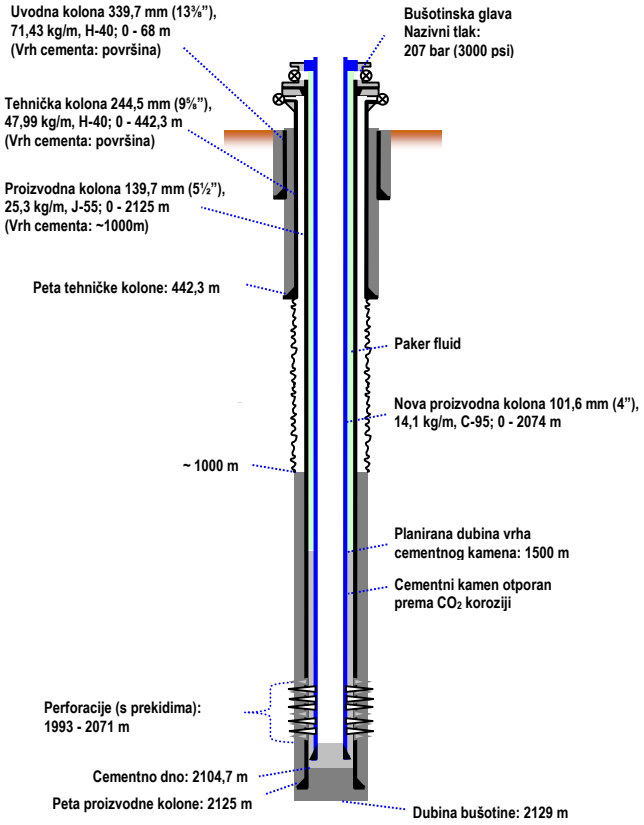


Slika 4.24. Vrijeme zgušnjavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

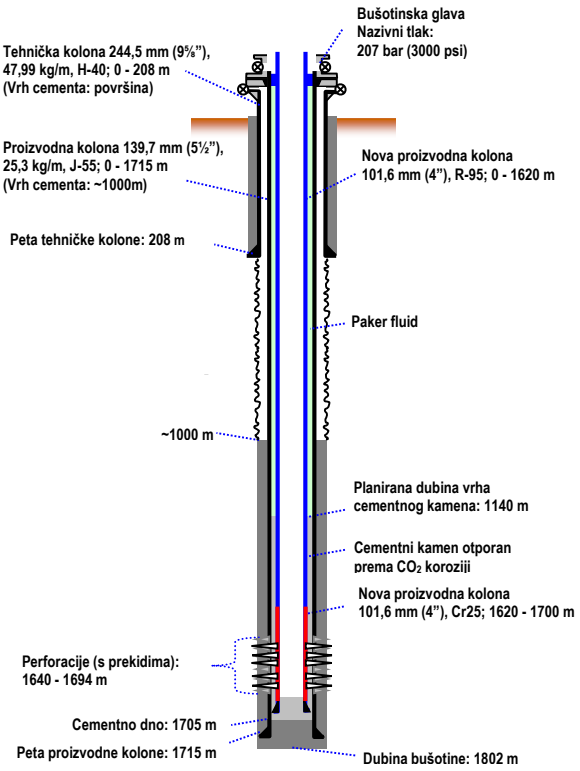
Vrijeme zgušnjavanja svih odabranih cementnih kaša je dovoljno dugačko za izvođenje cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotinama Žu-111 i Iva-70. Najkraće vrijeme zgušnjavanja imala je cementna kaša na bazi Portland cementa bez dodatka komponenti otpornih prema CO_2 koroziji i to 160 min što je 51 min duže od vremena potrebnog za cementaciju u bušotini Žu-111 (vrijeme zgušnjavanja 109 min) i 44 min duže od vremena potrebnog za cementaciju u bušotini Iva-70 (vrijeme zgušnjavanja 116 min).

4.3.3.2. Hidraulički proračun cementacije uz primjenu cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Hidraulički proračuni cementacije nove proizvodne kolone rađeni su u simulacijskom programu CemCADE 4.41. kompanije Schlumberger u kojeg su ugrađeni svi bitni elementi hidrauličkih proračuna cementacija kolona zaštitnih cijevi. Simulacije su rađene na primjeru bušotina Žu-111 i Iva-70 čiji su osnovni podaci navedeni na slikama 4.25. i 4.26. Simulirane su samo cementacije proizvodnih kolona zaštitnih cijevi promjera 101,6 mm (4“) unutar postojećih kolona promjera 139,7 mm (5 1/2") jer one zbog manjeg zazora u prstenastom prostoru, u odnosu na kolone promjera 88,9 mm (3 1/2“), uzrokuju veće dinamičke tlakove tijekom cementacije. S obzirom na to da zazor između nove i postojeće proizvodne kolone zaštitnih cijevi iznosi samo 11,35 mm (0,447“) što značajno odstupa od preporučenih optimalnih vrijednosti (Adams i Charrier, 1985), simulacija cementacije nove proizvodne kolone u tim bušotinama pokazala je više vrijednosti dinamičkog tlaka u prstenastom prostoru od vrijednosti tlaka raspucavanja stijena. Stoga je zaključeno da optimiranje reoloških svojstava cementnih kaša nije dovoljno te da je potrebno dodatno optimirati i protok. Ostali ulazni podaci (svojstva bušotinskih fluida, tlak raspucavanja stijena i porni tlak, temperature na dnu bušotine) preuzeti su iz pojednostavljenih rudarskih projekata kapitalnog remonta opreme na tim bušotinama (Hudek *et al.*, 2012; Habjanec *et al.*, 2013).

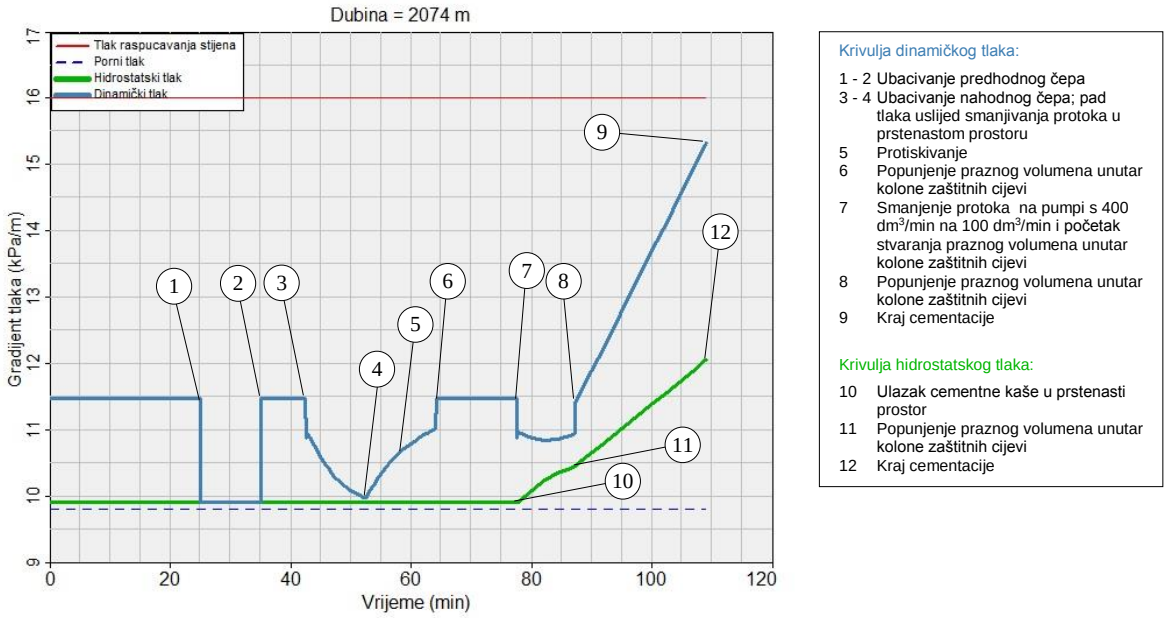


Slika 4.25. Konstrukcija bušotine Žu-111 (Habjanec *et al.*, 2013)

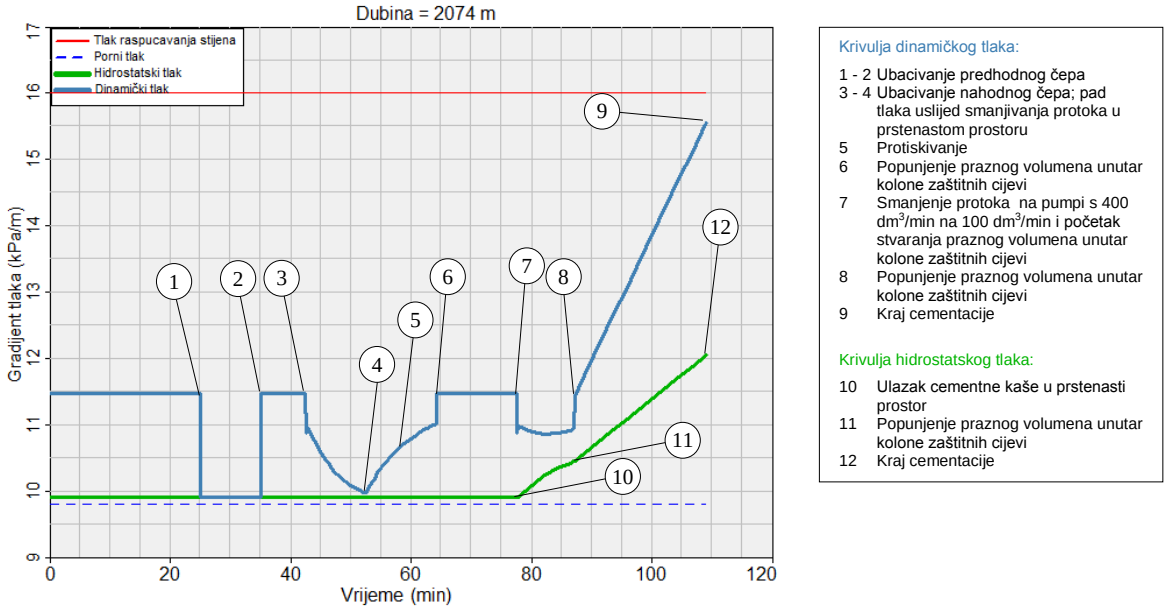


Slika 4.26. Konstrukcija bušotine Iva-70 (Hudek *et al.*, 2012)

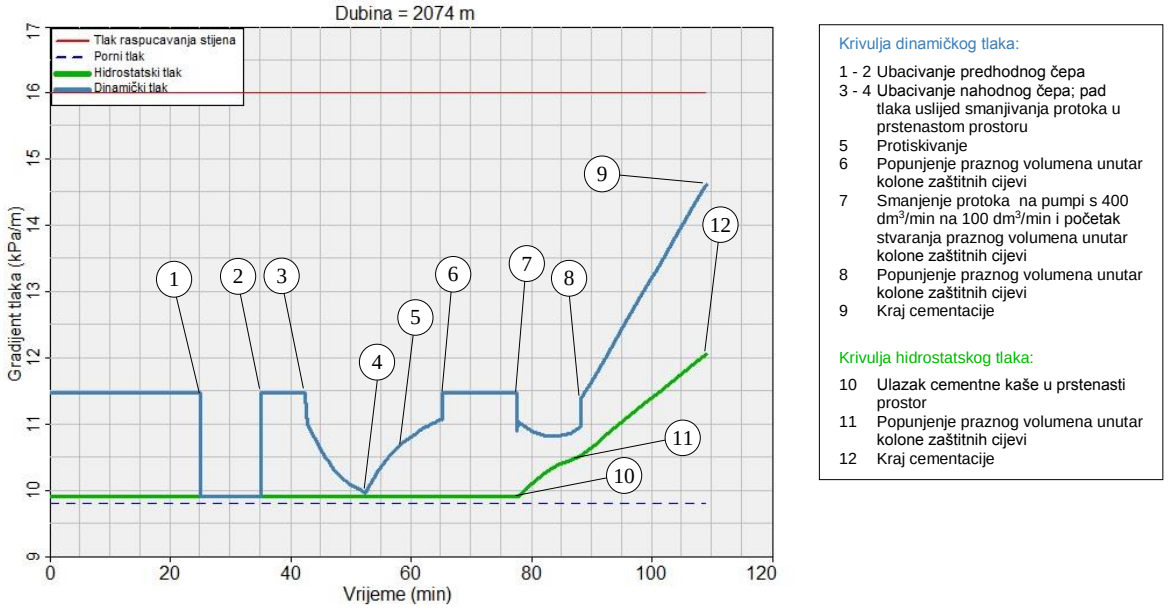
Promjena hidrostatičkog i dinamičkog tlaka u prstenastom prostoru tijekom cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Žu-111 u odnosu na tlak raspucavanja stijena i porni tlak, za odabrane cementne kaše, prikazani su na slikama 4.27. – 4.34.



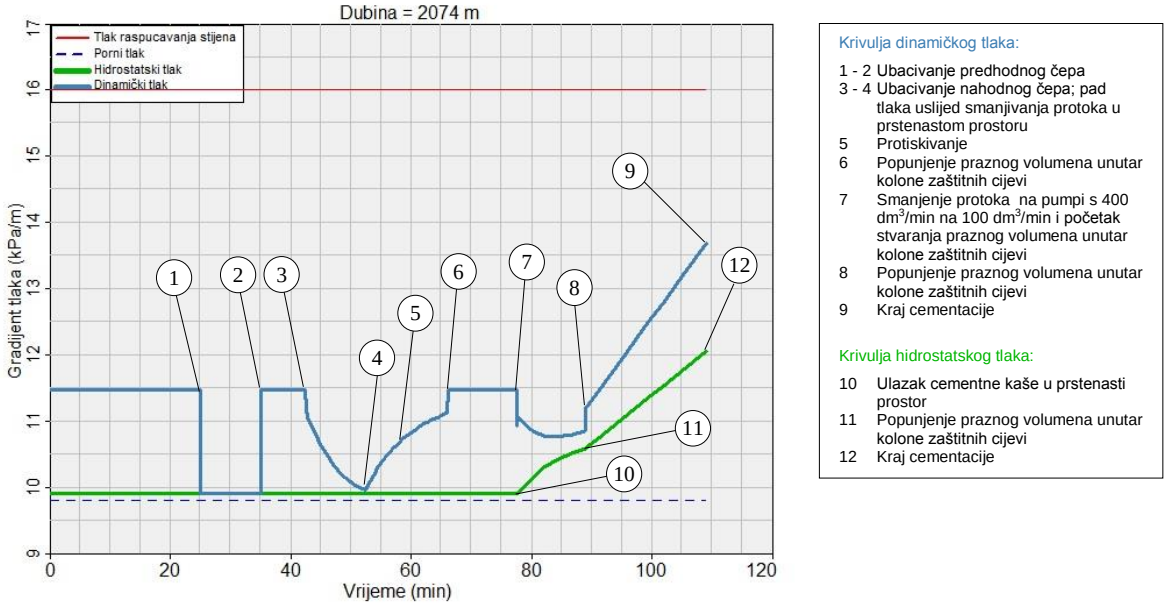
Slika 4.27. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša PC)



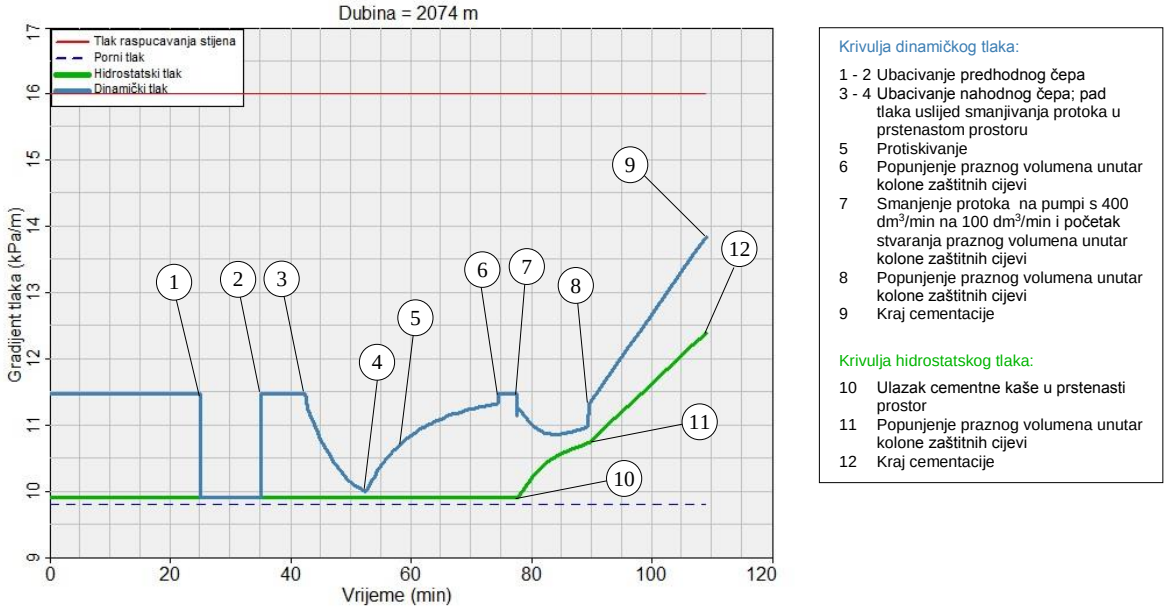
Slika 4.28. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša PC20)



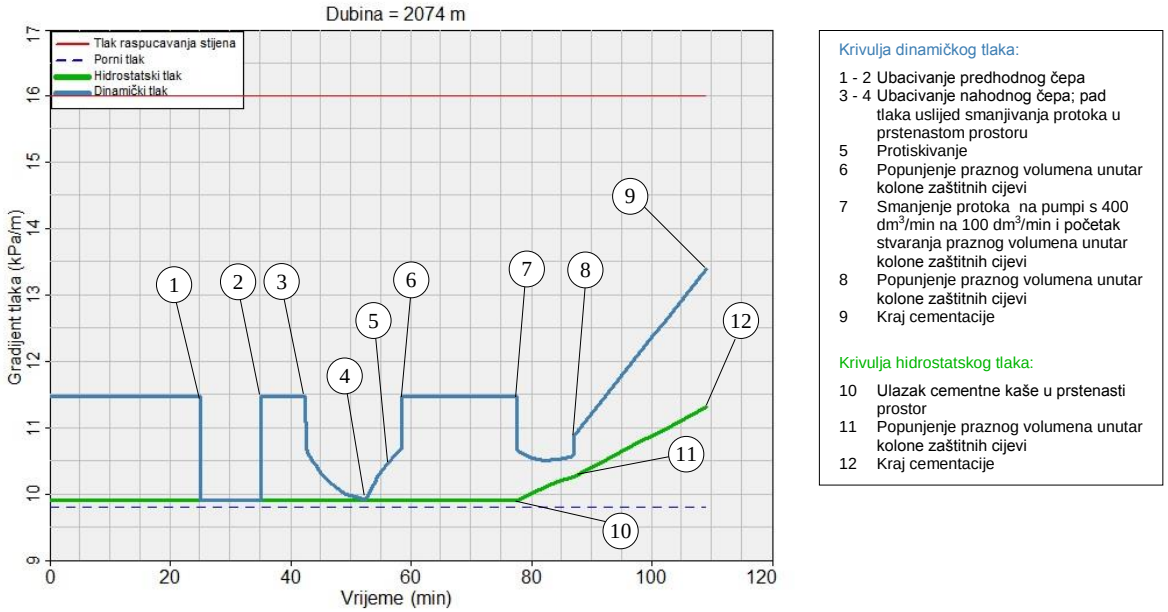
Slika 4.29. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša PC30)



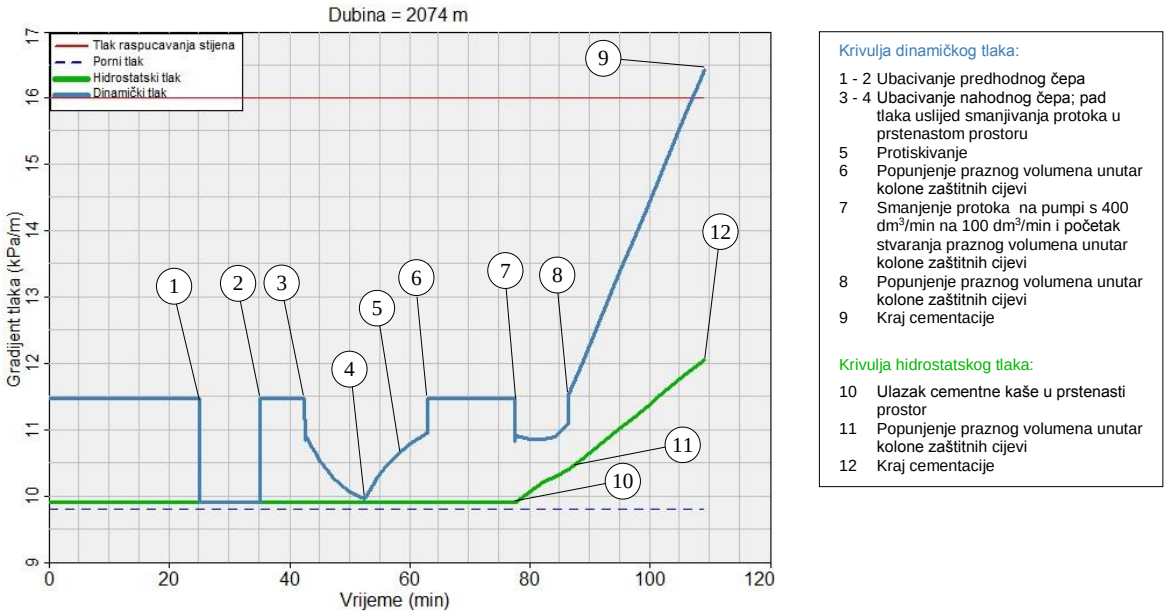
Slika 4.30. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša PC40)



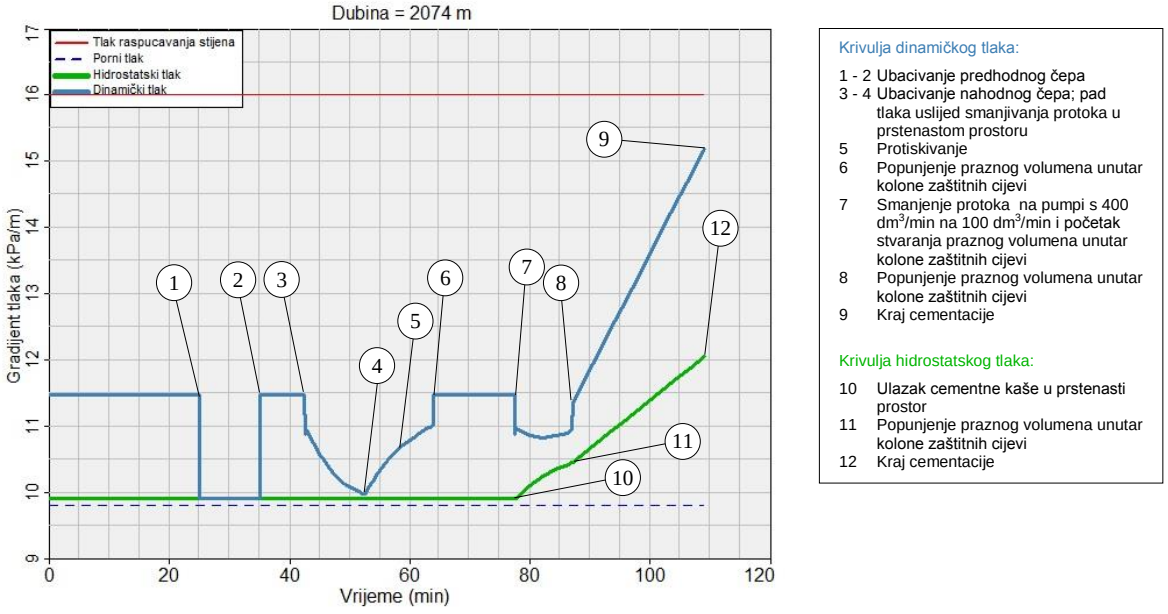
Slika 4.31. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša Z-V)



Slika 4.32. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša LP-V)



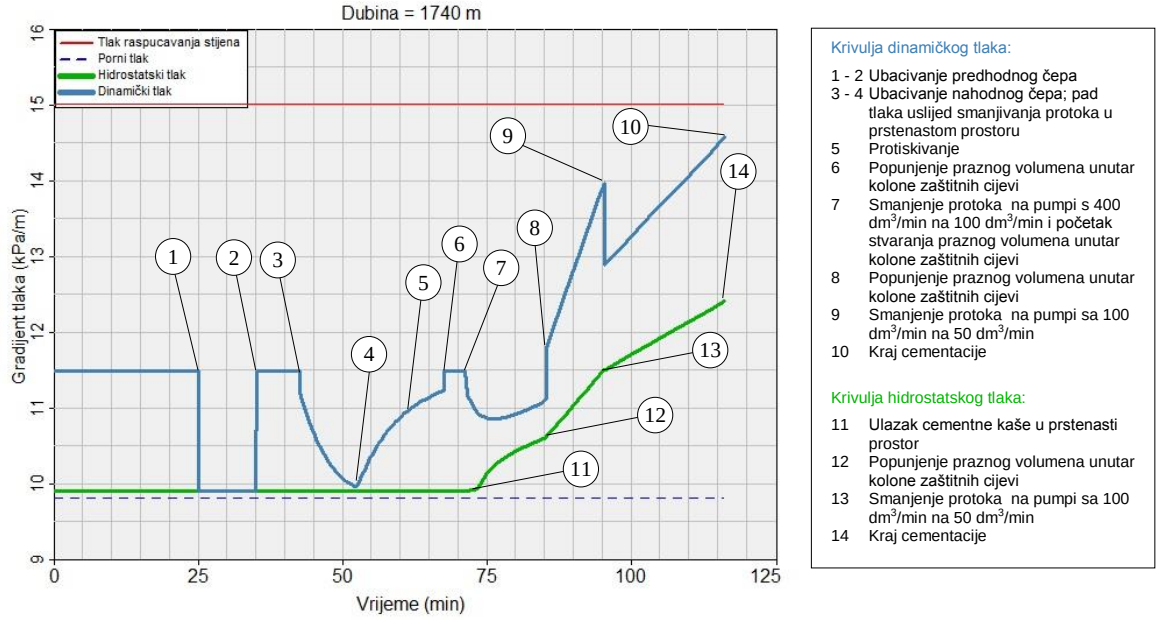
Slika 4.33. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša KAC+M)



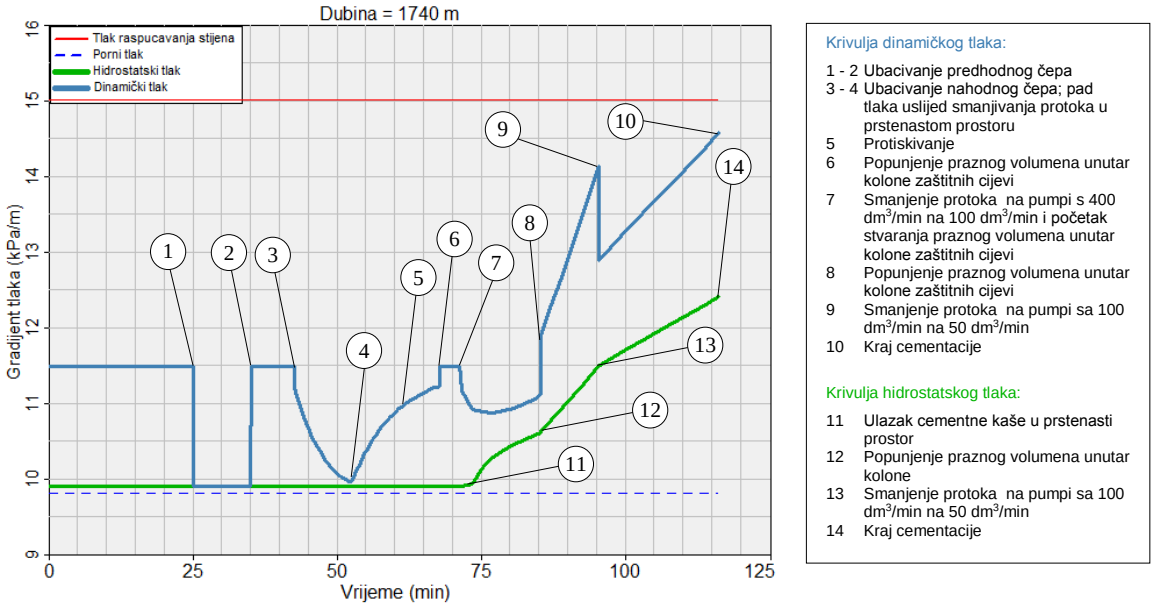
Slika 4.34. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Žu-111, kaša KAC+L)

Simulacija cementacije na bušotini Žu-111 pokazala je da je za snižavanje dinamičkog tlaka ispod tlaka raspucavanja stijena potrebno neposredno prije ulaska cementne kaše u prstenasti prostor protok smanjiti s 400 dm^3/min na 100 dm^3/min kako bi se vrijednosti dinamičkog tlaka dovele unutar dozvoljenih graničnih vrijednosti.

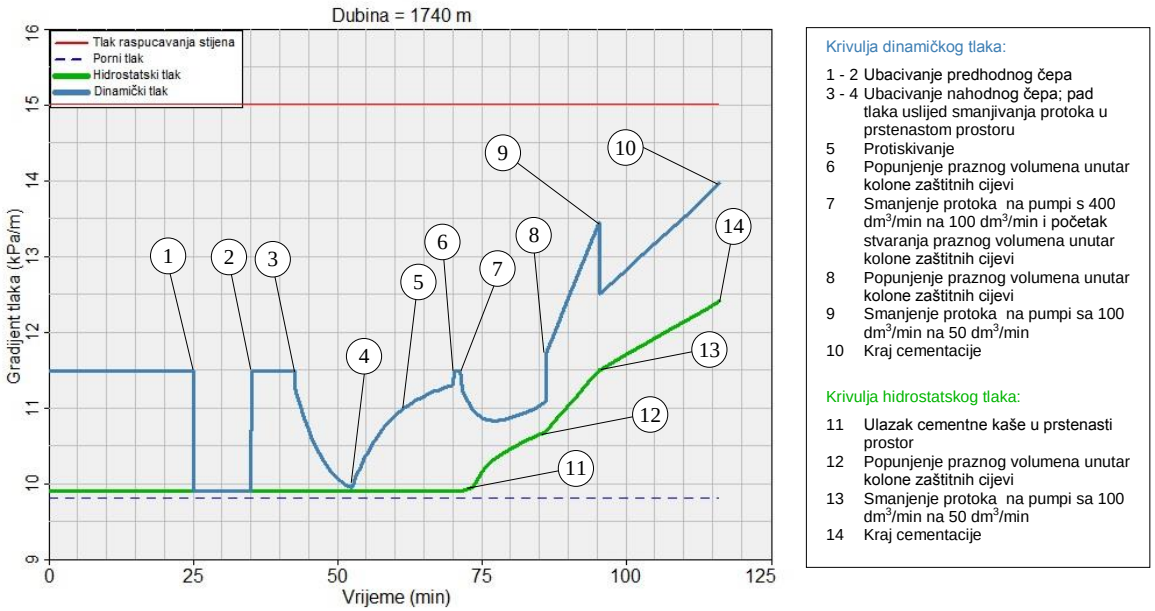
Promjena hidrostatskog i dinamičkog tlaka u prstenastom prostoru tijekom cementacije nove proizvodne kolone zaštitnih cijevi u bušotini Iva-70 u odnosu na tlak raspucavanja stijena i porni tlak, za odabrane cementne kaše, prikazani su na slikama 4.35. – 4.42.



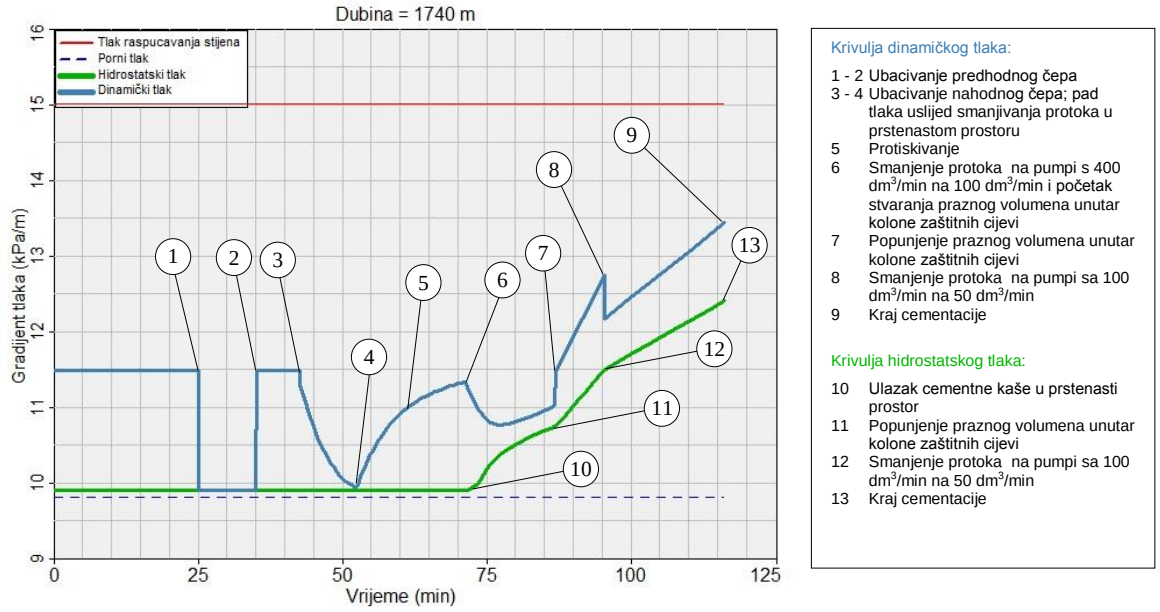
Slika 4.35. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša PC)



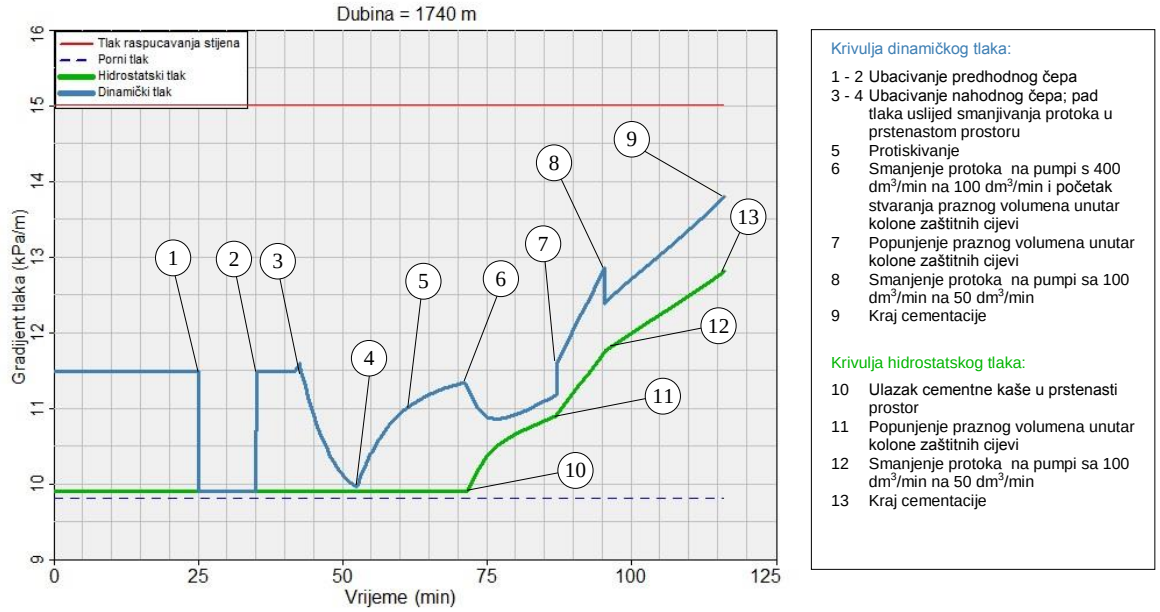
Slika 4.36. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša PC20)



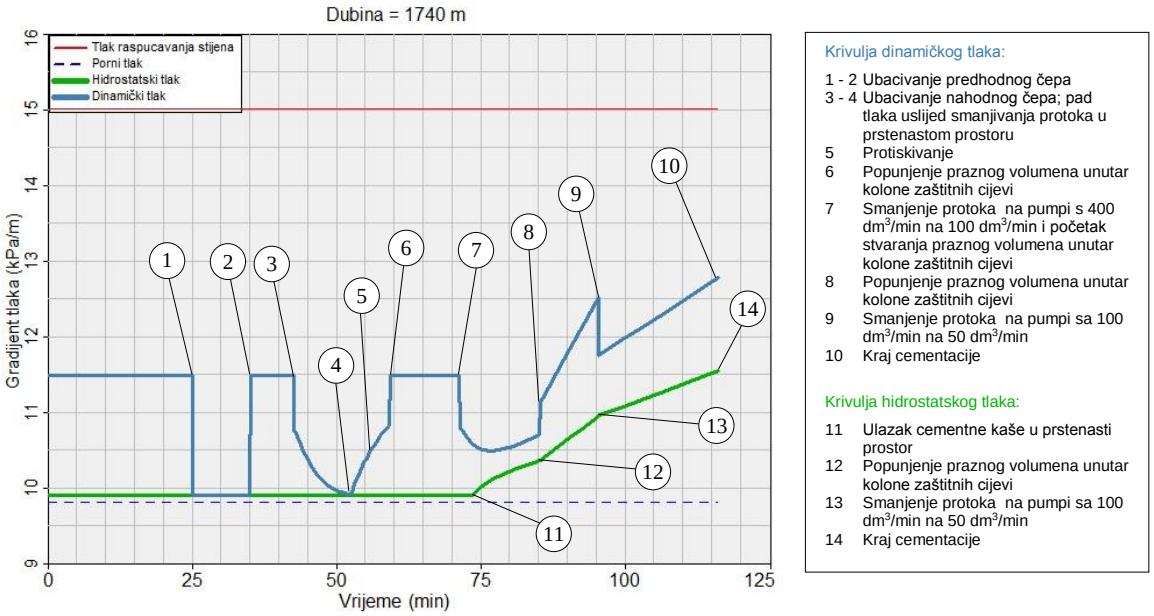
Slika 4.37. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša PC30)



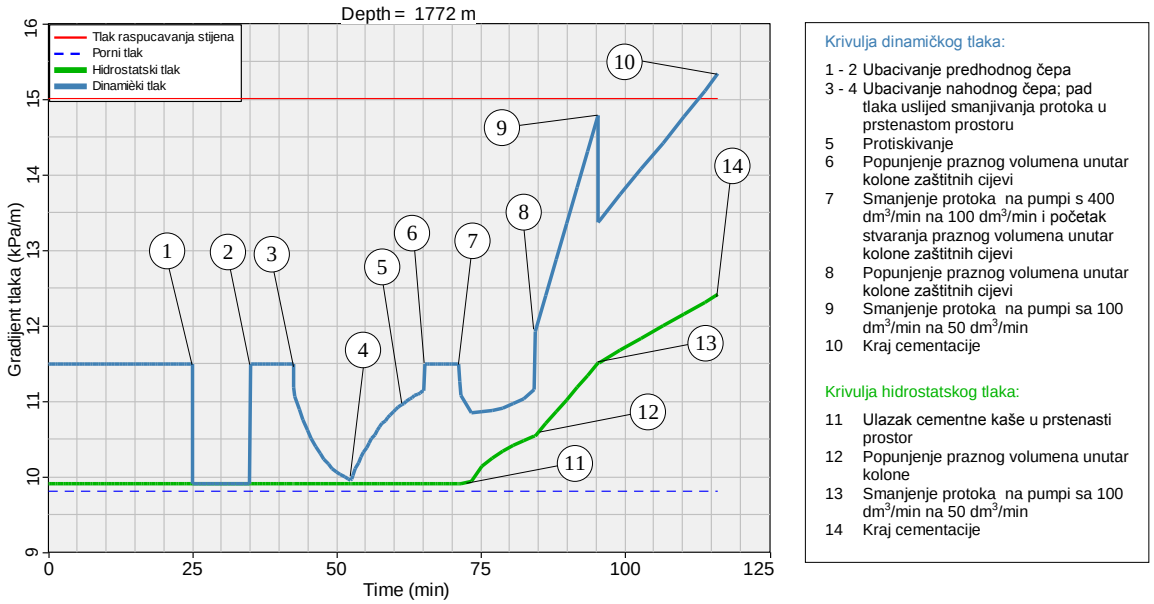
Slika 4.38. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša PC40)



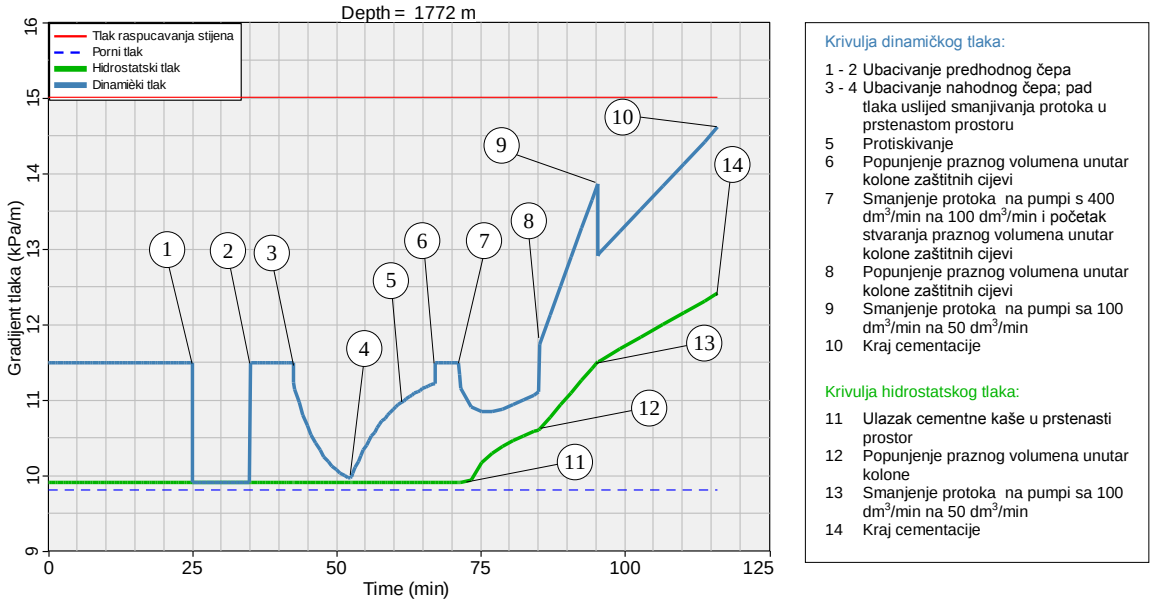
Slika 4.39. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša Z-V)



Slika 4.40. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša LP-V)



Slika 4.41. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša KAC+M)



Slika 4.42. Tlak u prstenastom prostoru tijekom cementacije (Iva-70, kaša KAC+L)

Simulacija cementacije na bušotini Iva-70 pokazala je da niti smanjenje protoka s 400 dm^3/min na 100 dm^3/min nije dovoljno jer gradijent tlaka raspucavanja stijena na eksploatacijskom polju ugljikovodika Ivanić iznosi (15 kPa/m) (Hudek *et al.*, 2012) što je znatno niže od gradijenta tlaka raspucavanja stijena na eksploatacijskom polju ugljikovodika Žutica (16 kPa/m) (Habjanec *et al.*, 2013). Shodno tome, protok se u toj bušotini morao smanjiti dva puta, najprije neposredno prije ulaska cementne kaše u prstenasti prostor s 400 dm^3/min na 100 dm^3/min, te nakon toga još jednom prije kraja cementacije s 100 dm^3/min na 50 dm^3/min.

4.4. Cementni kamen

Nakon dizajniranja sastava i izbora cementnih kaša za daljnja ispitivanja iz odabranih cementnih kaša pripremljeni su uzorci cementnog kamena za ispitivanje njegove otpornosti prema CO_2 koroziji. Priprema i ispitivanje fizikalnih svojstava cementnog kamena (tlačna čvrstoća, poroznost, propusnost) obavljena je u skladu s API preporukama za ispitivanje svojstava cementne kaše i cementnog kamena (API Recommended Practice 10B, 1997). Ispitivanja kemijsko-mineraloških svojstava cementnog kamena (promjena mase s porastom

temperature, određivanje mineralnih faza), te strukturno-morfološka analiza (izgled uzoraka prije i nakon izlaganja okolini zasićenoj s CO_2) rađeni su prema usvojenim metodama objavljenim u znanstvenoj literaturi i uputama proizvođača instrumenata.

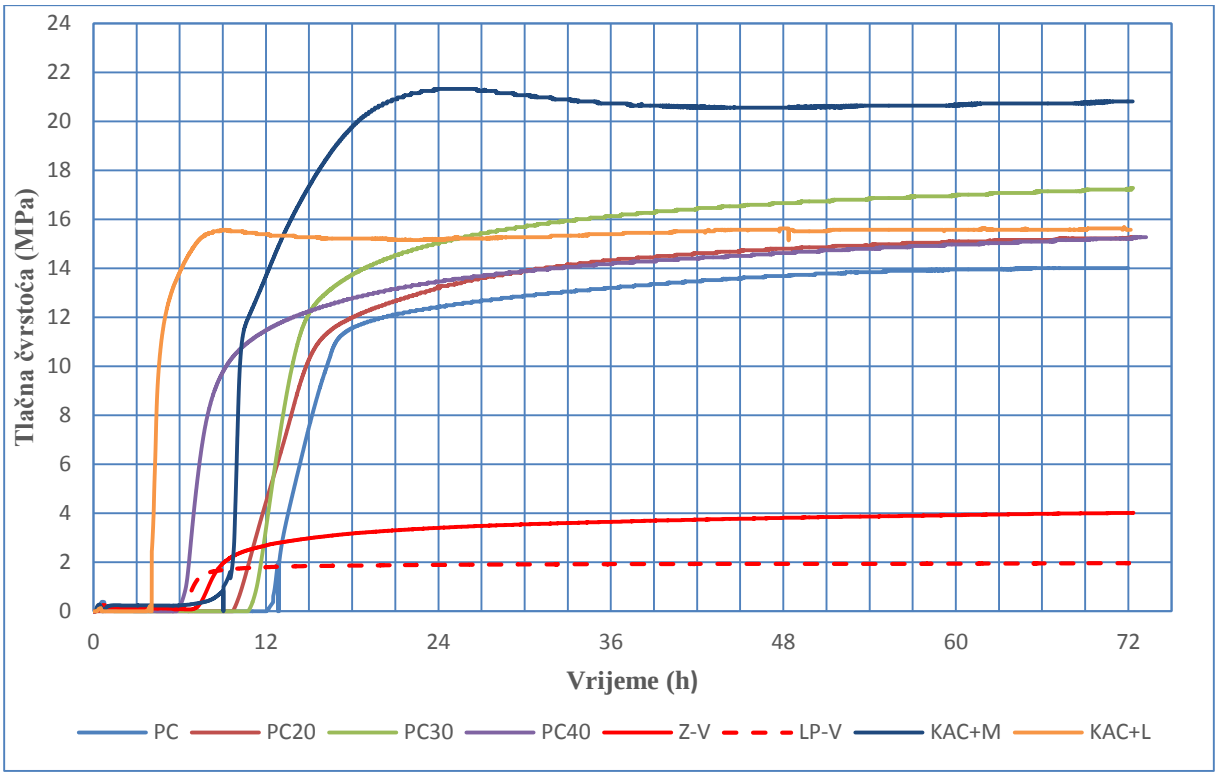
Rezultati prikazani u tablicama i na slikama ovog poglavlja crvenom bojom predstavljaju vrijednosti koje odstupaju od zahtjeva određenih rudarskim projektima pridobivanja ugljikovodika na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić.

4.4.1. Priprema uzoraka i ispitivanje tlačne čvrstoće cementnog kamena

Ispitivanje tlačne čvrstoće cementnog kamena obavljalo se nerazarajućom i razarajućom metodom ispitivanja prema smjernicama opisanim u API specifikaciji 10A (1995) i API preporučenoj radnoj uputi 10B (1997).

Nerazarajuća metoda ispitivanja čvrstoće cementnog kamena primijenjena je na uzorcima tijekom prva 72 sata kako bi se dobio detaljan pregled razvoja tlačne čvrstoće u tom razdoblju. Za ispitivanje nerazarajućom metodom korišten je ultrazvučni analizator (*engl. Ultrasonic Cement Analyzer – UCA*) koji se sastoji se od sustava za kontrolu tlaka, 4 visokotlačne i visokotemperaturne komore (autoklava) i procesorske jedinice za bilježenje i obradu podataka.

Dijagrami razvoja tlačne čvrstoće s vremenom za sve odabrane cementne kaše, dobiveni nerazarajućom metodom određivanja tlačne čvrstoće očvršćavanjem u ultrazvučnom analizatoru pri 100 °C i 20 MPa, prikazani su u tablici 4.40., na slikama 4.43. – 4.45. te prilozima 1 – 8.

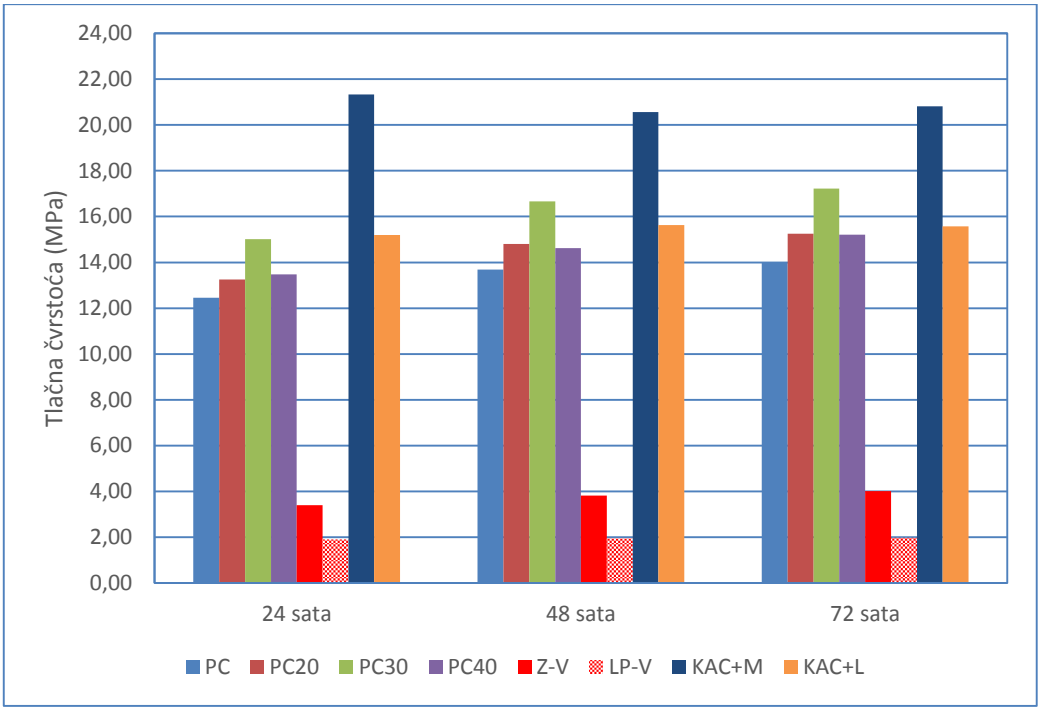


Slika 4.43. Razvoj tlačne čvrstoće cementnog kamena nakon 72 sata očvršćavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Iz slike 4.43. je vidljivo da je zadovoljavajuća tlačna čvrstoća cementnog kamena ostvarena za sve cementne kaše osim za cementne kaše na bazi geopolimera nastalih iz mješavina zgura+vapno i leteći pepeo+vapno (označene crveno). Njihovo daljnje optimiranje obustavljeno je, kao što je već navedeno, zbog nedovoljne vezivne učinkovitosti cementa i nemogućnosti daljnjeg smanjenja udjela vode. Najveća tlačna čvrstoća cementnog kamena ostvarena je očvršćavanjem cementne kaše na bazi kalcij-aluminatnog cementa s mikrokuglicama što potvrđuje potencijal te cementne mješavine i upućuje na mogućnost njenog daljnjeg optimiranja za primjenu u nekim drugim bušotinskim uvjetima.

Tablica 4.40. Razvoj tlačne čvrstoće cementnog kamena nakon 72 sata očvršćavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

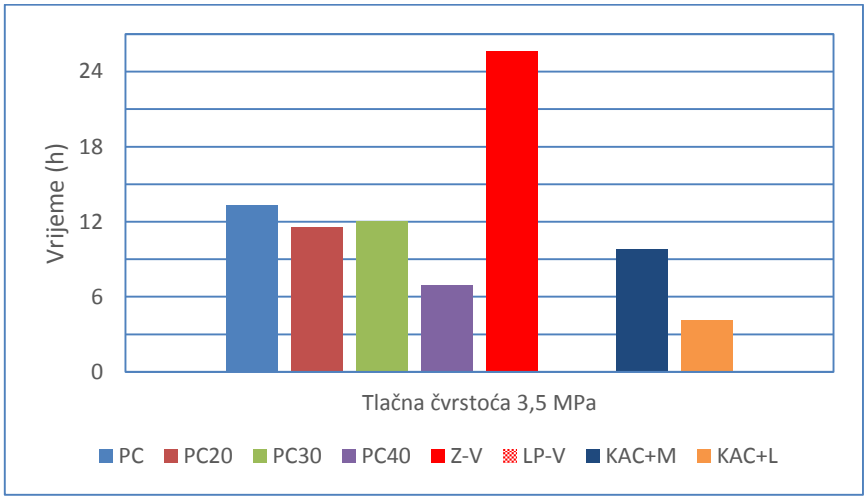
Svojstvo		Cementna kaša							
		PC	PC20	PC30	PC40	Z-V	LP-V	KAC+M	KAC+L
Tlačna čvrstoća nakon 24 sata	MPa (psi)	12,45 (1805)	13,25 (1922)	15,01 (2177)	13,47 (1953)	**3,40 (493)**	**1,90 (275)**	21,33 (3093)	15,20 (2205)
Tlačna čvrstoća nakon 48 sata	MPa (psi)	13,69 (1985)	14,80 (2147)	16,66 (2417)	14,62 (2121)	**3,82 (554)**	**1,94 (281)**	20,56 (2982)	15,63 (2267)
Tlačna čvrstoća nakon 72 sata	MPa (psi)	14,01 (2032)	15,25 (2212)	17,22 (2497)	15,21 (2206)	**4,01 (582)**	**1,97 (285)**	20,82 (3019)	15,58 (2259)
Vrijeme do postizanja 0,35 MPa (početak zgušnjavanja)	hh:mm:ss	1:30:00	9:58:30	11:03:30	6:07:30	**7:27:30**	**6:28:00**	7:26	4:03:30
Vrijeme do postizanja 3,5 MPa (čvrstoća potrebna za nastavak radova u bušotini)	hh:mm:ss	13:20:30	11:30:30	12:01:30	6:53:00	**25:36:30**	**-/-**	9:50	4:09:00



Slika 4.44. Usporedba razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nakon 24, 48 i 72 sata očvršćavanja cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

U tablici 4.40. i na slici 4.44. prikazana je usporedba razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena svakih 24 sata. Iz prikazanih rezultata vidljivo je kontinuirano povećanje tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog očvršćavanjem iz svih cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa (PC, PC20, PC30 i PC40) i geopolimera (Z-V i LP-V). Cementni kamen na bazi kalcij-aluminatnog cementa s mikrokuglicama (KAC+M) imao je manju tlačnu čvrstoću nakon 48 i 72 sata u odnosu na tlačnu čvrstoću nakon 24 sata, a

cementni kamen na bazi kalcij-aluminatnog cementa s lateksom (KAC+L) imao je najveću tlačnu čvrstoću nakon 48 sati koja se tijekom slijedeća 24 sata neznatno smanjila.



Slika 4.45. Usporedba vremena potrebnog za razvoj tlačne čvrstoće cementnog kamena 3,5 MPa nastalog iz cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja

Iz tablice 4.40. i slike 4.45. je vidljivo da je najduže vrijeme do postizanja najmanje potrebne tlačne čvrstoće za nastavak radova u bušotini (3,5 MPa) između odabranih cementnih kaša zabilježeno kod cementne kaše pripremljene od mješavine zgure i vapna (preko 24 sata), a najkraće kod cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa s lateksom (4 sata i 9 minuta). Tlačna čvrstoća cementnog kamena nastalog iz cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa smanjivala se proporcionalno s porastom udjela zeolita s iznimkom tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše PC30 koja je bila viša od tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše PC20 ali još uvijek niža od tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše PC. Cementni kamen nastao iz cementne kaše LP-V nije uspio razviti najmanju potrebnu tlačnu čvrstoću za nastavak radova u bušotini.

Razarajuća metoda primijenjena je za određivanje tlačne čvrstoće uzoraka cementnog kamena neposredno prije i nakon izlaganja uzoraka korozivnoj okolini ugljikovoga dioksida u visokotlačnoj i visokotemperaturnoj komori u kojoj se nalazila vodena otopina ugljikovoga dioksida pri temperaturi 100 °C i tlaku 7 MPa. Odstupanje od metode učinjeno je u pripremi uzoraka cementnog kamena koji nisu bili dimenzija 5,08 cm x 5,08 cm (2“ x 2“) kako se navodi u API specifikaciji nego oblika valjčića promjera 3,81 cm (1 1/2“) i visine 4 cm.

Uzorci su pripremljeni na način da je 8 serija različitih sastava cementnih kaša (8 uzoraka x 8 sastava cementnih kaša = 64 uzorka) odmah nakon pripreme uliveno u plastične posudice, unutarnjeg promjera 3,81 cm (1 1/2“) i visine 6,83 cm (2 11/16“), do 1 cm ispod vrha te stavljeno na stvrdnjavanje u vodenu kupku 30 dana pri temperaturi 80 °C i atmosferskom tlaku. Po završetku stvrdnjavanja visina svih uzoraka smanjena je rezanjem gornjih i donjih baza na 4 cm nakon čega je dio uzoraka (serije A, B, C i D) iskorišten za petrofizikalna i mineraloška ispitivanja, a dio stavljen sljedećih 80 dana u visokotlačnu i visokotemperaturnu komoru u kojoj se nalazila voda zasićena s CO_2 pri temperaturi 100 °C i tlaku 7 MPa (serije E, F, G i H).

Za pripremu uzoraka cementnog kamena korištena je visokotlačna i visokotemperaturna komora za ispitivanje korozije model 17502, proizvođača Cortest sljedećih tehničkih značajki:

- unutarnji promjer: 12,5 cm;
- dubina: 18 cm
- ukupni obujam: 2,2 dm^3;
- najveći dopušteni tlak ispitivanja: 15 MPa (2 250 psi);
- najveća dopuštena temperatura: 250 °C;

Uzorci cementnog kamena ispitivani su prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 pri 7 MPa i 100°C. Sveukupno je ispitivano 8 serija uzoraka pri čemu je svaka serija sadržavala po jedan uzorak nastao iz cementne kaše na bazi Portland cementa s 20%, 30% i 40% zeolita, geopolimera temeljenih na mješavinama zgura+vapno i leteći pepeo+vapno te referentne uzorke na bazi Portland cementa i kalcij-aluminatnog cementa. Sve serije su imale iste uvjete stvrdnjavanja (30 dana u vodi pri 80°C i atmosferskom tlaku).

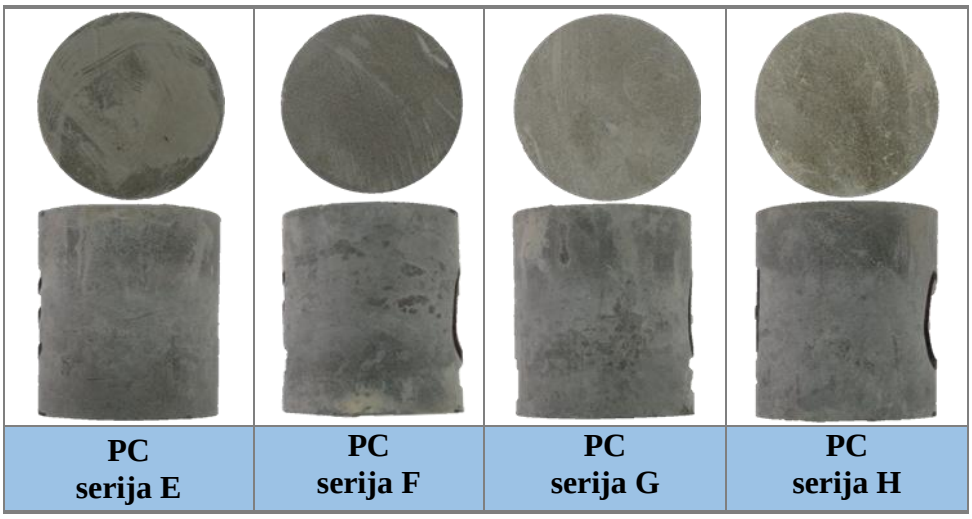
Prve četiri serije (A, B, C i D) ispitane su odmah nakon završenog stvrdnjavanja, a druge četiri (E, F, G i H) stavljene su u visokotlačnu i visokotemperaturnu komoru u kojoj se nalazila voda. Komora je bila zagrijana na 100°C, a tlak namješten na 7 MPa pomoću CO_2 plinske boce čime je postignuto otapanje CO_2 u vodi i nastanak korozivne okoline. Uzorcima serije A, B, C i D ispitana je poroznost i propusnost odmah nakon stvrdnjavanja, a nakon toga je ispitana tlačna čvrstoća uzoraka A, B i C primjenom tlaka do granice loma (*engl. Crush Test*). Tlačna sila do točke loma primijenjena je na gornje i donje površine baze valjčića, a izračun tlačne čvrstoće učinjen je sukladno smjernicama iz API specifikacije 10A (1995) na način da je tlačna sila podijeljena s površinom na koju je bila primijenjena. Za ispitivanje je korištena hidraulična preša model VersaTester 30M, proizvođača Soiltest sljedećih tehničkih značajki:

- tlačno opterećenje: 0 – 147,15 kN (0 – 15 000 kg);
- dvojni vizualni mjerači opterećenja:
    a. 0 – 147,15 kN (0 – 15 000 kg);
    b. 0 – 29,43 kN (0 – 3 000 kg);
- brzina kretanja bloka za primjenu opterećenja: 0 – 7,62 cm/min (0 – 3“/min).

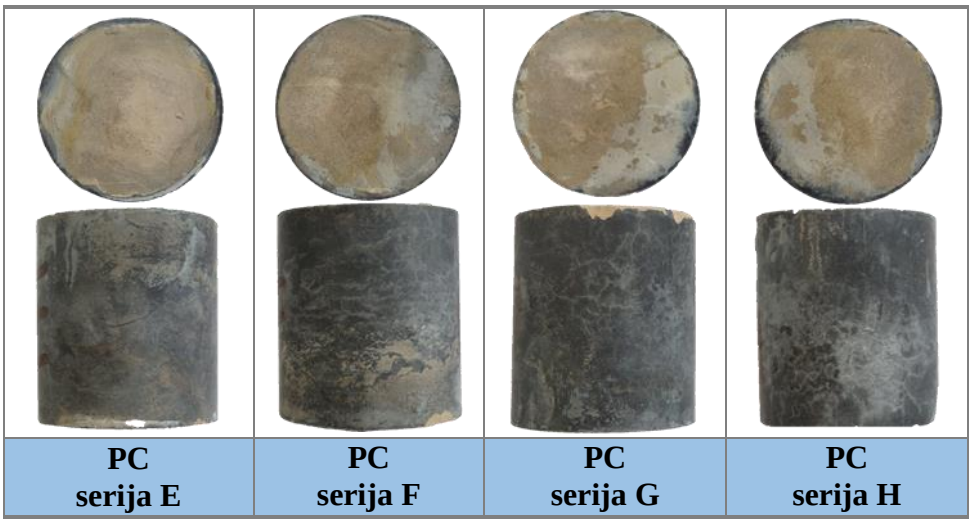
Uzorci serije D prepiljeni su na jednake polovice nakon čega je na jednoj polovici obavljen vizualni pregled prije i nakon premazivanja radijalnog presjeka fenolftaleinom, dok je druga korištena za termogravimetrijsku i rendgensku difrakcijsku analizu.

Svim uzorcima serija E, F, G i H ispitana je poroznost i propusnost nakon 80 dana u vodi zasićenoj s CO_2, a nakon toga je ispitana tlačna čvrstoća uzoraka E, F i G primjenom tlaka do granice loma. Uzorcima serije H su potom podrezane baze (3 mm odrezano s gornje i donje strane valjčića) nakon čega su ponovljena ispitivanja poroznosti i propusnosti. Naime, s obzirom na to da se izlaganje okolini zasićenoj s CO_2 odvijalo u neprotočnoj visokotlačnoj i visokotemperaturnoj komori pretpostavljeno je, a kasnije termogravimetrijskom i rendgenskom difrakcijskom analizom potvrđeno, da bi se prilikom ispuštanja tlaka CO_2 na kraju perioda izlaganja otopljeni kalcijev karbonat iz strukture cementnog kamena mogao ponovno stvarati na stijenkama uzoraka iz vode zasićene s CO_2 u kojoj je bio otopljen. Pretpostavka se temeljila na činjenici da voda u kojoj je kalcijev karbonat bio otopljen nije bila odstranjena iz komore zbog čega se u njoj nalazila značajna količina izluženog kalcijevoga hidrogenkarbonata. Prilikom smanjenja zasićenja vode s CO_2, što se u ovom ispitivanju dogodilo ispuštanjem tlaka CO_2 iz visokotlačne i visokotemperaturne komore, kalcijev hidrogenkarbonat se reverzibilnim procesom ponovno pretvorio u kalcijev karbonat. Nadalje, pretpostavljeno je, i također termogravimeterijskom i rendgenskom difrakcijskom analizom potvrđeno, da će se kalcijev karbonat najviše stvarati upravo na stijenkama uzoraka, s obzirom na to da su uzorci bili uronjeni u vodu u kojoj je bio otopljen, čineći slabo propusni sloj koji bi mogao stvoriti pogrešnu sliku stvarne poroznosti i propusnosti uzoraka. Naposljetku, uzorci serije H prepiljeni su radijalno na jednake polovice u svrhu obavljanja vizualnog pregleda presjeka prije i nakon premazivanja fenolftaleinom, te termogravimetrijske i rendgenske difrakcijske analize.

Izgled uzoraka cementnog kamena nastalog iz odabranih cementnih kaša prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 prikazan je na slikama 4.46. – 4.61.

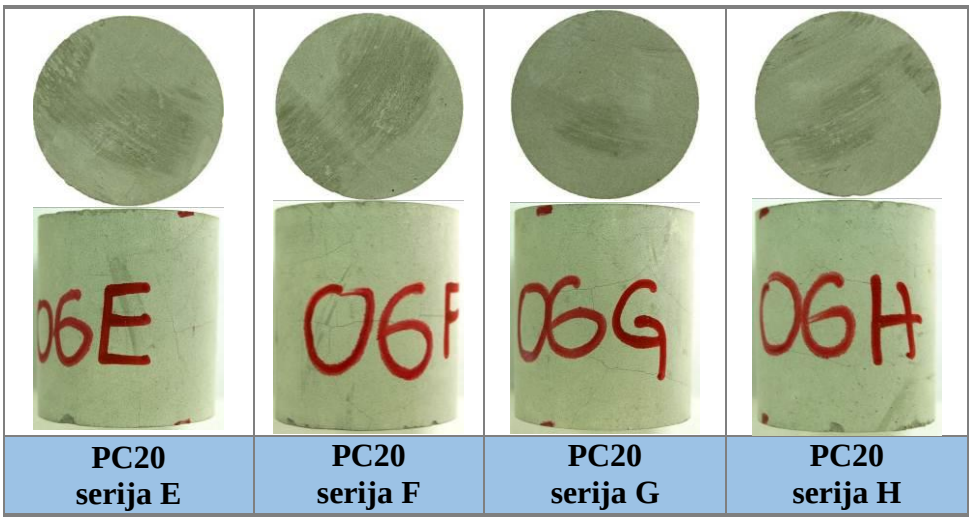


Slika 4.46. Izgled uzoraka cementnog kamena PC prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2



Slika 4.47. Izgled uzoraka cementnog kamena PC nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Na slici 4.46. prikazani su uzorci cementnog kamena PC serija E, F, G i H prije izlaganja vodi zasićenoj s CO2, a na slici 4.47. nakon izlaganja. Vizualnom usporedbom moguće je uočiti nastanak crnog sloja s bjelkastim nakupinama na rubovima uzoraka nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2. To upućuje na stvaranje kalcijevoga karbonata iz vode u koju su uzorci bili uronjeni i potkrepljuje pretpostavku da se prilikom ispuštanja tlaka CO_2 na kraju perioda izlaganja otopljeni kalcijev karbonat iz strukture cementnog kamena može ponovno stvoriti na stijenkama uzoraka iz vode zasićene s CO_2 u kojoj je bio otopljen.



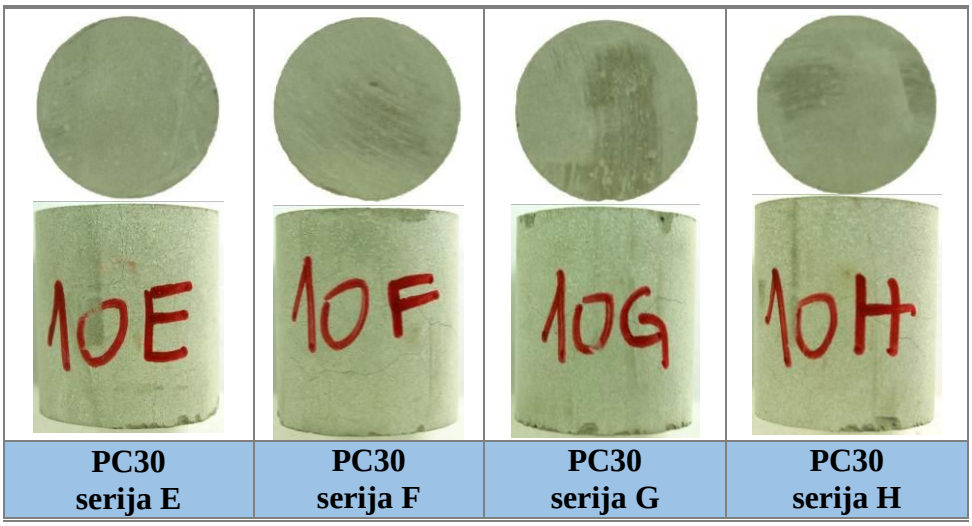
PC20 serija E	PC20 serija F	PC20 serija G	PC20 serija H

Slika 4.48. Izgled uzoraka cementnog kamena PC20 prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

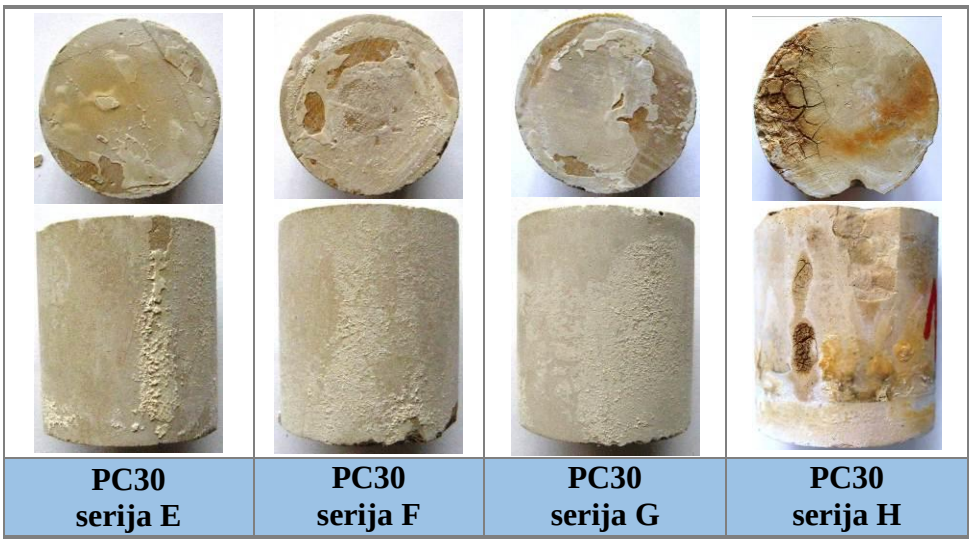
PC20 serija E	PC20 serija F	PC20 serija G	PC20 serija H

Slika 4.49. Izgled uzoraka cementnog kamena PC20 nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Na slikama 4.48. i 4.49. prikazan je izgled uzoraka cementnog kamena PC20 serija E, F, G i H prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2. Na plaštevima svih uzoraka prije izlaganja vidljive su pukotine koje se vide i nakon izlaganja, dodatno ispunjene bjelkastim materijalom za koji je kasnijim analizama utvrđeno da se radi o kalcijevom karbonatu. Međutim, analizama propusnosti nije utvrđeno značajno povećanje propusnosti, a pukotine se na radijalnim presjecima uzoraka (gornja i donja ploha) ne vide osim na jednom dijelu uzorka PC20 serije H nakon izlaganja, koji djeluje oštećen ili jače zahvaćen karbonatizacijom. Iz navedenog se može zaključiti da su uočene pukotine površinske, odnosno da ne prodiru u dubinu uzoraka. Sloj kalcijevoga karbonata prostire se po cijeloj površini svih uzoraka nakon izlaganja.



Slika 4.50. Izgled uzoraka cementnog kamena PC30 prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2



Slika 4.51. Izgled uzoraka cementnog kamena PC30 nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Izgled uzoraka cementnog kamena PC30 serija E, F, G i H prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 prikazan je na slikama 4.50. i 4.51. Usporedbom izgleda može se zaključiti da su uzorci nakon izlaganja, slično kao i uzorci PC20 po cijeloj površini obloženi kalcijevim karbonatom. Međutim, na uzorcima PC30 se na plaštevima i na radijalnim presjecima ne vide pukotine osim na uzorku PC30 serije H nakon izlaganja koji, također, kao i uzorak PC20 serije H nakon izlaganja djeluje oštećen.

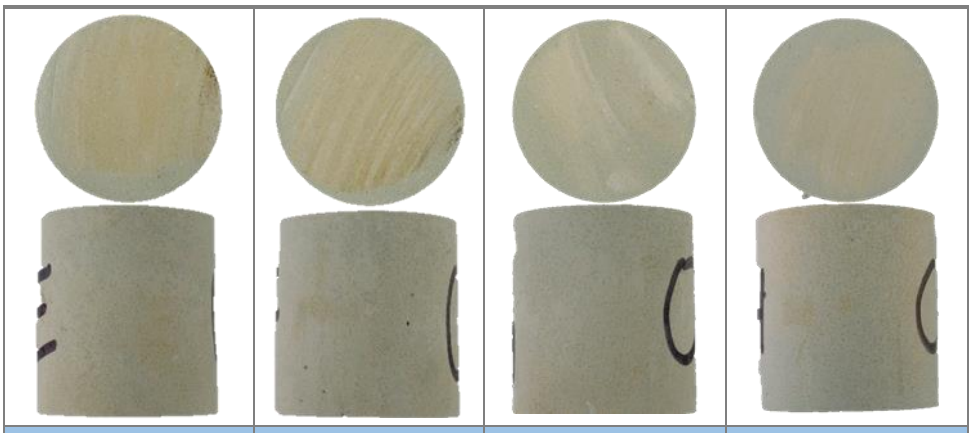
PC40 serija E	PC40 serija F	PC40 serija G	PC40 serija H

Slika 4.52. Izgled uzoraka cementnog kamena PC40 prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

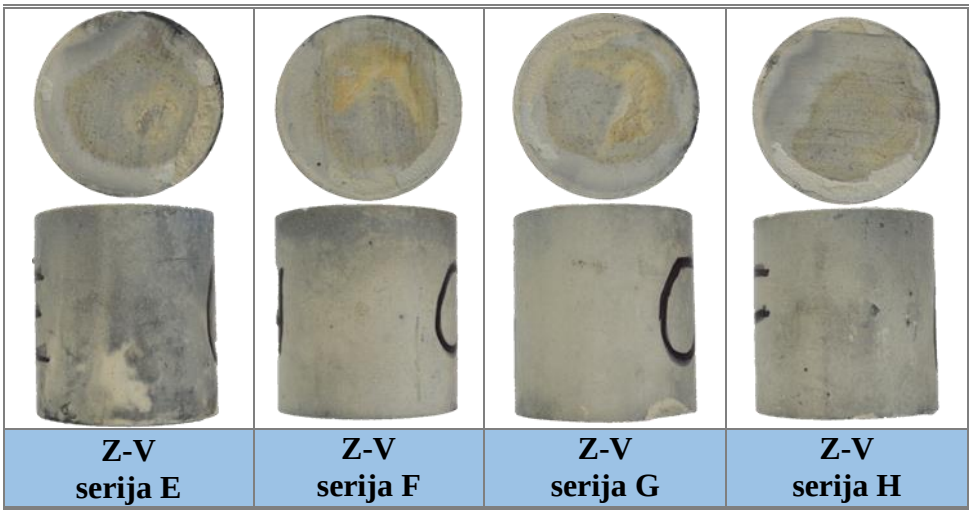
PC40 serija E	PC40 serija F	PC40 serija G	PC40 serija H

Slika 4.53. Izgled uzoraka cementnog kamena PC40 nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Na slikama 4.52. i 4.53. prikazani su uzorci cementnog kamena PC40 serija E, F, G i H prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2. Vizualnom usporedbom moguće je uočiti nastanak kalcijevoga karbonata po cijeloj površini svih uzoraka i oštećenje rubnog dijela uzorka PC40 serije H nakon izlaganja. Pojava pukotina uočena je na plaštevima svih uzoraka i prije i nakon izlaganja te na dijelu radijalnog presjeka uzorka PC40 serije H nakon izlaganja (pored oštećenja). Međutim, s obzirom na to da kasnijim ispitivanjima propusnosti nije utvrđeno značajno povećanje propusnosti nakon izlaganja uzoraka vodi zasićenoj s CO_2, te da se pukotine na radijalnim presjecima uzoraka ne vide osim na oštećenom dijelu uzorka PC40 serije H nakon izlaganja, može se zaključiti da su uočene pukotine površinske, odnosno da ne prodiru u dubinu uzoraka.



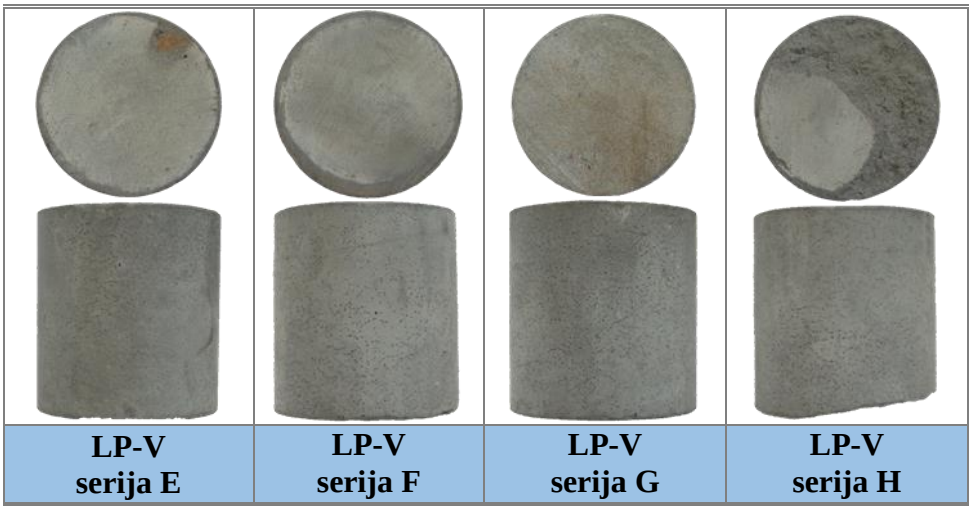
Slika 4.54. Izgled uzoraka cementnog kamena Z-V prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2



Slika 4.55. Izgled uzoraka cementnog kamena Z-V nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Na slikama 4.54. i 4.55. prikazani su uzorci cementnog kamena Z-V serija E, F, G i H prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2. Manje pukotine vidljive su na radijalnim presjecima uzoraka, posebice nakon izlaganja. Površina svih uzoraka nakon izlaganja obložena je kalcijevim karbonatom, međutim manje nego na uzorcima nastalim očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa. Kasnijim ispitivanjima propusnosti utvđeno je značajno povećanje propusnosti nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 što potvrđuje rezultate vizualnog pregleda uzoraka.

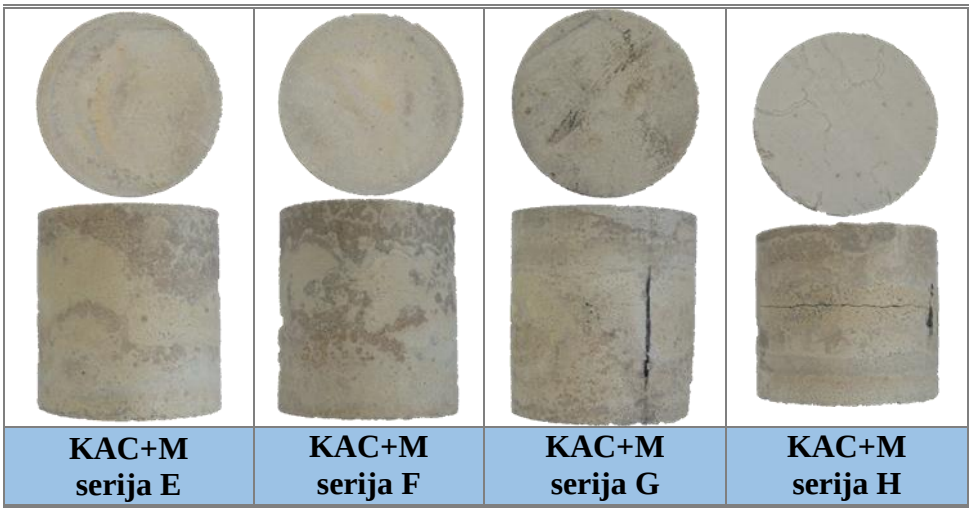
Slika 4.56. Izgled uzoraka cementnog kamena LP-V prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2



Slika 4.57. Izgled uzoraka cementnog kamena LP-V nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Izgled uzoraka cementnog kamena LP-V serija E, F, G i H prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 prikazan je na slikama 4.56. i 4.57. Usporedbom izgleda može se zaključiti da su uzorci nakon izlaganja obloženi kalcijevim karbonatom ali manje nego uzorci nastali očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa. Manje pukotine vidljive su na površinama svih uzoraka i prije i nakon izlaganja. Uzorak cementnog kamena LP-V serije H izvađen je oštećen iz visokotlačne i visokotemperaturne komore nakon 80 dana izlaganja vodi zasićenoj s CO_2. Naime, jedan dio uzorka odlomio se od donje baze prilikom vađenja iz komore nakon perioda izlaganja. Kasnijim ispitivanjima propusnosti utvđeno je značajno povećanje propusnosti nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 što potvrđuje rezultate vizualnog pregleda uzoraka.

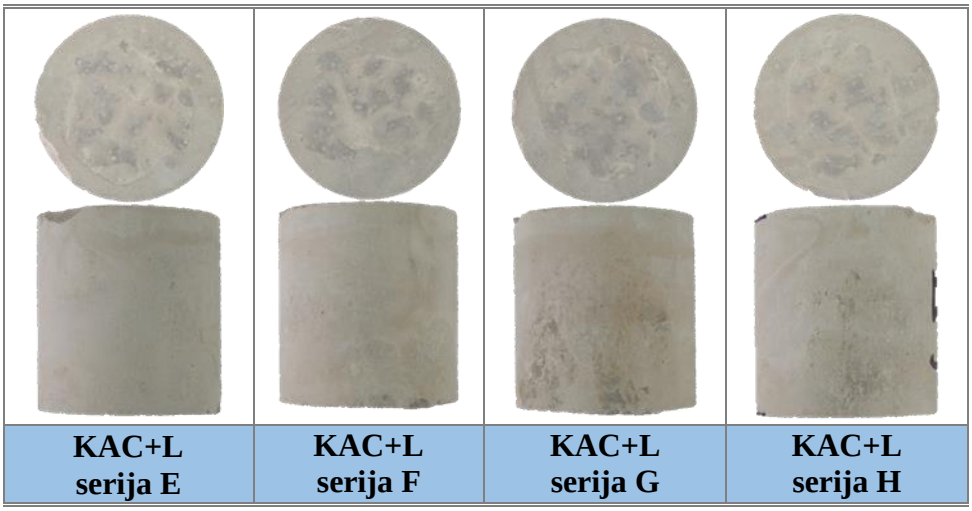
Slika 4.58. Izgled uzoraka cementnog kamena KAC+M prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2



Slika 4.59. Izgled uzoraka cementnog kamena KAC+M nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

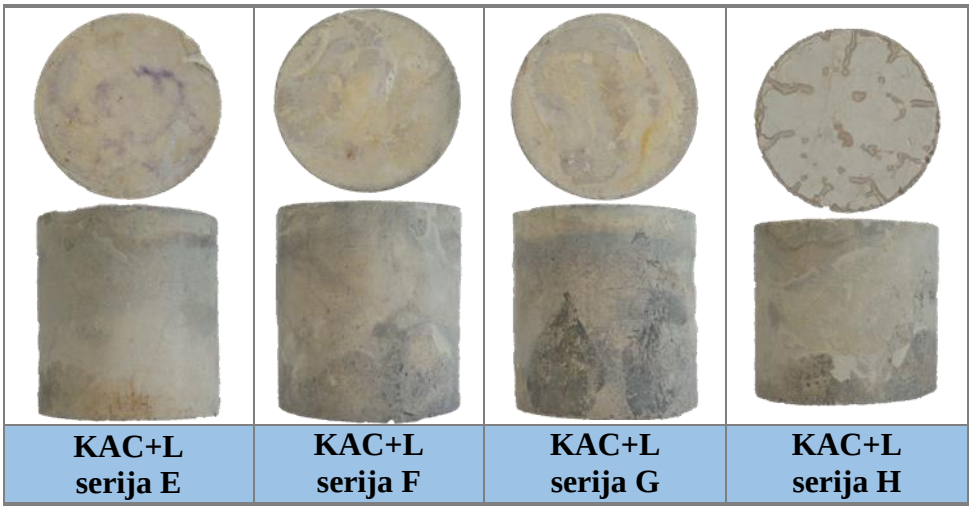
Na slikama 4.58. i 4.59. prikazani su uzorci cementnog kamena KAC+M serija E, F, G i H prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2. Vizualnom usporedbom moguće je uočiti nastanak kalcijevoga karbonata po cijeloj površini svih uzoraka nakon izlaganja, međutim u manjoj mjeri nego na uzorcima nastalim očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa. Pojava manjih pukotina s jednom većom, radijalno položenom na plaštu uzorka KAC+M serije G, uočena je na plaštevima svih uzoraka prije izlaganja. Nakon izlaganja, uočene su manje pukotine i na radijalnim presjecima, a veće pukotine uočene su na plaštevima uzoraka KAC+M serije G i H, te na radijalnom presjeku uzorka KAC+M serije H na kojem su pukotine bile ispunjene kalcijevim karbonatom. Kasnijim ispitivanjima

propusnosti utvrđeno je značajno povećanje propusnosti nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 što potvrđuje rezultate vizualnog pregleda uzoraka.



KAC+L serija E	KAC+L serija F	KAC+L serija G	KAC+L serija H

Slika 4.60. Izgled uzoraka cementnog kamena KAC+L prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2



KAC+L serija E	KAC+L serija F	KAC+L serija G	KAC+L serija H

Slika 4.61. Izgled uzoraka cementnog kamena KAC+L nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

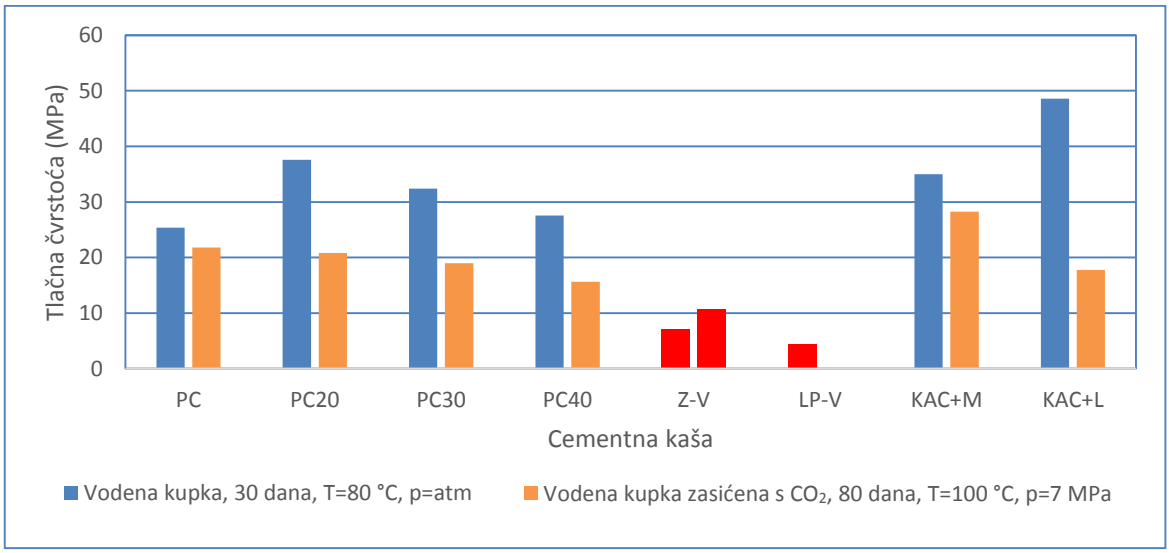
Na slikama 4.60. i 4.61. prikazani su uzorci cementnog kamena KAC+L serija E, F, G i H prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2. Pojava pukotina prije izlaganja nije uočena, premda je kasnijim ispitivanjima utvrđeno značajno povećanje propusnosti. Nakon izlaganja uočene su pukotine koje su bile ispunjene kalcijevim karbonatom. Na radijalnom presjeku uzorka KAC+L serije H nakon izlaganja uočljivo je i područje 1-3 mm uz rub uzorka te 1-2 mm oko pukotina koje izgleda jednake boje kao i cementni kamen, za razliku od ostatka presjeka koje je bjelkaste boje (obložen kalcijevim karbonatom). Kasnijim ispitivanjem

izgleda radijalnih presjeka uzoraka nakon premazivanja fenolftaleinom pokazalo se da upravo ta područja nisu promijenila boju, odnosno da je na tim mjestima ugljikov dioksid reagirao s cementnim kamenom za razliku od ostatka presjeka koji je promijenio boju u crvenkastu što upućuje na zaključak da na tim dijelovima nije bilo karbonatizacije. Površina svih uzoraka nakon izlaganja obložena je kalcijevim karbonatom, međutim manje nego na uzorcima nastalim očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa.

Rezultati ispitivanja tlačne čvrstoće uzoraka cementnog kamena razarajućom metodom prikazani su u tablici 4.41. i na slici 4.62.

Tablica 4.41. Tlačna čvrstoća uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Serija	Tlačna čvrstoća (MPa (psi))							
	PC	PC20	PC30	PC40	Z-V	LP-V	KAC+M	KAC+L
	Vodena kupka, 30 dana, T=80 °C, p=atm							
A	23,65 (3431)	34,41 (4990)	38,71 (5614)	28,39 (4117)	6,88 (998)	4,30 (624)	33,55 (4865)	39,57 (5739)
B	28,82 (4179)	46,45 (6737)	34,41 (4990)	29,25 (4242)	7,74 (1123)	4,30 (624)	30,11 (4366)	56,77 (8234)
C	23,65 (3431)	31,83 (4616)	24,08 (3493)	24,94 (3618)	6,88 (998)	4,30 (624)	41,29 (5988)	49,46 (7173)
Prosječna vrijednost	**25,37 (3680)**	**37,56 (5448)**	**32,40 (4699)**	**27,53 (3992)**	**7,17 (1040)**	**4,30 (624)**	**34,98 (5073)**	**48,60 (7049)**
	Vodena kupka zasićena s CO_2, 80 dana, T=100 °C, p=7 MPa							
E	21,50 (3119)	17,20 (2495)	17,20 (2495)	15,05 (2183)	10,32 (1497)	0 (0)	27,53 (3992)	17,20 (2495)
F	25,80 (3743)	22,79 (3306)	20,86 (3025)	15,05 (2183)	10,75 (1559)	0 (0)	22,79 (3306)	14,62 (2121)
G	18,06 (2620)	22,36 (3244)	18,92 (2745)	16,77 (2433)	11,18 (16,22)	0 (0)	34,41 (4990)	21,50 (3119)
Prosječna vrijednost	**21,79 (3160)**	**20,78 (3014)**	**18,99 (2754)**	**15,62 (2265)**	**10,75 (1559)**	**0 (0)**	**28,24 (4096)**	**17,77 (2577)**



Slika 4.62. Tlačna čvrstoća uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Iz rezultata prikazanih u tablici 4.41. i na slici 4.62. može se zaključiti da je tlačna čvrstoća uzoraka cementnog kamena, prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, povećana kod uzoraka nastalih iz cementnih kaša na bazi Portland cementa s dodatkom zeolita te kalcij-aluminatnog cementa dok je kod uzoraka na bazi geopolimera značajno smanjena u odnosu na uzorke nastale iz cementne kaše referentnog sastava s Portland cementom. Nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 tlačna čvrstoća cementnog kamena smanjena je kod svih uzoraka osim kod uzorka na bazi geopolimera nastalog iz mješavine zgura+vapno gdje se povećala prosječno za 49,9 %. Međutim, i povećana vrijednost tlačne čvrstoće tog uzorka ne zadovoljava zahtjeve određene rudarskim projektima pridobivanja ugljikovodika na eksploatacijskim poljima Žutica i Ivanić. Tlačne čvrstoće uzoraka cementnog kamena nastalog iz cementnih kaša na bazi Portland cementa sa zeolitom, nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, smanjile su se ispod vrijednosti tlačne čvrstoće uzorka cementnog kamena nastalog iz cementne kaše na bazi Portland cementa bez dodatka zeolita. Najveće vrijednosti tlačne čvrstoće, i prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, pokazali su uzorci nastali iz cementnih kaša na bazi kalcij-aluminatnog cementa.

4.4.2. Određivanje poroznosti uzoraka cementnog kamena

Poroznost (ϕ) je omjer pornog obujma i ukupnog obujma materijala, a mjeri se ekspanzijom plina poznatog obujma u nepoznat. Metoda određivanja poroznosti temelji se na mjerenju dobivenog ustaljenog tlaka koji ovisi o veličini nepoznatog obujma. Kao radni plin koristi se helij jer ima malu molekulu pa lakše prodire u kapilare i ima veću difuziju, a istovremeno minimalnu adsorpciju na uzorak. Mjerenje se obavlja na uzorku u obliku valjka (konsolidirani ili nekonsolidirani uzorak) ili nepravilnog oblika (odlomljeni valjak ili krhotina), a mjeri se obujam čvrste faze ili obujam pora.

Ukupni obujam uzorka predstavlja zbroj obujma čestica i obujma pora, a poroznost odnos pornog i ukupnog obujma izražen u postocima:

$$\phi = \frac{V_p}{V_u} \times 100 \tag{19}$$

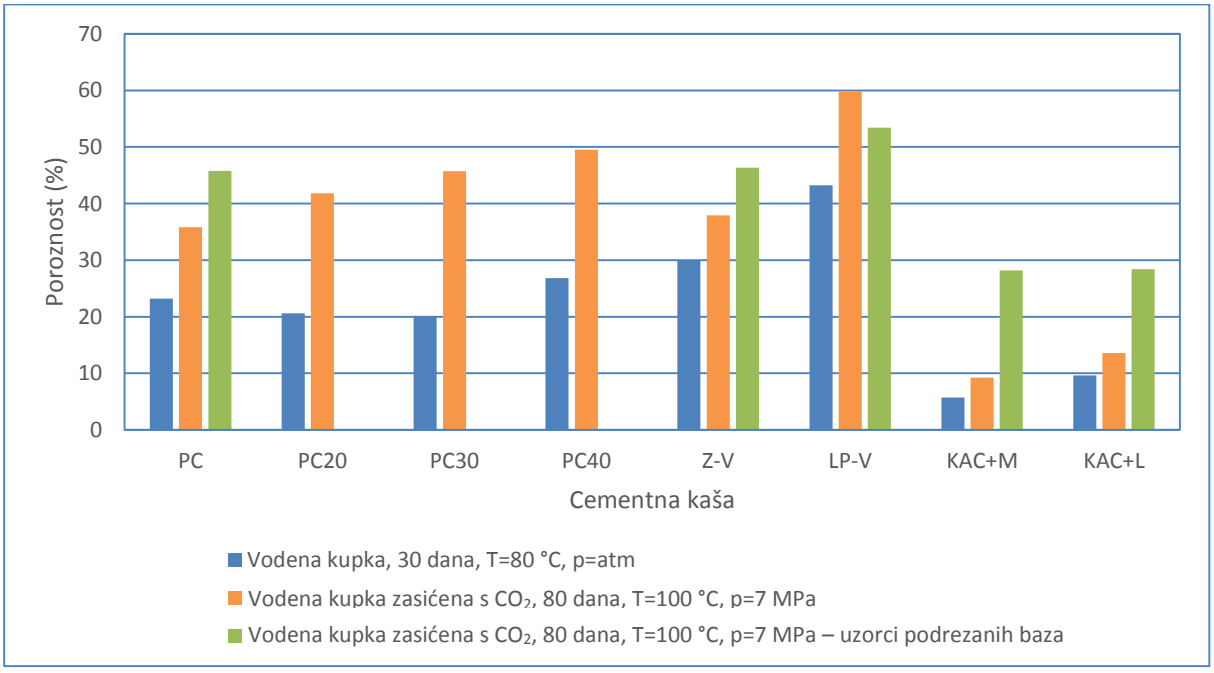
gdje su:
ϕ – poroznost (%);
V_p – obujam pora (cm^3);

V_u – ukupni obujam (cm^3);

Za ispitivanje poroznosti uzoraka cementnog kamena korišten je helijski porozimetar proizvođača Core Laboratories, a rezultati mjerenja prikazani su u tablici 4.42. i slici 4.63.

Tablica 4.42. Poroznost uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Serija	Poroznost (%)							
	PC	PC20	PC30	PC40	Z-V	LP-V	KAC+M	KAC+L
	Vodena kupka, 30 dana, T=80 °C, p=atm							
E	24,26	19,86	21,16	27,23	29,78	43,81	8,29	10,13
F	23,61	21,51	20,96	26,98	31,13	43,97	4,21	8,98
G	23,53	21,50	20,83	26,05	29,58	42,82	6,52	9,44
H	21,33	19,43	17,64	27,09	29,58	42,42	3,98	9,99
Prosječna vrijednost	**23,18**	**20,58**	**20,15**	**26,84**	**30,02**	**43,26**	**5,75**	**9,64**
	Vodena kupka zasićena s CO_2, 80 dana, T=100 °C, p=7 MPa							
E	35,86	38,99	45,64	49,59	37,85	59,54	7,32	13,01
F	35,21	43,14	45,92	49,08	39,07	60,29	10,09	13,26
G	36,01	43,32	45,58	49,89	37,09	oštećen	13,76	13,65
H	36,25	oštećen	oštećen	oštećen	37,62	59,58	5,78	14,34
Prosječna vrijednost	**35,83**	**41,82**	**45,71**	**49,52**	**37,91**	**59,80**	**9,24**	**13,57**
H – podrezanih baza	45,77				46,37	53,43	28,17	28,42



Slika 4.63. Poroznost uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Iz tablice 4.42. i slike 4.63. je vidljivo da su najniže vrijednosti poroznosti imali uzorci cementnog kamena nastalog iz cementne kaše na bazi kalcij-aluminatnog cementa. Uzorci cementnog kamena na bazi Portland cementa s dodatkom 20 % i 30 % zeolita imali su niže

vrijednosti od uzorka cementnog kamena na bazi Portland cementa bez zeolita (PC). Uzorak cementnog kamena na bazi Portland cementa s 40 % zeolita (PC40) te uzorci cementnog kamena na bazi geopolimera (Z-V i LP-V) imali su više vrijednosti poroznosti od uzorka PC. Nakon izlaganja uzoraka vodi zasićenoj s CO_2, poroznost svih uzoraka se povećala pri čemu je najveće povećanje poroznosti imao uzorak PC30 nastao iz cementne kaše na bazi Portland cementa s 30 % zeolita (2,3 puta), a najmanje uzorak Z-V na bazi zgure i vapna (26 %). Ponovljeno ispitivanje poroznosti nakon podrezivanja baza uzoraka cementnog kamena pokazalo je povećanje poroznosti uzorka cementnog kamena PC na bazi Portland cementa, kalcij-aluminatnog cementa (KAC+M i KAC+L) i uzorka Z-V na bazi zgure i vapna dok je uzorak cementnog kamena LP-V na bazi letećeg pepela i vapna imao za 6,47 % niže vrijednosti poroznosti.

4.4.3. Određivanje propusnosti uzoraka cementnog kamena

Propusnost (permeabilnost) je sposobnost stijene da provodi fluide. Apsolutna propusnost se eksperimentalno određuje na način da se kroz uzorak protiskuje plin pod pevećanim tlakom i mjeri protoka plina. Propusnost uzorka cementnog kamena izračunava se prema sljedećoj jednadžbi:

$$k = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta P} \tag{20}$$

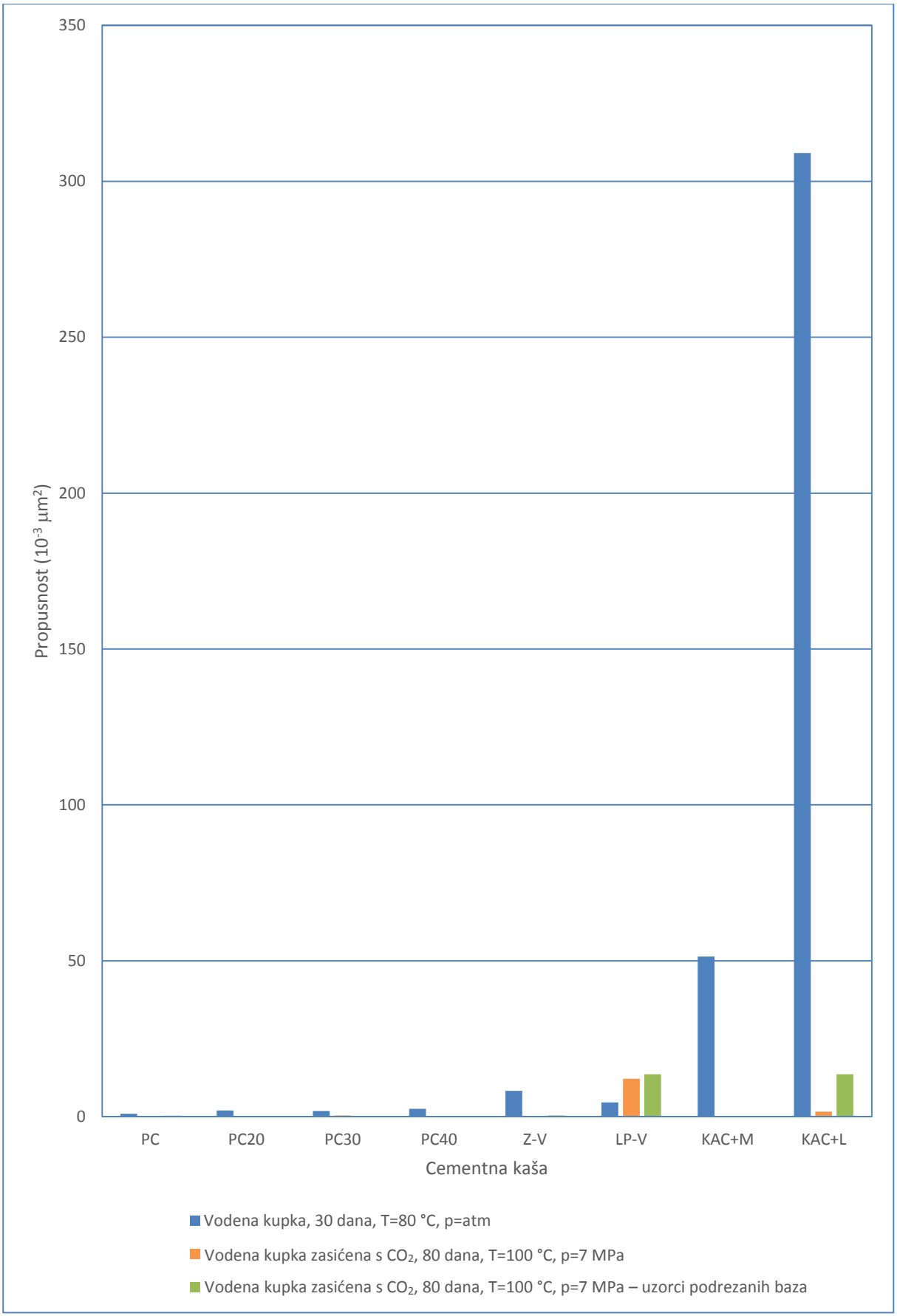
gdje su:

k	– propusnost uzorka cementnog kamena (m^2);
Q	– protok plina kroz uzorak (m^3/s);
μ	– viskoznost plina (Pa·s);
L	– duljina uzorka cementnog kamena (m);
A	– površina poprečnog presjeka uzorka (m^2);
ΔP	– razlika tlaka ($P_{ulaz} – P_{izlaz}$) (Pa)

Propusnost uzoraka cementnog kamena serija E, F, G i H izmjerena je zračnim permeametrom proizvođača Core Laboratories. Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 4.43. i na slici 4.64.

Tablica 4.43. Propusnost uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Serija	Propusnost (10^{-3} µm^2 (mD))							
	PC	**PC20**	**PC30**	**PC40**	**Z-V**	**LP-V**	**KAC+M**	**KAC+L**
	Vodena kupka, 30 dana, T=80 °C, p=atm							
E	1,17 (1,19)	1,46 (1,48)	1,77 (1,79)	2,51 (2,54)	7,46 (7,56)	4,40 (4,46)	60,65 (61,45)	350,63 (355,28)
F	0,60 (0,61)	2,69 (2,73)	1,80 (1,82)	2,56 (2,59)	10,18 (10,31)	4,08 (4,13)	56,88 (57,63)	217,69 (220,57)
G	0,61 (0,62)	2,39 (2,42)	1,86 (1,88)	2,28 (2,31)	8,10 (8,21)	4,91 (4,97)	48,72 (49,37)	397,80 (403,07)
H	1,20 (1,22)	1,37 (1,39)	2,01 (2,04)	2,59 (2,62)	7,43 (7,53)	4,81 (4,87)	39,29 (39,81)	270,35 (273,93)
Prosječna vrijednost	**0,90 (0,91)**	**1,98 (2,01)**	**1,86 (1,88)**	**2,48 (2,52)**	**8,29 (8,40)**	**4,55 (4,61)**	**51,38 (52,07)**	**309,12 (313,21)**
	Vodena kupka zasićena s CO_2, 80 dana, T=100 °C, p=7 MPa							
E	0,09 (0,09)	0,12 (0,12)	0,73 (0,74)	0,21 (0,21)	0,26 (0,26)	12,62 (12,79)	0,08 (0,08)	2,10 (2,13)
F	0,09 (0,09)	0,10 (0,10)	0,26 (0,26)	0,38 (0,39)	0,24 (0,24)	11,99 (12,15)	0,15 (0,15)	1,19 (1,21)
G	0,11 (0,11)	0,10 (0,10)	0,23 (0,23)	0,17 (0,17)	0,24 (0,24)	oštećen	0,16 (0,16)	1,42 (1,44)
H	0,11 (0,11)	oštećen	oštećen	oštećen	0,25 (0,25)	11,72 (11,88)	0,08 (0,08)	1,69 (1,71)
Prosječna vrijednost	**0,10 (0,10)**	**0,11 (0,11)**	**0,40 (0,41)**	**0,25 (0,26)**	**0,24 (0,25)**	**12,11 (12,27)**	**0,12 (0,12)**	**1,60 (1,62)**
H – podrezanih baza	0,29 (0,29)				0,35 (0,35)	13,61 (13,79)	0,22 (0,22)	13,58 (13,76)



Slika 4.64. Propusnost uzoraka cementnog kamena prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Iz rezultata izmjerenih propusnosti prikazanih u tablici 4.43. i na slici 4.64. može se uočiti da su propusnosti uzoraka cementnog kamena nastalih očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 znatno veće od propusnosti ostalih uzoraka. Prosječna vrijednost propusnosti uzoraka nastalih iz kalcij-aluminatnog cementa s mikrokuglicama (KAC+M) bila je 57,1 puta veća, a kalcij-aluminatnog cementa s lateksom (KAC+L) 343,5 puta veća od propusnosti referentnih uzoraka na bazi Portland cementa koji su imali najniže vrijednosti. Međutim, niti jedan uzorak nije imao prihvatljivu vrijednost za postizanje odgovarajućih izolacijskih svojstava potrebnih za uvjete utiskivanja CO_2 u podzemna ležišta koja iznosi $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ μm^2 (Carey *et al.*, 2007; Carey i Lichtner, 2011). Iz navedenog se može pretpostaviti da je do tako značajnog povećanja moglo doći jedino uslijed pojave pukotina u cementnom kamenu što je potvrđeno analizama izgleda uzoraka prije i nakon premazivanja fenolftaleinom. Uzorci cementnog kamena na bazi Portland cementa pokazali su, prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, trend kontinuiranog porasta propusnosti s povećanjem udjela zeolita u sastavu. Nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, svi su uzorci cementnog kamena na bazi Portland cementa sa zeolitom imali više vrijednosti od uzoraka nastalih iz referentnog sastava na bazi Portland cementa, ali je uzorak PC30 s 30 % zeolita imao najvišu prosječnu vrijednost propusnosti ($0{,}40 \cdot 10^{-3}$ μm^2). Uzorci cementnog kamena nastali iz cementnih kaša na bazi geopolimera pokazali su povišene vrijednosti propusnosti i prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 u odnosu na uzorke nastale iz referentnog sastava na bazi Portland cementa.

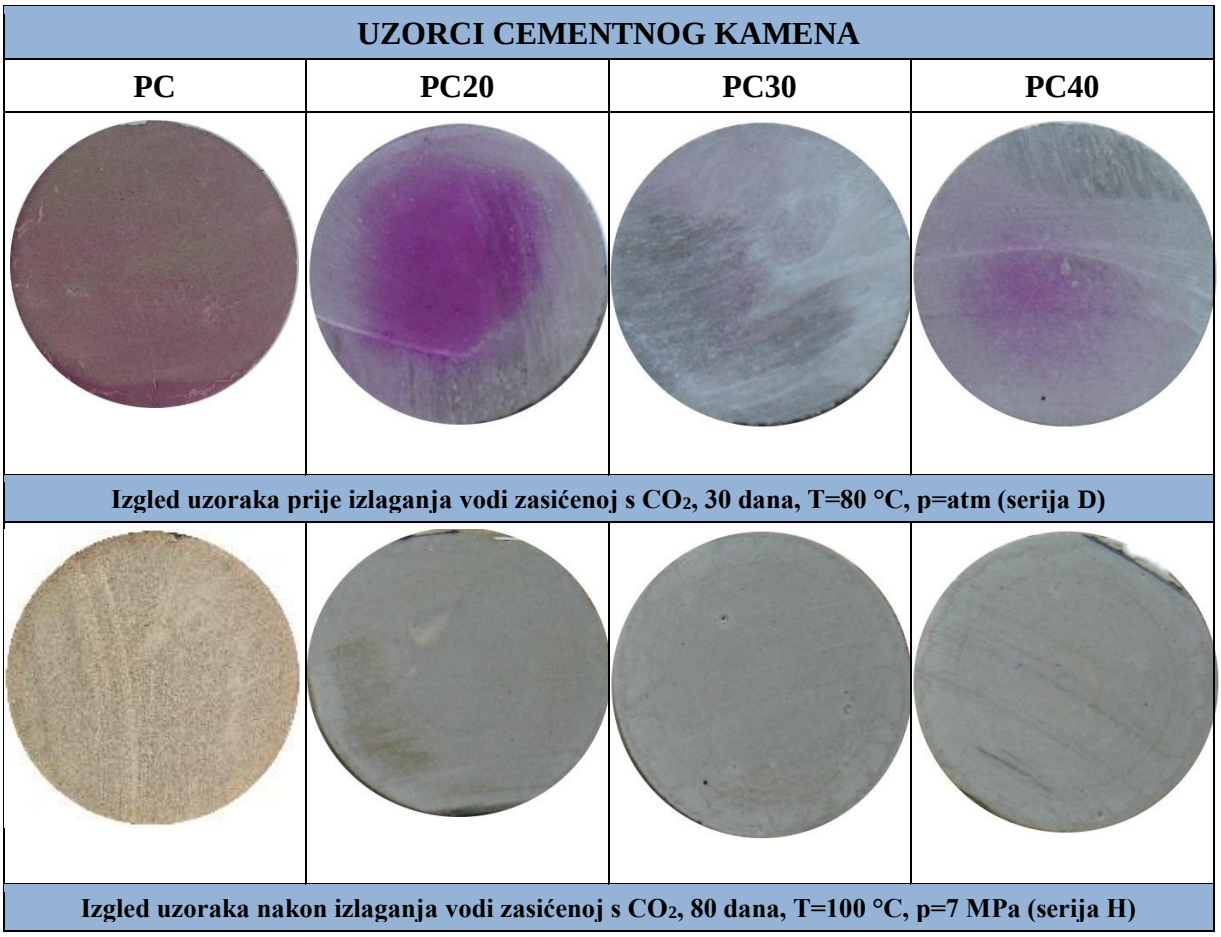
4.4.4. Određivanje izgleda uzoraka nakon premazivanja fenolftaleinom

Metodom određivanja izgleda uzoraka nakon premazivanja fenolftaleinom promatrana je promjena boje površine radijalnog presjeka uzoraka cementnog kamena nakon njezinog premazivanja fenolftaleinom. Fenolftalein je pH indikator koji je pri pH vrijednostima nižim od 8,2 bezbojan, dok pri vrijednostima jednakim ili višim od 8,2 postaje crvenkaste boje. Cementni kamen nastao iz čistog Portland cementa uglavnom ima pH vrijednost oko 12 zbog prisutnosti kalcijevoga hidroksida koji nastaje tijekom hidratacije. U slučajevima kada je takav cementni kamen izložen okolini u kojoj se nalazi voda zasićena ugljikovim dioksidom, kalcijev hidroksid reagira s ugljičnom kiselinom zbog čega biva djelomično ili u potpunosti potrošen. Stoga ova metoda može predstavljati brz i vjerodostojan vizualni test prodora CO_2 u strukturu cementnog kamena. Naime, nakon premazivanja radijalnog presjeka uzoraka

fenolftaleinom područja u koja je prodro ugljikov dioksid ostati će bezbojna dok će područja u koja nije bilo difuzije ugljikovoga dioksida postati crvenkasta.

Međutim, tijekom hidratacije cementnih kaša pripremljenih s različitim vrstama cemenata ne nastaje kalcijev hidroksid u jednakoj količini. U nekim slučajevima, poput hidratacije cementnih kaša pripremljenih s mješavinama Portland cementa i pucolana te s ne-portlandskim cementima moguće je da kalcijev hidroksid ne nastane uopće ili da tijekom hidratacije bude potpuno potrošen. Stoga je primjenom ove metode bitno usporediti izgled površina uzoraka cementnog kamena premazanih fenolftaleinom, prije i nakon izlaganja uzoraka cementnog kamena okolini u kojoj se nalazi voda zasićena s ugljikovim dioksidom kako bi se u slučaju izostanka ili slabe reakcije s fenolftaleinom ustanovilo radi li se o posljedici reakcije kalcijevoga hidroksida s ugljikovim dioksidom ili o vrsti cementa iz kojeg nastaje cementna kaša tijekom čije hidratacije ne nastaje kalcijev hidroksid ili nastaje u manjem udjelu. Izgled radijalnih presjeka uzoraka cementnog kamena premazanih fenolftaleinom, prije (uzorci serije D) i nakon (uzorci serije H) izlaganja uzoraka vodi zasićenoj s CO_2, prikazani su na slikama 4.65. – 4.67.

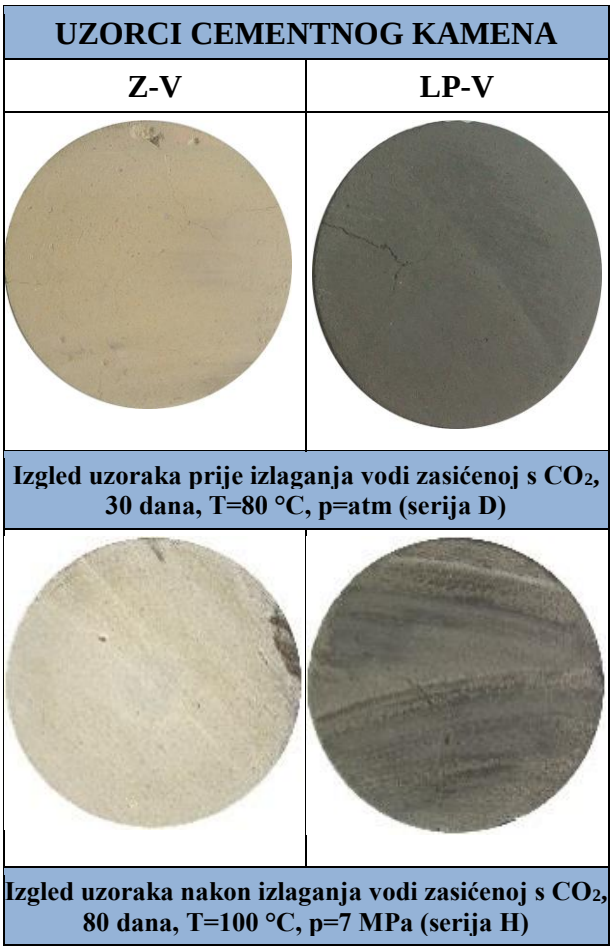
Na slici 4.65. prikazani su uzorci cementnog kamena nastali iz cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa (PC, PC20, PC30 i PC40) prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2.



Slika 4.65. Izgled uzoraka cementnog kamena PC, PC20, PC30 i PC40 premazanih fenolftaleinom prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Najintenzivnija promjena boje prije izlaganja vidljiva je na uzorku PC dok u uzorcima s dodatkom zeolita intenzitet boje slabi. Nakon izlaganja, na niti jednom uzorku nije vidljiva promjena boje što upućuje na zaključak da je difuzija ugljikovoga dioksida u matricu cementnog kamena bila potpuna, do središta uzoraka, zbog čega su sve alkalne komponente u cementnom kamenu potrošene tijekom procesa karbonatizacije. Međutim, na radijalnim presjecima uzoraka nakon izlaganja vidljivi su koncentrični krugovi različitih boja i tekstura koji upućuju na pretpostavku da je tijekom difuzije i procesa karbonatizacije nastalo nekoliko različitih zona. Potvrda te pretpostavke može se pronaći u dosad objavljenim istraživanjima (Kutchko *et al.*, 2007; Santra *et al.*, 2009; Sweatman *et al.*, 2009; Carey *et al.*, 2007; Gaurina-Međimurec, 2010). Daljnja mineraloška ispitivanja cementnog kamena opisana u potpoglavlju 4.4.5. temeljena su upravo na tim uočenim zonama.

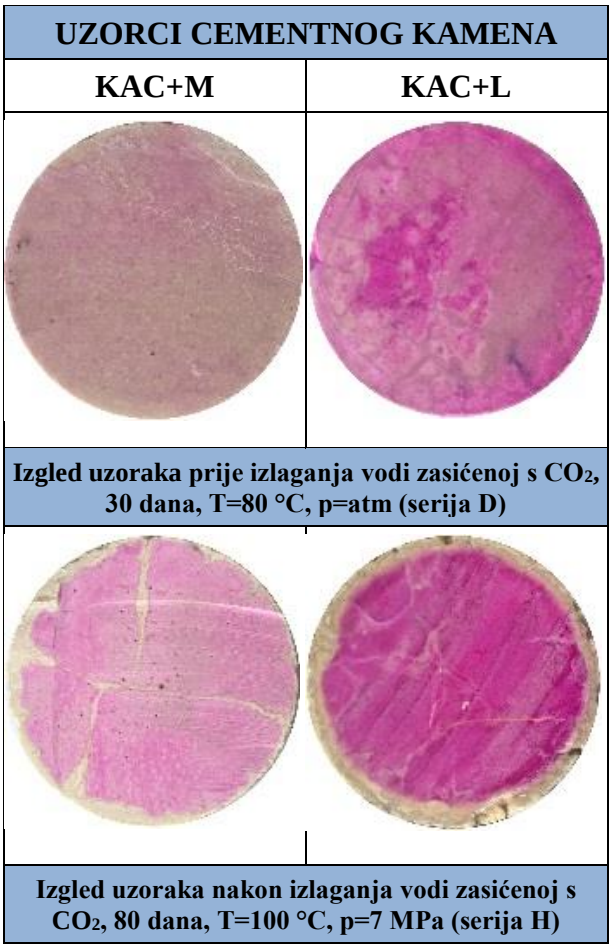
Na slici 4.66. prikazani su uzorci cementnog kamena nastali iz cementnih kaša pripremljenih od cementnih mješavina na bazi zgure i vapna te letećeg pepela i vapna (Z-V i LP-V) prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2.



Slika 4.66. Izgled uzoraka cementnog kamena Z-V i LP-V premazanih fenolftaleinom prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Promjena boje nakon premazivanja fenolftaleinom nije uočena ni prije ni nakon izlaganja što upućuje na zaključak da alkalnih komponenti u tim uzorcima nema ili ima jako malo. Na oba uzorka vidljive su manje pukotine, a na uzorku LP-V vidljiva je jedna velika pukotina radijalno položena od ruba prema središtu koja potvrđuje pretpostavku da je značajno povećanje propusnosti u uzorcima LP-V uzrokovano nastankom pukotina.

Na slici 4.67. prikazani su uzorci cementnog kamena nastali iz cementnih kaša pripremljenih od cementnih mješavina na bazi kalcij-aluminatnog cementa (KAC+M i KAC+L) prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2.



Slika 4.67. Izgled uzoraka cementnog kamena KAC+M i KAC+L premazanih fenolftaleinom prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2

Iz izgleda uzoraka cementnog kamena KAC+M i KAC+L nakon premazivanja površina radijalnih presjeka fenolftaleinom (slika 4.67.) vidljiva je promjena boje na oba uzorka i prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2. Međutim, promjena boje na uzorcima nakon izlaganja započinje 1-3 mm od ruba uzoraka iz čega se može pretpostaviti da ugljikov dioksid tijekom perioda izloženosti uzoraka vodi zasićenoj s CO_2 nije prodro u uzorke dublje od 1-3 mm od ruba. Kasnijim termogravimetrijskim i rendgenskim difrakcijskim analizama ta pretpostavka je i potvrđena. Nadalje, na slikama je vidljiv i veći broj pukotina nastalih na oba uzorka (KAC+M i KAC+L) što potvrđuje pretpostavku postavljenu nakon ispitivanja propusnosti da su značajna povećanja propusnosti uzrokovana nastankom pukotina. Međutim, oko pukotina je promjena boje nakon izlaganja, slično kao i uz rub uzoraka, vidljiva 1-2 mm od pukotina što također potvrđuje pretpostavku da ugljikov dioksid nije uspio prodrijeti duboko u uzorke te upućuje na zaključak da uzorci nastali očvršćavanjem iz cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa pokazuju visoku otpornost prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom.

4.4.5. Određivanje kemijsko-mineraloških svojstava uzoraka cementnog kamena

Za određivanje mineralnih faza koje nastaju tijekom hidratacije te promjene mase s porastom temperature uzoraka cementnog kamena nastalih očvršćavanjem iz cementnih kaša odabranih za daljnja ispitivanja korištene su sljedeće analize: (1) termogravimetrijska analiza i (2) rendgenska difrakcijska analiza. Prije analiza uzorci su odgovarajuće pripremljeni.

4.4.5.1. Priprema uzoraka za kemijsko-mineraloška ispitivanja

Priprema uzoraka za kemijsko-mineraloška ispitivanja obavljala se na način da su površine radijalnih presjeka uzoraka cementnog kamena serije D i H ostrugane šilom u koncentričnim polu kružnicama prateći vizualne slojevite promjene (slika 4.68.). Potom je svaki ostrugani sloj stavljen u zasebnu laboratorijsku kivetu označenu brojem sastava, oznakom serije i brojem ostruganog sloja. Brojevi slojeva određeni su brojevima 1 – n pri čemu je s brojem 1 označen sloj najbliži vanjskom obodu prerezanog uzorka, a brojem n sloj najbliži centru uzorka. S obzirom na to da serija D nije bila izložena vodi zasićenoj s CO_2 ona nije karbonizirala, te je stoga je odlučeno da će se za usporedbu sa serijom H, koja je bila izložena, koristiti samo jedan uzorak uzet s najdublje pozicije uzorka (centar).

Uzorak PC40 nakon 80 dana u vodi zasićenoj s CO_2 (serija H) – **neostrugani slojevi**	Uzorak PC40 nakon 80 dana u vodi zasićenoj s CO_2 (serija H) – **ostrugani slojevi**

Slika 4.68. Ostrugani slojevi s radijalnog presjeka uzorka cementnog kamena PC40

4.4.5.2. Termogravimetrijska analiza uzoraka cementnog kamena

Termogravimetrijska analiza (*engl. Thermogravimetric Analysis – TGA*) je jedna od metoda termalne analize kojom se mjere fizikalne i kemijske promjene svojstva materijala u ovisnosti o porastu temperature (pri konstantnoj brzini zagrijavanja) ili vremenu (pri konstantnoj temperaturi) (Coats i Redfern, 1963). Ukoliko se prati promjena (gubitak) mase uzorka s vremenom pri konstantnoj temperaturi, radi se o izotermnoj termogravimetriji, dok se promjena mase uzorka s porastom temperature prati neizotermnom (dinamičkom) termogravimetrijom. U ovom istraživanju korištena je neizotermna termogravimetrijska analiza.

Uspješnost termogravimetrijske analize temelji se na visokom stupnju preciznosti mjerenja:

(1) promjene mase,

(2) temperature i

(3) promjene temperature.

Instrument za analizu opremljen je preciznom vagom i komorom za zagrijavanje kojoj se može precizno programirati ili brzina porasta temperature ili konstantno održavanje temperature. Uzorci se zagrijavaju do maksimalnih 1 350 °C. S porastom temperature dolazi do razgradnje komponenti uzoraka. Na različitim temperaturama različite komponente uzorka se razgrađuju što uzrokuje promjenu mase uzorka.

Rezultati mjerenja dobiveni neizotermnom termogravimetrijskom analizom prikazuju se na dijagramu ovisnosti gubitka mase o temperaturi. Dobivena termogravimetrijska krivulja (TG) pokazuje manje ili više oštar gubitak mase. Rezultati se mogu usporedno prikazati i metodom:

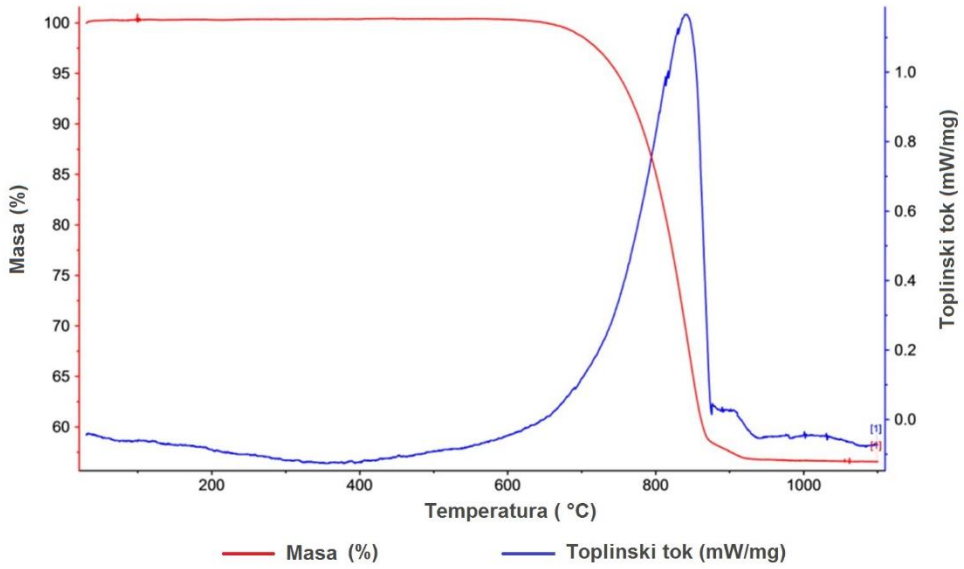
(1) deriviranja TG krivulje (*engl. Derivative Thermogravimetric Analysis – DTG*);

(2) diferencijalne termalne analize (*engl. Differential Thermal Analysis – DTA*) pri čemu se prati razlika u temperaturi između ispitivanog uzorka i inertnog referentnog materijala pri konstantnoj brzini zagrijavanja, te

(3) diferencijalne pretražne kalorimetrije (*engl. Differential Scanning Calorimetry – DSC*) pri čemu se računa razlika količine dovedene energije (toplinski tok) ispitivanom uzorku i inertnom referentnom materijalu u ovisnosti o temperaturi.

Sve tri navedene termalne metode s kojima se obično uspoređuju rezultati termogravimetrijske analize, na stupnju razgradnje minerala pokazuju pik koji dodatno potvrđuje promjenu svojstva materijala. Primjer razgradnje kalcijevoga karbonata uz primjenu

metoda termogravimetrijske analize i diferencijalne pretražne kalorimetrije prikazan je na slici 4.69. i na prilogu 9.



Slika 4.69. Neizotermna termogravimetrijska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija kalcijevoga karbonata

Za termogravimetrijsku analizu korišten je instrument za termogravimetrijsku analizu STA 409, proizvođača Netzsch sljedećih tehničkih značajki:

- temperaturno područje: 25 °C – 1 550 °C;
- brzina zagrijavanja: 0,1 – 100 °C/min.

Sva se mjerenja mogu provoditi u izotermnim i neizotermnim uvjetima te u oksidacijskoj, redukcijskoj i inertnoj atmosferi.

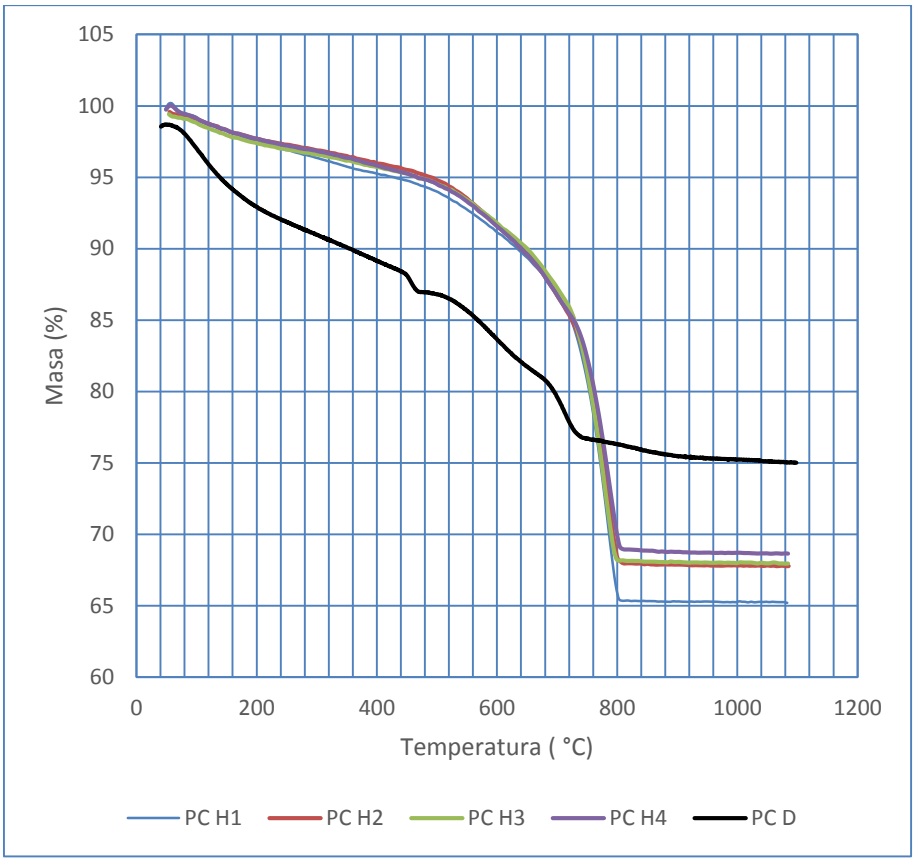
Na slikama 4.70. – 4.77. prikazani su rezultati termogravimetrijskih analiza ispitivanih uzoraka i uočljivo je da pokazuju tipične oblike krivulje gubitka mase uzorka pri zagrijavanju zbog gubitka kalcijevoga karbonata. Naime, kalcijev karbonat se raspada pri temperaturama od 530 °C do 950 °C pri čemu se smatra da se stabilni mineral kalcijevoga karbonata, kalcit, za kojeg se pretpostavlja da nastaje karbonatizacijom $Ca(OH)_2$ raspada pri temperaturama od 760 °C do 950 °C. Za nestabilne minerale, vaterit i aragonit, pretpostavlja se da nastaju karbonatizacijom C-S-H gela te da se raspadaju pri temperaturama od 530 °C do 650 °C. U temperaturnom području između 650 °C i 760 °C još nije moguće točno utvrditi raspadaju li se minerali nastali karbonatizacijom $Ca(OH)_2$ ili C-S-H gela (Villain *et al.*, 2007). Pri zagrijavanju uzorka cementnog kamena i raspadu $CaCO_3$ ugljikov dioksid odlazi u atmosferu, te se uslijed toga smanjuje masa uzorka cementnog kamena. Analize su rađene na raznim dubinama unutar uzoraka, a karbonatizacija je utvrđena kod svih uzoraka serije H. Kod

uzoraka nastalih očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od Portland cementa (PC, PC20, PC30 i PC40) i uzoraka na bazi mješavina zgure (Z-V) i vapna te letećeg pepela i vapna (LP-V) karbonatizacija je utvrđena na svim dubinama svih uzoraka, odnosno do središta svih uzoraka. Međutim, kod uzoraka KAC+M i KAC+L nastanak kalcijevoga karbonata nakon izlaganja uzoraka vodi zasićenoj s CO_2 utvrđen je samo na prvom, obodnom sloju (H1) udaljenom od ruba uzoraka 1-3 mm, dok na ostalim dubinama nije utvrđena karbonatizacija.

Kalcijev hidroksid se raspada pri temperaturama ≈ 430 °C – 530 °C pri čemu gubitak mase odgovara gubitku vode isparavanjem (Villain *et al.*, 2007).

Za potrebe ovog istraživanja korišteno je temperaturno područje od 700 °C do 900 °C za utvrđivanje stupnja karbonatizacije i 430 °C do 530 °C za utvrđivanje količine kalcijevoga hidroksida u uzorku. Naime, dobiveni rezultati pokazuju značajnu promjenu nagiba termogravimetrijske krivulje iznad 700 °C dok proces završava do 900 °C. S obzirom na to da u tom području nema očekivanog raspada drugih minerala osim kalcita, to je područje odabrano za određivanje količine kalcijevoga karbonata i usporedbu njegovog udjela u odabranim uzorcima cementnog kamena. Ostala temperaturna područja u kojima se očekuje raspad kalcijevoga karbonata (od 530 °C do 650 °C i od 650 °C do 760 °C), ponajprije vaterita i aragonita, pokazuju promjenu nagiba krivulje ali nisu uzeta u obzir jer se u tim područjima proces raspada kalcijevoga karbonata preklapa s procesima raspada drugih minerala (zeolit, hidrati) zbog čega nije moguće točno razlučiti količinu kalcijevoga karbonata u uzorku.

Na slici 4.70. prikazane su krivulje gubitka mase uzorka PC u ovisnosti o temperaturi.

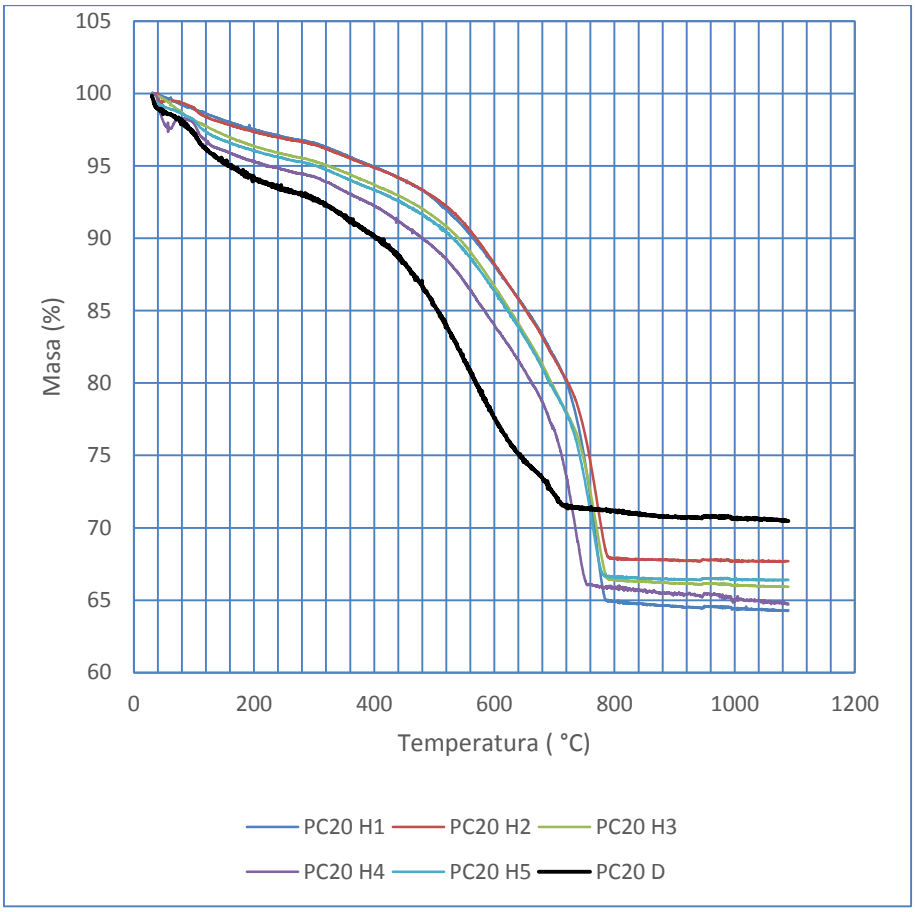


Slika 4.70. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena PC

Iz krivulja dobivenih analizom termogravimetrijskih rezultata serije H vidljivo je da je u temperaturnom području između 700 °C i 900 °C došlo do značajnijeg gubitka mase na svim analiziranim slojevima što upućuje na zaključak da je u PC uzorku serije H došlo do potpune karbonatizacije, do središta uzorka. Najveći gubitak mase zabilježen je u rubnom sloju (H1).

Iz krivulje PC D, uzorka PC prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, može se uočiti da je gubitak mase u temperaturnom području između 700 °C i 900 °C značajno manji iz čega se može zaključiti da je u tom području stupanj karbonatizacije bio značajno manji, vjerojatno uzrokovan isključivo reakcijom uzorka s CO_2 iz zraka. U temperaturnom području između 430 °C i 530 °C vidljiva je promjena nagiba krivulje što upućuje na prisutnost kalcijevoga hidroksida u tom uzorku.

Na slici 4.71. prikazane su krivulje gubitka mase uzorka PC20 u ovisnosti o temperaturi.



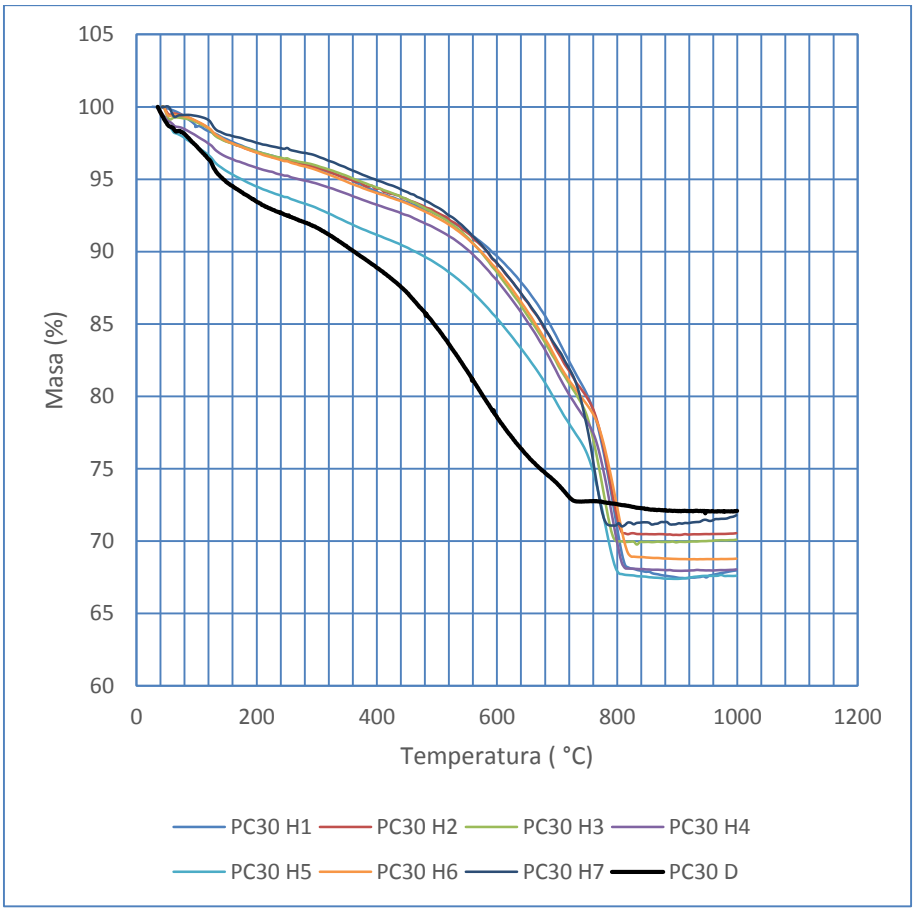
Slika 4.71. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena PC20

Iz krivulja serije H vidljivo je da je u temperaturnom području između 700 °C i 900 °C došlo do značajnijeg gubitka mase na svim analiziranim slojevima što upućuje na zaključak da je u PC20 uzorku serije H došlo do potpune karbonatizacije, do središta uzorka. Najveći gubitak mase zabilježen je u rubnom sloju (H1).

Krivulja PC20 D ima jako malu razliku u gubitku mase između 700 °C i 900 °C, te se na temelju toga može zaključiti da u tom uzorku nije došlo do karbonatizacije, odnosno da je karbonatizacija jako mala. Tako mala karbonatizacija može se rastumačiti i nedostatkom kalcijevoga hidroksida koji je najvjerojatnije potrošen tijekom hidratacije u reakciji sa zeolitom što je iz krivulje i vidljivo jer nema promjene nagiba krivulje na temperaturi oko 500 °C što bi ukazivalo na njegovu prisutnost.

Na ostalim krivuljama nema promjene u nagibu krivulje na temperaturi oko 500 °C te se iz toga može zaključiti da u uzorku PC20 nema kalcijevoga hidroksida.

Na slici 4.72. prikazane su krivulje gubitka mase u analiziranim slojevima uzorka PC30 u ovisnosti o temperaturi.



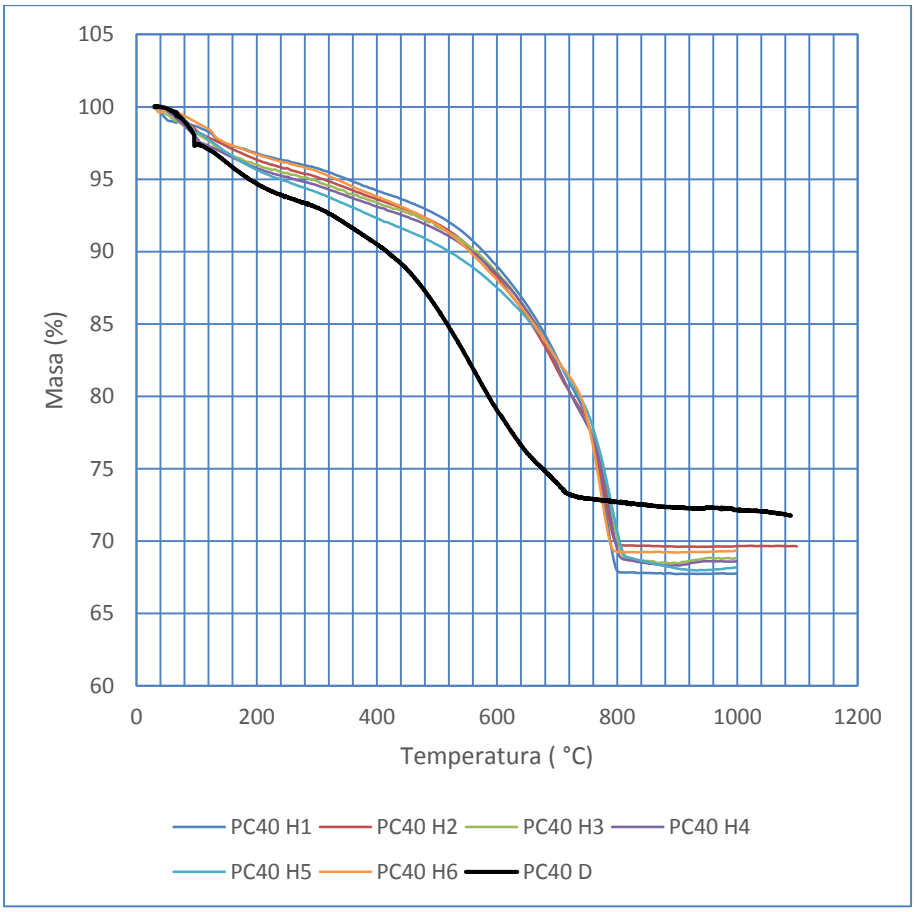
Slika 4.72. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena PC30

Iz krivulja serije H vidljivo je da je u temperaturnom području između 700 °C i 900 °C došlo do značajnijeg gubitka mase na svim analiziranim slojevima što upućuje na zaključak da je u PC30 uzorku serije H došlo do potpune karbonatizacije, do središta uzorka. Najveći gubitak mase zabilježen je u rubnom sloju (H1).

Krivulja PC30 D ima jako malu razliku u gubitku mase između 700 °C i 900 °C, te se na temelju toga može zaključiti da u tom uzorku nije došlo do karbonatizacije, odnosno da je ta karbonatizacija nastala uslijed reakcije uzorka s ugljikovim dioksidom iz zraka ili vode u kojoj je uzorak stvrdnjavao.

Na temperaturi oko 500 °C niti na jednoj krivulji nije uočena značajnija promjena nagiba krivulje, te se iz toga može zaključiti da u uzorku PC30 nema $Ca(OH)_2$.

Na slici 4.73. prikazane su krivulje gubitka mase uzorka PC40 u ovisnosti o temperaturi.



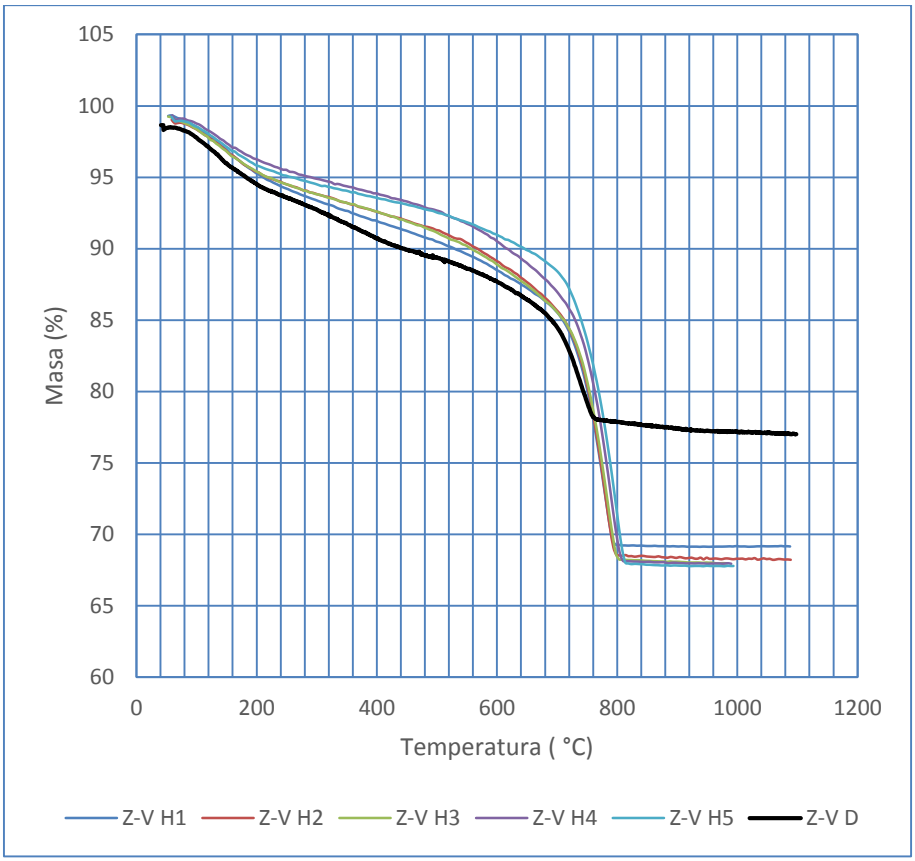
Slika 4.73. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena PC40

Iz krivulja serije H vidljivo je da je u temperaturnom području između 700 °C i 900 °C došlo do značajnijeg gubitka mase na svim analiziranim slojevima što upućuje na zaključak da je u PC40 uzorku serije H došlo do potpune karbonatizacije, do središta uzorka. Najveći gubitak mase zabilježen je sloju H5.

Krivulja PC40 D ima jako malu razliku u gubitku mase između 700 °C i 900 °C, te se na temelju toga može zaključiti da u tom uzorku nije došlo do karbonatizacije, odnosno da je karbonatizacija jako mala. U temperaturnom području između 430 °C i 530 °C nije vidljiva promjena nagiba krivulje što upućuje na zaključak da kalcijevoga hidroksida u tom uzorku nema.

Na ostalim krivuljama serije H, također, nema promjene u nagibu krivulje na temperaturi oko 500 °C te se iz toga može zaključiti da u uzorku PC40 nema kalcijevoga hidroksida.

Na slici 4.74. prikazane su krivulje gubitka mase u analiziranim slojevima uzorka Z-V u ovisnosti o temperaturi.



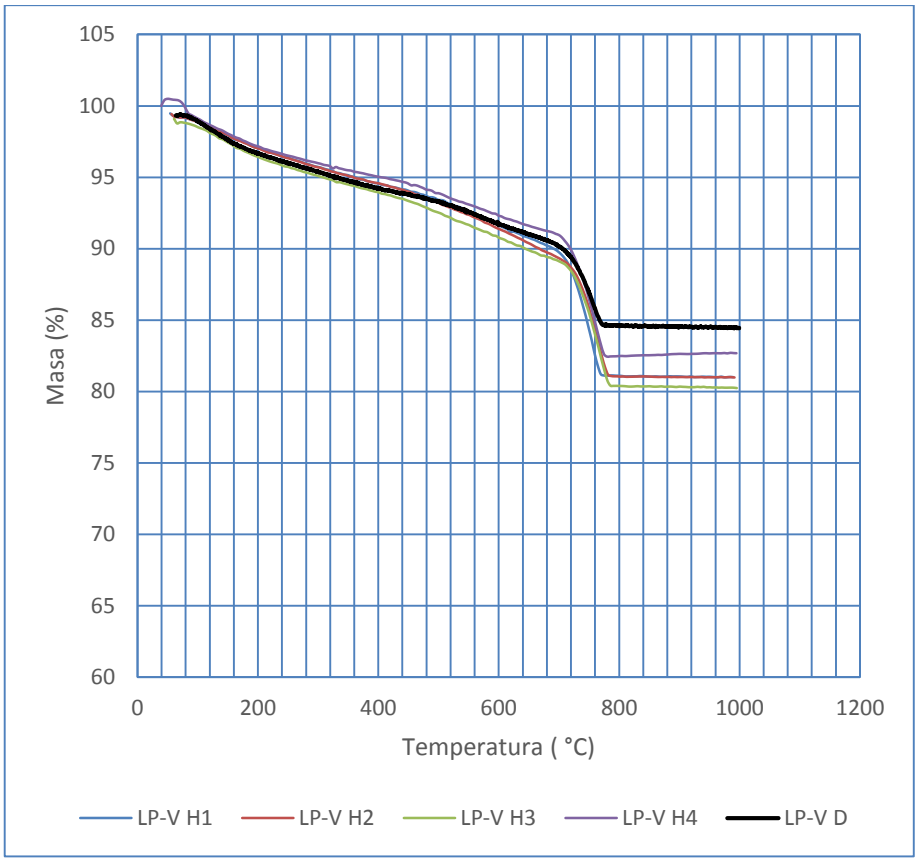
Slika 4.74. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena Z-V

Iz krivulja serije H vidljivo je da je u temperaturnom području između 700 °C i 900 °C došlo do značajnijeg gubitka mase na svim analiziranim slojevima što upućuje na zaključak da je u Z-V uzorku serije H došlo do potpune karbonatizacije, do središta uzorka. Najveći gubitak mase zabilježen je u rubnom sloju (H1).

Krivulja Z-V D ima jako malu razliku u gubitku mase između 700 °C i 900 °C, te se na temelju toga može zaključiti da u tom uzorku nije došlo do karbonatizacije, odnosno da je ta karbonatizacija nastala uslijed reakcije uzorka s ugljikovim dioksidom iz zraka ili vode u kojoj je uzorak stvrdnjavao.

Na temperaturi oko 500 °C niti na jednoj krivulji nije uočena značajnija promjena nagiba krivulje, te se iz toga može zaključiti da u uzorku Z-V nema $Ca(OH)_2$.

Na slici 4.75. prikazane su krivulje gubitka mase uzorka LP-V u ovisnosti o temperaturi.

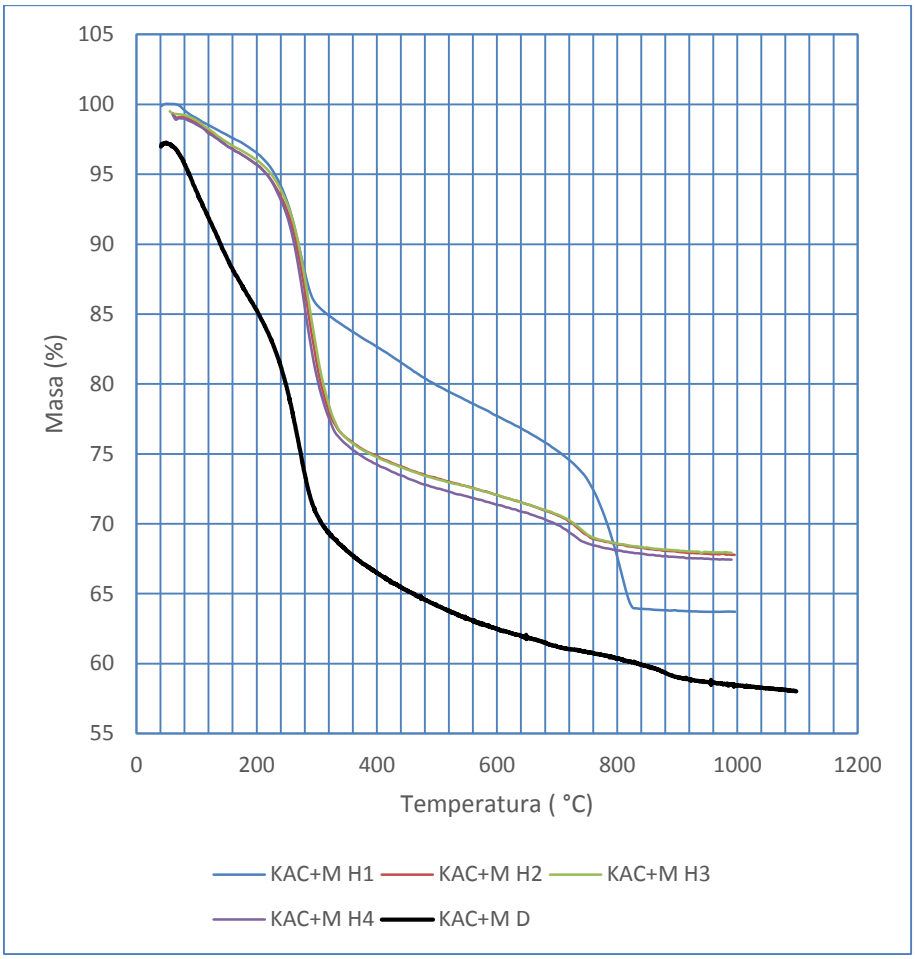


Slika 4.75. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena LP-V

Iz krivulja serije H vidljivo je da je u temperaturnom području između 700 °C i 900 °C došlo do značajnijeg gubitka mase na svim analiziranim slojevima što upućuje na zaključak da je u LP-V uzorku serije H došlo do potpune karbonatizacije, do središta uzorka. Najveći gubitak mase zabilježen je u sloju H3.

Na ostalim krivuljama nema promjene u nagibu krivulje na temperaturi oko 500 °C te se iz toga može zaključiti da u uzorku LP-V nema kalcijevoga hidroksida.

Na slici 4.76. prikazane su krivulje gubitka mase uzorka KAC+M u ovisnosti o temperaturi.

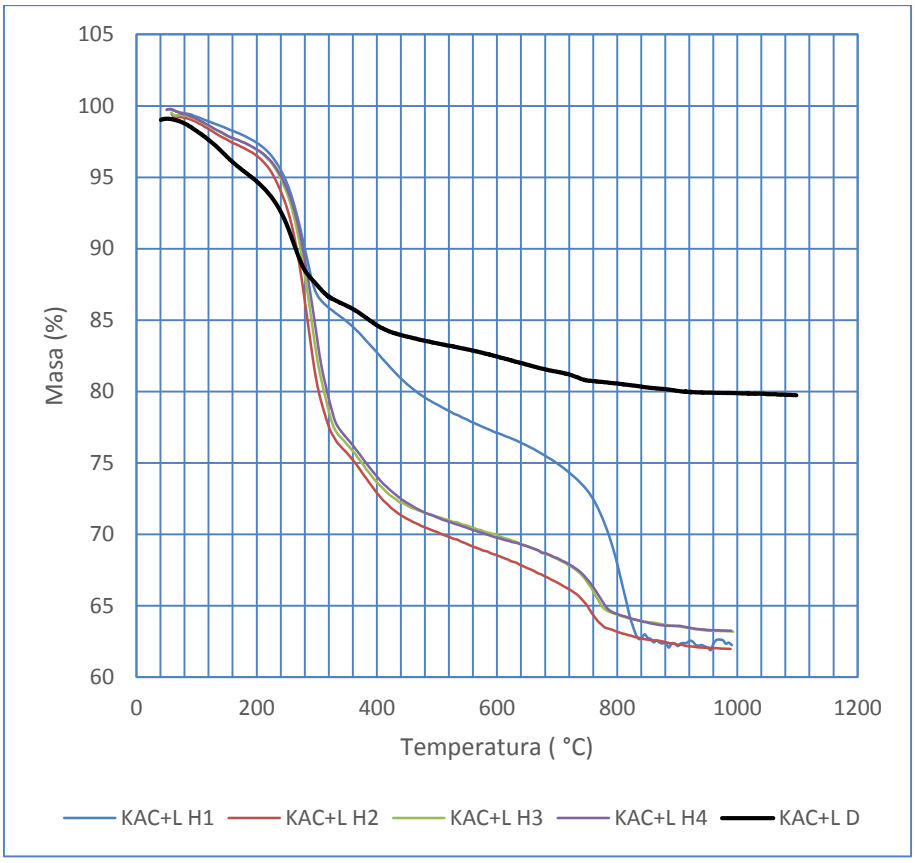


Slika 4.76. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena KAC+M

Iz krivulja serije H vidljiv je najveći gubitak mase u rubnom sloju (H1) dok je u ostalim slojevima (H2 – H4) gubitak mase značajno manji. Nadalje, krivulje dobivene iz rezultata termogravimetrijske analize slojeva H2 – H4 vrlo su slične (preklapaju se) dok je krivulja dobivena iz rezultata termogravimetrijske analize sloja H1 značajno viša u području između 300 °C i 700 °C, te značajno niža u području između 700 °C i 900 °C. Iz navedenog se može zaključiti da je rubni sloj uzorka značajno jače zahvaćen zahvaćen karbonatizacijom od ostalih slojeva, odnosno da ugljikov dioksid nije prodro u dubinu uzorka ili je prodro u daleko manjoj mjeri nego u rubni sloj.

Krivulja KAC+M D značajno je niža od krivulja serije H u cijelom ispitivanom temperaturnom području. Između 700 °C i 900 °C vidljiva je jako mala promjena nagiba krivulje, te se na temelju toga može zaključiti da u tom uzorku nije došlo do karbonatizacije, odnosno da je karbonatizacija jako mala.

Na slici 4.77. prikazane su krivulje gubitka mase uzorka KAC+L u ovisnosti o temperaturi.



Slika 4.77. Gubitak mase u ovisnosti o temperaturi za uzorak cementnog kamena KAC+L

Iz krivulja serije H vidljiv je najveći gubitak mase u rubnom sloju (H1) dok je u ostalim slojevima (H2 – H4) gubitak mase značajno manji. Krivulja dobivena iz rezultata termogravimetrijske analize sloja H1 značajno je viša od ostalih krivulja. Iz navedenog se može zaključiti da je i kod ovog uzorka nastalog očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa karbonatizacija daleko više zahvatila rubni sloj uzorka, odnosno da je difuzija ugljikovoga dioksida u dubinu uzorka značajno manja u odnosu na difuziju u rubni sloj iako je sveukupna propusnost uzoraka velika. Time se potvrđuje pretpostavka da je velika propusnost uzoraka uzrokovana pojavom pukotina.

Krivulja KAC+L D prati izgled krivulja KAC+L H između 50 °C i 300 °C, a nakon toga je značajno viša. U temperaturnom području između 700 °C i 900 °C vidljiva je jako mala promjena nagiba krivulje, te se na temelju toga može zaključiti da u tom uzorku nije došlo do karbonatizacije, odnosno da je karbonatizacija jako mala.

Usporedni prikaz gubitaka mase odabranih uzoraka u temperaturnom području od 700 °C do 900 °C, odnosno količina kalcita, prikazan je u tablici 4.44. i na slici 4.78. Vrijednosti su izračunate prema sljedećoj formuli:

$$CaCO_3\ (u\ g\ /\ g\ \check{z}arenog\ uzorka) = \frac{TG(700\ ^oC) - TG(900\ ^oC)}{TG(1000\ ^oC)} \cdot \frac{M(CaCO_3)}{M(CO_2)} \qquad (21)$$

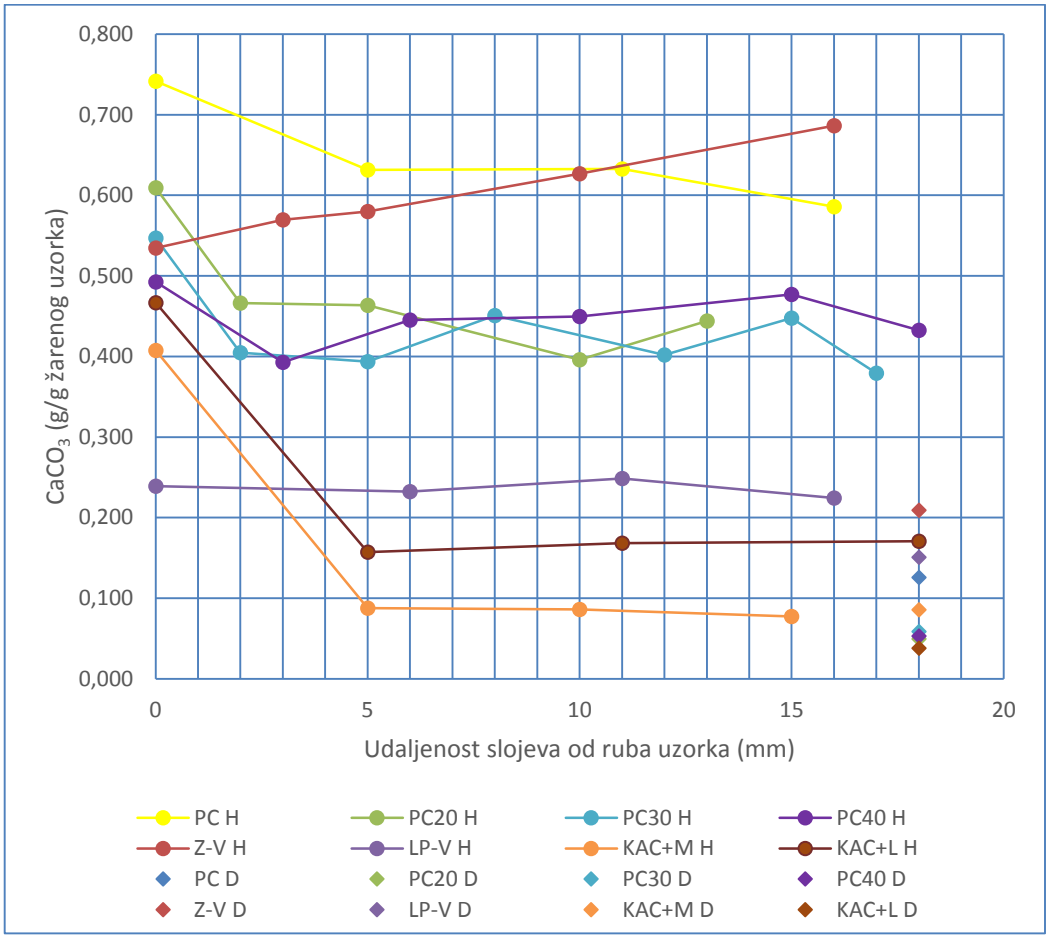
gdje su:

TG	– masa pri određenoj temperaturi (%);
M(CaCO₃)	– molarna masa kalcijevoga karbonata (100 g/mol);
M(CO₂)	– molarna masa ugljikovoga dioksida (44 g/mol);

Tablica 4.44. Gubitak mase po slojevima odabranih uzoraka između 700 °C i 900 °C

	Ostatak mase na kraju žarenja	Gubitak mase između 700 °C i 900 °C	$CaCO_3$	Udaljenost slojeva od ruba uzorka
	(%)	(%)	(g/g žarenog uzorka)	(mm)
PC H1	65,20	21,28	0,742	0
PC H2	67,77	18,83	0,631	5
PC H3	67,95	18,92	0,633	11
PC H4	68,63	17,69	0,586	16
PC D	75,01	4,15	0,126	18
PC20 H1	64,27	17,23	0,609	0
PC20 H2	67,69	13,89	0,466	2
PC20 H3	65,93	13,45	0,464	5
PC20 H4	64,71	11,27	0,396	10
PC20 H5	66,41	12,98	0,444	13
PC20 D	70,47	1,53	0,049	18
PC30 H1	67,97	16,36	0,547	0
PC30 H2	70,55	12,56	0,405	2
PC30 H3	70,10	12,14	0,394	5
PC30 H4	68,04	13,50	0,451	8
PC40 H5	67,60	11,95	0,402	12
PC30 H6	68,78	13,54	0,447	15
PC30 H7	71,78	11,98	0,379	17
PC30 D	72,08	1,86	0,059	18
PC40 H1	67,77	14,69	0,493	0
PC40 H2	69,64	12,03	0,393	3
PC40 H3	68,84	13,48	0,445	6
PC40 H4	68,60	13,57	0,450	10
PC40 H5	68,21	14,32	0,477	15
PC40 H6	69,34	13,20	0,433	18
PC40 D	71,77	1,68	0,053	18
Z-V H1	69,15	16,26	0,534	0
Z-V H2	68,20	17,09	0,570	3
Z-V H3	67,97	17,34	0,580	5
Z-V H4	67,94	18,74	0,627	10
Z-V H5	67,77	20,47	0,686	16
Z-V D	77,02	7,09	0,209	18
LP-V H1	81,01	8,52	0,239	0
LP-V H2	80,97	8,28	0,232	6
LP-V H3	80,24	8,77	0,248	11
LP-V H4	82,68	8,16	0,224	16
LP-V D	84,45	5,60	0,151	18
KAC+M H1	63,72	11,42	0,407	0
KAC+M H2	67,77	2,62	0,088	5
KAC+M H3	67,92	2,57	0,086	10
KAC+M H4	67,45	2,30	0,077	15
KAC+M D	58,03	2,19	0,086	18
KAC+L H1	62,24	12,78	0,467	0
KAC+L H2	61,97	4,29	0,157	5
KAC+L H3	63,17	4,68	0,168	11
KAC+L H4	63,24	4,75	0,171	18
KAC+L D	79,72	1,33	0,038	18

Na slici 4.78. prikazana je količina $CaCO_3$ po slojevima svih odabranih uzoraka serije D i H u temperaturnom području između 700 °C i 900 °C.



Slika 4.78. Količina $CaCO_3$ po slojevima odabranih uzoraka između 700 °C i 900 °C

Iz prikaza je vidljivo da uzorci nastali očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od Portland cementa pokazuju najveći stupanj karbonatizacije na rubnim dijelovima uzoraka (sloj H1) nakon čega količina kalcijevoga karbonata u dubljim slojevima (H2 – H7) pada. Generalno, može se zaključiti da kod uzoraka nastalih očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od Portland cementa najveći udio kalcita ima uzorak PC bez zeolita, a da uzorci sa zeolitom pokazuju slične vrijednosti udjela kalcita. Ipak, uspoređujući samo uzorke koji sadrže zeolit (PC20, PC30 i PC40) može se razlučiti da se količina kalcita u uzorcima smanjuje s povećanjem udjela zeolita. Iznimka je uzorak s 40 % zeolita (PC40) kod kojega udio kalcita u slojevima H1 i H2 prati trend smanjenja s povećanjem udjela zeolita dok kasnije u slojevima H3 – H5 raste ostvarujući maksimalnu vrijednost u sloju H5 (0,477 g/g žarenog uzorka) približavajući se vrijednosti udjela u sloju H1 (0,493 g/g žarenog uzorka),

nakon čega se opet smanjuje na nešto nižu vrijednost u samom središtu uzorka (sloj H6 – 0,433 g/g žarenog uzorka). Uzorci serije D koji nisu bili izloženi vodi zasićenoj s CO_2 pokazuju znatno niže vrijednosti udjela kalcita (0,049 g/g žarenog uzorka – 0,126 g/g žarenog uzorka).

Uzorci nastali očvršćavanjem cementnih kaša na bazi mješavina zgure i vapna (Z-V) te letećeg pepela i vapna (LP-V) serije H imali su različite količine i rasporede kalcita u uzorcima, pokazujući u potpunosti drukčiji trend od svih ostalih uzoraka. Naime, uzorak Z-V imao je najmanje kalcita na rubnom dijelu uzorka s kontinuiranim povećanjem njegove količine s dubinom. Pri tome je najniža vrijednost bila relativno visoka (0,534 g/g žarenog uzorka), odmah ispod vrijednosti sloja H1 uzorka PC30, a najviša (0,686 g/g žarenog uzorka) odmah ispod najviše zabilježene vrijednosti svih uzoraka (sloj H1 uzorka PC). Uzorak LP-V imao je po svim dubinama uzorka manju količinu kalcita od svih uzoraka nastalih očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od Portland cementa (PC, PC20, PC30 i PC40) te od uzorka Z-V. Nadalje, količina kalcita u uzorku LP-V bila je jednolika po svim dubinama uzorka (0,224 g/g žarenog uzorka – 0,248 g/g žarenog uzorka).

Uzorci nastali očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa imali su podjednake količine kalcita na sloju H1 (0,407 g/g žarenog uzorka KAC+M i 0,467 g/g žarenog uzorka KAC+L) kao i ostali odabrani uzorci dok su ostali slojevi serije H imali znatno manje količine u usporedbi s istim slojevima ostalih uzoraka (0,077 g/g uzorka – 0,171 g/g žarenog uzorka), a osobito uzoraka nastalih iz cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa te od geopolimera na bazi mješavine zgure i vapna. Pri tome su količine kalcita u slojevima H2 – H4 uzorka KAC+M serije H (0,077 g/g žarenog uzorka – 0,088 g/g žarenog uzorka) bile vrlo blizu količini kalcita u uzorku KAC+M serije D (0,086 g/g žarenog uzorka) što dokazuje da u tim slojevima nije bilo karbonatizacije. Količine kalcita u slojevima H2 – H4 uzorka KAC+L serije H (0,157 g/g žarenog uzorka – 0,171 g/g žarenog uzorka) bile su veće od količine kalcita u uzorku KAC+L serije D (0,038 g/g žarenog uzorka) ali znatno manje od količina u istim slojevima uzoraka serije H nastalih očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa te od geopolimera na bazi mješavine zgure i vapna. Nešto manju količinu imali su i u usporedbi s istim slojevima uzoraka nastalih očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od geopolimera na bazi mješavine letećeg pepela i vapna. To dokazuje da je u uzorku KAC+L karbonatizacija u dubljim slojevima nastupila, ali u znatno manjoj mjeri nego u ostalim odabranim uzorcima koji nisu nastali iz cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa, ponajprije od Portland cementa te od geopolimera na bazi mješavine zgure i vapna.

4.4.5.3. Rendgenska difrakcijska analiza uzoraka cementnog kamena

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je najznačajnija fizikalna metoda određivanja krute tvari. Pomoću nje se kristalne supstance mogu i kvalitativno i kvantitativno analizirati, ali njena najveća primjena je u određivanju strukture kristala.

Kada snop rendgenskih zraka padne na monokristal dio zraka prolazi, dio se apsorbira, a dio se raspršuje na elektronskom omotaču svakog atoma. Rendgensku difrakciju najjednostavnije je interpretirao Bragg. Prema njemu je difrakcija rendgenskih zraka njihova refleksija sa zamišljenih ekvidistantnih ploha kristalne rešetke. Do pojačanja amplitude reflektiranih rendgenskih zraka s ekvidistantnih ploha doći će ako jedna zraka zaostaje za drugom za cjelobrojni umnožak valne duljine, što je dano Bragg-ovom jednadžbom:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (22)$$

gdje su:

θ	– kut pri kojim dolazi do pojačanja amplitude reflektiranih zraka (°) ;
λ	– valna duljina primijenjenog zračenja (m);
d	– razmak između ekvidistantnih ravnina (m);
n	– cijeli broj.

Poznavajući vrijednosti valne duljine (λ) i kuta (θ) može se pomoću ove jednadžbe odrediti razmak između ekvidistantnih ravnina (d). Rezultat takve analize je difraktogram iz kojeg se prema visini i položaju pikova mogu kvalitativno i kvantitativno odrediti mineralne faze u uzorku (Ramachandran i Beaudoin, 2001).

Kvalitativna rendgenska analiza temelji se na činjenici da dvije različite kristalne tvari, zbog različitog rasporeda ili vrste atoma, nikada neće dati istu rendgensku sliku, dok će isti mineral uvijek davati istu sliku. Sustav identifikacije nepoznate kristalne supstance na temelju snimljenog difraktograma, u današnje je vrijeme u potpunosti razrađen zbog velikog broja kristalnih spojeva. Za identifikaciju se koristi Hanawalt sustav u kojem su kristalni spojevi svrstani u skupine po razmaku d najjačeg intenziteta. Iz difraktograma se najprije odrede kutevi θ, a zatim se preko Bragg-ove jednadžbe izračunaju međuplošne udaljenosti između ekvidistantnih ravnina (d). Vrijednosti međuplošnih udaljenosti se uspoređuju za 3 pika najjačeg intenziteta, te se na taj način dolazi do naziva i kemijske formule spoja, te broja kartice. Kartica sadrži sve d vrijednosti tog spoja, Müllerove indekse h, k i l, te parametre

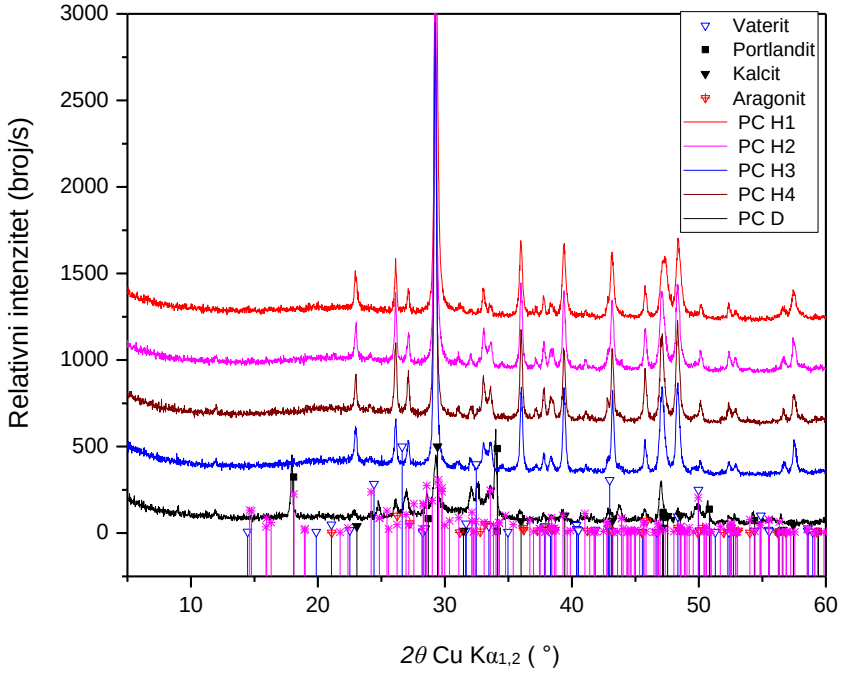
jedinične ćelije. Na taj način identificiran je nepoznati spoj (Ramachandran i Beaudoin, 2001).

Kvantitativna rendgenska analiza temelji se na činjenici da je intenzitet difrakcijskog maksimuma pojedine komponente u smjesi proporcionalan masenom udjelu te faze u smjesi. Na tu ovisnost utječe i apsorpcijski koeficijent koji ovisi o koncentracijama komponenata. Kod kvantitativne rendgenske analize najvažnija je i najviše se primjenjuje metoda unutarnjeg standarda. Kod nje se uzorku dodaje nova komponenta (standard) uvijek u istoj količini, te se mjeri omjer intenziteta difrakcijskog maksimuma ispitivane tvari s difrakcijskim maksimumom standarda. Standard mora biti kristalizirana, stabilna tvar, čiji se difrakcijski maksimum ne poklapa s maksimumom tvari koju određujemo (Ramachandran i Beaudoin, 2001).

Za rendgensku difrakcijsku analizu korišten je instrument za rendgensku difrakciju XRD-6000, proizvođača Shimadzu s rendgenskom cijevi s Cu Kα zračenjem i Ni filtrom.

Na slikama 4.79. – 4.87. prikazani su difraktogrami rendgenskih difrakcijskih analiza svih odabranih uzoraka. Za svaki uzorak izrađena je jedna slika koja sadrži difraktograme svih slojeva tog uzorka (serije D i H).

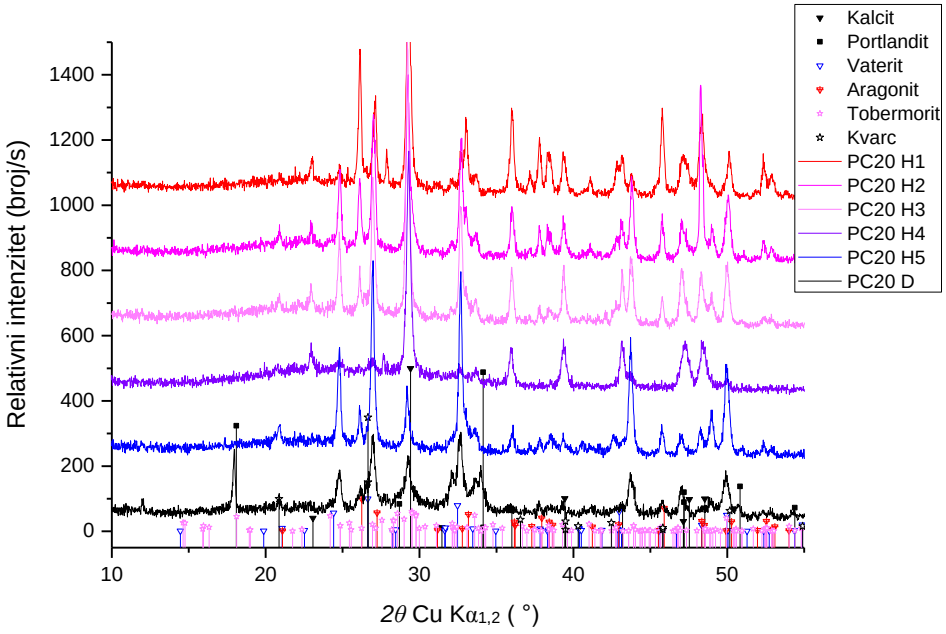
Na slici 4.79. prikazani su rezultati rendgenske difrakcijske analize uzorka cementnog kamena PC.



Slika 4.79. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena PC

Na slici 4.79. vidi se prisutnost kalcijevoga karbonata i kalcijevoga hidroksida u uzorku PC serije D, te potpuni nestanak kalcijevoga hidroksida uz izraženu prisutnost kalcijevoga karbonata u svim slojevima serije H. Kalcijev karbonat je u uzorku serije D najviše zastupljen kao kalcit dok su aragonit i vaterit manje zastupljene faze. U uzorku serije H pored kalcita kojeg ima najviše, prisutan je i aragonit.

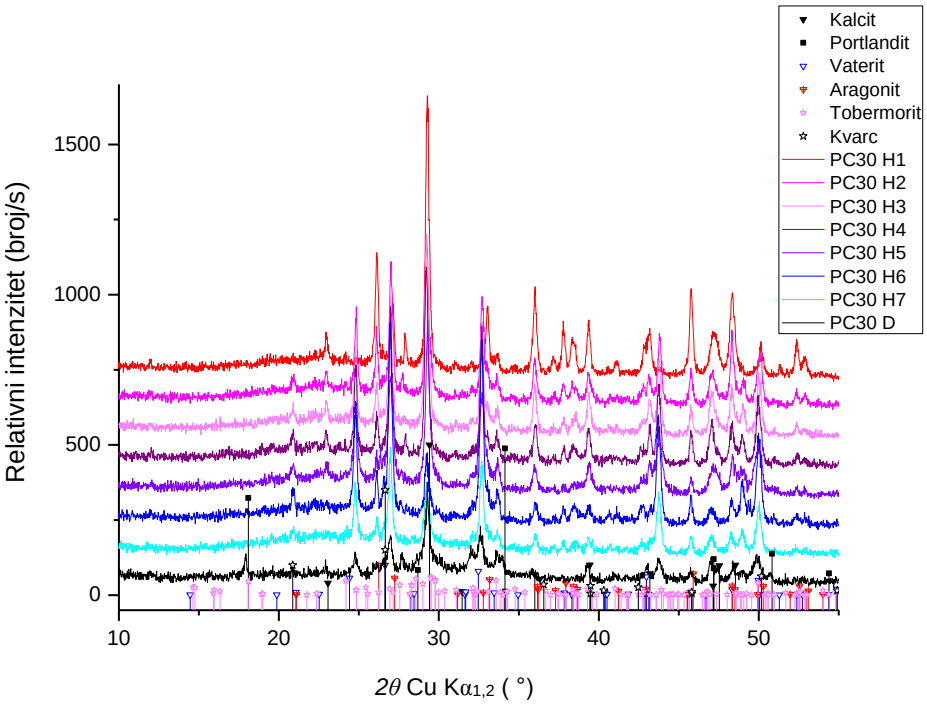
Na slici 4.80. prikazani su difraktogrami svih slojeva uzorka PC20.



Slika 4.80. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena PC20

Na difraktogramima slojeva serije H uočava se prisutnost SiO_2. Njegov udio u sastavu vezan je uz zeolit klinoptilolit u kojem dolazi kao primjesa. Veća količina kvarca vidljiva je na difraktogramima svih slojeva serije H, a njegov udio najmanji je na rubnom dijelu uzorka i proporcionalno raste s dubinom. Takav raspored udjela SiO_2 može se objasniti većom izloženošću rubnih slojeva vodi zasićenoj s CO_2 u kojoj su se uzorci nalazili 80 dana pri 100 °C i 7 Mpa zbog čega je najvećim dijelom SiO_2 izlužen i ispran s rubnih dijelova uzorka. Iz difraktograma se također može uočiti da su na slojevima H1 – H4 nastali kalcit i aragonit dok je u središtu uzorka vidljiva prisutnost vaterita.

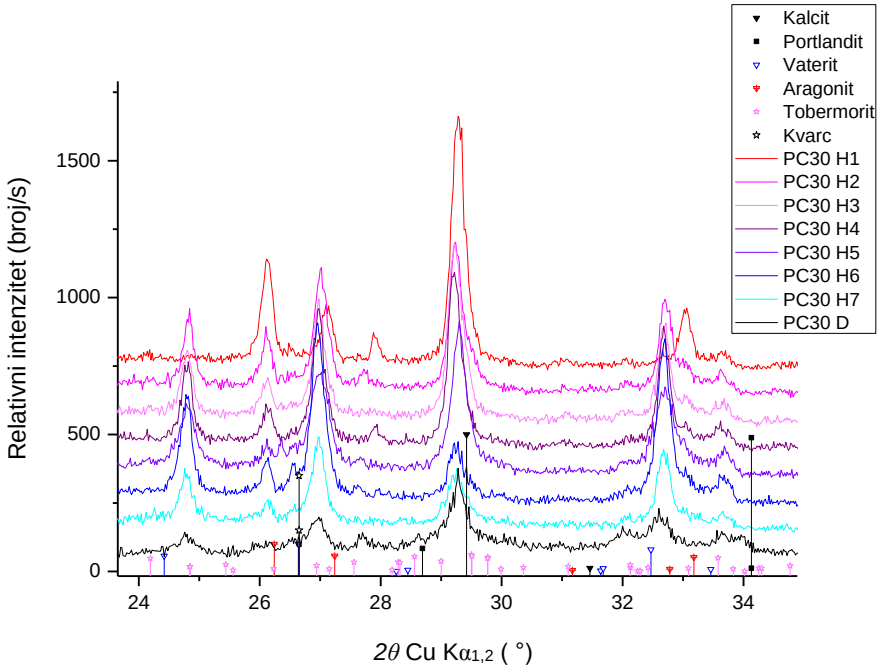
Slika 4.81. prikazuje difraktograme svih slojeva uzorka PC30.



Slika 4.81. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena PC30

Na difraktogramima slojeva serije H uočava se veća prisutnost kvarca u slojevima H2 – H7, a udio raste s dubinom. U rubnom sloju (H1) kvarca ima znatno manje. Nadalje, iz difraktograma se može uočiti da relativni udjeli kalcita i aragonita s dubinom opadaju dok udio vaterita raste. U uzorku serije D javlja se kalcijev hidroksid (portlandit) u tragovima.

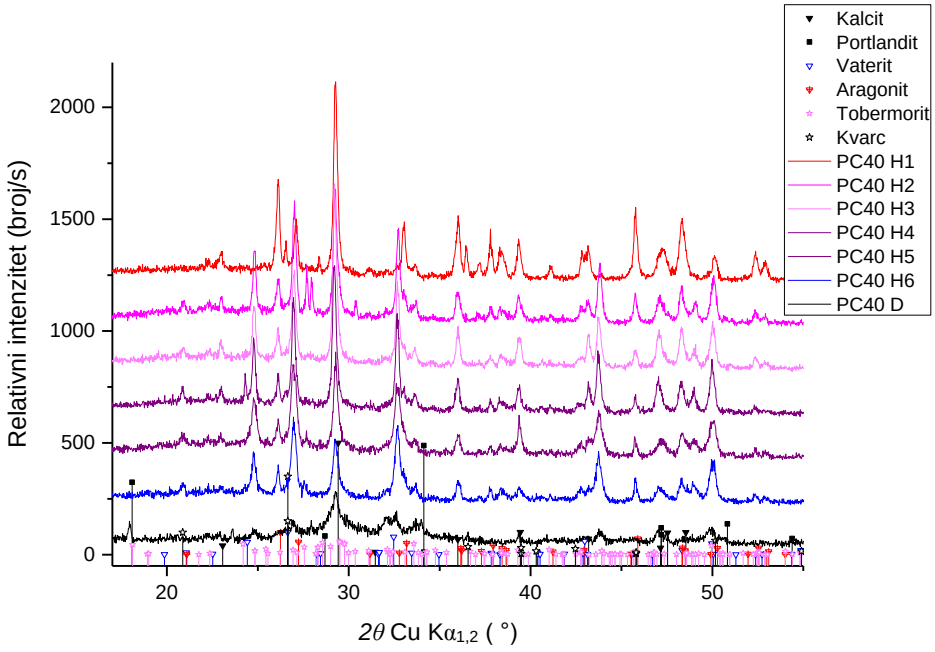
Na slici 4.82. prikazani su uvećani difraktogrami svih slojeva uzorka PC30.



Slika 4.82. Detalj rezultata rendgenske difrakcijske analize uzorka cementnog kamena PC30

Iz difraktograma se može vidjeti da na rubnom dijelu uzorka serije H nastaje preferirano kalcit i aragonit čiji udjeli prema unutrašnjosti opadaju dok relativni udio vaterita prema unutrašnjosti raste.

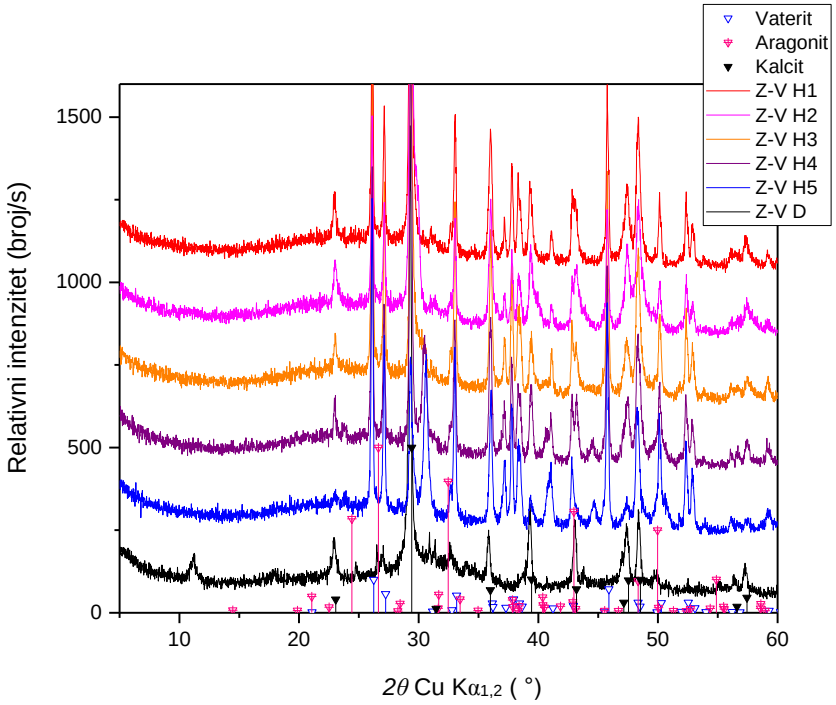
Na slici 4.83. prikazani su difraktogrami svih slojeva uzorka PC40.



Slika 4.83. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena PC40

Na difraktogramima slojeva serije H od minerala kalcijevoga karbonata vidljiv je najveći udio kalcita i aragonita na rubnim dijelovima uzorka dok je u unutrašnjosti najviše zastupljen vaterit. Udjeli kalcita i aragonita se prema unutrašnjost smanjuju, a udio vaterita se povećava. Udio kvarca raste s dubinom. Tragovi portlandita uočljivi su u uzorku serije D. Od minerala kalcijevoga karbonata u uzorku serije D najviše ima kalcita i vaterita.

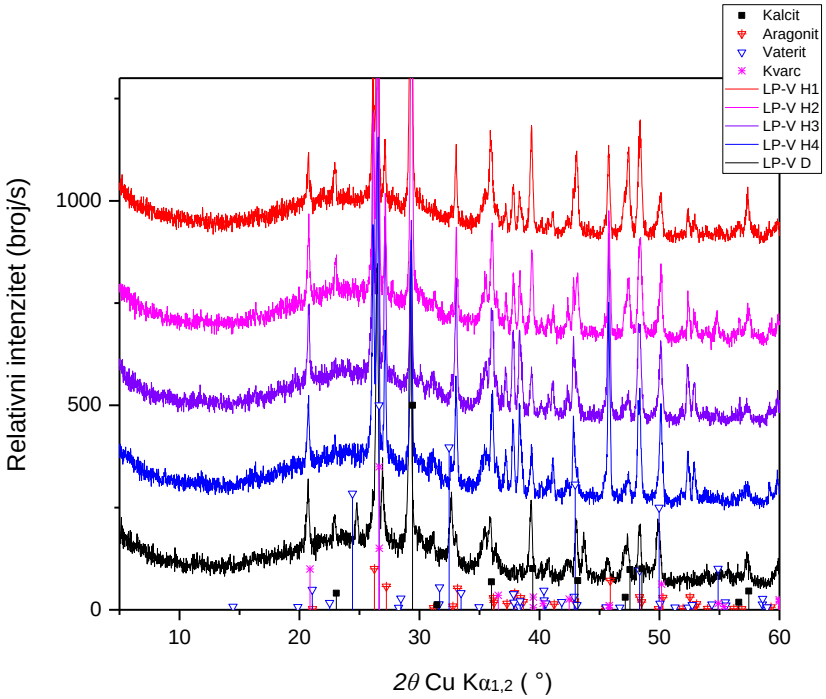
Na slici 4.84. prikazani su rezultati rendgenske difrakcijske analize za sve slojeve uzorka Z-V (serije D i H).



Slika 4.84. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena Z-V

U uzorku serije D kalcit prevladava od minerala kalcijevoga karbonata dok vaterita ima u tragovima. Kvarca ima u manjoj količini, a u tragovima se vide kalcij-silikat-hidrati. U uzorku serije H od minerala kalcijevoga karbonata prevladava aragonit kojeg ima nešto više od kalcita u svim slojevima osim u sloju H5 u kojem ga ima znatno više. Mala količina kvarca vidljiva je u sloju H2 dok je sloju H3 prisutan samo u tragovima.

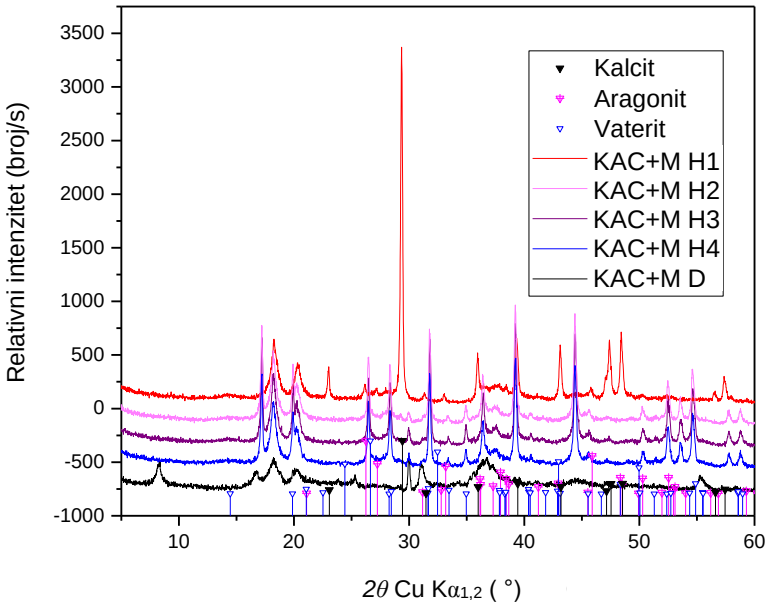
Slika 4.85. prikazuje difraktograme svih slojeva uzorka LP-V (serije D i H).



Slika 4.85. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena LP-V

U uzorku serije D kalcit prevladava od minerala kalcijevoga karbonata dok vaterita ima u manjoj mjeri. Kvarca ima u većoj količini, a u tragovima se vide željezni silikati. Prisutnost kvarca i željeznih silikata vezana je uz leteći pepeo korišten u ovom istraživanju. U uzorku serije H kalcita ima više u odnosu na aragonit u slojevima H1 – H3 dok u sloju H4 prevladava aragonit kojeg ima nešto više od kalcita. U svim slojevima serije H prisutan je kvarc i u tragovima željezni silikati.

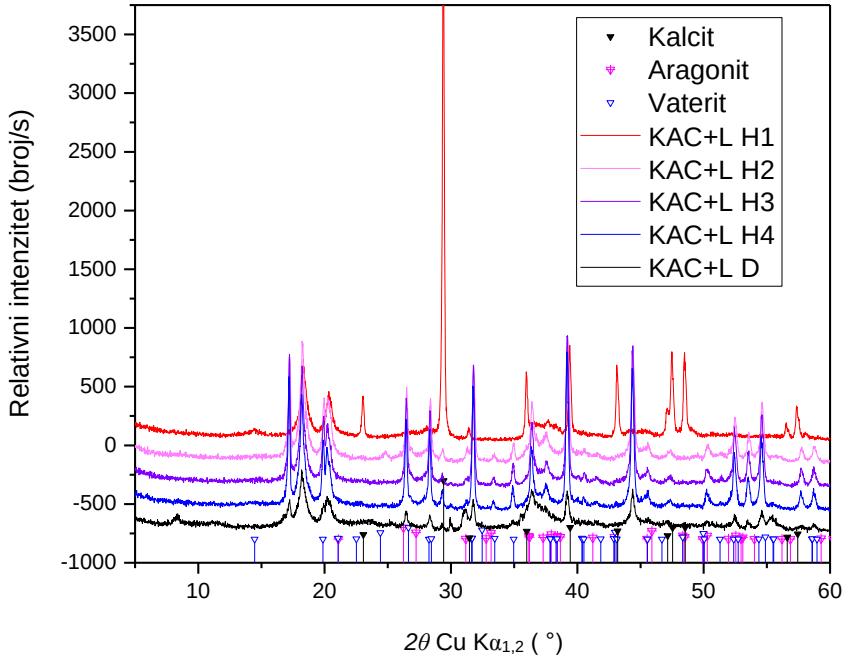
Slika 4.86. prikazuje difraktograme svih slojeva uzorka KAC+M.



Slika 4.86. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena KAC+M

U uzorku serije D prevladava gibsit ($Al(OH)_3$) i kalcij-aluminati dok kalcij-aluminat-hidrata ima u tragovima. U uzorku serije H gibsit ja glavna komponenta sastava u sloju H1, a od minerala kalcijevoga karbonata kalcita ima više u odnosu na aragonit. U ostalim slojevima uzorka serije H osim gibsita kao glavne komponente sastava ima u većoj mjeri i katoita ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,5}(OH)_6$), a kalcit je prisutan kao manje zastupljena komponenta. Osim toga, u uzorku serije H prisutni su kalcij-aluminati i kalcij-alumosilikati.

Na slici 4.87. prikazani su rezultati rendgenske difrakcijske analize za sve slojeve uzorka KAC+L.



Slika 4.87. Rendgenska difrakcijska analiza uzorka cementnog kamena KAC+L

U uzorku serije D glavne faze sastava su gibsit, katoit i kalcij-alumosilikati dok su u manjoj mjeri prisutni kalcij-aluminati. U sloju H1 uzorka serije H prevladavaju kalcit i gibsit, a lateks je prisutan u tragovima. U ostalim slojevima uzorka serije H prisutni su gibsit ($Al(OH)_3$) i katoit ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,5}(OH)_6$) kao glavne komponente sastava dok su kao manje komponente prisutni kalcit, kalcij-alumosilikati, te kalcij-aluminati u tragovima.

5. DISKUSIJA REZULTATA

Sve cementne kaše predviđene za ispitivanje otpornosti cementnog kamena prema CO_2 koroziji uspješno su optimirane na način da ispunjavaju kriterije opće primjenjivosti u bušotinskim uvjetima. Međutim, cementne kaše pripremljene od geopolimera te od kalcij-aluminatnog cementa s dodatkom mikrokuglica nisu uspjele zadovoljiti kriterije zadane rudarskim projektima koji se odnose na utiskivanje CO_2 u bušotine eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić (tablica 4.13.)

Iz rezultata provedenih ispitivanja svojstava cementnog kamena može se zaključiti da je korozija uzrokovana ugljikovim dioksidom zabilježena kod uzoraka nastalih očvršćavanjem svih ispitivanih cementnih kaša. Najmanja difuzija ugljikovoga dioksida u strukturu cementnog kamena zamijećena je, kako je i očekivano na temelju dosad obavljenih istraživanja (Onan, 1984; Benge i Dew, 2005; Benge, 2005; Sugama, 2006a), kod uzoraka cementnog kamena nastalih iz cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa.

5.1. Optimiranje sastava cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa sa zeolitom

Tijekom optimiranja sastava cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa s dodatkom zeolita (PC20, PC30 i PC40) bilo je neophodno mijenjati udio vode i ostalih dodataka cementu, što otežava procjenu učinka zeolita na svojstva cementne kaše i cementnog kamena. Naime, smanjenjem udjela zeolita povećava se udio vode u odnosu na ukupnu količinu čvrstih čestica što uzrokuje smanjenje gustoće, ali i pojavu prekomjerne slobodne vode koja smanjuje viskoznost i uzrokuje pojavu sedimentacije. Stoga se pri optimiranju sastava s različitim udjelima zeolita moralo:

- promijeniti udio vode,
- dodati staklene mikrokuglice u svrhu smanjenja gustoće cementnih kaša,
- promijeniti udjele ostalih dodataka cementu.

Hidraulički proračun cementacije nove proizvodne kolone nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama za utiskivanje CO_2 na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić, te obavljene analize cementnih kaša pokazali su da se optimirani sastavi cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa sa zeolitom mogu primjenjivati za cementaciju kolone nominalnog promjera 101,6 mm (4“) do temperature 100 °C i do tlaka 20 MPa. Navedene kaše uz povećanje količine usporivača zgušnjavanja mogle bi se primjenjivati i za cementacije do statičke temperature na dnu bušotine 110°C. Za primjenu u uvjetima viših

temperatura potrebna je veća količina kvarca čime bi se dizajn cementne kaše u potpunosti morao promijeniti. Cementne kaše optimiranog sastava na bazi Portland cementa i zeolita imale su količinu slobodne vode jednaku nuli, API filtraciju ispod 150 ml i izostanak sedimentacije, te bi se mogle primjenjivati i za cementacije kolona zaštitnih cijevi promjera većih od 101,6 mm (4“). Međutim, ukoliko bi se takve kolone cementirale u bušotinama u kojima se nalazi visoko gelirana isplaka ili isplaka velike viskoznosti, više ne bi ostvarivale zadovoljavajuću učinkovitost istiskivanja isplake. Isplaku bi u tom slučaju trebalo optimirati na način da joj vrijednosti reoloških parametara budu niže od vrijednosti reoloških parametara cementne kaše kako bi se spriječio prodor cementne kaše kroz nju (*engl. Channeling*), odnosno njeno zaostajanje za cementnom kašom tijekom cementacije.

Tlačna čvrstoća cementnog kamena uzoraka nastalih očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od Portland cementa sa zeolitom (tablica 4.41. i slika 4.62.) smanjuje se s povećanjem udjela zeolita, ali je prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 veća (PC20 – prosječna vrijednost: 37,56 MPa; PC30 – prosječna vrijednost: 32,40 MPa i PC40 – prosječna vrijednost: 27,53 MPa) u odnosu na tlačnu čvrstoću uzoraka nastalih očvršćavanjem cementne kaše na bazi referentnog sastava s Portland cementom (PC – prosječna vrijednost: 25,37 MPa). Pri tome je uzorak nastao očvršćavanjem iz cementne kaše pripremljene od Portland cementa s 20 % zeolita (PC20) imao povećanje tlačne čvrstoće od 48 %, a uzorak nastao očvršćavanjem iz cementne kaše pripremljene od Portland cementa s 40 % zeolita (PC40) tek 8,5 % u odnosu na tlačnu čvrstoću uzoraka nastalih očvršćavanjem cementne kaše na bazi referentnog sastava s Portland cementom. Tlačna čvrstoća uzoraka PC20, PC30 i PC40 bila je manja od tlačne čvrstoće uzoraka KAC+L (prosječna vrijednost: 48,60 MPa), a tlačna čvrstoća uzoraka PC20 i PC30 bila je veća od tlačne čvrstoće uzoraka KAC+M (prosječna vrijednost: 34,98 MPa). Na primjer tlačna čvrstoća uzorka PC20 bila je za 7,4 % veća od tlačne čvrstoće uzorka KAC+M i za 22,7 % manja od tlačne čvrstoće uzorka KAC+L.

Vrijednosti tlačne čvrstoće uzoraka cementnog kamena, nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, smanjile su se linearno s povećanjem udjela zeolita i to za 5 % u uzorcima PC20 (prosječna vrijednost: 20,78 MPa), za 12,8 % u uzorcima PC30 (prosječna vrijednost: 18,99 MPa) i za 28,3 % u uzorcima PC40 (prosječna vrijednost: 15,62 MPa) u odnosu na tlačnu čvrstoću uzorka PC (prosječna vrijednost: 21,79 MPa). U odnosu na uzorke cementnog kamena nastale iz cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa (KAC+M – prosječna vrijednost: 28,24 MPa i KAC+L – prosječna vrijednost: 17,77 MPa), tlačna čvrstoća uzoraka PC20, PC30 i PC40 bila je manja od tlačne čvrstoće uzoraka KAC+M, a tlačna čvrstoća uzoraka PC20 i PC30 bila je veća od tlačne čvrstoće uzoraka KAC+L.

Poroznost uzoraka cementnog kamena na bazi Portland cementa s dodatkom zeolita (tablica 4.42. i slika 4.63.) je prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, u odnosu na uzorak PC (prosječna vrijednost: 23,18 %), smanjena u uzorcima PC20 (prosječna vrijednost: 20,58 %) i PC30 (prosječna vrijednost: 20,15 %) dok je u uzorku PC40 povećana (prosječna vrijednost: 26,84 %). U odnosu na uzorke nastale iz cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa (KAC+M – prosječna vrijednost: 5,75 % i KAC+L – prosječna vrijednost 9,64 %), poroznost uzoraka cementnog kamena je značajno povećana (od 2,1 do 4,7 puta ovisno o udjelu zeolita u sastavu). Smanjena poroznost cementnog kamena, ponajprije uzoraka nastalih očvršćavanjem iz cementne kaše na bazi Portland cementa s 20 % i 30 % zeolita, može se objasniti pucolanskom aktivnošću zeolita koja se odvija tijekom hidratacije cementne kaše. Naime, hidratacijom cementne kaše pripremljene s Portland cementom nastaju Ca^{2+} i OH^- ioni, te se povećava pH cementne kaše. Zeoliti se u otopinama visoke pH vrijednosti počinju raspadati (Benning *et al.*, 2000; Wilkin i Barnes, 1998; Čižmek *et al.*, 1997). Ukoliko se u cementnoj kaši nalaze i zeoliti, nastali OH^- ioni napadaju njihovu strukturu uzrokujući raspad i nastanak novih iona poput $[SiO(OH)_3]^-$ i $[Al(OH)_4]^-$. Ti ioni reagiraju s Ca^{2+} tvoreći hidratizirane kalcijeve silikate (C-S-H) i aluminate, a rezultat je poboljšana mikrostruktura cementnog kamena i smanjenje propusnosti (Perraki *et al.*, 2003). Prema nekim autorima (Uzal i Turanli, 2012) moguć je nestanak $Ca(OH)_2$ u potpunosti što bi za cementni kamen u okolini CO_2 otopljenog u vodi ili u superkritičnom stanju značilo smanjenje nastanka kalcijevoga karbonata i shodno tome njegovog izluživanja koje uzrokuje povećanje poroznosti.

Međutim, poroznost uzoraka nastalih očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od Portland cementa sa zeolitom, nakon izlaganja vodi zasićenoj CO_2, bila je povećana (PC20 – prosječna vrijednost: 41,82 %; PC30 – prosječna vrijednost: 45,71 % i PC40 – prosječna vrijednost: 49,52 %) u odnosu na prosječnu vrijednost poroznosti uzoraka nastalih iz cementne kaše referentnog sastava s Portland cementom (PC – 35,83 %). Nadalje, povećanje poroznosti je pratilo linearni trend pri čemu su najmanje povećanje poroznosti imali uzorci PC20 (17 %), a najveće uzorci PC40 % (38 %) što upućuje na zaključak da se dodatkom zeolita nije postigao očekivani učinak smanjenja poroznosti. Pretpostavka je da je odstupanje od očekivanih rezultata posljedica prevelikog udjela zeolita u sastavu cementne kaše koji, zbog svoje vrlo porozne strukture, utječe na propusnost cementnog kamena. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da je čak i ishodišno određena količina zeolita u udjelu od 20 % na masu cementa previše. Shodno tome, proizlazi da primjena zeolita zahtijeva određivanje njegovog optimalnog udjela u sastavu, manjeg od 20 % na masu cementa, te da ga je potrebno

odrediti na način da zeolita bude dovoljno isključivo za potpunu potrošnju svog slobodnog kalcijevoga hidroksida i njegovu pretvorbu sekundarnim reakcijama vezanja u dodatni C-S-H gel. Svaka dodatna količina koja bi ostala nerazgrađena uslijed nedostatka Ca^{2+} i OH^- iona mogla bi uzrokovati povećanu propusnost te posljedično još lakšu difuziju ugljikovoga dioksida u odnosu na cementni kamen nastao očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od čistog Portland cementa (bez dodatka zeolita).

U odnosu na uzorke nastale iz cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa (KAC+M – prosječna vrijednost: 9,24 % i KAC+L: prosječna vrijednost: 13,57 %) poroznost je značajno veća (od 3,1 do 5,4 puta ovisno o udjelu zeolita).

Uzorci cementnog kamena nastali iz cementne kaše pripremljene od Portland cementa s dodatkom zeolita imali su oštećenu seriju H te stoga na njima nije bilo moguće provesti ponovljena ispitivanja poroznosti i propusnosti nakon podrezivanja baza uzoraka cementnog kamena serije H.

Propusnosti uzoraka cementnog kamena (tablica 4.43. i slika 4.64.) su, prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, povećane od 2,1 do 2,8 puta (PC20 – prosječna vrijednost: $1{,}98 \cdot 10^{-3}$ μm^2; PC30 – prosječna vrijednost: $1{,}86 \cdot 10^{-3}$ μm^2; PC40 – prosječna vrijednost: $2{,}48 \cdot 10^{-3}$ μm^2) dok su vrijednosti nakon izlaganja povećane između 10% i 4 puta (PC20 – prosječna vrijednost: $0{,}11 \cdot 10^{-3}$ μm^2; PC30 – prosječna vrijednost: $1{,}40 \cdot 10^{-3}$ μm^2; PC40 – prosječna vrijednost: $0{,}25 \cdot 10^{-3}$ μm^2) u odnosu na referentni uzorak PC (prosječna vrijednost prije izlaganja vodi zasićenoj CO_2: $0{,}90 \cdot 10^{-3}$ μm^2; prosječna vrijednost nakon izlaganja vodi zasićenoj CO_2: $0{,}10 \cdot 10^{-3}$ μm^2). Povećane propusnosti uzoraka PC20, PC30 i PC40, prije njihova izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, potvrđuju pretpostavku da količina zeolita koja ostane nerazgrađena uslijed nedostatka Ca^{2+} i OH^- može uzrokovati povećanu propusnost. Značajno lošiji rezultati tlačne čvrstoće, poroznosti i propusnosti uzoraka cementnog kamena nakon njihova izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 potvrđuju teoriju da povećana propusnost cementnog kamena prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2 omogućava lakšu difuziju ugljikovoga dioksida u uzorke tijekom njihove izloženosti vodi zasićenoj s CO_2.

S obzirom na to da je u uzorcima cementnog kamena nastalim iz cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa (KAC+M i KAC+L) identificirana pojava pukotina, njihova propusnost nije uspoređivana s propusnošću referentnog cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene od Portland cementa (PC).

Vizualne promjene nakon premazivanje površina radijalnih presjeka uzoraka fenolftaleinom (slika 4.65.), prije izlaganja uzoraka vodi zasićenoj CO_2, prikazuju smanjenje intenziteta obojanosti uzoraka s dodatkom zeolita u odnosu na referentni sastav na temelju

Portland cementa. Pri tome valja napomenuti da se shodno dobivenim rezultatima poroznosti, također može pretpostaviti da promjena boje na uzorcima sa zeolitom nije zbog neiskorištenog kalcijevoga hidroksida tijekom hidratacije nego zbog neizreagiranog zeolita koji ima tendenciju povećanja pH vrijednosti sustava u kojem se nalazi (Rivera *et al.*, 2000). Nakon izlaganja, na niti jednom uzorku temeljenom na Portland cementu nije primjećena promjena boje što upućuje na zaključak da je ugljikov dioksid u potpunosti prodro u središte uzoraka te da je reakcija karbonatizacije u njima završena.

Daljnja istraživanja ove vrste cemenata potrebna su u svrhu utvrđivanja optimalnog udjela zeolita u sastavu cementne kaše koji bi, s jedne strane osigurao potpunu potrošnju svog slobodnog kalcijevoga hidroksida tijekom hidratacije, a s druge strane istovremeno ne bi uzrokovao povećanje propusnosti cementnog kamena.

5.2. Optimiranje sastava cementnih kaša pripremljenih od geopolimera

Uzorci cementnog kamena nastali očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od geopolimera (Z-V i LP-V) općenito su pokazali nedostatna vezivna svojstva, odnosno postigli su vrlo nisku tlačnu čvrstoću cementnog kamena. Poboljšanje se pokušalo ostvariti smanjenjem udjela vode što je rezultiralo povećanjem viskoznosti cementnih kaša i posljedično primjenom visokih udjela dispergatora (1,23 % do 1,50 % na masu cementa) te izbacivanjem smanjivača filtracije. Rezultat su bile cementne kaše koje po pitanju tlačne čvrstoće i API filtracije zadovoljavaju osnovne uvjete za primjenu u bušotinskim uvjetima ali nisu primjenjive za cementacije novih proizvodnih kolona nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama za utiskivanje CO_2 na ekspoatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić.

Hidraulički proračun cementacije nove proizvodne kolone nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama za utiskivanje CO_2 na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić pokazao je primjenjivost cementnih kaša pripremljenih od geopolimera glede razvitka tlakova tijekom cementacije. Međutim, postignute vrijednosti tlačne čvrstoće, API filtracije i gustoće nisu zadovoljile postavljene kriterije rudarskih projekata. Njihova primjenjivost u nekim drugim bušotinskim uvjetima je moguća, ali ograničena na cementacije u kojima se ne zahtijeva visoka tlačna čvrstoća cementnog kamena i niska filtracija cementne kaše.

Tlačna čvrstoća cementnog kamena nastalog očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od geopolimera (tablica 4.41. i slika 4.62.) bila je znatno manja, a poroznost znatno veća od uzoraka nastalih iz cementnih kaša referentnih sastava (PC, KAC+M i

KAC+L) prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2. Tlačna čvrstoća uzorka Z-V (prosječna vrijednost: 7,17 MPa), prije izlaganja vodi zasićenoj CO_2, bila je 3,5 puta manja od tlačne čvrstoće uzoraka PC (prosječna vrijednost: 25,37 MPa), 4,9 puta manja od tlačne čvrstoće uzoraka KAC+M (prosječna vrijednost: 34,98 MPa) te 6,8 puta manja od tlačne čvrstoće uzoraka KAC+L (prosječna vrijednost: 48,60 MPa). Tlačna čvrstoća uzorka LP-V (prosječna vrijednost: 4,30 MPa) bila je 5,9 puta manja od tlačne čvrstoće uzorka PC, 8,1 puta manja od tlačne čvrstoće uzorka KAC+M te čak 11,3 puta manja od tlačne čvrstoće uzorka KAC+L.

Nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, tlačna čvrstoća cementnog kamena uzorka Z-V (prosječna vrijednost: 10,75 MPa) bila je 49,9 % veća u odnosu na vrijednost prije izlaganja, ali još uvijek 50,7 % manja od tlačne čvrstoće uzorka PC (prosječna vrijednost: 21,79 MPa), 61,9 % manja od tlačne čvrstoće uzorka KAC+M (prosječna vrijednost: 28,24 MPa) te 39,5 % manja od tlačne čvrstoće uzorka KAC+L (prosječna vrijednost: 17,77 MPa).

Uzorci cementnog kamena nastalog iz cementne kaše na bazi mješavine pucolan-vapno (LP-V), testirani nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, raspuknuli su se odmah na početku testiranja tlačne čvrstoće čime je potvrđena njihova neprimjenjivost u bušotinama ~~vezanim~~ za utiskivanje ugljikovoga dioksida u podzemna ležišta.

Poroznosti uzoraka cementnog kamena Z-V i LP-V (tablica 4.42. i slika 4.63.) su prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, u odnosu na uzorke PC (prosječna vrijednost: 23,18 %), pokazale vrijednosti veće za 29,50 % na uzorku Z-V (prosječna vrijednost: 30,02 %), odnosno 86,60 % na uzorku LP-V (prosječna vrijednost: 43,26 %). S obzirom na to da su uzorci cementnog kamena nastalog očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa prije izlaganja imali niže vrijednosti poroznosti (KAC+M – prosječna vrijednost: 5,75 %; KAC+L – prosječna vrijednost: 9,64 %) od uzoraka nastalih očvršćavanjem cementne kaše referentnog sastava na bazi Portland cementa (PC – prosječna vrijednost: 35,83 %), odnos vrijednosti poroznosti uzoraka cementnog kamena nastalog očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od geopolimera (Z-V i LP-V) i vrijednosti poroznosti uzoraka nastalih očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa (KAC+M i KAC+L) bio je još veći (od 3,1 do 7,5 puta).

Nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, poroznost uzorka Z-V (prosječna vrijednost: 37,91 %) je bila samo 6 % veća od poroznosti uzorka PC (prosječna vrijednost: 35,83 %), a uzorka LP-V je bila 66,9 % veća (prosječna vrijednost: 59,80 %). U odnosu na kalcij-aluminatne cemente poroznost uzorka Z-V je bila 4,1 puta veća od poroznosti uzoraka KAC+M (prosječna vrijednost: 9,24 %) odnosno 2,8 puta veća od poroznosti uzoraka KAC+L

(prosječna vrijednost: 13,57 %). Uzorak LP-V ostvario je 6,5 puta veću vrijednost od uzorka KAC+M i 4,4 puta veću vrijednost od uzorka KAC+L.

Rezultati ispitivanja poroznosti uzoraka cementnog kamena serije H, nakon podrezivanja njihovih baza, pokazali su povećane vrijednosti poroznosti uzorka Z-V (22,32 %) i smanjene vrijednosti poroznosti uzorka LP-V (10,7 %). Međutim, usporedbom dobivenih vrijednosti poroznosti uzoraka Z-V i LP-V s vrijednostima poroznosti uzoraka PC proizlazi da uzorci Z-V i LP-V nastali iz cementnih kaša pripremljenih od geopolimera i dalje imaju veću poroznost.

Propusnost uzoraka cementnog kamena Z-V i LP-V (tablica 4.43. i slika 4.64.) nastalih iz cementnih kaša pripremljenih od geopolimera je, prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, bila značajno veća od propusnosti uzoraka nastalih iz cementnih kaša na bazi Portland cementa. Propusnost uzoraka Z-V (prosječna vrijednost: $8{,}29 \cdot 10^{-3}$ μm^2) bila je 9,2 puta veća, a propusnost uzoraka LP-V (prosječna vrijednost: $4{,}55 \cdot 10^{-3}$ μm^2) 5,1 puta veća od propusnosti uzoraka PC (prosječna vrijednost: $0{,}90 \cdot 10^{-3}$ μm^2). Tako visoke vrijednosti propusnosti upućivale su na nastanak pukotina u strukturi cementnog kamena koje su već prethodno bile uočene tijekom vizualnog pregleda radijalnih presjeka uzoraka Z-V i LP-V serije H. Usporedbom s uzorcima KAC+M i KAC+L ustanovljena je veća propusnost uzoraka nastalih očvršćavanjem cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa nakon čega je i na njima vizualnim pregledom radijalnih presjeka ustanovljen nastanak pukotina.

Nakon izlaganja, prosječna vrijednost propusnosti uzoraka Z-V iznosila je $0{,}24 \cdot 10^{-3}$ μm^2 što predstavlja smanjenje od 34,5 puta, a uzoraka LP-V $12{,}11 \cdot 10^{-3}$ μm^2 što predstavlja povećanje od 2,7 puta. Pretpostavka je da je do smanjenja propusnosti u uzorcima Z-V došlo uslijed popunjenja pukotina kalcijevim karbonatom dok je do povećanja u uzorcima LP-V došlo najvjerojatnije zbog vrlo slabe mikrostrukture cementnog kamena koja je ustanovljena još tijekom ispitivanja tlačne čvrstoće kada su se svi uzorci LP-V, nakon izlaganja vodi zasićenoj CO_2, raspali i pri najmanjem opterećenju.

Ponovljena ispitivanja propusnosti uzoraka cementnog kamena serije H nakon podrezivanja njihovih baza pokazala su povećane vrijednosti u oba uzorka nastala očvršćavanjem iz cementne kaše pripremljene od geopolimera (Z-V – $0{,}35 \cdot 10^{-3}$ μm^2; LP-V – $13{,}61 \cdot 10^{-3}$ μm^2). Veće povećanje propusnosti pokazao je uzorak Z-V (45,8 %), a manje uzorak LP-V (12,4 %). Međutim, iako je uzorak LP-V pokazao puno manje povećanje propusnosti, njegova propusnost je i dalje bila značajno veća (46,5 puta) od propusnosti uzorka PC ($0{,}29 \cdot 10^{-3}$ μm^2). Uzorak Z-V pokazao je propusnost svega 20,7 % veću od propusnosti uzorka PC.

Vizualne promjene nakon premazivanje površina radijalnih presjeka uzoraka fenolftaleinom (slika 4.66.) nisu pokazale promjene boje niti prije niti nakon izlaganja uzoraka vodi zasićenoj s CO_2.

Na oba uzorka Z-V i LP-V serije H primjećene su pukotine na cijeloj površini njihovog radijalnog presjeka. Međutim, na presjeku uzorka LP-V primjećene su dvije značajno veće pukotine od ostalih pukotina primjećenih na oba uzorka.

5.3. Optimiranje sastava cementnih kaša pripremljenih od Portland cementa i kalcij-aluminatnog cementa

Cementne kaše pripremljene na bazi PC, KAC+M i KAC+L, koje su ujedno odabrane kao referentne kaše, pokazale su primjenjivost u bušotinskim uvjetima s naglaskom na problem usporavanja zgušnjavanja cementnih kaša s kalcij-aluminatnim cementom. Naime, za primjenu u uvjetima cementacije nove proizvodne kolone nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama za utiskivanje CO_2 na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić (100 °C i 20 MPa) bilo je potrebno primjeniti kombinaciju usporivača zgušnjavanja vrlo visokog udjela limunske kiseline i boraksa (4 % limunske kiseline i 2 % boraksa). Time se uspjelo usporiti proces hidratacije i produljiti vrijeme zgušnjavanja cementne kaše KAC+M na 190 minuta, odnosno na 170 minuta za kašu KAC+L. Međutim, tijekom ispitivanja se pokazalo da korištena vrsta kalcij-aluminatnog cementa reagira jedino na tu kombinaciju usporivača zgušnjavanja, to jest da drugi usporivači zgušnjavanja ne uspijevaju dovoljno učinkovito usporiti proces hidratacije. Nadalje, utvrđeno je da je primjenjeni udio navedene kombinacije usporivača zgušnjavanja ujedno i najveći udio koji učinkovito produljuje vrijeme zgušnjavanja, odnosno da udjeli veći od primjenjenog ne samo da ne produljuju vrijeme zgušnjavanja nego ono s povećanjem udjela postaje sve kraće. Daljna ispitivanja potrebna su u svrhu optimiranja sastava cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa za primjenu u bušotinama za utiskivanje ugljikovoga dioksida u podzemna ležišta.

Hidraulički proračun cementacije uz primjenu referentnih cementnih kaša potvrdio je primjenjivost cementnih kaša PC i KAC+L za cemetaciju proizvodne kolone nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama za utiskivanje CO_2 na eksploatacijskim poljima ugljikovodika Žutica i Ivanić. Cementna kaša KAC+M imala je previsoke vrijednosti reoloških parametara zbog čega u simuliranim uvjetima ovog istraživanja nije pokazala primjenjivost. Međutim, u nekim drugim bušotinskim uvjetima, sa zazorima u prstenastom

prostoru većim od 11,35 mm (0,447“), cementna kaša KAC+M može se iskoristiti za različite primjene vezane uz cementacije. S obzirom na to da su kalcij-aluminatni cementi termički stabilni, za primjenu na temperaturama višim od 110 °C ispitivane cementne kaše s kalcij-aluminatnim cementom ne zahtjevaju značajne promjene sastava osim pronalaska rješenja za učinkovito usporavanje hidratacije odnosno produljenje vremena zgušnjavanja.

Tlačna čvrstoća uzoraka cementnog kamena KAC+M bila je, prije izlaganja vodi zasićenoj CO_2, 37,9 % veća (prosječna vrijednost: 34,98 MPa) od tlačne čvrstoće uzoraka PC (25,37 MPa) dok je tlačna čvrstoća uzoraka KAC+L (prosječna vrijednost: 48,60 MPa) bila 91,5 % veća. Vrijednosti su prikazane u poglavlju 4.4.1. (tablica 4.41. i slika 4.62.).

Nakon izlaganja, tlačna čvrstoća se smanjila, ali je još uvijek pokazivala veće vrijednosti od vrijednosti projektirane u rudarskim projektima eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić (> 12 MPa / 24 h). Pri tome je tlačna čvrstoća uzoraka KAC+M (prosječna vrijednost: 28,24 MPa) i dalje ostala veća od tlačne čvrstoće uzoraka PC (prosječna vrijednost: 21,79 MPa) za 29,6 % dok je tlačna čvrstoća uzoraka KAC+L (prosječna vrijednost: 17,77 MPa) pokazivala vrijednost manju za 18,4 %.

Poroznost uzoraka cementnog kamena KAC+M, prije izlaganja, bila je 4 puta manja (prosječna vrijednost: 5,75 %), a uzoraka KAC+L 2,4 puta manja (prosječna vrijednost: 9,64 %) u odnosu na prosječnu poroznost uzoraka PC koja je iznosila 23,18 %. Vrijednosti su prikazane u poglavlju 4.4.2. (tablica 4.42. i slika 4.63.).

Nakon izlaganja poroznost se povećala za 60,7 % kod uzoraka KAC+M (prosječna vrijednost: 9,24 %), odnosno za 40,8 % kod uzoraka KAC+L (13,57 %). Međutim, uspoređujući te uzorke s uzorcima PC (prosječna vrijednost: 35,83 %) odnos se nije puno promijenio. Poroznost uzoraka KAC+M bila je 3,9 puta manja, a uzoraka KAC+L 2,6 puta manja.

Analizom rezultata ponovljenih ispitivanja poroznosti i propusnosti uzoraka serije H nakon podrezivanja njihovih baza ustanovljeno je da su uzorci cementnog kamena nastali očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa ostvarili povišene vrijednosti poroznosti u odnosu na uzorke kojima nisu bile podrezane baze. Povećanje poroznosti od 204,9 % imao je uzorak KAC+M (28,17 %) dok je povećanje poroznosti uzorka KAC+L (28,42 %) iznosilo 109,4 %. Međutim, usporedbom dobivenih rezultata s rezultatima ispitivanja ostalih uzoraka proizlazi da uzorci nastali iz cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa i dalje imaju najniže vrijednosti poroznosti.

Propusnost uzoraka cementnog kamena KAC+M i KAC+L (tablica 4.43. i slika 4.64.) nastalih iz cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa bila je izuzetno

velika. Prosječna vrijednost propusnosti uzoraka KAC+M iznosila je, prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, $51{,}38 \cdot 10^{-3}$ μm^2 što je 57,1 puta veća vrijednost od prosječne vrijednosti propusnosti uzoraka PC ($0{,}90 \cdot 10^{-3}$ μm^2). Prosječna vrijednost propusnosti uzoraka KAC+L iznosila je $309{,}12 \cdot 10^{-3}$ μm^2. Tako veliko povećanje propusnosti može se objasniti jedino pojavom pukotina u cementnom kamenu što je i potvrđeno analizom izgleda radijalnih presjeka uzoraka prije i nakon premazivanja fenolftaleinom. Jedan od mogućih uzroka njihovog nastanka mogao bi biti upravo izuzetno visoki udio usporivača zgušnjavanja cementne kaše (4 % limunske kiseline i 2 % boraksa) koji je zbog tako visokog udjela mogao prekomjerno utjecati na samo neke komponente uključene u proces stvrdnjavanja, uslijed čega je dio cementne kaše započeo i završio proces hidratacije prije drugih dijelova. Drugi razlog mogao bi se objasniti vrstom korištenog kalcij-aluminatnog cementa koji sadržava visoki udio monokalcijevoga aluminata (92-98 %) te zbog toga ima vrlo kratko vrijeme zgušnjavanja cementne kaše i brzi razvoj tlačne čvrstoće cementnog kamena. Takav izuzetno reaktivni cement mogao je u uvjetima visoke temperature i tlaka kakvi su bili simulirani u ovom istraživanju (100 °C i 20 MPa), također, uzrokovati nestabilnost veziva i posljedično nastanak pukotina.

Za vrijeme izloženosti, pukotine su bile ispunjene kalcijevim karbonatom uslijed čega se propusnost uzoraka cementnog kamena nastalog očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa značajno smanjila (KAC+M – prosječna vrijednost: $0{,}12 \cdot 10^{-3}$ μm^2; KAC+L – prosječna vrijednost: $1{,}60 \cdot 10^{-3}$ μm^2). Međutim, iako se tako niske vrijednosti propusnosti mogu uspoređivati s propusnostima vrlo nepropusnih stijena, pukotine i dalje predstavljaju potencijalnu opasnost jer će se kalcijev karbonat u vodi zasićenoj s CO_2 sekundarnim reakcijama razgraditi (Kutchko *et al.*, 2007; Barlet-Gouedard *et al.*, 2009; Carey *et al.*, 2007; Gaurina-Međimurec, 2010; Gaurina-Međimurec *et al.*, 2010; Teodoriu *et al.*, 2010) pri čemu u bušotini CO_2 može nesmetano migrirati kroz takav cementni kamen natrag prema površini. Shodno dobivenim rezultatima može se zaključiti da ti uzorci zaista pokazuju najbolju otpornost prema CO_2 koroziji, ali i da su neophodna daljnja optimiranja sastava kako bi se izbjegao nastanak pukotina.

Ponovljena ispitivanja propusnosti uzoraka cementnog kamena serije H nakon podrezivanja njihovih baza nisu uzeta u obzir zbog pukotina nastalih u strukturi uzoraka cementnog kamena nastalih iz cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa i od geopolimera zbog kojih dobiveni rezultati nisu usporedivi niti s rezultatima ispitivanja uzoraka nastalih iz cementne kaše pripremljene od Portland cementa niti s rezultatima ispitivanja uzoraka nastalih iz cementne kaše na bazi geopolimera.

Premazivanje površina radijalnih presjeka uzoraka fenolftaleinom (slika 4.67.) pokazalo je promjenu boje nakon izlaganja vodi zasićenoj CO_2 na svega 1-3 mm od vanjskog ruba uzoraka iz čega je vidljivo da je proces karbonatizacije u promatranom vremenu bio zaustavljen vrlo blizu rubu, odnosno da ugljikov dioksid nije prodro u dubinu uzoraka. Za razliku od uzoraka KAC+M i KAC+L, ostali ispitivani uzorci nakon izlaganja nisu pokazivali promjenu boje što upućuje na zaključak da je ugljikov dioksid u te uzorke prodro u potpunosti.

Međutim, uzorci cementnog kamena KAC+M i KAC+L pokazali su, osim nepromijenjene boje uz rub uzorka, i tanke crte nepromijenjene boje unakrsno po cijeloj površini radijalnog presjeka što potvrđuje pojavu pukotina u cementnom kamenu. Promatraju li se mjesta na radijalnom presjeku na kojima su nastale pukotine može se vidjeti da boja, nakon izlaganja uzorka vodi zasićenoj s CO_2, nije promjenjena na mjestu pukotine. Nadalje, zona nepromjenjene boje širi se, slično kao i na rubu uzorka, svega 1-2 mm oko pukotine što dodatno potvrđuje pretpostavku da CO_2 nije uspio prodrijeti u dubinu strukture cementnog kamena te da uzorci cementnog kamena nastalog očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa zaista pokazuju otpornost prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom.

5.4. Kemijsko-mineraloške analize

Težište ovog rada je priprava i ispitivanje različitih vrsta cementnih kaša s ciljem primjene u realnim bušotinskim uvjetima eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić. Prethodna diskusija temeljila se na rezultatima standardnih ispitivanja cementnih kaša i cementnog kamena za primjenu u bušotinama. Kako bi se stekao uvid u fizikalne i kemijske promjene cementnog kamena tijekom djelovanja CO_2 pri visokom tlaku i temperaturi, pripravljeni uzorci ispitani su metodama termogravimetrijske (TG) i diferencijalno termičke analize (DTA), te rendgenske difrakcijske analize (XRD). Osnovna poteškoća pri tumačenju i interpretaciji rezultata ovih analiza (i slaganju s rezultatima ostalih provedenih ispitivanja) je u tome što materijal nije moguće ispitati in situ, nego se karbonatizacija prekida (smanjuje se tlak i temperatura). Unatoč navedenom, uočeni su vrlo zanimljivi trendovi promjene mineraloškog sastava cementnog kamena po dubini uzorka, te se može reći da su rezultati ispitivanja cementnog kamena metodama TGA i XRD u dobrom slaganju. Metoda TGA omogućuje kvantitativno određivanje udjela $Ca(OH)_2$ i $CaCO_3$ u ispitivanim uzorcima, dok je metoda rendgenske difrakcije uporabljena za određivanje kvalitativnog mineraloškog sastava

ispitivanih uzoraka. Kvantitativno određivanje mineraloškog sastava (masenog udjela svih minerala) u uzorcima metodom XRD otežano je prisutnošću amorfne faze promjenjivog sastava, vezane vode u produktima hidratacije, te velikim brojem mineralnih faza u uzorku. Obradom difraktograma, semikvantitativno je određena promjena udjela polimorfa $CaCO_3$ po dubini uzorka (rezultati nisu prikazani), te je ustanovljen preferiran nastanak kalcita na površini uzorka, aragonita u dubljim slojevima, te vaterita u središnjem dijelu ispitivanih uzoraka. Također, određen je sastav produkata hidratacije i karbonatizacije pripravljenih uzoraka, te je ustanovljena prisutnost amorfne faze.

Daljnja istraživanja metodama TGA i DTA treba usmjeriti na analizu plinova nastalih tijekom zagrijavanja uzorka (*engl. Evolved Gas Analysis – EGA*), gdje je primjerice MS detektorom (*engl. Mass Spectrometer*) moguće razlikovati H_2O i CO_2 (i druge plinovite produkte raspada). In situ ispitivanje faznog sastava uzorka cementnog kamena po dubini u principu je moguće uporabom izuzetno snažnog izvora rendgenskih zraka (sinhrotron), no takva su istraživanja vrlo skupa, te se ne koriste za klasičnu karakterizaciju nego za potvrđivanje ili odbacivanje postavljenih hipoteza. U uvjetima ovog istraživanja, uzorci u visokotlačnoj i visokotemperaturnoj komori su potopljeni vodom u kojoj pri visokom tlaku CO_2 dolazi do otapanja $Ca(HCO_3)_2$, odnosno – iz uzoraka se ispire/izlužuje kalcij. Smanjenjem tlaka CO_2, dolazi do ponovnog taloženja $CaCO_3$. Budući da je dio materijala veziva izlužen, cementni kamen je veće poroznosti i propusnosti, te tijekom 80 dana dolazi do potpune karbonatizacije cementnog kamena (primjerice uzorci nastali očvršćavanjem cementne kaše na bazi Portland cementa), što se očituje u gotovo konstantnom udjelu $CaCO_3$ po dubini uzorka. Kako bi se odredila brzina difuzije i reakcije CO_2 kroz cementni kamen, potrebno je promijeniti uvjete i trajanje karbonatizacije, te geometriju (dimenzije) uzorka, što može biti predmet sljedećih istraživanja.

ZAKLJUČAK

Projekti utiskivanja i skladištenja ugljikovoga dioksida u iscrpljena naftna i plinska ležišta sve su popularniji u zadnje vrijeme. Za njihovu uspješnu provedbu zahtijeva se otpornost bušotinske opreme, zaštitnih cijevi i cementnog kamena na djelovanje CO_2 i osiguranje dugotrajne kvalitetne izolacije utisnih bušotina i zona u koje se utiskuje CO_2.

Cementni kamen nastao očvršćavanjem cementne kaše pripremljene od Portland cementa podložan je koroziji u okolini u kojoj se nalazi ugljikov dioksid otopljen u vodi ili u superkritičnom stanju. Proces korozije započinje karbonatizacijom slobodnog $Ca(OH)_2$ i C-S-H gela. Potrošnjom svog dostupnog kalcijevoga hidroksida započinje pretvorba nastalog kalcijevoga karbonata u lako topljivi hidrogenkarbonat koji se onda izlužuje iz strukture cementnog kamena. Posljedica je povećanje poroznosti i propusnosti, te smanjenje tlačne čvrstoće što može dovesti do djelomičnog ili u nekim slučajevima čak potpunog gubitka izolacijskih svojstava cementnog kamena.

Ovim istraživanjem obuhvaćena su ispitivanja različitih vrsta cemenata kod kojih je ustanovljena indikacija da bi iz njih mogao nastati cementni kamen otporan prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom: (1) API Portland cementa klase G s dodatkom 20 %, 30 % i 40 % zeolita klinoptilolita, (2) geopolimera na bazi mješavine zgure i vapna i (3) geopolimera na bazi mješavine pucolana i vapna. Dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima ispitivanja utjecaja ugljikovoga dioksida na cementni kamen koji je nastao iz cementne kaše pripremljene od: (1) čistog API Portland cementa klase G za koji se smatra da je podložan koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom i (2) kalcij-aluminatnog cementa za koji se smatra da je otporan prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom.

Iz provedenih ispitivanja cementnih kaša i cementnog kamena može se zaključiti sljedeće:

1. Cementne kaše na bazi Portland cementa sa zeolitom klinoptilolitom primjenjive su za cementaciju nove proizvodne kolone nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić. Osim toga, njihova primjena moguća je i u cijelom nizu drugih različitih bušotinskih uvjeta. Nadalje, primjena zeolita klinoptilolita u količini od 20 %, 30 % i 40 % na masu Portland cementa utjecala je na povećanje tlačne čvrstoće cementnog kamena, prije izlaganja vodi zasićenoj s CO_2, nastalog iz tih cementnih kaša te na smanjenje poroznosti uzoraka cementnog kamena nastalih iz cementnih kaša pripremljenih od Portland

cementa s 20 % i 30 % zeolita u odnosu na uzorke nastale iz cementne kaše na bazi Portland cementa bez dodatka zeolita. Međutim, propusnost uzoraka se povećala zbog vjerojatno prekomjernog udjela zeolita koji se nije u potpunosti razgradio uslijed nedostatka kalcijevog hidroksida tijekom hidratacije te njegove vrlo porozne strukture, što je rezultiralo još lakšom difuzijom ugljikovoga dioksida u strukturu cementnog kamena.

2. Cementne kaše pripremljene od geopolimera na bazi mješavina zgure i vapna te pucolana i vapna mogu se primijeniti u različitim bušotinskim uvjetima, ali nisu primjenjive za cementaciju nove proizvodne kolone nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić zbog neispunjavanja zahtjeva za cementnu kašu i cementni kamen, određenih rudarskim projektima eksploatacije ugljikovodika na tim eksploatacijskim poljima. Osim toga, cementni kamen nastao iz navedenih cementnih kaša podložan je koroziji u uvjetima zasićenosti okoline ugljikovim dioksidom. Tlačna čvrstoća ispitivanih uzoraka bila je značajno niža od uzoraka nastalih iz cementne kaše na bazi Portland cementa bez zeolita, a poroznost i propusnost uzoraka viša. Uočena je i pojava pukotina u strukturi cementnog kamena.
3. Cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa pokazale su primjenjivost u bušotinskim uvjetima, ali samo je cementna kaša pripremljena od kalcij-aluminatnog cementa s lateksom pokazala primjenjivost za cementaciju nove proizvodne kolone nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić. Cementni kamen nastao iz cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnog cementa potvrdio je otpornost prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom. Ispitivanjima je ustanovljeno povećanje tlačne čvrstoće i smanjenje poroznosti uzoraka cementnog kamena u odnosu na uzorke nastale očvršćavanjem iz cementne kaše na bazi Portland cementa, prije i nakon izlaganja vodi zasićenoj s CO_2. Međutim, uočena je pojava pukotina u strukturi cementnog kamena koja je značajno povećala njihovu propusnost i uputila na nužnost daljnjeg istraživanja u svrhu boljeg optimiranja sastava cementne kaše.

Daljnja istraživanja otpornosti cementnog kamena prema koroziji uzrokovanoj ugljikovim dioksidom trebala bi se prije svega usmjeriti prema optimiranju sastava cementne kaše na bazi Portland cementa i različitih vrsta pucolana. Udio zeolita treba optimirati tako da izazove sekundarne reakcije vezanja u kojima bi sav kalcijev hidroksid koji nastaje tijekom

hidratacije bio potrošen ali koji istovremeno ne smije biti prevelik kako ne bi uzrokovao povećanje propusnosti cementnog kamena. Nadalje, istraživanja otpornosti cementnog kamena nastalog očvršćavanjem iz cementnih kaša pripremljenih od kalcij-aluminatnih cemenata trebala bi se usmjeriti prema optimiranju sastava u kojem bi se spriječio nastanak pukotina u cementnom kamenu, bilo da se radi o primjeni manje reaktivnih kalcij-aluminatnih cemenata, bilo o primjeni učinkovitijeg usporivača zgušnjavanja cementne kaše koji ne bi uzrokovao vremenski neravnomjerno zgušnjavanje. Naposljetku, istraživanjima bi trebalo obuhvatiti i ostale vrste cemenata od kojih se mogu pripremiti cementne kaše primjenjive u bušotinskim uvjetima, a iz kojih može nastati cementni kamen otporan prema CO_2 koroziji poput kalcij-aluminatno-fosfatnih cemenata, kalcij-sulfoaluminatnih cemenata te cemenata temeljenih na visokom udjelu magnezija, kao i njihove modifikacije.

Znanstveni doprinos doktorskog rada očituje se u sljedećem:

- **prvi put su u svrhu primjene za cementiranje kolona zaštitnih cijevi u bušotinama za utiskivanje ugljikovoga dioksida, ispitivane cementne mješavine Portland cementa s dodatkom zeolita klinoptilolita i geopolimera na bazi mješavine zgure i vapna, te letećeg pepela i vapna;**
- **optimiranje sastava cementne kaše provedeno je ispitivanjem svojstava velikog broja cementnih kaša te je, na temelju dobivenih rezultata, osam kaša odabrano za daljnja ispitivanja otpornosti cementnog kamena na korozivno djelovanje ugljikovoga dioksida u bušotinskim uvjetima;**
- **optimiran je postupak cementacije zaštitnih cijevi pri protjecanju cementne kaše prstenastim prostorom za zazor manji od 19,1 mm (3/4“) modeliranjem protjecanja odabranih cementnih kaša u realnim bušotinskim uvjetima;**
- **utvrđeno je da velik udjel zeolita u cementnoj kaši prekomjerno smanjuje udjel primarnog veziva i uzrokuje povećanje propusnosti cementnog kamena;**
- **utvrđeno je da se cementne kaše pripremljene od kalcij-aluminatnog cementa mogu primjeniti u bušotinskim uvjetima, ali samo je cementna kaša pripremljena od kalcij-aluminatnog cementa s lateksom pokazala primjenjivost za cementaciju nove proizvodne kolone nominalnog promjera 101,6 mm (4“) u bušotinama eksploatacijskih polja ugljikovodika Žutica i Ivanić.**

LITERATURA

Adams, N.J., Charrier, T. (1985): Drilling Engineering – A Complete Well Planning Approach, Penn Well Publishing Company, Tulsa, 39-151, 357-428.

API – American Petroleum Institute (1995): Specification for Cements and Materials for Well Cementing. API Specification 10A, twenty-second edition, January 1.

API – American Petroleum Institute (1997): Recommended Practice for Testing Well Cements. API Recommended Practice 10B, twenty-second edition.

ASTM – American Society for Testing and Materials (1985): Standard specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete. ASTM C 618-85.

Barlet-Gouedard, V., Rimmele, G., Porcherie, O. (2006): Mitigation Strategies for the Risk of CO_2 Migration through Wellbores. IADC/SPE paper 98924, IADC/SPE Drilling Conference, Miami, Florida, 21-23 February, 1-17.

Barlet-Gouedard, V., Rimmele, G., Porcherie, O., Quisel, N., Desroches, J. (2009): A solution against well cement degradation under CO_2 geological storage environment. International Journal of Greenhouse Gas Control 3, 206-216.

Barnes, P. (1983): Structure and Performance of Cements. Applied Science Publishers Ltd., London.

Barret, P., Bertrandie, D., Menetrier, D. (1980): Comparative Study of C-S-H Formation From Supersaturated Solutions and C_3S Solution Mixtures. Seventh International Congress on the Chemistry of Cement, Pariz, Proceedings 2, II/261 – II/266.

Bellarby, J. (2009): Well Completion Design. Part: Completions for Carbon Dioxide Injection and Sequestration, Volume 56, Developments in Petroleum Science, Elsevier, The Netherlands.

Benge, G. (2005): Cement Designs for High-Rate Acid Gas Injection Wells. IPTC paper 10608, International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 21-23 November, 1-6.

Benge, G., Dew, E.G. (2006): Meeting the Challenges in Design and Execution of Two High rate Acid Gas Injection Wells. SPE/IADC paper 91861, SPE Drilling and Completion 21, 3; 180-184.

Benge, G. (2009): Improving Wellbore Seal Integrity in CO_2 Injection Wells. IADC/SPE paper 119267, IADC/SPE Drilling Conference and Exhibition, Amsterdam, The Netherlands, 17-19 March, 1-7.

Benning, L.G., Wilkin, R.T., Barnes, H.L. (2000): Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: II. Calcic clinoptilolite and mordenite. American Mineralogist, Volume 85, 495-508.

Brandl, A., Cutler, J., Seholm, A., Sansil, M., Braun, G. (2011): Cementing Solutions for Corrosive Well Environments. SPE paper 132228-PA, SPE Drilling & Completion 26, 2; 208-219.

Calucem d.d. (2016): HiPerCem – Building Chemistry, technical data sheet. www.calucem.com, pristupljeno 14.03.2016.

Caputo, D., Liguori, B., Colella, C. (2008): Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: The effect of zeolite structure. Cement & Concrete Composites 30, 455–462.

Carey, J.W., Wigand, M., Chipera, S.J., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P.C., Wehner, S.C., Raines, M.A., Guthrie, G.D. (2007): Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO_2 exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. International Journal of Greenhouse Gas Control 1, 1; 75-85.

Carey, J.W., Lichtner, P.C. (2011): Computational Studies of Two-Phase Cement/CO_2/Brine Interaction in Wellbore Environments. SPE Paper 126666, SPE International Conference on CO_2 Capture, Storage, and Utilization, San Diego, California, 2-4 November 2009, 940-948.

Coats, A.W., Redfern, J.P. (1963): Thermogravimetric Analysis: A Review. The Analyst 88, 1053; 906–924.

Čižmek, A., Subotić, B., Šmit, I., Tonejc, A., Aiello, R., Crea, F., Nastro, A. (1997): Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions, II. Dissolution of „activated" silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminium content. Microporous Materials, Volume 8, 159-169.

Davidovits, J. (2005): Geopolymer, green chemistry and sustainable development: The poly(sialate) terminology: a very usefull and simple model for the promotion and understanding of green chemistry. U: Davidovits, J. (ur.): Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 9-15.

Elkem Materials AS (2003): Microblock Technical Product Information. www.elkem.com, pristupljeno 26.03.2016.

Ennis-King, J., Paterson, L. (2002): Engineering Aspects of Geological Sequestration of Carbon Dioxide. SPE 77809, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Melbourne, Australia, 8-10 October.

Gasda, S.E., Bachu, S., Celia, M.A. (2004): Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. Environmental Geology 46, 6-7; 707-720.

Gasda, S., Celia, M., Nordbotten, J., Dobossy, M. (2005): Geological CO_2 Storage and the Potential for Leakage Along Existing Wellbores. IPCC.

Gaurina-Međimurec, N. (2010): The Influence of CO_2 on Well Cement. Rudarsko-geološko-naftni zbornik 22, 19-25.

Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B., Simon, K. (2010): CO_2 Underground Storage And Wellbore Integrity. Transport & Logistics 8, 11-17.

Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B. (2011): Design and Mechanical Integrity of CO_2 Injection Wells. Rudarsko-geološko-naftni zbornik 23, 1-8.

Generalić, E. (2013): Zeolit. Englesko-hrvatski kemijski rječnik & glosar, KTF-Split, http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=zeolit, pristupljeno 04.08.2013.

Glukhovsky, V.D., Rostovskaja G.S., Rumyna, G.V. (1980): High Strength Slag Alkaline Cements. U: Proceedings of the Seventh International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, France, Volume 3, theme 5, 164-168.

Halliburton Co. (2005): CFR-3 Cement Friction Reducer. www.halliburton.com, pristupljeno 25.03.2016.

Halliburton Co. (2006a): Halad-200. www.halliburton.com, pristupljeno 02.08.2013.

Halliburton Co. (2006b): Halad-413. www.halliburton.com, pristupljeno 02.08.2013.

Halliburton Co. (2007): NF-6 Defoamer. www.halliburton.com, pristupljeno 03.03.2017.

Halliburton Co. (2010): Latex 3000 Cement Additive. www.halliburton.com, pristupljeno 03.03.2017.

Halliburton Co. (2012a): HR-12LM Cement Retarder. www.halliburton.com, pristupljeno 26.03.2016.

Halliburton Co. (2012b): D-Air 3000L Defoamer. www.halliburton.com, pristupljeno 03.03.2017.

Hrvatska enciklopedija (2016): Lateks. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, www.encklopedija.hr, pristupljeno 19.03.2017.

Hudek, J., Habijanec, Ž., Kosovec, Z., Majder, D. (2012): Pojednostavljeni rudarski projekt kapitalnog remonta opreme bušotine Žutica-111 (Žu-111). INA-Industrija nafte d.d., Zagreb.

Habjanec, G., Maskalan, S., Habijanec, Ž., Fiak, D., Račić, M., Mudrić, D., Pintar, A., Jukić, L., Ljepović-Olujić, V. (2013): Pojednostavljeni rudarski projekt kapitalnog remonta opreme bušotine Ivanić-70 (Iva-70), INA-Industrija nafte d.d., Zagreb.

INA-Industrija nafte d.d. (2011): EOR CO_2 Ivanić & Žutica 2011. Prezentacija Crosco tehnolozima. Zagreb, 1-44.

Kalun d.d. (2014): Izjava o svojstvima br. 003-1404-CPR-2287 – Hidratizirano kalcijevo vapno CL 80-S. www.kalun.hr, pristupljeno 22.02.2017.

Karleuša, R. (2007): Proizvodnja i primjena vapna. Građevinar 59, 1; 55-60.

Khalifeh, M., Saasen, A., Vrålstad, T., Larsen, H.B., Hodne, H. (2015): Cap Rock Restoration in Plug and Abandonment Operations; Possible Utilization of Aplite-Based Geopolymers for Permanent Zonal Isolation and Well Plugging. SPE paper 175457-MS, SPE Offshore Europe Conference and Exhibition, Aberdeen, Scotland, UK, 8-11 September, 1-12.

Kosmatka, S., Panarese, W. (1988): Design and Control of Concrete Mixes. Portland Cement Association, 205 str., Skokie.

Kostrenčić, Z. (1964): Beton. U: Mohorovičić, A. (ur.): Enciklopedija likovnih umjetnosti, svezak 1, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 358-359.

Kuhlmann, L.G. (1985): Latex-Modified Concrete for the Repair and Rehabilitation of Bridges. International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete 4, 241-247.

Kutchko, B.G., Strzisar, B.R., Dzombak, D.A., Lowry, G.V., Thaulow, N. (2007): Degradation of Well Cement by CO_2 under Geologic Sequestration Conditions. Environmental Science & Technology 41, 13; 4787-4792.

Lesti, M., Tiemeyer, C., Plank, J. (2012): CO_2 stability of Portland cement based well cementing systems for use on carbon capture & storage (CCS) wells. Cement and Concrete Research 45, 45–54.

Lukačević, H., Fekeža, T., Domjanić, A., Mudrić, D., Stojan, K., Paunović, M., Rešček, D., Galić, F., Španić, D., Vidoš, D., Ljepović-Olujić, V., Jurinić, I., Novak Mavar, K., Burger, N., Boljevac, T. (2016): Dopunski rudarski projekt eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskom polju „Žutica“ – sedma dopuna, INA-Industrija nafte d.d., Zagreb.

Mamlouk, M.S., Zaniewski, J.P. (1999): Materials for Civil and Construction Engineers, Addison Wesley Longman, Inc., 388 str., Boston.

Marčelja, V. (1994): Beton i komponente. Danjar, 170 str., Zagreb.

Messina Chemicals Inc. (2012): CA-EX3 Chemical Solids Suspender. Product Data, www.messinachemicals.com, pristupljeno, 03.08.2013.

Messina Chemicals Inc. (2012): CA-AFL Liquid Defoamer. Product Data, www.messinachemicals.com, pristupljeno, 03.08.2013.

Michaux, M., Nelson, E.B., Vidick, B. (2006): Chemistry and Characterization of Portland Cement. U: Nelson, E.B. (ur.): Well cementing. Elsevier Science Publishers B.V./ Physical Sciences & Engineering Division, 3_1-37, Amsterdam.

Mindess, S., Young, F. (1981): Concrete. Prentice-Hall, Inc., 671 str., Englewood Cliffs, New Jersey.

Nasvi, M.C.M., Ranjith, P.G., Sanjayan, J. (2012): Mechanical properties of geopolymer cement in brine: its suitability as well cement for geological sequestration of carbon dioxide (CO_2). 7th Asian Rock Mechanics Symposium, Seoul, South Korea, October 15-19, 1034-1040.

Nasvi, M.C.M., Ranjith, P.G., Sanjayan, J. (2013): Effect of different mix compositions on apparent carbon dioxide (CO_2) permeability of geopolymer: Suitability as well cement for CO_2 sequestration wells. Applied Energy 114, 939-948.

Nelson, E.B., Baret, J-F., Michaux, M. (2006): Cement Additives and Mechanisms of Action. U: Nelson, E.B. (ur.): Well cementing. Elsevier Science Publishers B.V./ Physical Sciences & Engineering Division, 3_1-37, Amsterdam.

Novosel, D. (2010): Učinak ugljičnog dioksida u tercijarnoj fazi iskorištavanja naftnih ležišta polja Ivanić. Časopis Nafta 61, 300-307.

Odler, I., Skalny, J. (1971): Influence of Calcium Chloride on Paste Hydration of Tricalcium Silicate. Journal of the American Ceramic Society 54, 362-364.

Odler, I., Skalny, J. (1973): Hydration of Tricalcium Silicate at Elevated Temperatures. Journal of Applied Chemistry & Biotechnology 23, 661-667

Omosebi, O., Ahmed, R., Shah, S., Osisanya, S. (2015): Mechanical Integrity of Well Cement under Geologic Carbon Sequestration Conditions. CMTC paper 439562-MS, Carbon Management Technology Conference, Sugarland, Texas, USA, 17-19 November, 1-10.

Onan, D.D. (1984): Effects of Supercritical Carbon Dioxide on Well Cements. SPE paper 12593, Permian Basin Oil Gas Recovery Conference, Midland, TX, 8-9 March, 1-14.

Perić, M. (2007): Englesko-hrvatski enciklopedijski rječnik istraživanja i proizvodnje nafte i plina. INA Industrija nafte d.d., Sektor korporativnih komunikacija, 1039 str., Zagreb.

Perraki, Th., Kakali, G., Kontoleon, F. (2003): The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. Microporous and Mesoporous Materials 61, 205-212.

Price, J., Smith, B. (2008): Geological Storage of Carbon Dioxide, Staying Safely Underground (booklet). The International Energy Agency (IEA) Greenhouse Gas R&D, January.

Ramachandran, V.S., Beaudoin, J.J. (2001): Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, Principles, Techniques, and Applications. Noyes Publishing, 964 str., New Jersey.

Rivera, A., Rodriguez-Fuentes, G., Altshuler, E. (2000): Time evolution of a natural clinoptilolite in aqueous medium: conductivity and pH experiments. Microporous and Mesoporous Materials 40, 173-179.

Salonit Anhovo d.d. (2012): API Well Cement, Class G, HRS. www.salonit.si, pristupljeno 02.08.2013.

Santra, A., Reddy, B.R., Liang,F., Fitzgeralg, R. (2009): Reaction of CO_2 with Portland cement at Downhole Conditions and the Role of Pozzolanic Supplements. SPE paper 121103, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Woodlands, Texas, 20-22 April, 1-9.

Schlumberger Ltd. (2007): Cementing Services and Products Catalog. www.slb.com, pristupljeno 02.08.2013.

Scrivener, K.L., Capmas, A. (2004): Calcium Aluminate Cements. U: Hewlett, P.C. (ur.): Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Elsevier Butterworth-Heinemann, 13_713-722, Oxford.

Sedić, K., Gaurina-Međimurec, N. (2014): Carbon Dioxide Underground Storage and Its Influence on Well Cement. XXIV. međunarodni kongres Energija i okoliš 2014 - znanstveni skup o energiji i zaštiti okoliša: nove tehnologije u energetici i zaštiti okoliša, Opatija, Hrvatska, 21-24 listopad, 159-169.

Sedić, K., Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B. (2015): Optimization of the cement slurry compositions with addition of zeolite for cementing carbon dioxide injection wells. ASME paper OMAE2015-41561, 34th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering (OMAE2015), St. John's, Newfoundland, Canada, 31 May-5 June, 1-10.

Shi, C., Roy, D., Krivenko, P.V. (2006): Alkali-Activated Cements and Concretes. Taylor & Francis, 392 str., Abingdon, Oxon.

Sika Croatia d.o.o. (2003): Sika Latex®, vodopostojana sintetička emulzija. Tehnički list, Izdanje 5, 2003, Identifikacijski broj 1192, Verzija 5, www.sika-croatia.hr, pristupljeno 25.03.2016.

Sika Croatia d.o.o. (2006): Sika® ViscoCrete®-20 Gold. Tehnički list proizvoda, Izdanje 06/06. www.sika-croatia.hr, pristupljeno 25.03.2016.

Sorochan, W. (2012): Zeolite Review 2011. http://www.freegrab.net/zeolite.htm, pristupljeno 04.08.2013.

Sugama, T. (2006a): Advanced Cements for Geothermal Wells. Energy Resources Division, Energy Sciences & Technology Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, 54-60.

Sugama, T. (2006b): Citric acid as a set retarder for calcium aluminate phosphate cements. Advances in Cement Research 18, 2; 47-57.

Sweatman, R.E., Santra, A., Kulakofsky, D.S., Calvert, D.G.J. (2009): Effective Zonal Isolation for CO_2 Sequestration Wells. SPE paper 126226, SPE International Conference on CO_2 Capture, Storage and Utilization, San Diego, California, USA, 2-4 November, 1-15.

Taylor, H.F.W. (1990): Cement chemistry. Academic Press, London, 143-144.

Teodoriu, C., Reinecke, K. M., Fichter, C., & Wehling, P. (2010): Investigations on Casing-Cement Interaction with Application to Gas and CO_2 Storage Wells. Paper SPE 131336, SPE EUROPEC/AEGE Annual Conference and Exhibition, Barcelona, Spain, 14-17 June, 1-8.

Ukrainczyk, N. (2015): Effect of polycarboxylate superplasticiser on properties of calcium aluminate cement mortar. Advances in Cement Research 27, 7; 388-398.

Uzal, B., Turanli, L. (2012): Blended cements containing high volume of natural zeolites: Properties, hydration and paste microstructure. Cement & Concrete Composites 34, 101–109.

Vignes B., Enoksen A.M., Ovesen M. (2010): CO_2 Injection and Storage – Quolification of Well Barriers in Adjacent Wells. 2010 Offshore Technology Conference, Houston, Texas

Villain G., Thiery M., Platret G. (2007): Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. Cement and Concrete Research 37, 8; 1182-1192.

Vrålstad, T., Todorovic, J., Saasen, A., Godøy, R. (2016): Long-term Integrity of well cements at Downhole Conditions. SPE paper 180058-MS, SPE Bergen One Day Seminar, Bergen, Norway, 20 April, 1-10.
Wilkin, R.T., Barnes, H.L. (1998): Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: I. Analcime, Na-, and K-clinoptilolite. American Mineralogist, Volume 83, 746-761.

Yilmaz, B., Ucar, A., Oteyaka, B., Uz, V. (2009): Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended Portland cement. Building and Environment 42, 3808–3815.

Živković, H., Leonard, N., Sentić, M., Mudrić, D., Hudek, J., Devetija, B., Turković, D., Novosel, D., Krš, E., Habijanec, Ž., Vukšinić, D., Brešić, M., Aračić, A., Škrnjug, M. (2013a): Rudarski projekt eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskom polju Žutica – Dopuna 5, INA-Industrija nafte d.d., Zagreb.

Živković, H., Leonard, N., Sentić, M., Mudrić, D., Hudek, J., Devetija, B., Turković, D., Novosel, D., Krš, E., Habijanec, Ž., Vukšinić, D., Brešić, M., Aračić, A., Škrnjug, M. (2013b): Rudarski projekt eksploatacije ugljikovodika na eksploatacijskom polju Ivanić – Dopuna 4, INA-Industrija nafte d.d., Zagreb.

3M Co. (2009): 3M Glass Bubbles, HGS Series. Product Information, www.3M.com/microspheres, pristupljeno 03.08.2013.

ŽIVOTOPIS

Krunoslav Sedić je rođen 12. listopada 1976. godine u Zagrebu. Srednju školu (XV. Gimnazija u Zagrebu, smjer matematika-informatika) završio je 1995. godine nakon čega je upisao Rudarsko-geološko-naftni fakultet na Sveučilištu u Zagrebu, smjer naftno rudarstvo. Diplomski rad pod nazivom «Potrošnja energije i energetska strategija u Hrvatskoj», izradio je pod vodstvom prof. dr. sc. Igora Dekanića i obranio s odličnim uspjehom u prosincu 2001. godine.

Za vrijeme studija obnašao je dužnost predsjednika studentske udruge pod nazivom Društvo "Kapetan Anton F. Lučić" koja je ogranak međunarodne naftne organizacije "Society of Petroleum Engineers - SPE". Osim dužnosti predsjednika, obnašao je od rujna 1999. do svibnja 2001. godine i dužnost glavnog i odgovornog urednika studentskog lista „Crno zlato".

Od listopada 2002. godine zaposlen je u poduzeću Crosco, naftni servisi, d.o.o. u Servisu cementacije i stimulacije. Radio je na poziciji nadzornika izvođenja cementacija, inženjera za cementacije, koordinatora za cementacije, šefa odjela cementacija te od 2011. do danas na poziciji rukovoditelja Servisa cementacije i stimulacije. Kao odgovorna osoba rukovodio je cementacijske i stimulacijske radove u Hrvatskoj za poduzeća INA-Industrija nafte, d.d., INAgip, d.o.o., ED-INA, d.o.o., Podzemno skladište plina, d.o.o., u Siriji za poduzeća INA-Industrija nafte d.d. i Hayan Petroleum Company, u Omanu za poduzeće Al Sahari Oil Services Co., u Albaniji za poduzeće Bankers Petroleum, Ltd., u Sloveniji za poduzeće Ascent Resources, Ltd., u Bosni i Hercegovini za poduzeće Rudnik soli „TUZLA" d.d., te je rukovodio radove podrške kampanjama hidrauličkih frakturiranja u Rumunjskoj, Poljskoj i Srbiji za poduzeće Weatherford Mediterranea, S.P.A.

Poslijediplomski doktorski studij na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu upisao je 2008. godine u području tehničkih znanosti, na polju rudarstvo, nafta i geološko inženjerstvo, smjer naftno rudarstvo.

POPIS RADOVA

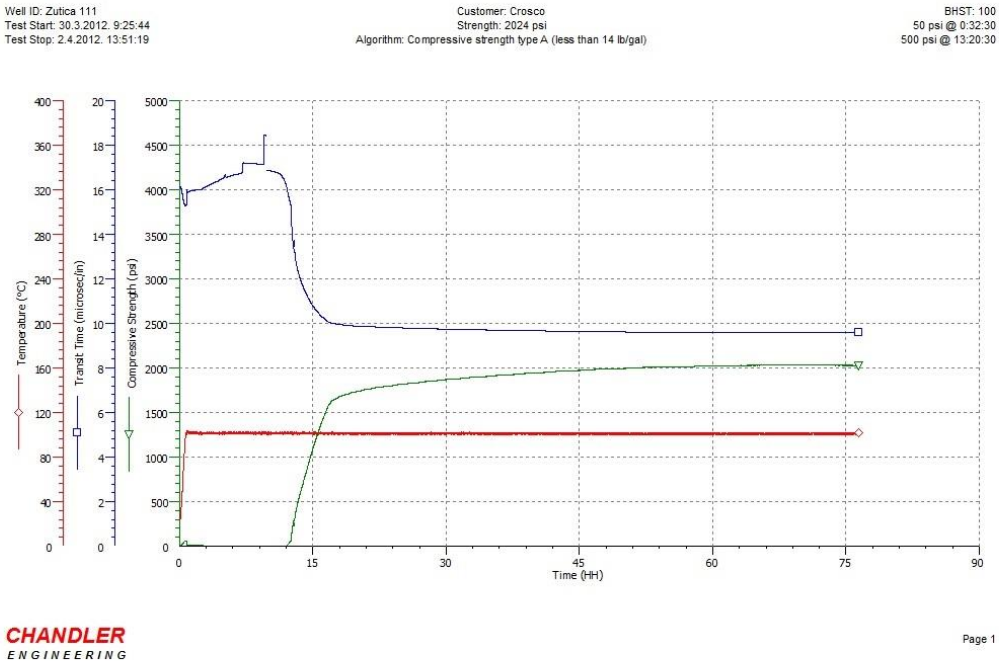
1. Sedić, K., Gaurina-Međimurec, N. (2014): Carbon Dioxide Underground Storage and Its Influence on Well Cement. XXIV. međunarodni kongres Energija i okoliš 2014 - znanstveni skup o energiji i zaštiti okoliša: nove tehnologije u energetici i zaštiti okoliša, Opatija, Hrvatska, 21-24 listopad, 159-169.

2. Sedić, K., Gaurina-Međimurec, N., Pašić, B. (2015): Optimization of the cement slurry compositions with addition of zeolite for cementing carbon dioxide injection wells. ASME paper OMAE2015-41561, 34th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering (OMAE2015), St. John's, Newfoundland, Canada, 31 May-5 June, 1-10.

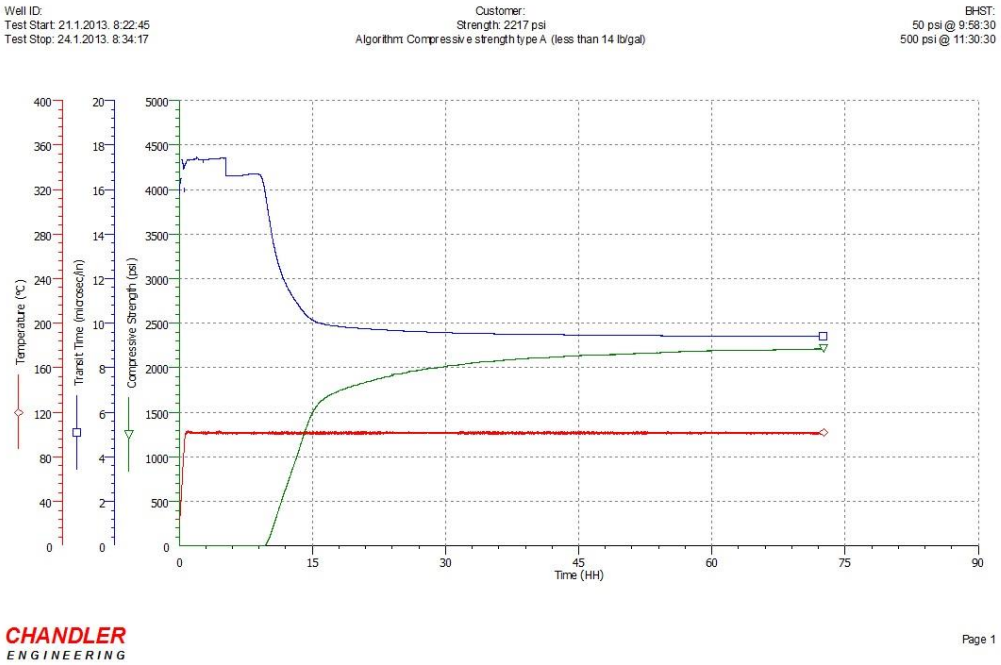
3. Gaurina-Međimurec, N, Sedić, K., Čajić, A., Matijević, A. (2017): Effect of Microblock on the Compressive Strength of Portland Cement at Elevated Temperatures. ASME paper OMAE2017-62455, Proceedings of the 36th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering (OMAE17), Trondheim, Norway, June 25-30, 2017 (prihvaćen rad)

PRILOZI

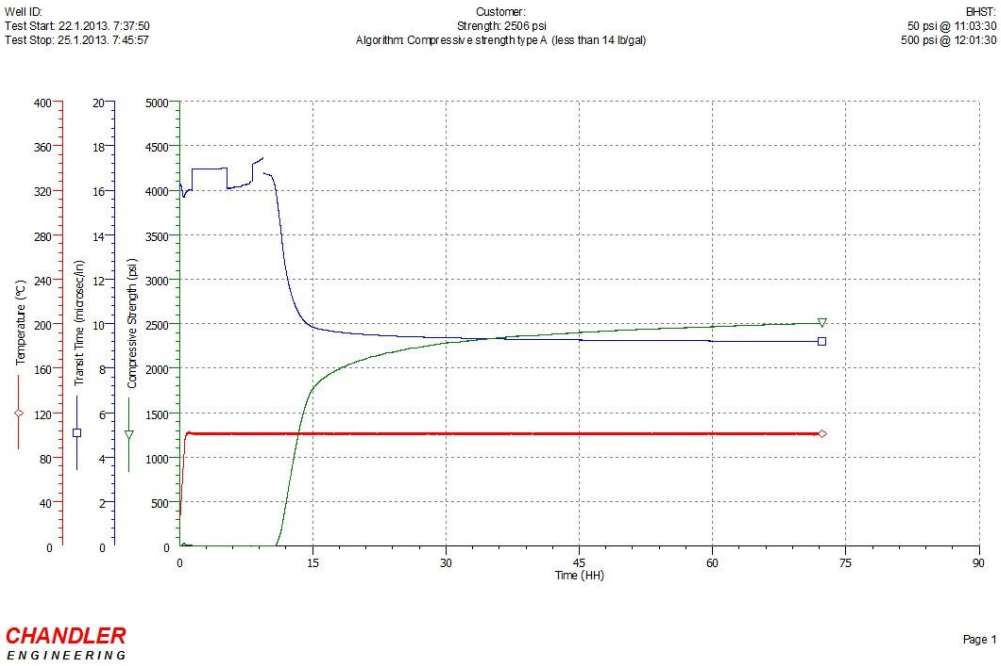
Prilog 1. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s Portland cementom bez dodatka komponenti otpornih prema CO_2 koroziji



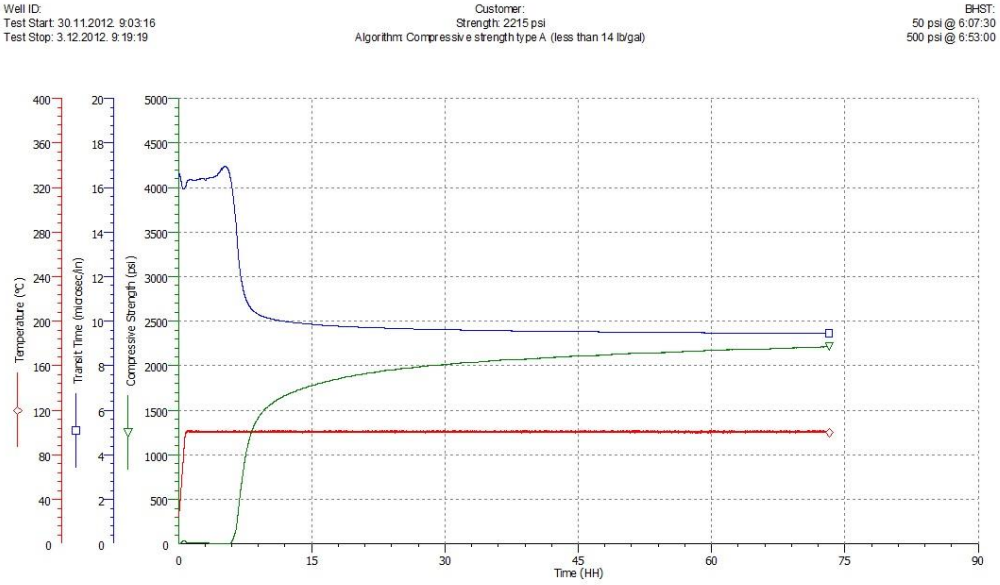
Prilog 2. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s Portland cementom i 20 % zeolita



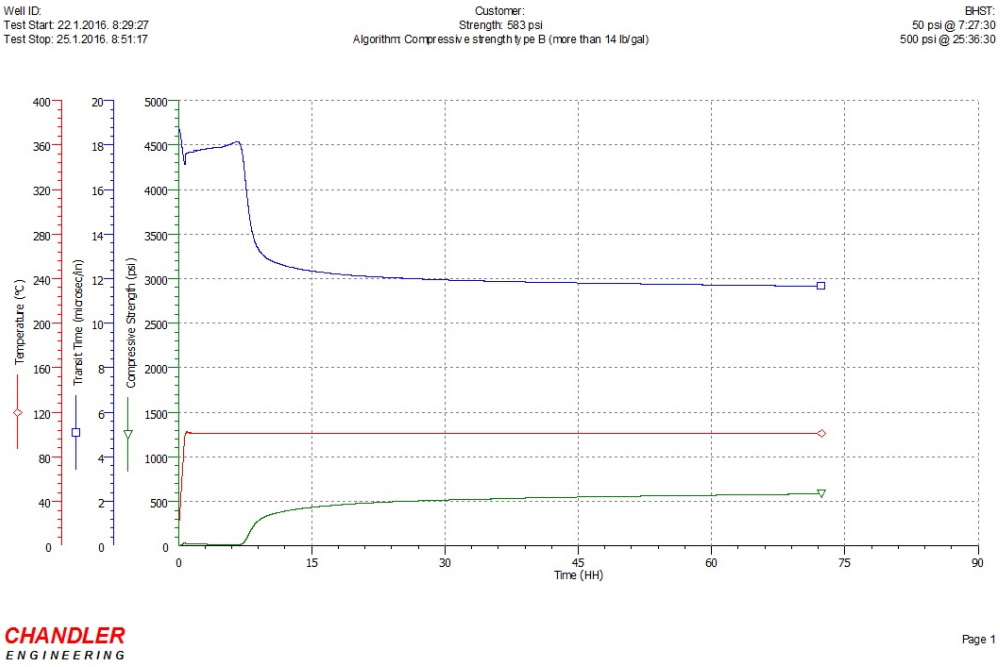
Prilog 3. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s Portland cementom i 30 % zeolita



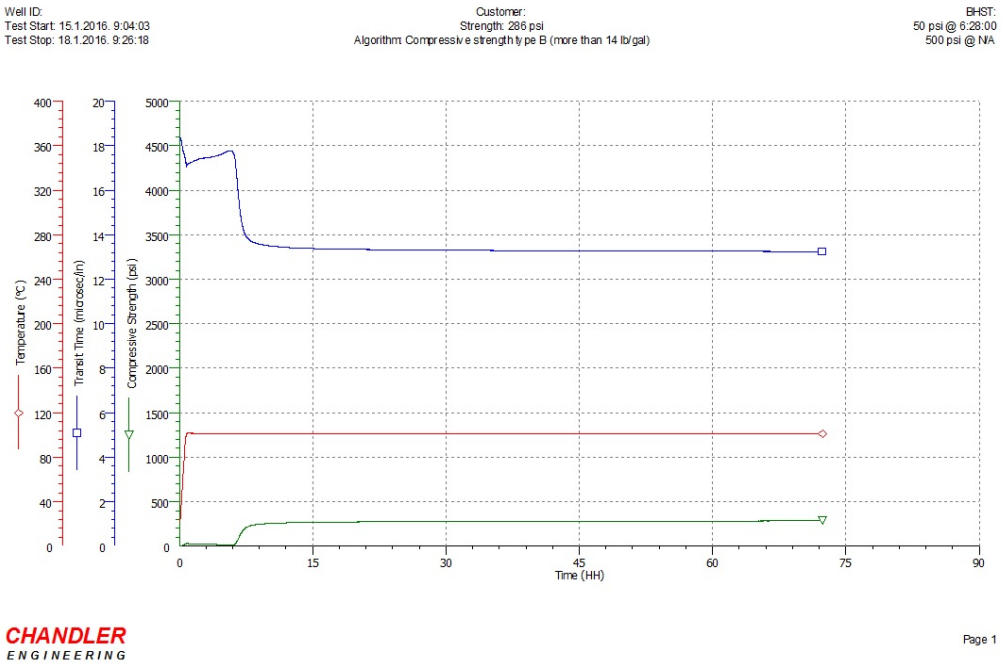
Prilog 4. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s Portland cementom i 40 % zeolita



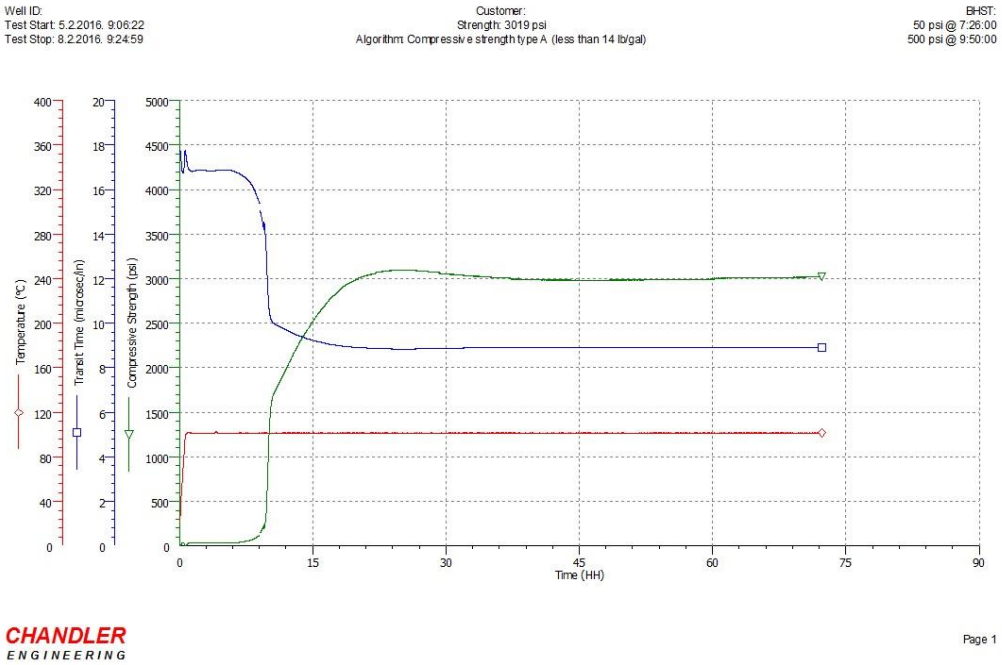
Prilog 5. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s pucolanskim cementom temeljenim na mješavini zgure i vapna



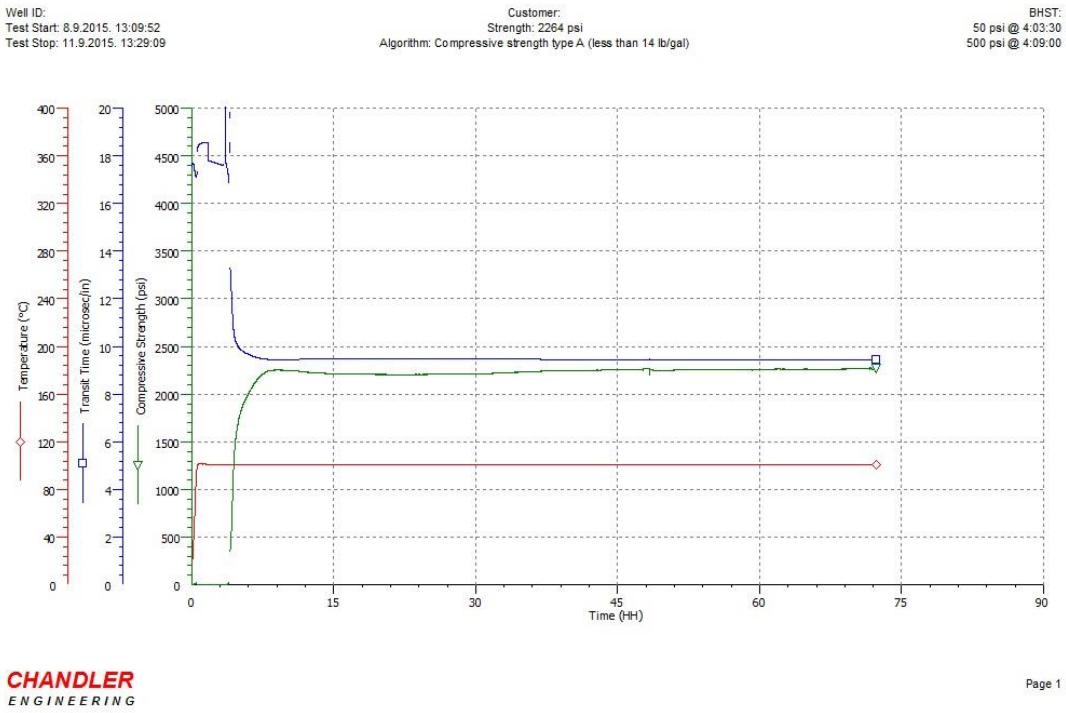
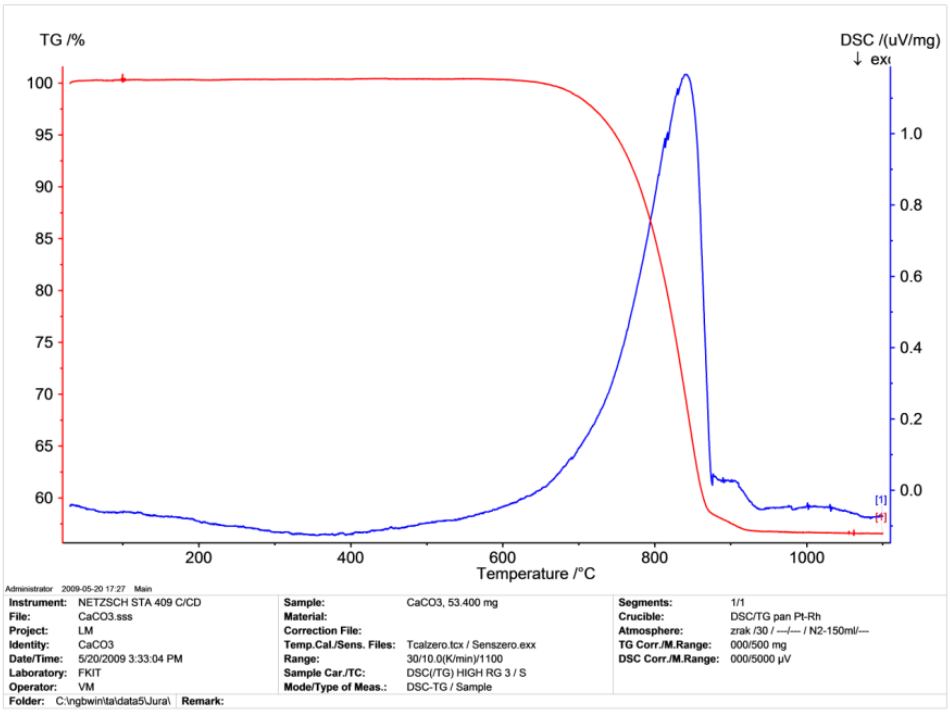
Prilog 6. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s pucolanskim cementom temeljenim na mješavini letećeg pepela i vapna



Prilog 7. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s kalcij-aluminatnim cementom i mikrokuglicama



Prilog 8. Dijagram razvoja tlačne čvrstoće cementnog kamena nastalog iz cementne kaše pripremljene s kalcij-aluminatnim cementom i lateksom



Prilog 9. Neizotermna termogravimetrijska analiza i diferencijalna pretražna kalorimetrija kalcijevoga karbonata