

Utjecaj nanočestica SiO₂ na smanjenje filtracije isplaka na bazi vode

Mijić, Sven

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:169:748370>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-14**



Repository / Repozitorij:

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



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

**UTJECAJ NANOČESTICA SiO_2 NA SMANJENJE
FILTRACIJE ISPLAKA NA BAZI VODE**

Diplomski rad

Sven Mijić

N 240

Zagreb, 2018.

UTJECAJ NANOČESTICA SiO_2 NA SMANJENJE FILTRACIJE ISPLAKA NA BAZI VODE

SVEN MIJIĆ

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Od prepoznavanja potencijala nanočestica u naftnoj industriji, iz godine u godinu njihov značaj te broj eksperimenata i terenskih testnih primjena sve više raste. Nanočestice su čestice čiji se promjeri kreću u rasponu od 1 do 100 nanometara, gdje jedan nanometar iznosi 10^{-9} metara. Ukoliko se pojedini aditivi ili neki materijali koji se inače standardno ne koriste u naftnoj industriji prevedu u veličine nanočestica, oni dobivaju nova određena svojstva ili se njihovi učinci poboljšavaju te ubrzavaju. Ovaj rad opisuje nekoliko provedenih eksperimenata i pokusa s nanočesticama u isplaci te njihov učinak na poboljšavanje svojstva isplake, s naglaskom na provjeru utjecaja nanočestica na filtraciju te debljinu isplačnih obloga.

Ključne riječi: isplaka, nanočestice SiO_2 , filtracija, reologija, isplačni oblog

Diplomski rad sadrži: 59 stranica, 27 tablica, 34 slika i 36 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Dr. sc. Nediljka Gaurina-Međimurec, redovita profesorica RGNF-a

Pomoć pri izradi: Petar Mijić, mag. ing. petrol., asistent

Ocjenjivači: Dr. sc. Nediljka Gaurina-Međimurec, redovita profesorica RGNF-a

Dr. sc. Zdenko Krištafor, redoviti profesor RGNF-a

Dr. sc. Borivoje Pašić, docent RGNF-a

Datum obrane: 28. rujan 2018., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

THE EFFECT OF SiO₂ NANOPARTICLES ON FILTRATION REDUCTION OF
WATER BASED MUDS

SVEN MIJIĆ

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Abstract

Ever since discovering the potential of nanoparticles in petroleum industry, their significance, as well as the number of experiments conducted and field applications, has been growing yearly. Nanoparticles are particles whose diameters span from 1 to 100 nanometers (1 nanometer equals 10^{-9} meters). If certain additives or other materials which aren't usually used in the petroleum industry get translated to the size of nanoparticles, they can either acquire new properties or improve and speed up their effects. This work describes several conducted experiments regarding the effect of improvements of drilling fluids using nanoparticles, with the focus on reducing the amounts of filtration and mud cakes.

Keywords: drilling fluid, SiO₂ nanoparticles, filtration, rheology, mud cake

Thesis contains: 59 pages, 27 tables, 34 figures and 36 references.

Original in: Croatian

Thesis deposited at: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Full Professor Nediljka Gaurina-Međimurec, PhD

Technical support and assistance: Msc Petar Mijić, Assistant

Reviewers: Full Professor Nediljka Gaurina-Međimurec, PhD

Full Professor Zdenko Krištafor, PhD

Assistant Professor Borivoje Pašić, PhD

Defence date: September 28, 2018, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
University of Zagreb

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	I
POPIS TABLICA	III
POPIS KRATICA	IV
POPIS OZNAKA	V
UVOD	1
1.1. NANOČESTICE U ZNANOSTI.....	1
1.2. NANOČESTICE U NAFTNOM RUDARSTVU	2
1. UTJECAJ NANOČESTICA NA SVOJSTVA ISPLAKA.....	4
2.1. STABILNOST KANALA BUŠOTINE	6
2. SMANJENJE FILTRACIJE I POVEĆANJE STABILNOSTI KANALA BUŠOTINE U ŠEJLOVIMA	10
2.3. POVEĆANJE KVALITETE ISPLAČNOG OBLOGA	14
2.4. POBOLJŠANO UKLANJANJE KORODANATA	16
2.5. SMANJENJE TORZIJE I POVEĆANJE MAZIVOSTI.....	19
3. FILTRACIJA.....	24
3.1. INSTRUMENTI ZA ISPITIVANJE FILTRACIJE	24
3.2. ADITIVI ZA SMANJENJE FILTRACIJE	27
4. DOSADAŠNJA ISPITIVANJA UTJECAJA NANOČESTICA NA FILTRACIJU ISPLAKE.....	28
4.1. PRETHODNA ISPITIVANJA NA RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNOM FAKULTETU.....	32
4.1.1. Mjerenje filtracije	33
4.1.2. Debljina isplačnog obloga.....	35
LABORATORIJSKA MJERENJA I INTERPRETACIJA REZULTATA.....	36
5.1. SASTAV I SVOJSTVA KORIŠTENIH ISPLAKA I NANOČESTICA	36
5.2. REOLOŠKA SVOJSTVA	38
5.3. ČEPLJENJE PORA	46
5.4. API FILTRACIJA	49
5.5. DEBLJINA ISPLAČNIH OBLOGA.....	52
ZAKLJUČAK	55
LITERATURA.....	56

POPIS SLIKA

Slika 1-1. Relativan odnos dimenzija određenih tvari i stanica	1
Slika 2-1. Izgled isplaka korištenih za ispitivanje	8
Slika 2-2. Prikaz vertikalnih i horizontalnih pukotina na uzorku stijene	8
Slika 2-3. Utjecaj isplake s i bez nanočestica na propusnost Atoka šejla	12
Slika 2-4. Utjecaj isplake s i bez nanočestica na propusnosti Gulf of Mexico šejla	13
Slika 2-5. Snimak nanočestica (20 nm) unutar pora Atoka šejla.....	14
Slika 2-6. Skica diferencijalnog prihvata u bušotini.....	15
Slika 2-7. Količina uklonjenog H ₂ S česticama ZnO nakon određenog vremena.....	19
Slika 2-8. Utjecaj koncentracije podmazivača na smanjenje torzije	20
Slika 2-9. Utjecaj koncentracije podmazivača na smanjenje torzije pri 177 °C	21
Slika 3-1. Uređaj za mjerenje vrijednosti statičke API filtracije.....	25
Slika 3-2. Uređaj za mjerenje dinamičke HTHP filtracije.....	25
Slika 3-3. Uređaj za mjerenje PPT filtracije.....	26
Slika 4-1. Utjecaj vrste i koncentracije nanočestica na volumen filtrata isplake tijekom filtracije.....	34
Slika 4-2. Utjecaj vrste i koncentracije nanočestica na 30-min API filtraciju	34
Slika 4-3. Utjecaj vrste i koncentracije nanočestica na debljinu isplačnog obloga.....	35
Slika 5-1. Model korištenog viskozimetra.....	39
Slika 5-2. Ovisnost smičnih naprezanja o smičnim brzinama bentonitnih isplaka pri 25 °C	40
Slika 5-3. Ovisnost smičnih naprezanja o smičnim brzinama bentonitnih isplaka pri 50 °C	40
Slika 5-4. Ovisnost smičnih naprezanja o smičnim brzinama bentonitnih isplaka pri 75 °C	41
Slika 5-5. Ovisnost smičnih naprezanja o smičnim brzinama polimernih isplaka pri 25 °C	42
Slika 5-6. Ovisnost smičnih naprezanja o smičnim brzinama polimernih isplaka pri 50 °C	42
Slika 5-7. Ovisnost smičnih naprezanja o smičnim brzinama polimernih isplaka pri 75 °C	43
Slika 5-8. Vrijednosti reoloških svojstava svih ispitivanih isplaka pri 25 °C	44
Slika 5-9. Vrijednosti reoloških svojstava svih ispitivanih isplaka pri 50 °C	44

Slika 5-10. Vrijednosti reoloških svojstava svih ispitivanih isplaka pri 75 °C	45
Slika 5-11. Izgled korištenih propusnih keramičkih diskova	47
Slika 5-12. Volumeni filtrata ispitivanih isplaka.....	48
Slika 5-13. Vrijednosti stvarnih i početnih filtracija ispitivanih isplaka	48
Slika 5-14. Rezultati mjerenja filtrata tijekom ispitivanja API filtracije bentonitnih isplaka	50
Slika 5-15. Rezultati mjerenja filtrata tijekom ispitivanja API filtracije polimernih isplaka	50
Slika 5-16. Volumeni ukupnog filtrata ispitivanih isplaka prilikom mjerenja API filtracije	51
Slika 5-17. Izgled stvorenih isplačnih obloga prilikom mjerenja API i PPT filtracije.....	52
Slika 5-18. Debljine izmjerenih isplačnih obloga ispitivanih isplaka	53

POPIS TABLICA

Tablica 1-1. Primjeri primjena nanotehnologija u naftnom rudarstvu	2
Tablica 2-1. Pregled vrste i veličine korištenih nanočestica u ispitivanim isplakama	4
Tablica 2-2. Pregled koncentracije nanočestica u isplaci i sastava isplake	5
Tablica 2-3. Sastav ispitivanih isplaka na bazi vode	7
Tablica 2-4. Gustoće i reološka svojstva ispitivanih isplaka.....	7
Tablica 2-5. Tlak frakturiranja pješčenjaka nakon izlaganja isplakama s nanočesticama, grafitom i CaCO ₃ te njegovo povećanje u odnosu na kontrolnu isplaku.....	9
Tablica 2-6. Sastav i svojstva osnovnih isplaka	11
Tablica 2-7. Svojstva isplaka s dodanim nanočesticama.....	11
Tablica 2-8. Utjecaj isplake s i bez nanočestica na propusnost Atoka šejla.....	12
Tablica 2-9. Utjecaj isplake s i bez nanočestica na propusnosti Gulf of Mexico šejla	13
Tablica 2-10. Utjecaj nanočestica na debljinu isplačnog obloga.....	16
Tablica 2-11. Utjecaj nanočestica na reološka svojstva isplake	16
Tablica 2-12. Veličina i specifična površina cinkovog oksida u korištenim isplakama	18
Tablica 2-13. Količina uklonjenog H ₂ S iz isplake dodavanjem čestica ZnO.....	18
Tablica 2-14. Sastav korištenih fluida te vrijednosti povratne propusnosti i koeficijenta trenja za korištene isplake.....	22
Tablica 3-1. Pregled uvjeta ispitivanja filtracija fluida različitim uređajima	26
Tablica 3-2. Aditivi za smanjenje filtracije i njihove primarne namjene	27
Tablica 4-1. Vrste, koncentracije i veličine korištenih nanočestica	28
Tablica 4-2. Koncentracije nanočestica, sastavi isplaka i vrste ispitivanih filtracija	29
Tablica 4-3. Korišteni filter medij, rezultati smanjenja filtracije i izmjerene debljine isplačnih obloga	30
Tablica 4-4. Podaci za korištene nanočestice	32
Tablica 4-5. Sastav osnovne isplake.....	33
Tablica 4-6. Isplake s nanočesticama	33
Tablica 5-1. Sastav bentonitne isplake (Osnovna isplaka 1).....	36
Tablica 5-2. Sastav polimerne isplake (Osnovna isplaka 2).....	37
Tablica 5-3. Karakteristike korištenih nanočestica SiO ₂	37
Tablica 5-4. Popis korištenih isplaka.....	38

POPIS KRATICA

API – američki naftni institut (*engl. American Petroleum Institute*)

CMC – karboksimetil celuloza (*engl. Carboxymethyl Cellulose*)

DFU – uređaj za dinamičku filtraciju (*engl. Dynamic Filtration Unit*)

EOR – poboljšano crpljenje nafte (*engl. Enhanced Oil Recovery*)

HTHP – uvjeti visokog tlaka i visoke temperature (*engl. High Temperature High Pressure*)

LCM – materijali za čepljenje pukotina (*engl. Lost Circulation Materials*),

NPT – neproduktivno vrijeme (*engl. Non-Productive Time*)

PAC – polianionska celuloza (*engl. Polyanionic Cellulose*)

ppm – dijelovi milijuna (*engl. parts per million*)

PPT – instrument za ispitivanje filtracije i sposobnosti fluida da stvara premoštenja (*engl. Permeability Plugging Tester*)

ROP – brzina bušenja (*engl. Rate Of Penetration*)

SEM – skenirajući elektronski mikroskop (*engl. Scanning Electronic Microscope*)

POPIS OZNAKA

P_f - tlak frakturiranja (Pa)

V_{PPT} - stvarna konačna filtracija (mL)

V_1 - početna filtracija (mL)

$V_{7,5}$ - količina filtrata nakon 7,5 minuta (mL)

V_{30} - količina filtrata nakon 30 minuta (mL)

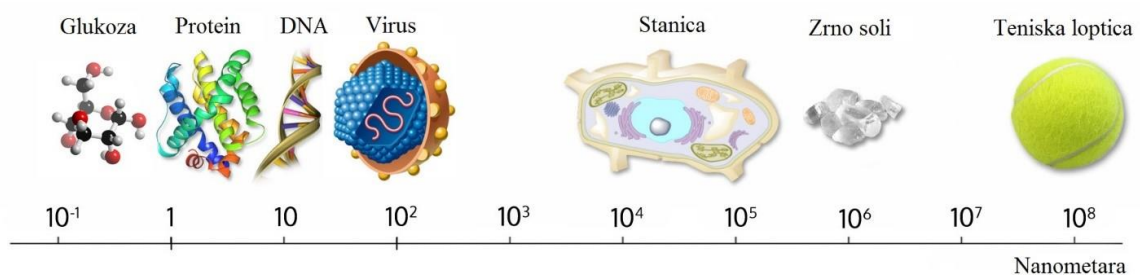
UVOD

1. Isplaka (*engl. drilling fluid, drilling mud*) je izuzetno bitna za svaki proces izrade bušotina, jer, ukoliko se valjano pripremi na temelju poznatih podataka o bušotini, poput sastava stijena kroz koje se buši i sl., kvalitetna isplaka može ubrzati postupak samog bušenja te smanjiti troškove izrade bušotina. Neke od primarnih zadataka isplake su čišćenje radnih površina bušaćih alatki, uklanjanje krhotina s dna bušotine, hlađenje i podmazivanje alatki u bušotini, ostvarivanje dostatnog protutlaka na okolne stijene duž kanala bušotine i dr.

Obzirom na glavni medij, odnosno tekuću fazu koja je baza za pripremu isplake, isplake se dijele na isplake na bazi vode, isplake na bazi ulja, sintetičke isplake te posebne isplake (plinoviti fluidi) (Gaurina-Međimurec, 2009a). U tekuću fazu dodaju se različiti aditivi. To mogu biti neaktivne čvrste čestice (poput oteživača) ili aktivne (poput glina), te aditivi poput baktericida, soli, inhibitora korozije, viskozifera, dispergatora i sl. Svi ovi aditivi dodaju se u isplaku u svrhu poboljšanja određenih svojstava isplake ili uvjeta kojima mora udovoljiti. Jedan od bitnijih je ostvarenje dostatnog hidrostatičkog tlaka stupca isplake, nužnog u gotovo svim uvjetima izrade bušotina za sprječavanje dotoka slojnih fluida u bušotinu, koji se postiže povećanjem gustoće isplake.

1.1. NANOČESTICE U ZNANOSTI

Nanočestice su tvari izuzetno malih dimenzija, nevidljive golom oku, veličine između 1 i 100 nanometara (nm), gdje 1 nanometar iznosi 10^{-9} metara. Njihove veoma male dimenzije omogućavaju ostvarivanje novih poboljšanih svojstava i učinaka tvari, ili čak određene nove moguće reakcije s drugim tvarima, za koje se u prošlosti smatralo da su neizvedive ili nezamislive. Znanstvena disciplina koja se bavi proučavanjem i upotrebom nanočestica naziva se nanotehnologijom, te je njezin cilj pronaći nove potencijalne primjene tvari u nanoveličinama. Usporedba veličina različitih tvari prikazana je na slici 1-1.



Slika 1-1. Relativan odnos dimenzija određenih tvari i stanica (Wich Lab, 2013)

Njihova je upotreba iz godine u godinu sve raširenija te donosi mnoga poboljšanja u tehnologiji i društvu. Nanotehnologija je našla jednu ili više primjena u raznovrsnim granama znanosti i industrijama, gdje nastavlja revolucionirati trenutna saznanja i pomicati postojeće granice iskoristivosti te primjene određenih tvari i materijala. Neki od primjera sektora gdje je nanotehnologija postigla značajnije znanstvene i tehnološke pomake su: informacijska tehnologija, medicina, transport, prehrambena tehnologija itd. Nanotranzistori, solarne nanoćelije te nanočestice zlata kao alat za tretiranje raka i ostalih teških oboljenja samo su neki od mnogih primjera kako je nanotehnologija zadnjih godina ostvarila mnoga poboljšanja u raznim vidovima znanosti i društva (Nano.gov, 2017).

1.2. NANOČESTICE U NAFTNOM RUDARSTVU

Naftna je industrija također upoznata s nanotehnologijom. Dokaz tomu je impresivan broj publiciranih znanstvenih članaka vezanih uz nanotehnologiju. Na najvećoj web knjižnici tehničke literature iz područja nafte i plina, OnePetro, broj članaka koji se dobije pretragom prema ključnoj riječi „nano“ trenutno premašuje 3 600 publikacija (OnePetro, 2018a), dok prema riječi „nano drilling“ iznosi više od 1 800 radova (OnePetro, 2018b). Međutim, tek se oko 10% tih radova odnosi na terensku primjenu isplaka s nanočesticama, dok se preostala većina odnosi na laboratorijska ispitivanja (OnePetro, 2018c).

Tablica 1-1 prikazuje trenutne primjene nanotehnologija u naftnom rudarstvu.

Tablica 1-1. Primjeri primjena nanotehnologija u naftnom rudarstvu (Lau et al., 2016)

NANOTEHNOLOGIJA	NANO ALAT	PRIMJENA
Nanoelektronika	Nanosenzori	Snimanje ležišta i vodene fronte
Nanooptika	Kvantne točke	Karotaža
Nanomagnetizam	Ferofluidi	Snimanje ležišta i fraktura
	Magnetične nanočestice	Obrada proizvedenih fluida
Nanokompoziti i vlakna	Jedno- ili višezidne ugljične cijevi, fulereni	Novi materijali zaštitnih cijevi, tubinga, dlijeta, propanata
Površinski aktivne nanočestice	Funkcionalizirane nanočestice	EOR
Nanoovijanje	Kemijski nabijene ili biorazgradive polimerne nanočestice	Stimulacija ležišta kiselinama, kontrola pokretljivosti plina
Nanotanak film	Nanokompozitne prevlake	Dlijeta, fluidi za bušenje i opremanje, inhibicija šejlova
Nanokatalizator	Nanočestice nikla	Katalizator za in-situ termalnu obradu teških nafti

Kao što je vidljivo iz prethodne tablice, nanotehnologija je prisutna u mnogim granama naftne industrije. Većina se primjena nanotehnologije u naftnoj industriji može podijeliti u 6 kategorija: snimanje i očitavanje (*engl. sensing or imaging*), EOR (*engl. Enhanced Oil Recovery*), kontrola pokretljivosti plina (*engl. gas mobility control*), bušenje i opremanje (*engl. drilling and completion*), obrada proizvedenih fluida (*engl. produced fluid treatment*) te primjena u niskopropusnim ležištima (*engl. tight reservoir application*). Međutim, najviše se istražuju te primjenjuju moguće upotrebe nanočestica unutar samog ležišta (Lau et al., 2016).

Iako je nanotehnologija primjenjiva u mnogo segmenata naftne industrije, ovaj će se rad usredotočiti isključivo na prednosti koje nanočestice mogu ostvariti vezano za bušenje, točnije u isplakama.

UTJECAJ NANOČESTICA NA SVOJSTVA ISPLAKA

- Povećanje duljine horizontalnih bušotina, dubine kanala bušotina te njihovih otklona zahtijeva napretke u načinu izrade kanala bušotina te savladavanja novih i postojećih prepreka u tijeku samoga procesa izrade bušotine. Klasični aditivi (ili njihove dimenzije) koji se dodaju u isplaku ponekad nisu zadovoljavajući kako bi se te prepreke prevladale. Stoga nije iznenađujuće da je nanotehnologija u naftnom rudarstvu zadnjih godina stručnjacima veoma zanimljiva tema. Najčešći vidovi i svojstva isplake koja se unaprjeđuju primjenom nanočestica su: ojačanje stijenki kanala bušotine, poboljšana kontrola filtracije, stabilnost kanala bušotine, smanjenje torzije i natega, smanjenje mogućnosti prihvata alatki, poboljšanje uvjeta bušenja i pridobivanja ležišnog fluida u uvjetima visoke temperature i visokog tlaka i dr. (Contreras et al., 2014). Tablice 2-1 i 2-2 predstavljaju sistematičan prikaz literature, odnosno pregled vrste, veličine i koncentracije korištenih nanočestica u isplaci koje su različiti autori koristili u vlastitim eksperimentima posljednjih 10 godina.

Tablica 2-1. Pregled vrste i veličine korištenih nanočestica u ispitivanim isplakama (Mijić, 2016)

	Izvor	Vrsta nanočestica	Veličina (nm)
1.	Sayyadnejad et al., 2008	ZnO	14-25
2.	Paiaman i Al-Anazi, 2009	čada	30
3.	Sensoy et al., 2009	SiO ₂	20
4.	Javeri et al., 2011	silicij	40-130
5.	Hoelscher et al., 2012	SiO ₂	5-75
6.	Ji et al., 2012	nije navedeno	20
7.	Zakaria et al., 2012	komercijalne nanočestice	20-40
8.	Nwaoji et al., 2013	Fe ₂ O ₃ , CaCO ₃	nije navedeno
9.	Young i Friedheim, 2013	SiO ₂	<100
10.	Contreras et al., 2014	na bazi željeza i kalcija	nije navedeno
11.	Taha i Lee, 2015	grafen	nije navedeno
12.	Vryzas et al., 2015	Fe ₂ O ₃ , SiO ₂	<50 (Fe ₂ O ₃), 12 (SiO ₂)

Tablica 2-2. Pregled koncentracije nanočestica u isplaci i sastava isplake (Mijić, 2016)

	Koncentracija nanočestica u isplaci	Sastav isplake	Svrha ispitivanja
1.	3,42 g na 250 mL tekućine	125 mL isplake na bazi vode, 125 mL H ₂ O, 1,5 g natrijev sulfid nonahidrat	izdvajanje korodanata (H ₂ S) iz isplake nanočesticama ZnO
2.	2% vol.	isplaka na bazi vode, aditivi nisu navedeni	smanjenje i kvaliteta isplačnog obloga
3.	40% mas.	isplaka na bazi vode (3% slana voda)	smanjenje prodora filtrata u šejlove i njihove propusnosti
4.	3% vol.	nije navedeno	smanjenje debljine isplačnog obloga
5.	nije navedeno	vodene otopine soli (CaCl ₂ , NaOH, KCl, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , NaCl, KCO ₂ H)	smanjenje gubitka isplake
6.	30% mas.	4% otopina NaCl	smanjenje prodora filtrata u šejl
7.	1-30% mas.	ulje:voda - 90:10	smanjenje gubitka isplake
8.	0,2% i 2,0% mas.	bentonitna suspenzija (30 g bentonita dodano u 0,5 L vode)	očvršćivanje stijenki kanala bušotine
9.	29,96 kg/m ³ (10,5 ppb)	isplaka na bazi vode gustoće 1 440 kg/m ³ (voda, xanthan guma, FLCA polimer, smola polimer, vapno, otopina nano SiO ₂ , podmazivač, barit)	utjecaj na mazivost, zatvaranje nanopukotina
10.	0,5%, 1%, 2%, 2,5% mas.	isplaka na bazi ulja (ulje:voda - 90:10, 30% otopina CaCl ₂ (10%), emulgator (8 L/m ³), hidrirano vapno (15-20 kg/m ³), gilsonit (5 kg/m ³), organofilna glina (5 kg/m ³))	smanjenje filtracije
11.	nije navedeno	isplaka na bazi vode (svježa voda, Na ₂ CO ₃ , vakuum sol, polianionske celuloza male i srednje viskoznosti, xanthan guma, NaOH, čvrste čestice, podmazivač)	povećanje mazivosti isplaka, smanjenje povratne propusnosti
12.	0,5%, 1,5%, 2,5% mas.	isplaka na bazi vode (bentonit (7%) u 600 cm ³ vode)	eksperimentiranje s oteživačima u nanoveličinama u API i HTHP uvjetima

Kao što je vidljivo iz prethodne dvije tablice, znanstvenici koriste nanočestice na bazi: cinka, željeza, čađe, kalcija i grafena. Međutim, najzastupljenije su nanočestice silicijevog dioksida (SiO₂). Također, vidljive su i razne zastupljenosti nanočestica u isplakama, od koncentracija manje od 1% maseno ili volumno, pa čak do preko 30%. Uz različite vrste i koncentracije nanočestica, koriste se i različite recepture isplaka u koje se dodaju odabrane nanočestice.

Valja napomenuti da, iako su nanočestice prisutne u mnogim granama naftne industrije, prethodne dvije tablice prikazuju znanstvene radove vezane isključivo za ispitivanja utjecaja nanočestica na svojstva isplake.

2.1. STABILNOST KANALA BUŠOTINE

Gubitak isplake, točnije prodor isplake u okolne stijene uslijed premašenja tlaka frakturiranja, velik je problem tijekom bušenja vezan za isplaku. Taj se problem često ublažuje i rješava uporabom materijala za čepljenje pukotina (*engl. Lost Circulation Materials - LCM*), čija je svrha popunjavanje pora i pukotina u stijeni kako bi se stijena ojačala, odnosno povećala njena otpornost na raspucavanje uslijed povećanja tlakova. Međutim, u nekim se slučajevima čak i upotrebom takvih materijala ne može postići dovoljno kvalitetno ojačanje stijenki kanala bušotine te u potpunosti izbjeći gubitak isplake u okolne stijene.

Nanočestice su, zahvaljujući svojim izuzetno malim dimenzijama, u mogućnosti uspješno ući u minijaturne pukotine stijenki kanala probušenih stijena, popuniti taj prostor te na taj način ojačati i očvrnuti stijenu na tlačna raspucavanja. Jedno od mnogih ispitivanja utjecaja kombinacije materijala za čepljenje pukotina i nanočestica za ojačanje stijenki kanala bušotine obavio je 2012. godine Charles O. Nwaoji, te je godinu dana poslije, u suradnji s kolegama, objavio rezultate ispitivanja u radu *Wellbore Strengthening – Nano-Particle Drilling Fluid Experimental Design Using Hydraulic Fracture Apparatus*. Koristeći nekoliko različitih kombinacija smjesa nanočestica s pojedinim klasičnim materijalima za čepljenje pukotina u isplakama na bazi vode te u inverznim uljnim isplakama, Nwaoji je sa svojim suradnicima došao do zaključka da takve smjese, u određenim koncentracijama i udjelima, zaista povećavaju stabilnost probušenih stijena. Također, primijećeno je i dodatno povećanje čvrstoće, kao i povećana otpornost na tlačna raspucavanja (Nwaoji et al., 2013).

Nanočestice korištene u eksperimentu bile su ručno izrađene od željezovog (III) hidroksida, označene kao NČ1, te kalcijevog karbonata, označene kao NČ2, dok su kao materijali za čepljenje pukotina korišteni grafit (veličine između 70 i 220 μm) te kalcijev karbonat (veličine između 10 i 250 μm). Uz kontrolnu smjesu (bentonitna suspenzija bez aditiva, označena kao K), Nwaoji je koristio 10 različitih sastava isplaka na bazi vode s različitim udjelima vode te različitim koncentracijama i kombinacijama materijala za čepljenje pukotina te nanočestica, mjereći pritom novonastali tlak frakturiranja, P_f (*engl. formation breakdown pressure*), na testiranom uzorku stijene, gustoću i reološka svojstva dobivenih isplaka. Sastav ispitivanih isplaka prikazan je u tablici 2-3.

Tablica 2-3. Sastav ispitivanih isplaka na bazi vode (Nwaoji et al., 2013)

ISPLAKA	Bentonit (g)	Voda (mL)	NČ1 (% mas.)	NČ2 (% mas.)	Grafit (% mas.)	Kalcijev karbonat (% mas.)
Kontrolna	30	470	-	-	-	-
Isplaka 1	30	468,5	0,2	-	0,1	-
Isplaka 2	30	455,5	2,0	-	0,1	-
Isplaka 3	30	464	0,2	-	1,0	-
Isplaka 4	30	455	2,0	-	1,0	-
Isplaka 5	30	468,5	-	0,2	0,1	-
Isplaka 6	30	467,5	-	2,0	0,1	-
Isplaka 7	30	464	-	0,2	1,0	-
Isplaka 8	30	455	-	2,0	1,0	-
Isplaka 9	30	464	0,2	-	-	1,0
Isplaka 10	30	455	-	2,0	-	1,0

Tablica 2-4 prikazuje vrijednosti gustoće i reoloških svojstava ispitivanih isplaka.

Tablica 2-4. Gustoće i reološka svojstva ispitivanih isplaka (Nwaoji et al., 2013)

SVOJSTVO	ISPLAKA										
	K	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gustoća (kg/m ³)	1 054	730	778	718	790	766	742	766	730	718	730
Plastična viskoznost (mPa·s)	10	8	7	24	8	10	4	22	23	15	7
Naprezanje pri pokretanju (Pa)	5,1	13,3	26,0	14,3	28,1	11,2	22,4	20,4	27,5	15,3	20,9
Čvrstoća 10-s gela (Pa)	4,6	8,2	16,8	14,3	19,4	10,2	19,4	20,9	24,5	14,3	19,9
Čvrstoća 10-m gela (Pa)	10,2	12,2	17,3	19,9	19,4	12,8	26,5	32,6	33,7	18,4	30,1

Slika 2-1 prikazuje izgled isplaka korištenih za ispitivanja tijekom pripreme. S lijeve je strane prikazana isplaka koja sadrži nanočestice željezovog (III) oksida, dok je s desne strane prikazana isplaka koja sadrži nanočestice kalcijeve karbonata.



Slika 2-1. Izgled isplaka korištenih za ispitivanje (Nwaoji et al., 2013)

Svaka je od ovih ispitivanih isplaka bila podvrgnuta testu u uređaju za hidrauličko frakturiranje koji je sadržavao valjkastu jezgru stijene. Jezgru je činio Roubidoux pješčenjak, iskopan iz mjesta Phelps County, Missouri. Isplake su utiskivane u jezgru do pojave pukotine. Primjer jedne takve pukotine prikazan je na slici 2-2.



Slika 2-2. Prikaz vertikalnih i horizontalnih pukotina na uzorku stijene (Nwaoji et al., 2013)

Cilj je, dakle, ovih ispitivanja bio ustvrditi nove vrijednosti tlakova frakturiranja jezgara pješčenjaka nakon njihova očvršćivanja prodorom i djelovanjem isplake obogaćenom nanočesticama. Te su vrijednosti prikazane u tablici 2-5.

Tablica 2-5. Tlak frakturiranja pješčenjaka nakon izlaganja isplakama s nanočesticama, grafitom i CaCO_3 te njegovo povećanje u odnosu na kontrolnu isplaku (Nwaoji et al., 2013)

ISPLAKA											
PARAMETAR	K	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P_f (MPa)	16,4	18,3	21,1	27,9	18,6	18,3	20,7	20,8	27,2	18,6	18,6
Povećanje ΔP_f (MPa)	-	1,9	4,7	11,5	2,2	1,9	4,3	4,4	10,8	2,2	2,2
Povećanje ΔP_f (%)	-	12	29	70	14	12	27	27	66	14	14

Na temelju rezultata ispitivanja isplaka različitih sastava i koncentracija korištenih nanočestica i materijala za čepljenje pukotina, autori su došli do zaključaka da je isplaka 3, koja sadrži 0,2% mas. nanočestica željezovog (III) oksida (NČ1) 1% čestica grafita povećala tlak raspucavanja stijene za čak 70% u odnosu na isti tlak mjeren za kontrolnu isplaku (bez nanočestica i grafita), odnosno za čak 11,5 MPa. Isplaka s gotovo podjednako odličnim rezultatima je isplaka 8, koja sadrži 2% mas. nanočestica kalcijevog karbonata (NČ2) u kombinaciji s 1% mas. zrnatih čestica grafita. Iako su ostale kombinacije nanočestica i materijala za čepljenje pukotina ostvarile manje povećanja tlakove raspucavanja stijene, treba napomenuti da sve isplake s nanočesticama uspješno povećale tu vrijednost u odnosu na kontrolnu isplaku.

Autori su također eksperimentirali i s inverznim uljnim isplakama, no dobiveni rezultati su 47% povoljniji u korist isplaka na bazi vode. Razlog tomu je što korištene nanočestice imaju visok afinitet za organofilne gline zbog svojih hidroksilnih (-OH) skupina. Budući da je isplaka na bazi vode smjesa vode i gline, snažno će reagirati s nanočesticama, uz popratnu pojavu Van der Waalsovih sila te privlačnih sila na temelju razlike potencijala. Ovakve vrste interakcija, posebno privlačenja čestica na temelju razlike potencijala, rijetko se susreću u uljnim isplakama.

Uz sve to, dokazano je, odnosno ponovno potvrđeno, da gustoća same isplake nema direktne veze s ojačanjem stijenki kanala bušotine (Nwaoji et al., 2013).

2.2. SMANJENJE FILTRACIJE I POVEĆANJE STABILNOSTI KANALA BUŠOTINE U ŠEJLOVIMA

Jedan od najbitnijih aspekata bušenja je održavanje stabilnosti kanala same bušotine. Budući da se kanal bušotine često izrađuje kroz vodoosjetljive šejlove, u čijem su mineralnom sastavu uglavnom minerali glina, prodor filtrata (vode) u takve stijene može dovesti do njihove destabilizacije. Veoma niska propusnost šejlova te izuzetno mali promjeri pora takvih tipova stijena onemogućavaju nastanak kvalitetnog isplačnog obloga upotrebom klasičnih aditiva za smanjenje filtracije. Time se ne uspijeva smanjiti utok vode u pore šejlova, čiji ioni reagiraju s mineralima glina te stvaraju probleme stabilnosti kanala bušotine. Korištenjem isplaka na bazi ulja može se postići stabilnost šejlova, s obzirom na činjenicu da ulje ne reagira sa stijenom te nema straha od potencijalnih problema. Međutim, korištenje uljnih isplaka nije uvijek moguće, uglavnom zbog štetnog utjecaja na okoliš (Sensoy et al., 2009).

Zbog svojih izuzetno malih promjera, nanočestice imaju sposobnost ući u pore šejlova, gdje stvaraju takozvane unutrašnje isplačne obloge te ne dozvoljavaju naknadni utok vode u formaciju, čime se sprječavaju nepoželjne reakcije filtrata, odnosno vode, sa šejlom. Jedan od mnogih eksperimenata smanjenja prodora filtrata isplake na bazi vode te zatvaranja pora u šejlovima su proveli Sensoy, Chenevert i Sharma 2009. godine. Njihov je cilj, upotrebom nanočestica, bio proučiti moguće smanjenje propusnosti dva različita uzorka šejla, čepljenje njihovih pora veoma malih promjera te potencijalno povećanje stabilnosti uzorka stijene zbog reduciranog prodora filtrata u samu stijenu.

Atoka šejl, kao primjer tvrde stijene, te Gulf of Mexico šejl, kao primjer relativno meke stijene, su korišteni kao uzorci za ispitivanja. Oba šejla imaju u svom mineralnom sastavu visok udio glina, iz čega se može lako zaključiti da propusnost stijena nije visoka te da će stijene vrlo vjerojatno reagirati s vodom, odnosno hidratirati u njenom prisustvu. Za ispitivanja su odabrane nanočestice silicijevog dioksida promjera 20 nanometara koje su dodavane u četiri različite bentonitne suspenzije. Ispitivan je utjecaj navedenih isplaka na propusnost uzoraka prethodno navedenih šejlova (Sensoy et al., 2009). Pokusi utoka fluida u navedene uzorke šejlova provedeni su prije i poslije dodavanja nanočestica u pojedine isplake. Na taj se način utvrdilo smanjenje propusnosti uzoraka stijena uslijed prodora filtrata odabranih isplaka. Referentni fluid za određivanje smanjenja propusnosti stijene odabrana je slana voda. Propusnost Atoka šejla za slanu vodu iznosi $0,41 \cdot 10^{-9} \mu\text{m}^2$ (nD), a za Gulf of Mexico šejl $0,651 \cdot 10^{-9} \mu\text{m}^2$. Plastična viskoznost i naprezanje pri pokretanju mjereni su pri

26,67 °C (80 °F). Svojstva i sastav osnovnih isplaka prikazani su u tablici 2-6, dok tablica 2-7 sadrži podatke o svojstvima tih isplaka nakon dodavanja nanočestica SiO₂.

Tablica 2-6. Sastav i svojstva osnovnih isplaka (Sensoy et al., 2009)

ISPLAKA				
SASTAV	A	B	C	D
Sadržaj glina (ppb bentonita ekv.)	42,5	40	3,5	26,25
Kloridi (mg/L)	1 900	65 000	28 000	320
Koncentracija lignosulfonata (kg/m³)	285	-	-	-
Udio čvrstih čestica (% vol.)	19,5	18,5	8,5	11
Udio vode (% vol.)	77	79	79	88
Udio ostatka (% vol.)	3,5	2,5	2,5	1
SVOJSTVA				
Gustoća (kg/m³)	1 437	1 389	1 114	1 174
Plastična viskoznost (mPa·s)	18	20	28	11
Naprezanje pri pokretanju (Pa)	2	5,6	18,4	4,6
Aktivitet vode	1	0,93	0,98	1
pH	8,7	11,4	9,4	11,4

Tablica 2-7. Svojstva isplaka s dodanim nanočesticama (Sensoy et al., 2009)

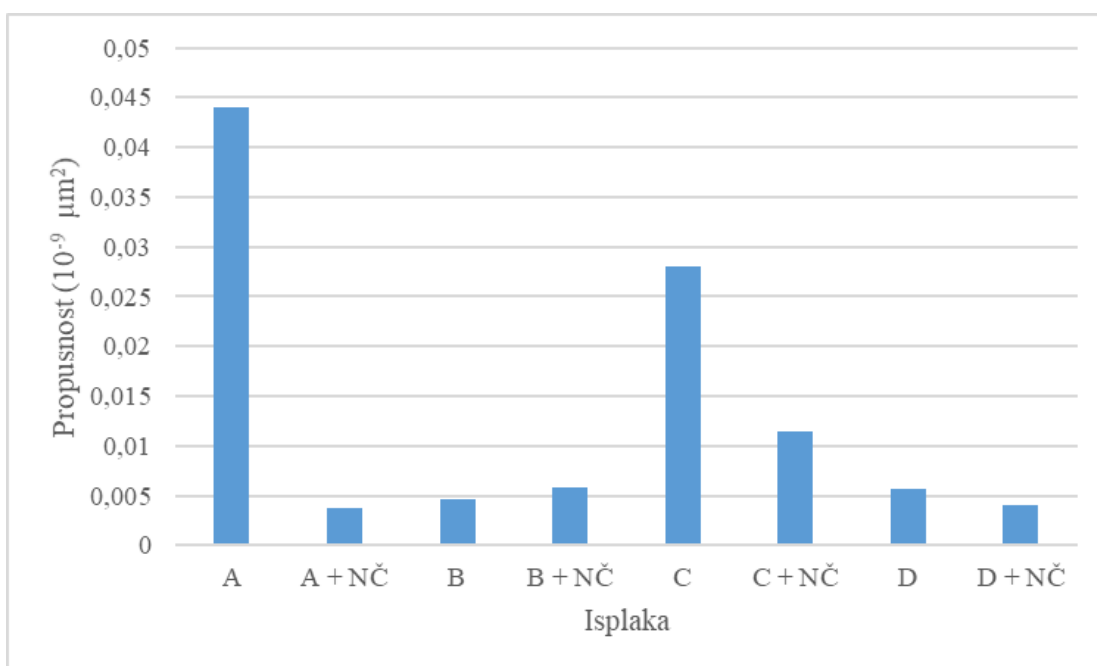
ISPLAKA				
PARAMETAR	A + NČ	B + NČ	C + NČ	D + NČ
Plastična viskoznost (mPa·s)	8	10	19	6
Naprezanje pri pokretanju (Pa)	0,5	2,6	9,7	1
Ukupan udio čvrstih čestica (%)	22,5	21,5	21,2	15,5
Udio nanočestica (% mas.)	10	10	10	10
Udio nanočestica (% vol.)	8,3	7,8	6,9	7,1
pH	9	11	9	11

Iz prethodne dvije tablice je vidljivo da su se dodavanjem nanočestica plastična viskoznost i naprezanje pri pokretanju smanjili, dok se ukupan udio čvrstih čestica povećao. pH vrijednost je ostala gotovo nepromijenjena.

Usporedba vrijednosti promjena propusnosti uzoraka Atoka šejla nakon kontakta s navedenim isplakama sa i bez nanočestica prikazana je u tablici 2-8 i na slici 2-3.

Tablica 2-8. Utjecaj isplake s i bez nanočestica na propusnost Atoka šejla (Sensoy et al., 2009)

Fluid	Propusnost ($10^{-9} \mu\text{m}^2$)
Slana voda	0,41
Isplaka A	0,044
Isplaka A + NČ	0,0038
Isplaka B	0,0047
Isplaka B + NČ	0,0058
Isplaka C	0,028
Isplaka C + NČ	0,0114
Isplaka D	0,0056
Isplaka D + NČ	0,004

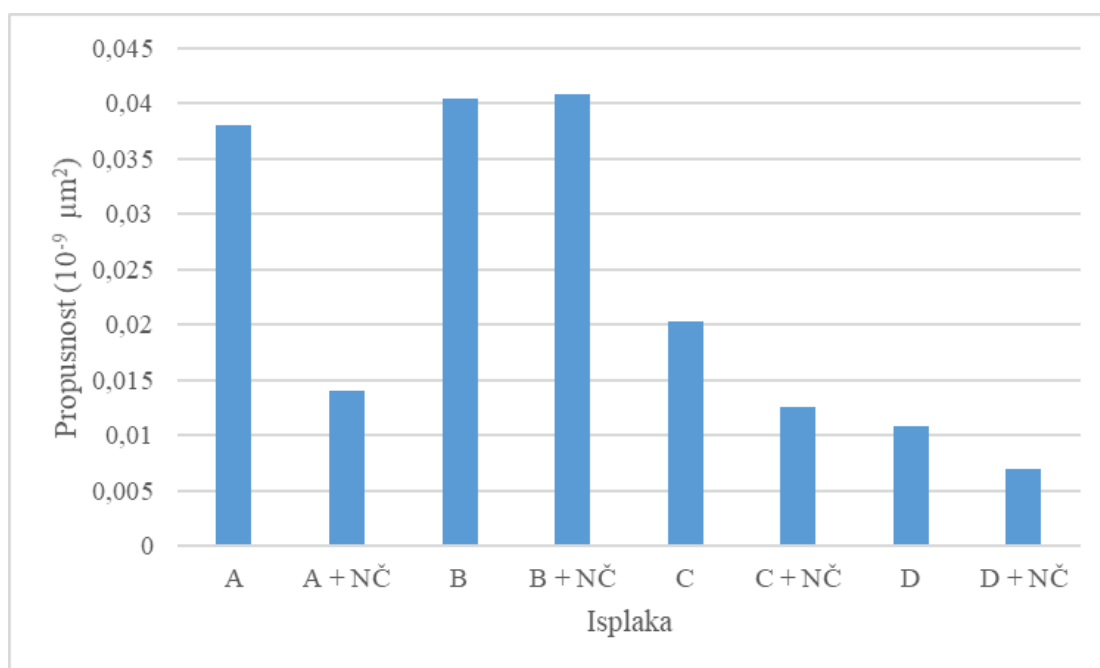


Slika 2-3. Utjecaj isplake s i bez nanočestica na propusnost Atoka šejla (Sensoy et al., 2009)

Usporedba vrijednosti propusnosti uzoraka Gulf of Mexico šejla nakon kontakta s navedenim isplakama sa i bez nanočestica prikazana je u tablici 2-9 i na slici 2-4.

Tablica 2-9. Utjecaj isplake s i bez nanočestica na propusnosti Gulf of Mexico šejla (Sensoy et al., 2009)

FLUID	Propusnost ($10^{-9} \mu\text{m}^2$)
Slana voda	0,651
Isplaka A	0,038
Isplaka A + NČ	0,014
Isplaka B	0,0404
Isplaka B + NČ	0,0408
Isplaka C	0,0203
Isplaka C + NČ	0,0126
Isplaka D	0,0109
Isplaka D + NČ	0,007



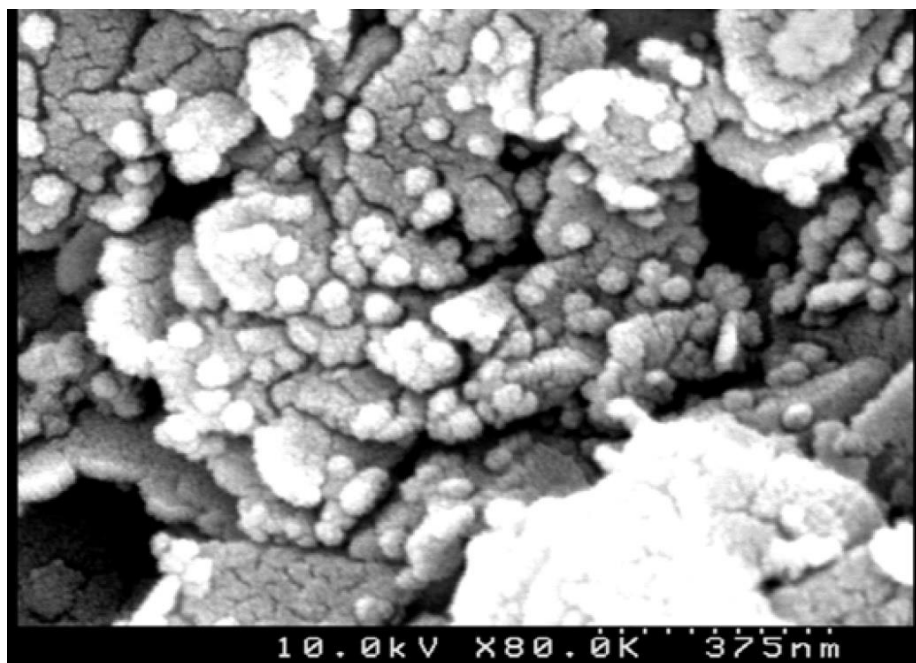
Slika 2-4. Utjecaj isplake s i bez nanočestica na propusnosti Gulf of Mexico šejla (Sensoy et al., 2009)

Ispitivanja su rezultirala zanimljivim dobivenim brojkama. Dodavanjem nanočestica u isplake, propusnost šejlova na nove, poboljšane fluide smanjila se čak deseterostruko u usporedbi s odgovarajućim isplakama bez nanočestica, te čak stostruko u usporedbi sa slanom vodom. Istovremeno, utok fluida u stijenu smanjio se između 16 i 72% za Atoka šejl, te između 17 i 27% za Gulf of Mexico šejl. Također, ustvrđeno je da optimalna mjera

koncentracije nanočestica za korištene recepture isplake iznosi 10% masenog udjela, dok optimalne dimenzije tih čestica iznose 20 nanometara (Sensoy et al., 2009).

Zaključno, ovaj je eksperiment uspio potvrditi hipotezu da nanočestice, zbog svojih malih dimenzija, zaista pozitivno utječu na zatvaranje veoma malih pora u šejlovima, te time sprječavaju daljnji prodor filtrata isplake u samu stijenu. Istovremeno se gubici isplake smanjuju te se automatski umanjuje mogućnost nepoželjnog reagiranja minerala glina s filtratom isplake, čime se ujedno i povećava stabilnost kanala bušotine i sprječavaju dodatni problemi i troškovi.

Slika 2-5 prikazuje snimak nanočestica promjera 20 nanometara unutar pora Atoka šejla, snimljen skenirajućim elektronskim mikroskopom (*engl. Scanning Electronic Microscope – SEM*).

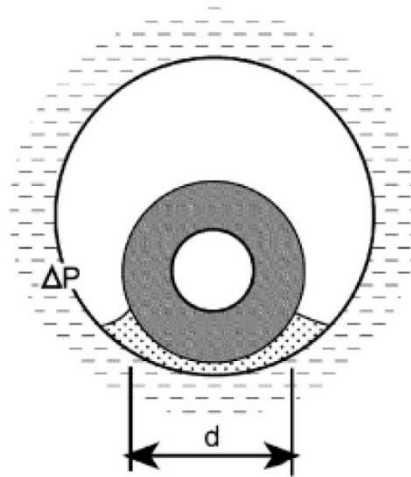


Slika 2-5. Snimak nanočestica (20 nm) unutar pora Atoka šejla (Sensoy et al., 2009)

2.3. POVEĆANJE KVALITETE ISPLAČNOG OBLOGA

Kao što je već ranije spomenuto, gubitak isplake, odnosno nekontroliran prodor isplačnog fluida u formaciju, jedan je od najčešćih problema koji se javljaju prilikom izrade bušotina. Prodor filtrata, koji se uglavnom pojavljuje u poroznim i propusnim sredinama zbog nekvalitetnog isplačnog obloga, zauzvrat stvara novi problem: diferencijalni prihvati. Drugim riječima, dolazi do lijepljenja, odnosno zaglave niza alatki unutar bušotine za dio isplačnog obloga na stijenkama kanala bušotine te nemogućnosti manevriranja istim. Posebnim se postupcima pokušava sanirati te ukloniti ovaj problem, no, nažalost, u nekim

je slučajevima to nemoguće, te se pribjegava oslobađanju zaglavljene alata i u najgorem slučaju izradi novog kanala bušotine iz postojećeg. Međutim, čak i ako se alat uspješno oslobodi, potrebno je utrošiti određeno vrijeme za postupak, čime se povećava neproduktivno vrijeme (*engl. non-productive time - NPT*) tijekom izrade kanala bušotine. Trenutni prosjek neproduktivnog vremena pri izradi jedne bušotine iznosi oko 20% utrošenog vremena cjelokupne izrade bušotine. Time se, dakako, povećavaju i troškovi izrade same bušotine (Javeri et al., 2011). Slika 2-6 prikazuje pojednostavljeni grafički prikaz diferencijalnog prihвата, gdje oznaka d predstavlja promjer bušaće alatke, a ΔP predstavlja dodatnu silu koju treba prevladati kako bi se oslobodila alatka.



Slika 2-6. Skica diferencijalnog prihвата u bušotini (Paiaman i Al-Anazi, 2008)

Kako bi se smanjila mogućnost pojave diferencijalnog prihвата, potrebno je formirati kvalitetan isplačni oblog. Nanočestice, zbog svojih već spomenutih malih dimenzija, uspijevaju popuniti one pore i rupice u isplačnom oblogu koje krupniji aditivi, ograničeni većim promjerima svojih čestica, ne uspijevaju. Zbog toga je moguće stvoriti tanji, nepropusniji i žilaviji isplačni oblog. Eksperiment utjecaja nanočestica na debljinu isplačnog obloga proveli su Paiaman i Al-Anazi 2008. godine. U svojim su ispitivanjima koristili nanočestice čađe, odnosno ugljikovog amorfnog praha, gustoće između 1 900 i 2 100 kg/m³. Njihove dimenzije iznose 30 nm, što se nakon neizbježne agregacije poveća na dimenzije između 150 i 500 nm. Čađa je također otporna na temperaturne utjecaje, održavajući svoju stabilnost do temperature od čak 1 650 °C. Dodavanjem 2% vol. nanočestica čađe u osnovnu isplaku na bazi vode početne gustoće 1 617 kg/m³ (13,5 ppg) (Isplaka 1), dobivena je modificirana isplaka (Isplaka 2) (Paiaman i Al-Anazi, 2008). Utjecaj nanočestica na debljinu

formiranog isplačnog obloga u ispitivanim uvjetima prikazan u tablici 2-10, dok su u tablici 2-11 prikazana reološka svojstva ispitivanih isplaka.

Tablica 2-10. Utjecaj nanočestica na debljinu isplačnog obloga (Paiaman i Al-Anazi, 2008)

Tlak (bar)	Temperatura (°C)	Debljina isplačnog obloga (mm)		Smanjenje (%)
		Isplaka 1	Isplaka 2	
6,9	27	3,2	2,4	25
34,5	149	8,7	6,4	27

Tablica 2-11. Utjecaj nanočestica na reološka svojstva isplake (Paiaman i Al-Anazi, 2008)

TEMPERATURA	38 °C			135 °C		
	Isplaka 1	Isplaka 2	Smanjenje (%)	Isplaka 1	Isplaka 2	Smanjenje (%)
Plastična viskoznost (mPa·s)	32	26	19	38	23	39
Naprezanje pri pokretanju (Pa)	3,6	2,6	28	5,1	1,5	71

Kao što je vidljivo iz tablice 2-10, isplaka s dodatkom nanočestica čađe (Isplaka 2) tvori 25% tanji, a time i kvalitetniji isplačni oblog od osnovne isplake (Isplake 1), čak i u uvjetima visokog tlaka i visoke temperature. Također, dodatak nanočestica čađe u osnovnu isplaku je utjecao na smanjenje vrijednosti plastične viskoznosti i naprežanja pri pokretanju, što se može primijetiti iz podataka prikazanih u tablici 2-11.

Ovaj je eksperiment pokazao da nanočestice zaista uspijevaju popuniti veoma male prostore koje standardni aditivi ne mogu zatvoriti zbog svojih krupnijih dimenzija, te su tako u stanju tvoriti isplačne obloge koji su tanji, žilaviji te kvalitetniji, odnosno nepropusniji. Zbog manje debljine i manje propusnosti isplačnih obloga, mogućnost pojave diferencijalnog prihvata u poroznijim sredinama se također smanjuje, što dovodi do većih potencijalnih ušteda vremena i novca. Štoviše, ove su nanočestice pokazale i zadovoljavajuću temperaturnu stabilnost, čime je omogućena njihova upotreba i u ekstremnijim uvjetima bušenja, odnosno u uvjetima viših tlakova i temperatura, pritom ne narušavajući reološka svojstva isplaka.

2.4. POBOLJŠANO UKLANJANJE KORODANATA

Vodikov sulfid (H₂S) izuzetno je korozivan, opasan te po ljude otrovan plin. Na bušotini se može pojaviti kao sastojak prirodnog plina, termičkim raspadanjem nekih aditiva organskog podrijetla, poput lignosulfonata, ili zahvaljujući sulfatreducirajućim bakterijama, koje reduciraju spojeve sa sulfatima u vodikov sulfid. Budući da je vodikov sulfid veoma opasan za ljude, njegova je dopuštena koncentracija u zraku propisana zakonima pojedinih država. U Hrvatskoj, ta koncentracija iznosi 10 mg/m³, odnosno 7 ppm (*engl. parts per million*). Vodikov sulfid posjeduje izuzetno oštar miris koji podsjeća na trula jaja, no u većim koncentracijama može dovesti do umrtvljenja osjetila njuha, čime se njegovo opasno i otrovno djelovanje dodatno povećava, budući da ga čovjek više nije ni u stanju osjetiti.

Vodikov sulfid je i veoma korozivan spoj, izazivajući snažnu koroziju na čeličnim bušaćim alatima. Njegova se korozija može pojaviti kao površinska korozija, u obliku pojava rupica na površini alata, ili, ona opasnija, kao međukristalna korozija, odnosno razaranje same kristalne rešetke alata, što je nevidljivo golom oku, a može izazvati iznenadan lom alata i potencijalno velike materijalne štete te novčane i vremenske gubitke. U mnogim se slučajevima za uklanjanje štetnog vodikovog sulfida iz kanala bušotine, odnosno isplake, koristi cinkov oksid, ZnO. Ima široku upotrebu zbog visokog udjela cinka (80%) te time ima velik kapacitet za apsorpciju. Štoviše, potrošeni ZnO sorbent se ne smatra toksičnim, što olakšava postupak zbrinjavanja otpada. Na sebe veže vodikov sulfid po formuli:



Budući da nanočestice posjeduju veću specifičnu površinu, zahvaljujući svojim manjim dimenzijama, pretpostavka je da bi nanočestice cinkovog oksida bile sposobnije bolje, odnosno brže i djelotvornije vezati vodikov sulfid na sebe. Potaknuti tom idejom, Sayyadnejad, Ghaffarian i Saeidi su 2008. godine proveli jedno takvo ispitivanje. Koristili su nanočestice cinkovog oksida koje su bile ručno sintetizirane. Pripremili su četiri osnovne pokusne isplake na bazi vode, od kojih je u svaku dodan ZnO u različitim dimenzijama te različitih specifičnih površina. Jedna osnovna isplaka, imenom Klasični ZnO, je pripremljena s uobičajenim dimenzijama cinkovog oksida (243 nm), dok su preostale tri, pod nazivima Snano 1, Snano 2 te Snano 3, obogaćene nanočesticama cinkovog oksida, različitih dimenzija (15 nm, 25 nm i 14 nm) i specifičnih površina (Sayyadnejad et al., 2008). Tablica 2-12 prikazuje ispitne isplake te dimenzije i specifične površine njihovih ZnO čestica.

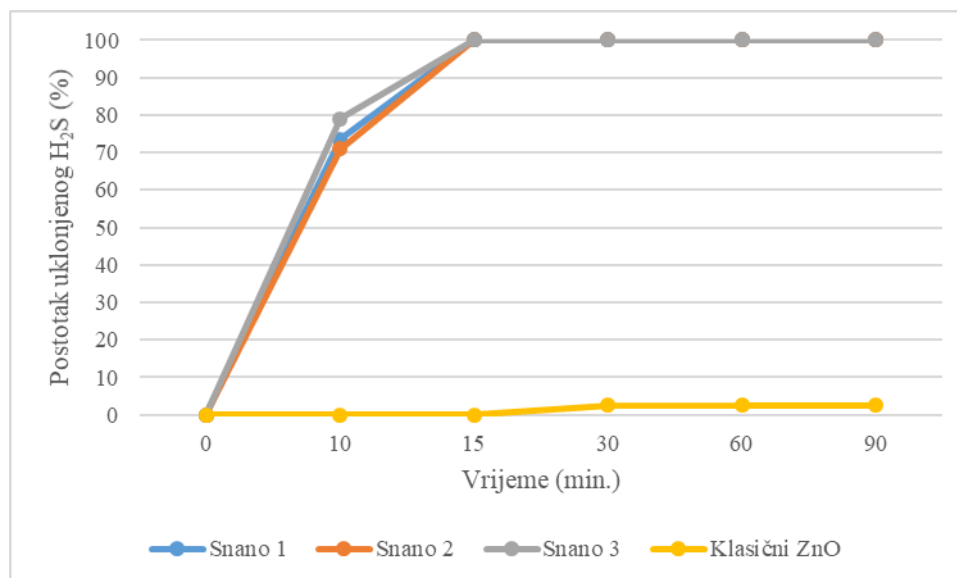
Tablica 2-12. Veličina i specifična površina cinkovog oksida u korištenim isplakama (Sayyadnejad et al., 2008)

ISPLAKA	Veličina čestica ZnO u isplaci (nm)	Specifična površina ZnO (m²/g)
Snano 1	15	51
Snano 2	25	44
Snano 3	14	56
Klasični ZnO	243	5

Testni su fluidi bili pripremljeni od 125 mL isplake, dodatnih 125 mL vode i 1,5 g natrijevog sulfida nonahidrata (Na₂S·9H₂O), koji je korišten kao zamjena za vodikov sulfid, a odgovara koncentraciji vodikovog sulfida od 800 ppm. Isplaka je miješana 30 minuta do stupnja potpune homogenizacije. Zatim je izvađeno 50 mL isplake kao referentni uzorak (u kojem nije došlo do čišćenja zbog neprisustva čistača), te se u ostatak smjese dodalo 3,42 g čestica cinkovog oksida uz ponovno temeljito miješanje. Nakon toga su pri sobnoj temperaturi uzimani uzorci od po 50 mL nakon 10 i 15 minuta te su bili podvrgnuti filtriranju. Budući da klasični ZnO ima mnogo manju stopu apsorpcije, za isplaku s klasičnim dimenzijama cinkovog oksida (243 nm) su vremena proširena na 30, 60 i 90 minuta (Sayyadnejad et al., 2008). Rezultati postotaka uklonjenog vodikovog sulfida nakon određenih perioda česticama ZnO prikazani su u tablici 2-13 te grafički na slici 2-7.

Tablica 2-13. Količina uklonjenog H₂S iz isplake dodavanjem čestica ZnO (Sayyadnejad et al., 2008)

POSTOTAK UKLONJENOG H₂S (%)					
Uzorak	10 min	15 min	30 min	60 min	90 min
Snano 1	73,5	100	-	-	-
Snano 2	71	100	-	-	-
Snano 3	79	100	-	-	-
Klasični ZnO	-	-	2,5	2,5	2,5



Slika 2-7. Količina uklonjenog H₂S česticama ZnO nakon određenog vremena (Sayyadnejad et al., 2008)

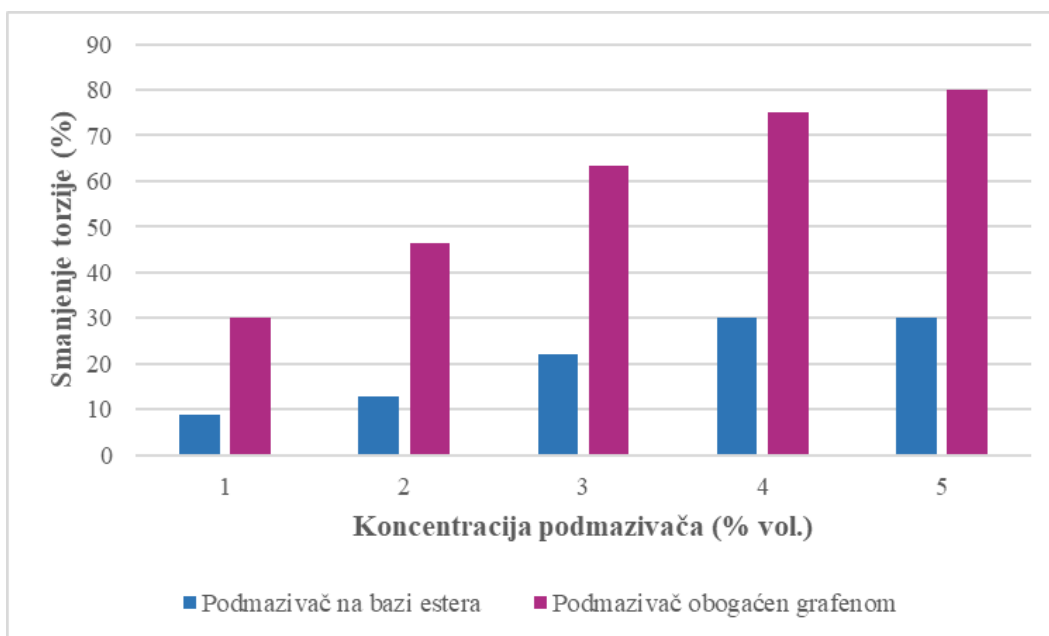
Apsorpcija H₂S-a u isplakama koje sadrže nanočestice ZnO veličine 14 do 25 nm, ukoliko se uspoređi s apsorpcijom H₂S-a iz isplake s klasičnom veličinom česticama ZnO (243 nm), primjećuje se velika razlika. Nanočestice cinkovog oksida su očistile između 71 i 79% vodikovog sulfida iz svojih isplaka nakon 10 minuta, dok je nakon 15 minuta uklanjanje bilo potpuno. S druge strane, klasični ZnO je nakon 30 minuta očistio tek 2,5% H₂S iz isplake, te se taj postotak nije povećao čak niti nakon 90 minuta. Zaključivo je, dakle, da specifična površina korištenih čestica, koja se povećava smanjenjem promjera tih čestica, bitno utječe na vrijeme reakcije. Nanočestice ZnO su zahvaljujući svojim manjim veličinama uspjele mnogo brže ukloniti H₂S iz uzorka u potpunosti. Budući da je cinkov oksid daleko učinkovitiji u veličinama nanočestica u usporedbi s klasičnim, trenutno korištenim dimenzijama, lako je moguće da će nanočestice ZnO potpuno zamijeniti ZnO klasične veličine te ući u svakidašnju upotrebu (Sayyadnejad et al., 2008).

2.5. SMANJENJE TORZIJE I POVEĆANJE MAZIVOSTI

Budući da su u praksi bušotine vrlo rijetko potpuno vertikalne, alatke dolaze u kontakt sa stijenkama kanala bušotine. Ostvarivanjem tog kontakta dolazi do pojave sile trenja između alatki i okolnih stijena, koja uzrokuje povećanje torzije tijekom rotacije alatki te povećanje potrebnog natega pri manevriranju alatkama unutar same bušotine. Pretjeranim izlaganjem povećanom trenju i torziji oštećuju se alatke, te im se naposljetku skraćuje radni vijek. Jedno od svojstava isplake je mazivost o kojoj ovisi smanjenje trenja i torzije. Najbolja

podmazujuća svojstva imaju isplake na bazi ulja, čak i neobrađene, no njihova je upotreba ograničena zbog visoke cijene te štetnih utjecaja na okoliš. Stoga je trenje, a time i torzija i nateg, učestao problem pri korištenju isplaka na bazi vode, koji se ublažuje uporabom podmazivača, tvari koje imaju sposobnost povećati mazivost isplake.

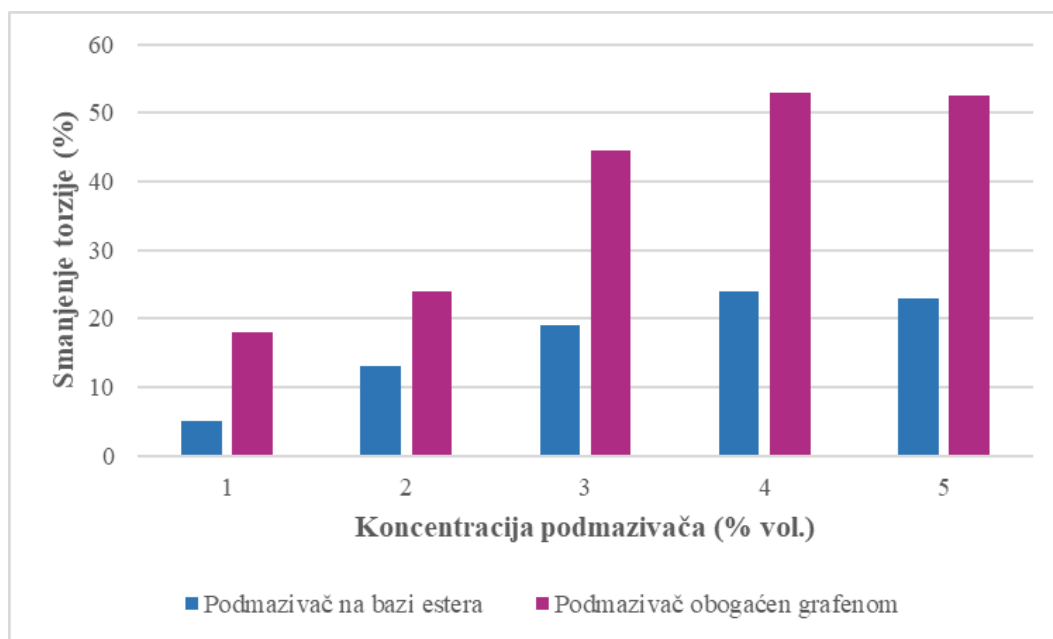
Nanočestice bi mogle imati veću mazivost od klasičnih podmazivača zbog svoje nanoveličine čime bi mogle popuniti finije prostore problematičnih površina u bušotini, poput suženja ili promjena nagiba kanala bušotine, te smanjiti njihovu hrapavost. Taha i Lee su 2015. godine proveli ispitivanja smanjenja koeficijenta trenja isplaka kombinacijom grafena, alotropa ugljika, s klasičnim podmazivačem. Koristili su podmazivač obogaćen grafenom koji je biološki razgradiv i stabilan na temperaturama do 300 °C. Njihovim riječima, podmazivač je „napravljen da nađe mjesta visokog trenja, smicanja ili tlaka te je njegova efektivna koncentracija visoka na mjestima trenja“ (Taha i Lee, 2015). Za standardnu polimernu isplaku na bazi slane vode, gustoće 1 200 kg/m³ (10 lb/gal), klasični podmazivač obogaćen nanočesticama grafena pokazao je veliku učinkovitost spram klasičnog podmazivača na bazi estera. Oba su podmazivača dodavana u koncentracijama od 1 do 5% volumno. Prekoračenje te koncentracije nije pokazalo dodatna smanjenja torzije. Slika 2-8 grafički prikazuje dobivene rezultate navedenih ispitivanja (Taha i Lee, 2015).



Slika 2-8. Utjecaj koncentracije podmazivača na smanjenje torzije (Taha i Lee, 2015)

Dodavanjem 5% vol. podmazivača oplemenjenog grafenom u isplaku torzija se smanjila za 80%. Pri istoj koncentraciji podmazivač na bazi estera je smanjio torziju u iznosu od 30%.

Isti su podmazivači bili podvrgnuti novim uvjetima. Korištena je nova isplaka, veće gustoće (1 617 kg/m³, odnosno 13,5 lb/gal), dok je ispitna temperatura povećana na 177 °C (350 °F). Slika 2-9 prikazuje dobivene rezultate ovog eksperimenta.



Slika 2-9. Utjecaj koncentracije podmazivača na smanjenje torzije pri 177 °C (Taha i Lee, 2015)

U usporedbi s rezultatima prikazanim na slici 2-8, smanjenje torzije za oba podmazivača bilo je manje. Razlog tomu su: viša temperatura isplake, veća gustoća, a time i veći udio čvrstih čestica, te povećana viskoznost isplake. U ovom slučaju, dodavanjem 4% vol. podmazivača obogaćenog grafenom u isplaku torzija je smanjena za od 53%, dok je pri istim uvjetima dodavanjem 4% vol. podmazivača na bazi estera torzija smanjena za 24%. (Taha i Lee, 2015).

Zadnje ispitivanje koje je provedeno bilo je vezano za smanjenje koeficijenta trenja te promjenu propusnosti uzorka (keramičkog diska) za isplaku gustoće 1 318 kg/m³ (11 lb/gal). Ispitna je isplaka bila na bazi vode u koju su dodani natrijev formijat, xanthan guma, škrob te čestice kalcijevog karbonata različitih veličina. Za početak, izmjerena je propusnost uzorka, keramičkog diska promjera pora 20 µm. Zatim se eksperimentom formirao isplačni kolač bazne isplake bez podmazivača, nakon čega je izmjerena povratna propusnost keramičkog diska te faktor trenja za tu isplaku. Postupak je ponovljen za obje vrste

podmazivača, koji su u isplaku bili dodani u koncentracijama od 3% volumno (Taha i Lee, 2015). Tablica 2-14 prikazuje sastav korištenih fluida te rezultate ispitivanja.

Tablica 2-14. Sastav korištenih fluida te vrijednosti povratne propusnosti i koeficijenta trenja za korištene isplake (Taha i Lee, 2015)

SASTAV ISPLAKE			
Isplaka	Bazna	Isplaka s podmazivačem obogaćenim grafenom	Isplaka s podmazivačem na bazi estera
Voda (mL)	261,99	261,99	261,99
Natrijev formijat (g)	117,38	117,18	117,38
Bistri škrob (g)	6	6	6
MEA (g)	1	1	1
Xanthan guma (g)	1	1	1,5
CaCO₃, 25 μm (g)	15	15	15
CaCO₃, 50 μm (g)	15	15	15
CaCO₃, 150 μm (g)	20	20	20
Podmazivač s grafenom (mL)	-	10,5	-
Podmazivač na bazi estera (mL)	-	-	10,5
Koeficijent trenja	0,2266	0,1442	0,1957
REZULTATI MJERENJA			
Povećanje mazivosti (%)	-	36,4	13,6
Početna propusnost keramičkog diska (10⁻³ μm²)	1203		
Povratna propusnost (10⁻³ μm²)	60	497	591
Smanjenje propusnosti (%)	95	59	51

Iz tablice je vidljivo da je isplaka s podmazivačem obogaćenim grafenom ostvarila smanjenje koeficijenta trenja u iznosu od 36,4%, dok je smanjenje koeficijenta trenja kod isplake s esterom iznosilo samo 13,6%. Međutim, isplaka s grafenom smanjila je vrijednost početne propusnosti uzorka za 59%, za razliku od isplake s esterom koja je tu vrijednost smanjila za 51%. Provedena su ispitivanja dokazala se dodatkom nanočestica u

konvencionalne podmazivače dobivaju nove vrste podmazivača s poboljšanim svojstvima u odnosu na klasične podmazivače, koji znatno smanjuju koeficijente trenja te torziju alatki i bolje čepe pore.

Ova nova vrsta podmazivača imala je i terensku primjenu. Tijekom bušenja istražne bušotine u Mjanmaru, operator je naišao na čvrstu formaciju stijena te je bio primoran mijenjati dlijeto svaka 3 do 4 dana. Brzina bušenja (*engl. rate of penetration - ROP*) iznosila je vrlo malo dok su vrijednosti torzije bile iznad očekivanih. Operator je isprobao nekoliko podmazivača u svrhu poboljšanja uvjeta bušenja, ali bez velikog uspjeha. Nakon 170 probušenih metara, predložena je uporaba podmazivača s nanočesticama grafena.

Bušenje je nastavljeno novim PDC dlijetom jednakog promjera kao i prethodno. U isplaku u optoku bušotine dodan je podmazivač s nanočesticama grafena. U usporedbi s prijašnjih probušenih 170 m, gdje je brzina bušenja iznosila između 3 i 4 m/h, nova je brzina bušenja iznosila 9 m/h. Nakon duljeg vremena provođenja ispitivanja, zaključeno je da dodavanjem podmazivača obogaćenog nanočesticama grafena između 2 i 3% vol. brzina bušenja se povećava za 125%, torzija se smanjuje za 20%, a vijek trajanja dlijeta se produljuje za više od 75%. Time se ovaj tip podmazivača pokazao veoma uspješnim u laboratoriju i na samom terenu.

FILTRACIJA

U naftnoj industriji, filtracija se definira kao proces odvajanja čvrstih čestica iz suspenzije, uglavnom isplake ili cementne kaše, prilikom čega čvrste čestice zaostaju na mediju filtriranja tvoreći isplačni oblog (*engl. mud cake*), dok tekuća faza slobodno prolazi kroz medij (Schlumberger Oilfield Glossary, 2017). Brzina filtracije i volumen prodrlog filtrata u šupljikave i propusne stijene koje okružuju kanal bušotine utječu na brzinu bušenja, stabilnost stijenki kanala bušotine i oštećenje proizvodnih zona. Cilj je isplake što prije stvoriti kvalitetan isplačni oblog kako bi se onemogućilo daljnje prodiranje filtrata te kako bi se ujedno te iste stijenke kanala bušotine učvrstile, čime se smanjuje mogućnost njihova zarušavanja (Gaurina-Međimurec, 2009b).

Razlikuju se 2 tipa filtracije. Prvi tip filtracije podrazumijeva filtraciju prilikom mirovanja isplake, odnosno kad je njena cirkulacija u bušotini zaustavljena. Riječ je o statičkoj filtraciji. Tijekom statičke filtracije iz isplake se izdvaja određeni volumen tekuće faze (filtrata) u okolne stijene, dok suspendirane čvrste čestice tvore isplačni oblog na stijenkama kanala bušotine. Druga vrsta filtracije, dinamička filtracija, je karakteristična za isplaku u cirkulaciji. U ovom slučaju iz isplake se također izdvaja filtrat, ali u većoj količini u usporedbi sa statičkom filtracijom zbog većeg diferencijalnog tlaka. Volumen filtrata koji prođe u stijenu prije stvaranja isplačnog obloga naziva se početna filtracija (*engl. spurt loss*).

3.1. INSTRUMENTI ZA ISPITIVANJE FILTRACIJE

Instrumenti za ispitivanje filtracije su API filter preša, HTHP (*engl. High Temperature, High Pressure*) filter preša, PPT (*engl. Permeability Plugging Tester*) uređaj te DFU (*engl. Dynamic Filtration Unit*).

API filter preša služi za mjerenje API filtracije, koja se vrši pri sobnoj temperaturi i tlaku od 7 bar (100 psi). HTHP filtracija podrazumijeva otežanije uvjete ispitivanja, odnosno visoki tlak ispitivanja do 124,1 bar (1800 psi) te temperaturu do 260 °C (500 °F). Za određivanje vrijednosti dinamičke filtracije koristi se DFU uređaj, čiji su uvjeti ispitivanja u prosjeku veći od API filtracije, ali manji od HTHP filtracije.

Slika 3-1 prikazuje uređaj za mjerenje API filtracije, dok slika 3-2 prikazuje uređaj za mjerenje dinamičke HTHP filtracije.



Slika 3-1. Uređaj za mjerenje vrijednosti statičke API filtracije (Hamdon, 2015)



Slika 3-2. Uređaj za mjerenje dinamičke HTHP filtracije (OFI Testing Equipment, 2014a)

Početna filtracija se mjeri PPT uređajem, koji mjeri filtraciju te sposobnost fluida da stvori premoštenja. Primjer PPT uređaja je prikazan na slici 3-3.



Slika 3-3. Uređaj za mjerenje PPT filtracije (OFI Testing Equipment, Inc, 2014b)

Tablica 3-1 daje tablični pregled uvjeta ispitivanja filtracije različitim ispitnim uređajima.

Tablica 3-1. Pregled uvjeta ispitivanja filtracija fluida različitim uređajima (Gaurina-Međimurec, 2009b)

UVJETI ISPITIVANJA	STATIČKA FILTRACIJA			DFU uređaj
	API filter preša	HTHP filter preša	PPT uređaj	
Tlak (bar)	7	do 124,1	do 275,8	do 34,5
Temperatura (°C)	sobna	do 260	do 260	do 204
Vrijeme (min)	30	30	30	30
Filter medij	filter papir Whatman 50	T<90°C – Filter papir Whatman 50 T>90°C – porozni metalni disk Dynalloy X-5	aloxitni disk	aloxitni disk

3.2. ADITIVI ZA SMANJENJE FILTRACIJE

Smanjenje filtracije se može postići na dva načina: povećanjem koloidne frakcije (npr. aditivom poput bentonita) u isplaci te njenom kemijskom obradom, odnosno dodavanjem polimera za smanjenje filtracije. Neki od najčešćih korištenih polimera za smanjenje filtracije su: škrob, guar guma, ksantan guma, celuloze CMC (*engl. Carboxymethyl Cellulose*) i PAC (*engl. Polyanionic Cellulose*), natrijev poliakrilat, polivinilamid/vinilsulfonat kopolimer. U tablici 3-2 prikazani su polimeri za smanjenje filtracije zajedno s njihovim primarnim namjenama (Gaurina-Međimurec, 2009b).

Tablica 3-2. Aditivi za smanjenje filtracije i njihove primarne namjene (Gaurina-Međimurec, 2009b)

Opis ili glavna komponenta	Primarna aplikacija
Organski polimer	za smanjenje filtracije isplaka na bazi vode
Škrob	za smanjenje filtracije solju zasićenih i vapnenih isplaka
Natrij karboksimetil celuloza (Na-CMC, MV)	za smanjenje filtracije i držanje barita u suspenziji u isplakama na bazi vode
Natrij karboksimetil celuloza (Na- CMC, HV)	za smanjenje filtracije i povećanje viskoznosti u isplakama s malo čvrstih čestica
Polianionska celuloza (PAC)	za smanjenje filtracije i povećanje viskoznosti u isplakama na bazi vode
Natrijev poliakrilat	za smanjenje filtracije u isplakama s malo čvrstih čestica koje ne sadrže kalcij i u nedispergiranim isplakama

DOSADAŠNJA ISPITIVANJA UTJECAJA NANOČESTICA NA FILTRACIJU ISPLAKE

Kao što je prethodno spomenuto, nanočestice imaju teoretski potencijal smanjiti filtraciju, odnosno volumen izdvojenog filtrata, te stvoriti tanji i kvalitetniji isplačni oblog, zahvaljujući svojim izuzetno malim promjerima koji im omogućavaju da popune fine međuprostore u isplačnom oblogu. Stoga ne čudi da se nastavlja velik broj ispitivanja i pisanih radova upravo na ovu temu.

Tablice 4-1, 4-2 i 4-3 predstavljaju sistematični prikaz podataka iz 8 radova označenih brojevima od 1 do 8 koji su objavljeni u periodu 2014.-2018. na temu smanjenja filtracije i debljine isplačnog obloga uporabom nanočestica. U tablici 4-1 prikazani su izvori te vrste i veličine korištenih nanočestica. Tablica 4-2 prikazuje koncentracije korištenih nanočestica, sastave ispitivanih isplaka te vrste i uvjete ispitivanih filtracije. Tablica 4-3 sadrži podatke o korištenom filter mediju, rezultate ispitivanja filtracije i izmjerene debljine isplačnih obloga. Dodatna pojašnjenja pojedinih stavaka tablice slijede nakon tablice 4-3.

Tablica 4-1. Vrste, koncentracije i veličine korištenih nanočestica

	Izvor	Vrsta korištenih nanočestica	Veličina (nm)
1.	Fakoya i Shah, 2014	SiO ₂	20
2.	Salih et al., 2016	SiO ₂	nije navedeno
3.	Loggins et al., 2017	nanočestice barita (BaSO ₄)	5-600
4.	Salih i Bilgesu, 2017.	nanosilika, nanotitan i nanoaluminij	nije navedeno
5.	Vryzas et al., 2017	Fe ₃ O ₄	nije navedeno
6.	Alvi et al., 2018	BN (borov nitrid) i Fe ₂ O ₃	250 (BN)
7.	Barroso et al., 2018	nanofluid (nije navedeno koje su nanočestice korištene)	nije navedeno
8.	Mahmoud et al., 2018	Fe ₂ O ₃	<50

Tablica 4-2. Koncentracije nanočestica, sastavi isplaka i vrste ispitivanih filtracija

	Koncentracija	Sastav isplake	Vrsta ispitivane filtracije i uvjeti
1.	0,002%, 0,01% i 0,02%, 0,058%, 0,24% i 0,4% mas.	4%-tna otopina KCl, surfaktant, guar, PAC	API filtracija
2.	0,1%, 0,3%, 0,5% i 0,7% mas.	isplaka na bazi vode (500 mL vode, 5,6% mas. bentonita, 5,2% mas. barita, NaOH)	API filtracija
3.	1, 1,5% 2, 3% i 4% mas.	isplaka na bazi vode (330 mL vode, 20 mL 1-heksadecena, Tween 20 surfaktant, natrijev dodecil-sulfat, škrob, PAC-LV, PAC-R, KCl, NaCl, bentonit, NaOH)	API filtracija
4.	0,1%, 0,3%, 0,5% i 0,7% mas.	isplaka na bazi vode (500 mL vode, 5,6% mas. bentonita, 5,2% mas. barita, 0,5 g NaOH)	API filtracija
5.	0,5% mas.	isplaka na bazi vode (600 mL deionizirane vode s 7% mas. Na-bentonita)	HTHP filtracija (p ₁ =41,4 bar [600 psi], p ₂ =6,9 bar [100 psi], T=121 °C [250 °F]), početna filtracija
6.	0,0095%, 0,019%, 0,0285%, 0,038% i 0,38% mas.	isplaka na bazi vode (500 mL vode, 0,5 g CMC/Xanthan biopolimer, 2,5 g KCl, 25 g bentonita)	API filtracija
7.	6% baznog nanofluida	nanofluid (6% baznog nanofluida, Citrat K, nanokemikalija za smanjenje filtracije, CaCO ₃ , barit, škrob, Fiber Mix I i II, kationski polimer, lubrikant, biocid, nanokemikalija za inhibiciju šejlova)	PPT filtracija (Δp=34,5 bar [500 psi], T=104 °C [220 °F])
8.	0,3%, 0,5% i 1% mas.	7%-tni Ca bentonit u 319 mL deionizirane vode, PAC, Fe-Cr-lignosulfonat, NaOH, CaCO ₃ , Mn ₃ O ₄	HTHP filtracija (Δp=20,7 bar [300 psi], T=121 °C [250 °F])

Tablica 4-3. Korišteni filter medij, rezultati smanjenja filtracije i izmjerene debljine isplačnih obloga

	Filtar medij	Volumen filtrata fluida bez nanočestica (mL)	Volumen filtrata fluida s nanočesticama (mL)	Debljina obloga (mm)
1.	filter papir	164; 70,2; 153; 48,3; 70,2	17,5-20,8; 20,9-22; 9,4-13,5; 14,6-17,5; 52,9-64	0,4-0,8; 0,8-1,6; 0,8; 0,8-1,6; 0,8-1,6
2.	filter papir	14,5; 16	10-12; 9-11,5	1-3,3
3.	filter papir (2-5 mikrona te 5-10 mikrona)	6,6; 6,6; 13; 39,5	5,2-6,2; 5,2-5,8; 5,5-7; 13,5-22	nije navedeno
4.	filter papir	16	9-11,5 (nanosilika); 12,5-13,5 (nanotitan); 16 (nanoaluminij)	1-1,2 (nanosilika); 2,4-2,8 (nanotitan); 3,25-3,3 (nanoaluminij)
5.	keramički disk debljine 6,4 mm (0,25 in), promjera 64 mm (2,5 in), propusnosti 15 Pa·s (15 D)	18 (HTHP); 6 (početna filtracija)	9,5 (HTHP); 2,5 (početna filtracija)	povećanje obloga s 9 na 10 mm
6.	nije navedeno	14	12-17,8 (NČ Fe ₂ O ₃); 14-15 (NČ BN)	nije navedeno
7.	keramički disk promjera pora 10 μm	244	39,4-46 (nanofluidi); 4 (sintetički fluid)	nije navedeno
8.	disk debljine 25,4 mm (1 in) te promjera 64 mm (2,5 in)	7,7	6,4-8,9	3,9-6,1

Napomena: Stupac volumen filtrata fluida bez nanočestica predstavlja volumene filtrata određene ispitivane recepture isplake koja ne sadrži nanočestice, dok odgovarajući broj (ili raspon brojeva) u stupcu volumen filtrata fluida s nanočesticama predstavlja volumene filtrata te iste isplake s dodanim nanočesticama u određenoj koncentraciji.

Fakoya i Shah (2014) su koristili 4 različite recepture osnovnih isplaka (različite kombinacije isplake na bazi surfaktanata i polimerne isplake) kojih su u svaku dodane nanočestice SiO₂ veličine 20 nm u koncentracijama 0,058%, 0,24% i 0,4% mas. Rezultati smanjenja volumena filtrata i debljine isplačnog obloga dodavanjem nanočestica u osnovne isplake su prikazani u tablici 4-3. Isplaka sastavljena od 75% isplake na bazi surfaktanata te 25% polimerne isplake je odabrana kao najbolja kombinacija za upotrebu nanočestica, stoga su nad njom provedena ispitivanja s dodatnim koncentracijama od 0,002%, 0,01% i 0,02% mas., gdje se 0,002% mas. nanočestica pokazalo najboljim odabirom na temelju dodane količine i ostvarenih rezultata.

Salih et al. (2016) su ispitivali utjecaj nanočestica SiO₂ u isplaci na dvije različite osnovne recepture isplake na bazi vode: isplaku niske i isplaku visoke pH vrijednosti. Zaključeno je da su nanočestice djelotvornije u okruženju više pH vrijednosti te da se volumen filtrata i isplačnog obloga proporcionalno smanjuje s povećanjem koncentracije nanočestica u isplaci.

Loggins et al. (2017) su ispitivali utjecaj nanočestica barita te razliku dobivenih rezultata uporabom mehanički i kemijski dobivenih nanočestica u koncentracijama od 1,5 te 3% mas. koristeći filter papir u rasponu od 2 do 5 mikrona (μm) kao prvi filter medij. Dobivši bolje rezultate uporabom kemijskih nanočestica, ispitane su dodatne koncentracije nanočestica u isplaci (1%, 2%, 3% i 4% mas.) koristeći dodatan filter papir, u rasponu od 5 do 10 mikrona. Rezultati su vidljivi u tablici 4-3 te je također zaključeno da se smanjenje volumena filtrata i isplačnog obloga proporcionalno mijenja s povećanjem koncentracije nanočestica u isplaci.

Salih i Bilgesu (2017) su ispitivali utjecaj nanosilike, nanotitana i nanoaluminija u koncentracijama 0,1%, 0,3%, 0,5% i 0,7%. Zaključeno je da nanoaluminij ne ostvaruje smanjenje volumena filtrata, dok su nanosilika i nanotitan ostvarili rezultate prikazane u tablici 4-3.

Vryzas et al. (2017) su ispitivali utjecaj nanočestica Fe₃O₄ na smanjenje HTHP i početne filtracije, čiji su uvjeti i rezultati opisani u tablici 4-3. Iako su dodavanjem 0,5% mas. nanočestica smanjeni volumeni filtrata HTHP i početne filtracije, debljina se isplačnog obloga povećala s 9 na 10 mm.

Alvi et al. (2018) su koristili nanočestice borovog nitrida i Fe₂O₃ u koncentracijama 0,0095%, 0,019%, 0,0285%, 0,038% i 0,38% mas. Samo su nanočestice Fe₂O₃ u koncentraciji 0,0095% mas. smanjile vrijednost filtracije za 14,3% u odnosu na osnovnu isplaku (bez nanočestica), dok su ostale kombinacije nanočestica povećale volumen filtrata.

Barroso et al. (2018) su koristili nanofluid za ispiranje tijekom bušenja kanala promjera 12 ¼“ kroz reaktivne šejlove u sjeveroistočnom Brazilu od dubine od 515 m do 1600 m. Bio je to prvi pokušaj primjene nanoisplake temeljen na prethodnim laboratorijskim ispitivanjima te se pokazao veoma uspješnim. Korišteno je osam nanofluida te jedan sintetički fluid za usporedbu, čiji su rezultati mjerenja PPT filtracije prikazani u tablici 4-3.

Mahmoud et al. (2018) su ispitivali utjecaj nanočestica Fe₂O₃ u koncentracijama 0,3%, 0,5% i 1% u isplakama na bazi vode na HTHP filtraciju, čiji su uvjeti prikazani u tablici 4-3. Najveće smanjenje filtracije (u iznosu od 17%) ostvarila je koncentracija 0,3% mas. dok je najveće smanjenje isplačnog obloga (u iznosu od 39%) ostvarila koncentracija 1% mas.

4.1. PRETHODNA ISPITIVANJA NA RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNOM FAKULTETU

Prethodno ovome radu, provedena su slična ispitivanja na temu utjecaja nanočestica na poboljšanje svojstava isplaka u Laboratoriju za ispitivanje bušotinskih fluida na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu. Jedno od takvih nedavno provedenih ispitivanja proveli su Miličević, Ključarić, S. Mijić, P. Mijić te Gaurina-Međimurec. Cilj je rada, koji je nadogradnja prethodnog rada gdje su korištene različite koncentracije nanočestica (Mijić et al., 2017), bio ispitati utjecaj nanočestica silicijevog dioksida (SiO₂) i titanovog dioksida (TiO₂) na svojstva isplaka na bazi vode. Ispitivao se utjecaj navedenih nanočestica na reološka svojstva, filtraciju te debljinu isplačnog obloga. Podaci o korištenim nanočesticama prikazani su u tablici 4-4.

Tablica 4-4. Podaci za korištene nanočestice (Mijić et al, 2017; Miličević et al., 2018)

Trgovački naziv	Aerodisp® W 740 X	Aerodisp® W 7330 N
Proizvođač	Evonik Industries	Evonik Industries
Izgled	disperzija nanočestica u vodi	disperzija nanočestica u vodi
Koncentracija nanočestica u disperziji	39-41% mas. TiO ₂	30% mas. SiO ₂
Gustoća pri 20° (kg/m ³)	1410	1200
Stabilizator	-	NaOH
Prosječna veličina nanočestica (d ₅₀)	70 nm	120 nm
pH vrijednost	5-7	9,5-10,5

Sastav osnovne isplake je prikazan u tablici 4-5.

Tablica 4-5. Sastav osnovne isplake (Mijić et al, 2017; Miličević et al., 2018)

Sastav isplake	Količina	Namjena
Voda	1 l	bazni fluid
Bentonit	30 g/l	reološka i filtracijska svojstva
NaOH	2 g/l	alkalnost
PAC LV	2 g/l	filtracija

Nanočestice su za ovaj rad dodavane u koncentracijama od 0,25% i 0,75% mas., te su rezultati stavljeni u usporedbu s rezultatima iz prethodnog rada (Mijić et al., 2017), gdje su korištene koncentracije od 0,5% i 1% mas. Isplake su pripremane na način polaganog dodavanja njihove disperzije u osnovnu isplaku, čime se smanjuje vjerojatnost aglomeracije nanočestica. Sveukupno je ispitano 9 različitih isplaka (1 osnovna isplaka te 8 različitih kombinacija vrsta i koncentracija nanočestica), koje su prikazane tablicom 4-6.

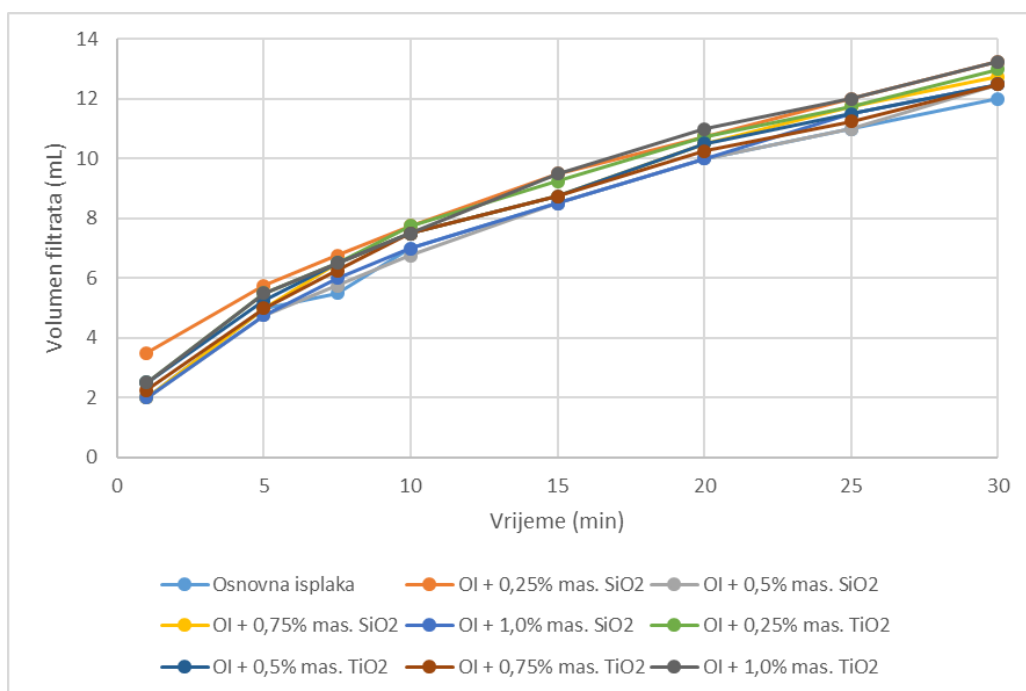
Tablica 4-6. Isplake s nanočesticama (Miličević et al., 2018)

Br.	Isplaka	Koncentracija nanočestica (g/l)
1	Osnovna isplaka (OI)	1 l
Isplake s nanočesticama SiO₂		
2	OI + 0,25% mas. SiO ₂	2,5
3	OI + 0,5% mas. SiO ₂	5
4	OI + 0,75% mas. SiO ₂	7,5
5	OI + 1% mas. SiO ₂	10
Isplake s nanočesticama TiO₂		
6	OI + 0,25% mas. TiO ₂	2,5
7	OI + 0,50% mas. TiO ₂	5
8	OI + 0,75% mas. TiO ₂	7,5
9	OI + 1% mas. TiO ₂	10

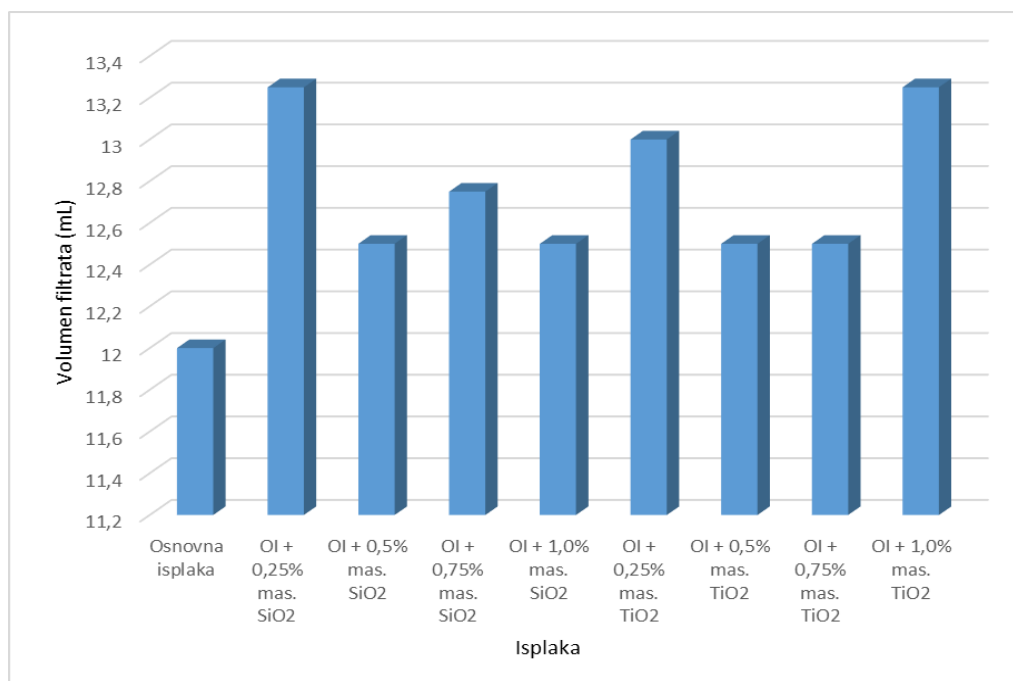
4.1.1. Mjerenje filtracije

Ispitivan je utjecaj vrste i koncentracije nanočestica na API filtraciju. Za mjerenje filtracije korištena je standardna API filter preša, gdje je mjerenje provedeno pri tlaku od 6,895 bara (100 psi) i sobnoj temperaturi u trajanju od 30 minuta. Slika 4-1 prikazuje

vrijednosti volumena filtrata tijekom 30-minutnog ispitivanja, dok slika 4-2 prikazuje konačni volumen filtrata ispitivanih isplaka (Miličević et al., 2018).



Slika 4-1. Utjecaj vrste i koncentracije nanočestica na volumen filtrata isplake tijekom filtracije (Miličević et al., 2018)

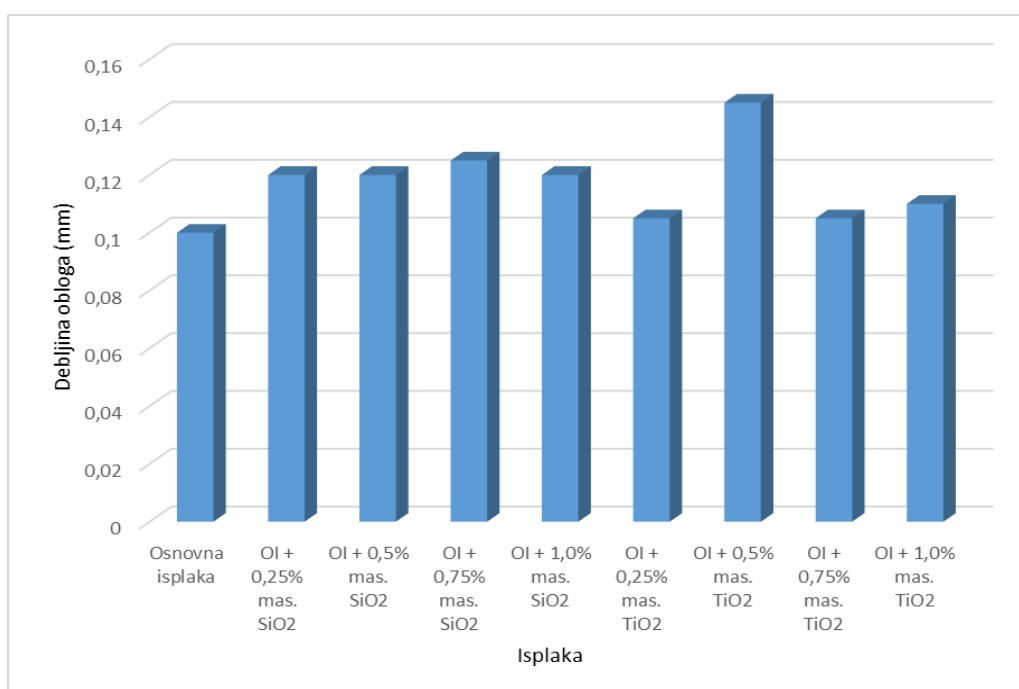


Slika 4-2. Utjecaj vrste i koncentracije nanočestica na 30-min API filtraciju (Miličević et al., 2018)

Na temelju rezultata mjerenja API filtracije uočljiv je nepoželjan trend, odnosno povećanje volumena filtrata nakon 30 minuta isplaka s nanočesticama SiO_2 i TiO_2 u odnosu na osnovnu isplaku.

4.1.2. Debljina isplačnog obloga

Nakon izmjerene vrijednosti API filtracije, izmjerene su i debljine nastalih isplačnih obloga, koji su formirani na filter papiru tijekom postupka ispitivanja filtracije. Oblozi su zatim ostavljeni na zraku kako bi se osušili, te im je nakon toga izmjerena debljina. Rezultati ispitivanja su prikazani na slici 4-3.



Slika 4-3. Utjecaj vrste i koncentracije nanočestica na debljinu isplačnog obloga (Miličević et al., 2018)

Kao i prilikom prethodnih mjerenja, uočljiv je nepovoljan trend, odnosno da se dodavanjem nanočestica u isplaku debljina stvorenog obloga povećava. Vidljivo je da je debljina isplačnih obloga isplaka s nanočesticama SiO_2 općenito veća od debljina isplačnih obloga isplaka s nanočesticama TiO_2 , izuzev isplake koja sadrži 0,5% mas. nanočestica TiO_2 , gdje je uočljivo najveće povećanje debljine isplačnog obloga u odnosu na osnovnu isplaku (Miličević et al., 2018).

LABORATORIJSKA MJERENJA I INTERPRETACIJA REZULTATA

5. Potaknutost nezadovoljavajućim rezultatima prethodnih ispitivanja na temu utjecaja nanočestica na svojstva isplaka na bazi vode i nedovoljnim brojem ispitivanja i uzoraka za ostvarivanje preciznih zaključaka je bila razlog za novo provođenje sličnih ispitivanja, koja su glavna tema ovog rada. Ispitivan je utjecaj nanočestica na promjenu pojedinih svojstava isplaka: reologije, API filtracije te debljine isplačnog obloga. Uz prethodno spomenuta svojstva, u ovom se radu također ispitalo i dodatno svojstvo koje nije bilo uključeno u prethodno spomenuti rad, a to je sposobnost isplake da čepi pore korištenjem PPT uređaja.

Poput prethodnih ispitivanja, ispitivanja koja su okosnica ovog rada su također provedena u Laboratoriju za ispitivanje bušotinskih fluida na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu. U trajanju od preko mjesec dana analizirano je 10 uzoraka isplaka nad kojima su provedena mnoga ispitivanja koja su detaljnije opisana u nastavku rada. Cilj je ispitivanja bio ispitati nove, drugačije koncentracije nanočestica SiO_2 različitih veličina na promjenu prethodno spomenutih svojstava isplake. Ispitivanja su provedena i u dvije različite osnovne isplake: jednoj osnovnoj isplaci na bazi vode koja sadrži bentonit, slične recepture osnovnoj isplaci koja je spomenuta i korištena u prethodnom poglavlju, te drugoj osnovnoj isplaci na bazi vode u koju su dodani polimeri. Svrha je uvođenja još jedne osnovne isplake koja će biti ispitivana bila potvrditi efikasnost mjerenja i preciznost dobivenih rezultata, čak i u isplakama koje su bazirane na različitim osnovnim fluidima.

5.1. SASTAV I SVOJSTVA KORIŠTENIH ISPLAKA I NANOČESTICA

Kao što je prethodno spomenuto, u svrhu su ovih ispitivanja korištene dvije različite osnovne isplake na bazi vode: bentonitna isplaka (označena kao Osnovna isplaka 1 ili OI 1), i polimerna isplaka, označena kao Osnovna isplaka 2 ili OI 2). U tablicama 5-1 i 5-2 prikazani su sastavi i namjena pojedinih komponenti navedenih isplaka.

Tablica 5-1. Sastav bentonitne isplake (Osnovna isplaka 1)

Sastav isplake	Količina	Namjena
Voda	1 l	bazni fluid
Bentonit	70 g/l	reološka i filtracijska svojstva
NaOH	2 g/l	alkalnost
PAC LV	2 g/l	filtracija

Tablica 5-2. Sastav polimerne isplake (Osnovna isplaka 2)

Sastav isplake	Količina	Namjena
Voda	1 l	bazni fluid
XC polimer	3 g/l	polimer za podešavanje reoloških svojstava
CMC	6 g/l	reološka i filtracijska svojstva
CaCO ₃	50 g/l	oteživač
KOH	1 g/l	alkalnost
KCl	20 g/l	oteživač

U ispitivanjima su korištene nanočestice silicijevog dioksida (SiO₂), različite od nanočestica korištenih u prethodnim ispitivanjima. Odabrane nanočestice su dodavane u obliku suspenzije te su dodavane u obje navedene isplake u koncentracijama 1% i 3% mas. Tip nanočestica odabran je zbog njihove najveće raširenosti i lakoće dobave. Nanočestice TiO₂ nisu korištene u ovom ispitivanjima zbog lošijih rezultata koje su te nanočestice pokazale u odnosu na nanočestice SiO₂ u ispitivanjima opisanima u prethodnom poglavlju. Međutim, korištena su dva tipa nanočestica SiO₂ različitih dimenzija. Prosječni promjeri tih nanočestica iznose 20 i 60 nanometara. Karakteristike korištenih nanočestica SiO₂ prikazane su u tablici 5-3.

Tablica 5-3. Karakteristike korištenih nanočestica SiO₂

Trgovački naziv	JN-30	JN-4060
Proizvođač	JinWei Group	JinWei Group
Izgled	disperzija nanočestica SiO ₂ u vodi	disperzija nanočestica SiO ₂ u vodi
Koncentracija nanočestica SiO ₂ u disperziji	30% mas.	40% mas.
Gustoća disperzije (kg/m ³)	1 209	1 301
Plastična viskoznost disperzije (mPa·s)	8,57	6,12
Prosječna veličina nanočestica, d ₅₀ (nm)	20 nm	60 nm
pH vrijednost disperzije	9,6	9,8

Oba su tipa nanočestica SiO₂ dodavana u obje osnovne isplake. Ispitano je sveukupno 10 isplaka: dvije osnovne isplake te po četiri isplake u koje su dodane nanočestice SiO₂, dimenzija 20 i 60 nm u koncentracijama od 1 i 3% mas. Sastav ispitivanih isplaka te koncentracija i veličina dodanih nanočestica prikazani su u tablici 5-4.

Tablica 5-4. Popis korištenih isplaka

ISPLAKA	NANOČESTICE		
	Koncentracija, g/l (%)	Promjer (nm)	Trgovački naziv
Osnovna isplaka 1 (OI 1)	-	-	-
OI 1 + 1% 20nm	10 (1)	20	JN-30
OI 1 + 3% 20nm	30 (3)	20	JN-30
OI 1 + 1% 60nm	10 (1)	60	JN-4060
OI 1+ 3% 60nm	30 (3)	60	JN-4060
Osnovna isplaka 2 (OI 2)	-	-	-
OI 2 + 1% 20nm	10 (1)	20	JN-30
OI 2 + 3% 20nm	30 (3)	20	JN-30
OI 2 + 1% 60nm	10 (1)	60	JN-4060
OI 2+ 3% 60nm	30 (3)	60	JN-4060

Ispitivanim isplakama određena su reološka svojstva, API filtracija, PPT filtracija te debljina isplačnog obloga. Sva će ova ispitivanja te odgovarajući dobiveni rezultati biti opisana u sljedećim potpoglavljima.

5.2. REOLOŠKA SVOJSTVA

Reologija se definira kao znanost o tečenju fluida, njihovim ponašanjima te svojstvima prilikom tečenja. U naftnom rudarstvu, reološka svojstva isplaka podrazumijevaju: 1) plastičnu viskoznost, tj. mjeru otpora fluida kretanju, uglavnom uzrokovanu trenjem među krutim česticama u tekućoj fazi; 2) naprezanje pri pokretanju (silu između čvrstih čestica u isplaci); te 3) čvrstoće gelova, od kojih se razmatraju vrijednosti 10-sekundnog i 10-minutnog gela, odnosno mjera minimalno potrebnih smičnih naprezanja kako bi se pokrenuo fluid.

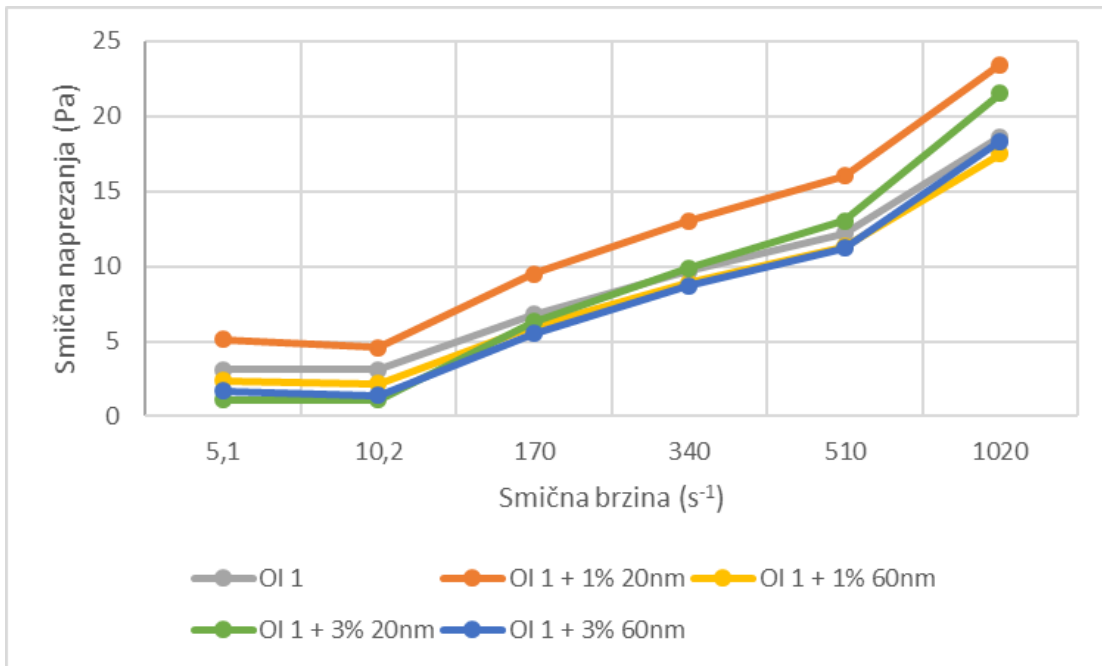
Za određivanje reoloških svojstava ispitivanih isplaka korišten je viskozimetar OFITE Model 900, koji je prikazan na slici 5-1.



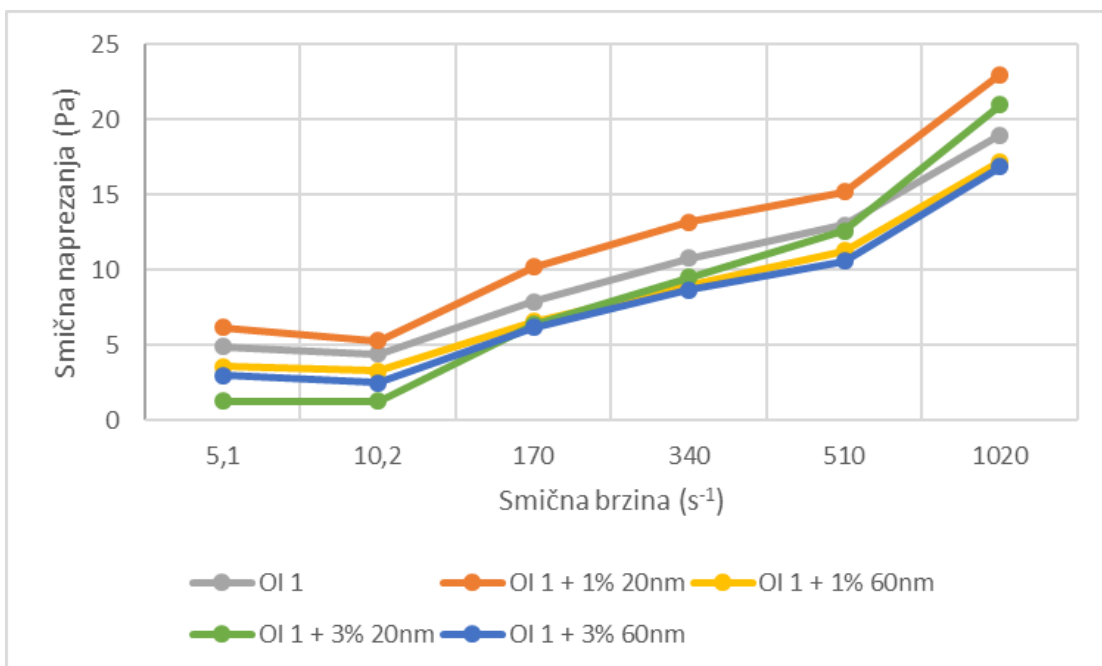
Slika 5-1. Model korištenog viskozimetra (OFI Testing Equipment Inc., 2015)

Izmjerene su vrijednosti smičnih napreznja pri smičnim brzinama od 600, 300, 200, 100, 6 i 3 okretaja u minuti, te su im na temelju tih vrijednosti izračunate vrijednosti plastičnih viskoznosti, napreznja pri pokretanju i čvrstoća 10-sekundnih i 10-minutnih gelova. Ispitivanja su provedena pri tri različite temperature: 25 °C, 50 °C i 75 °C.

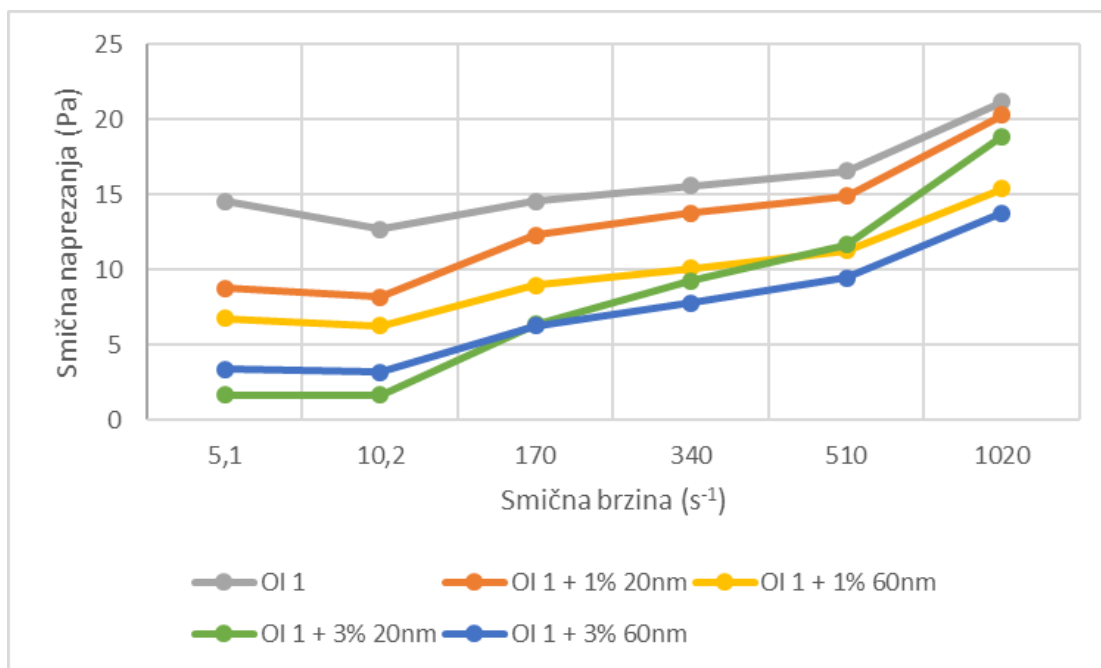
Slike 5-2, 5-3 i 5-4 grafički prikazuju ovisnosti smičnih napreznja o smičnim brzinama bentonitne isplake te odgovarajućih isplaka s nanočesticama pri navedenim temperaturama.



Slika 5-2. Ovisnost smičnih naprežanja o smičnim brzinama bentonitnih isplaka pri 25 °C



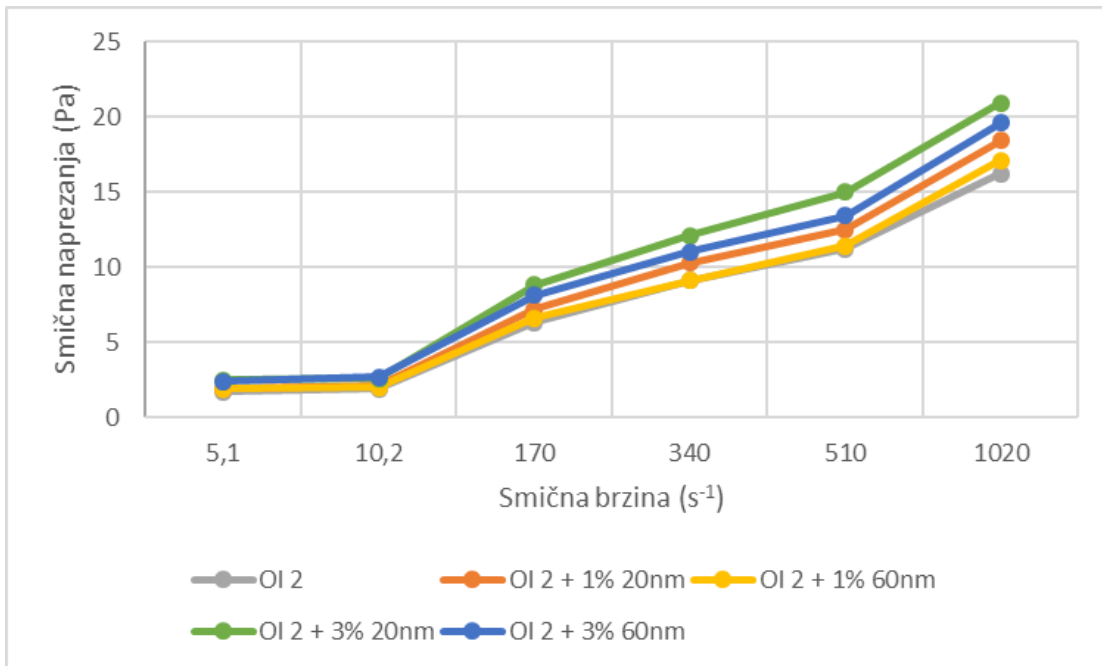
Slika 5-3. Ovisnost smičnih naprežanja o smičnim brzinama bentonitnih isplaka pri 50 °C



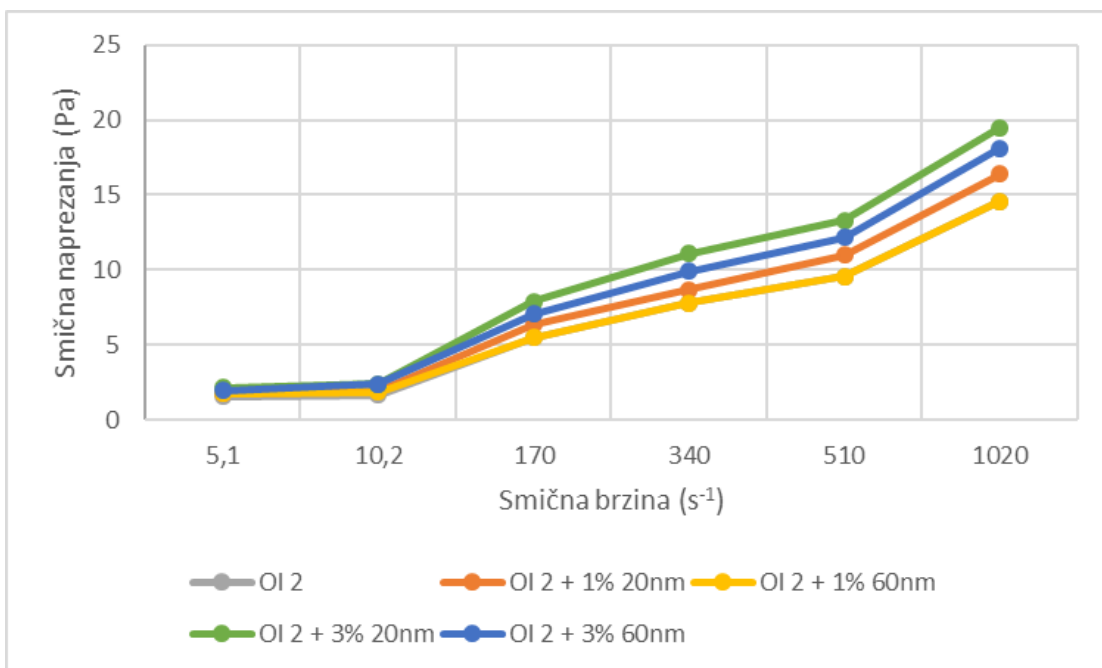
Slika 5-4. Ovisnost smičnih napreznja o smičnim brzinama bentonitnih isplaka pri 75 °C

Izuzev zadnjeg primjera, gdje je pri ispitivanju bentonitne isplake na temperaturi od 75 °C najveće vrijednosti ostvarila osnovna bentonitna isplaka (OI 1, označena sivom linijom), osnovna bentonitna isplaka u koju su dodane nanočestice veličine 20 nm u koncentraciji 1% mas. (OI 1 + 1% 20nm, označena narančastom linijom) je pokazala najveće vrijednosti smičnih napreznja u ovisnosti o smičnim brzinama. Isplaka koja sadrži 3% mas. nanočestica promjera 20 nanometara (OI 1 + 3% 20nm, označena zelenom linijom) je pri sve tri temperature pokazala najbolje rezultate pri nižim smičnim brzinama (5,1 i 10,2 s⁻¹), dok se povećanjem smične brzine njena se smična napreznja naglo povećavaju. Isplake koje su pokazale veoma slične rezultate, osim pri najvišoj temperaturi ispitivanja (75 °C), te sveukupno najbolje rezultate, su dvije isplake s koncentracijom 1 i 3% mas. nanočestica promjera 60 nanometara, označene žutom i plavom bojom na grafovima. Stoga se zaključiti da su isplake koje sadrže nanočestice promjera 60 nm povoljnije, jer ne pogoršavaju ovisnost smičnih napreznja o smičnim brzinama.

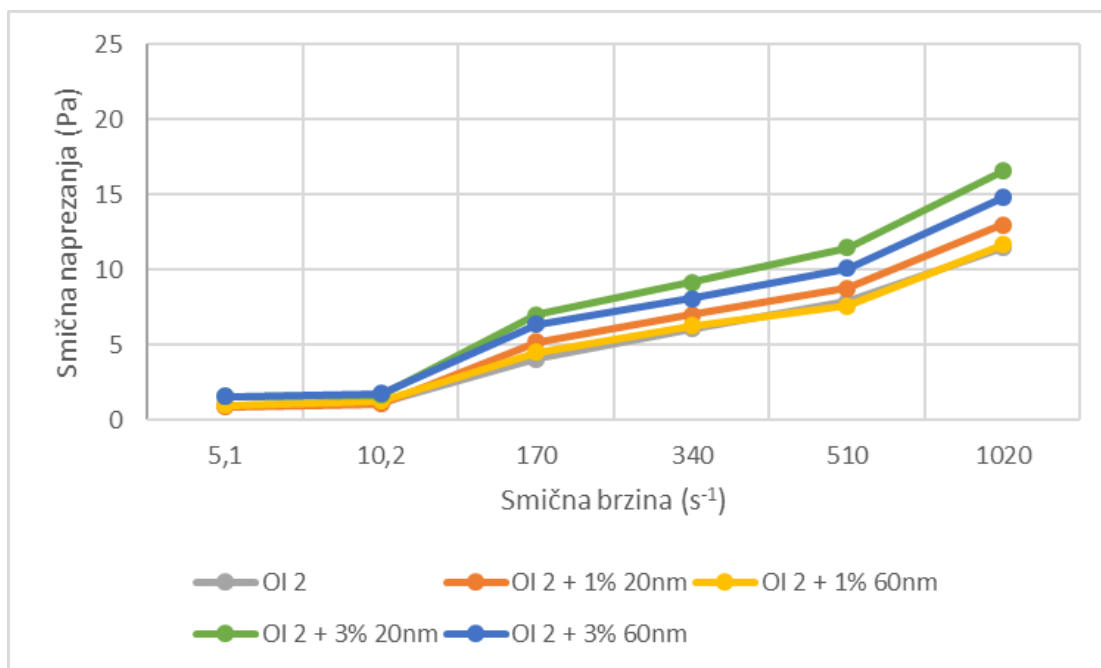
Slike 5-5, 5-6 i 5-7 grafički prikazuju ovisnosti smičnih napreznja o smičnim brzinama polimerne isplake te odgovarajućih isplaka s nanočesticama pri navedenim temperaturama.



Slika 5-5. Ovisnost smičnih naprežanja o smičnim brzinama polimernih isplaka pri 25 °C



Slika 5-6. Ovisnost smičnih naprežanja o smičnim brzinama polimernih isplaka pri 50 °C

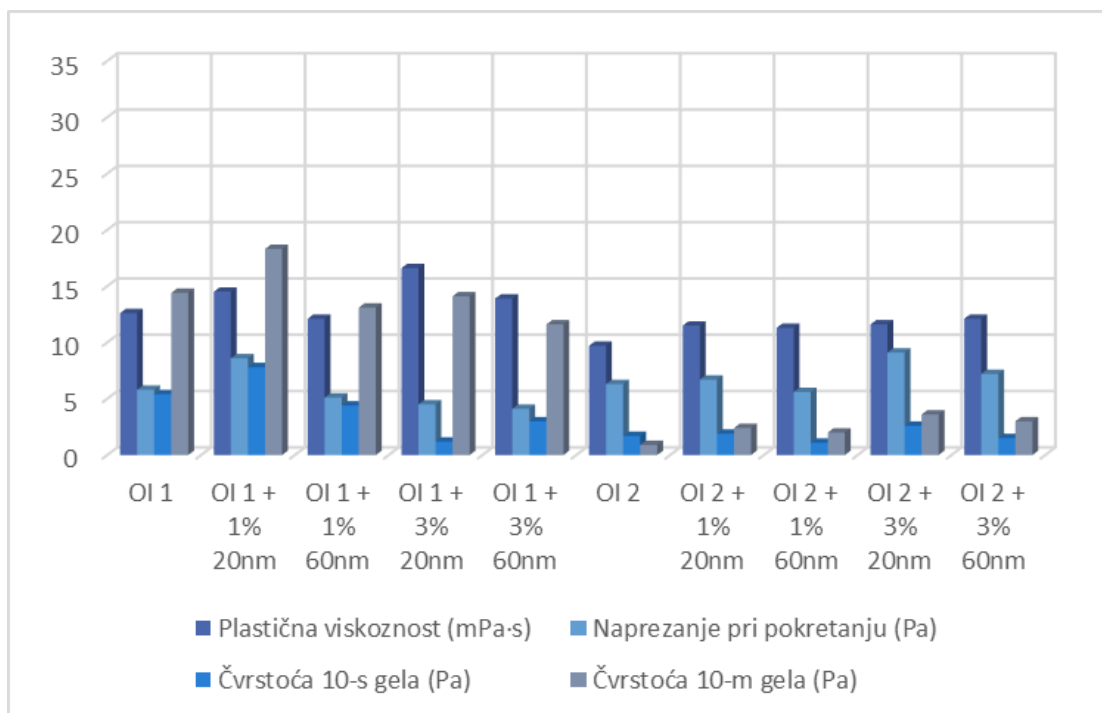


Slika 5-7. Ovisnost smičnih napreznja o smičnim brzinama polimernih isplaka pri 75 °C

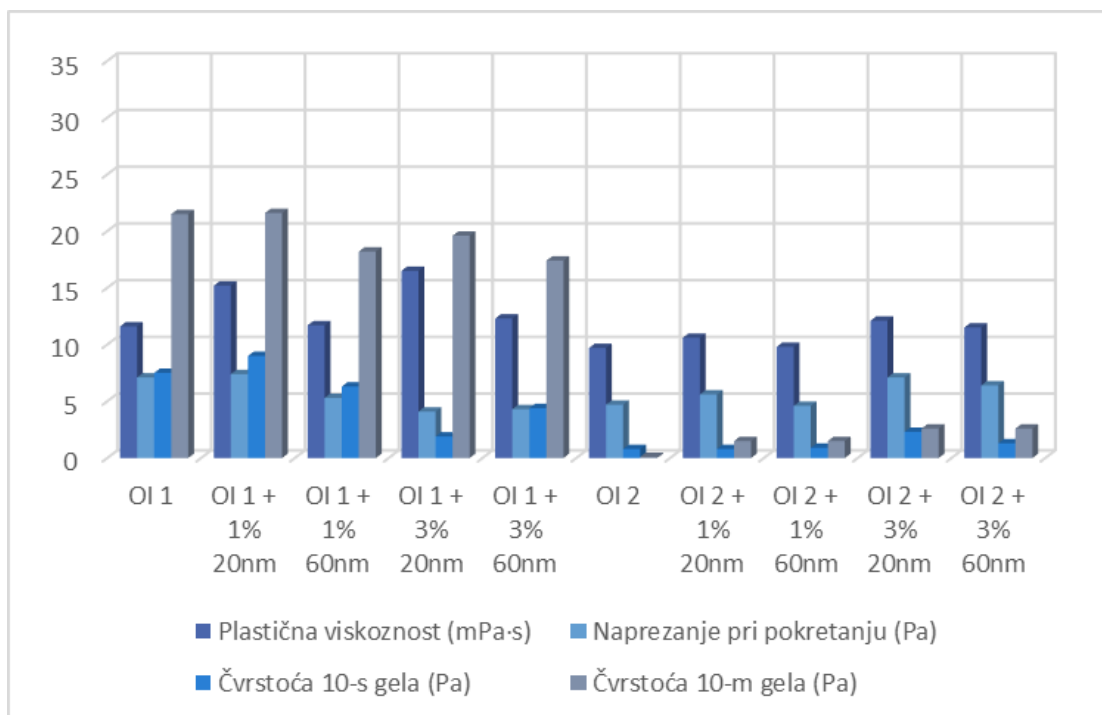
Za polimerne isplake, pri sva tri temperaturna uvjeta rezultati ispitivanja su međusobno podjednaki. Najlošije rezultate su ostvarile isplake s višom koncentracijom nanočestica (3% mas.). Isplake s nižom koncentracijom nanočestica (1% mas.) su pokazale bolje vrijednosti, ali samo je isplaka s 1% mas. nanočestica promjera 60 nanometara pokazala zadovoljavajuće rezultate koji su veoma bliski vrijednostima osnovne polimerne isplake. Dakle, isplake s nižom koncentracijom nanočestica (1% mas.) su zadržale ista ili ostvarila minimalna pogoršanja ovisnosti smičnih napreznja o smičnim brzinama, dok su isplake s većom koncentracijom (3% mas.) narušile svoju ovisnost smičnih napreznja u ovisnosti o smičnim brzinama u odnosu na osnovnu isplaku bez sadržaja nanočestica.

Valja primijetiti da su u oba slučaja osnovnih isplaka isplake koje su ostvarile bolje rezultate su one koje sadrže nanočestice većih promjera (60 nm). Također, treba naglasiti da su općenito vrijednosti smičnih napreznja za iste smične brzine manje u slučajevima polimernih isplaka u odnosu na bentonitne isplake.

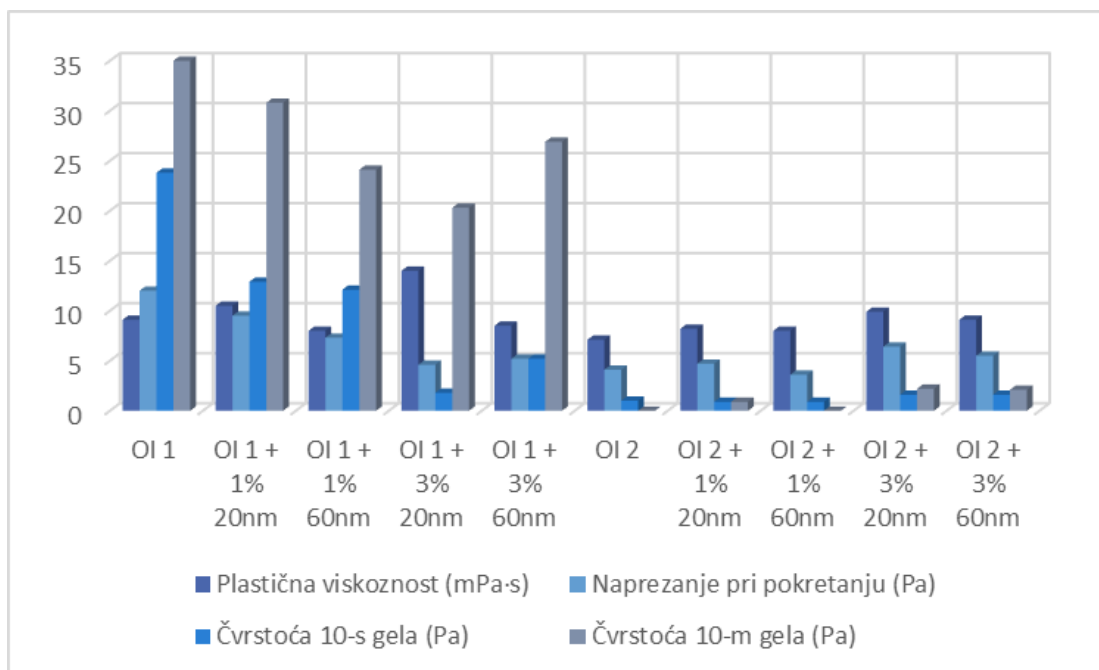
Slike 5-8, 5-9 i 5-10 prikazuju vrijednosti plastičnih viskoznosti, napreznja pri pokretanju te čvrstoća 10-sekundnih i 10-minutnih gelova za sve ispitivane isplake pri 25 °C, 50 °C i 75 °C.



Slika 5-8. Vrijednosti reoloških svojstava svih ispitivanih isplaka pri 25 °C



Slika 5-9. Vrijednosti reoloških svojstava svih ispitivanih isplaka pri 50 °C



Slika 5-10. Vrijednosti reoloških svojstava svih ispitivanih isplaka pri 75 °C

Vrijednosti naprezanja pri pokretanju za sve ispitivane isplake smanjuju s povećanjem temperature te nemaju neki primjetan trend, izuzev zadnje ispitne temperature (75 °C), gdje su vrijednosti naprezanja pri pokretanju polimernih isplaka u prosjeku manje u odnosu na bentonitne isplake. Također, čvrstoće 10-sekundnih i 10-minutnih gelova polimernih isplaka su pri svim temperaturama višestruko manje od čvrstoća gelova bentonitnih isplaka.

Pri 25 °C, sve su isplake s nanočesticama povećale vrijednosti plastične viskoznosti u odnosu na svoje osnovne isplake, osim bentonitne isplake koja je sadržavala 1% mas. nanočestica promjera 60 nanometara, gdje je smanjenje iznosilo gotovo 7% u odnosu na vrijednost plastične viskoznosti osnovne bentonitne isplake. Naprezanje pri pokretanju se kod bentonitnih isplaka smanjilo između 12 i 29% za sve isplake s nanočesticama. Izuzetak je isplaka s 1% mas. nanočestica promjera 20 nanometara, gdje je povećanje iznosilo 48%. Kod polimernih isplaka, samo je isplaka s 1% mas. nanočestica promjera 60 nanometara ostvarila smanjenje naprezanja pri pokretanju, dok su sve ostale isplake povećale tu vrijednost između 6 i 44%. Čvrstoće 10-sekundnih i 10-minutnih gelova bentonitnih i polimernih isplaka s nanočesticama nisu pokazale određeni trend smanjenja ili povećanja vrijednosti u odnosu na svoje osnovne isplake.

Pri 50 °C, plastična se viskoznost svih isplaka s nanočesticama u odnosu na svoje odgovarajuće osnovne isplake povećala u vrijednostima između 1 do 42%. Naprezanja pri pokretanju su se kod bentonitnih isplaka smanjila između 25 do 42% za sve isplake osim

isplake s 1% mas. nanočestica promjera 20 nm. Polimerne isplake s nanočesticama su povećale vrijednost naprezanja pri pokretanju između 19 i 51% u svim isplakama osim u isplaci s koncentracijom 1% mas. nanočestica promjera 60 nm. Čvrstoće gelova su kod bentonitnih isplaka s nanočesticama ostvarile smanjenja u između 8 i 74% u svim isplakama osim u isplaci s 1% mas. nanočestica promjera 20 nm. Polimerne isplake s nanočesticama su višestruko povećale čvrstoće 10-sekundnih i 10-minutnih gelova u svim isplakama s nanočesticama u odnosu na osnovnu polimernu isplaku.

Naposljetku, pri 75 °C bentonitne isplake s nanočesticama s većim promjerima nanočestica (60 nm) u obje koncentracije (1 i 3% mas.) su smanjile vrijednost plastične viskoznosti između 6 i 12%, dok su isplake s manjim promjerima (20 nm) nanočestica ostvarile povećanja. Polimerne isplake s nanočesticama su pokazale povećanje vrijednosti plastičnu viskoznost između 12 i 39%. Naprezanje pri pokretanju se smanjilo između 20 i 61% kod bentonitnih isplaka s nanočesticama u odnosu na osnovnu bentonitnu isplaku, dok je kod polimernih isplaka s nanočesticama samo isplaka s koncentracijom 1% mas. nanočestica promjera 60 nm ostvarila smanjenje od 12%. Ostale su polimerne isplake povećale svoju vrijednost naprezanja pri pokretanju između 14 i 56%. Kod bentonitnih isplaka s nanočesticama čvrstoće svih gelova su se smanjile između 14 i 92%. S druge strane, polimerne isplake s nanočesticama su povećale ili zadržale iste čvrstoće gelova u odnosu na osnovnu polimernu isplaku.

Zaključno, polimerne isplake su pokazale bolje rezultate u odnosu na bentonitne isplake, pokazujući prosječno manje vrijednosti reoloških svojstava te manje iznose pogoršanja istih. Posebno se povoljnom kombinacijom pokazala isplaka s koncentracijom 1% mas. nanočestica dimenzija 60 nm.

5.3. ČEPLJENJE PORA

Ispitivanje čepljenja pora je provedeno u svrhu provjere upotrebljivosti i efikasnosti ispitivanih isplaka s nanočesticama. Ispitivanje je provedeno korištenjem PPT uređaja, što podrazumijeva ispitivanje filtracije, tj. količine izgubljenog fluida nakon određenog vremena, pri temperaturama većima od sobne te određenoj razlici tlakova koja uzrokuje filtraciju kroz filter medij.

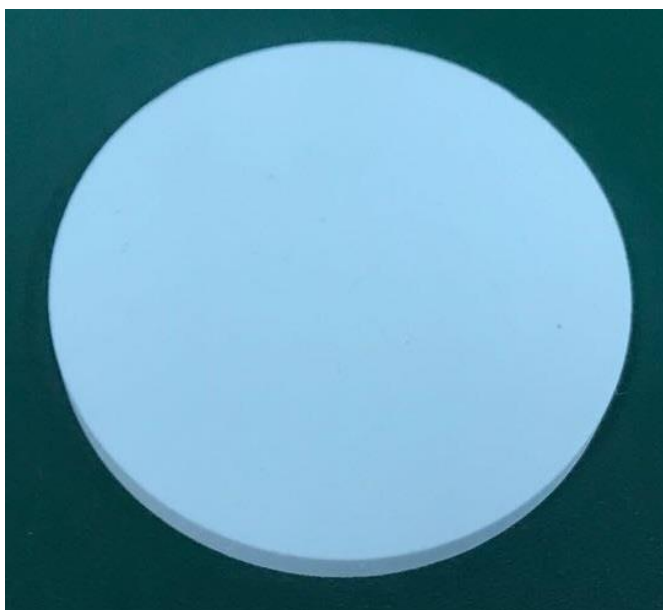
Ispitivanja su provedena s razlikom tlakova od 48,27 bar (700 psi). Temperatura pri kojoj su provedena ispitivanja je iznosila 90 °C (190 °F). Uzorci ispitivanih isplaka u iznosu od 500 mL su ulijevani u ispitnu ćeliju koja je s donje (ulazne) strane bila podvrgnuta stalnom ulaznom tlaku od 68,95 bar (1000 psi), dok je s gornje (izlazne) strane bio ostvaren

konstantni protutlak u iznosu 20,7 bar (300 psi). Čelija je zatim zagrijavana do postizanja ispitne temperature, nakon čega je započelo ispitivanje. Protjecanje je s gornje strane ćelije ostvareno kroz keramički disk, čija propusnost iznosi $750 \mu\text{m}^2$ (750 mD). Primjer jednog nekorištenog keramičkog diska se nalazi na slici 5-11. Vrijednost propušenog filtrata kroz keramičke diskove je mjerena nakon 7,5 i 30 minuta. Te su vrijednosti korištene za izračun stvarne konačne i početne filtracije koje su izračunate sljedećim formulama:

$$V_{PPT} = 2 \times V_{30}$$

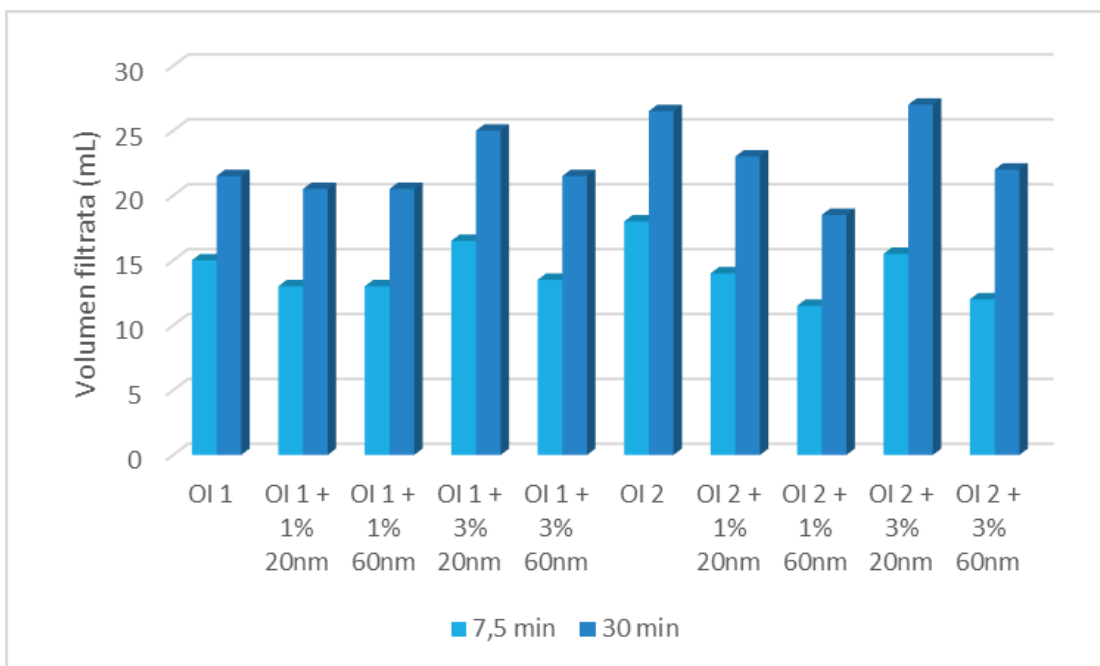
$$V_1 = 4 \times V_{7,5} - 2 \times V_{30} \quad (5-1)$$

gdje su: V_{PPT} - stvarna konačna filtracija (mL)
 V_1 - početna filtracija (mL)
 $V_{7,5}$ - količina filtrata nakon 7,5 minuta (mL)
 V_{30} - količina filtrata nakon 30 minuta (mL)



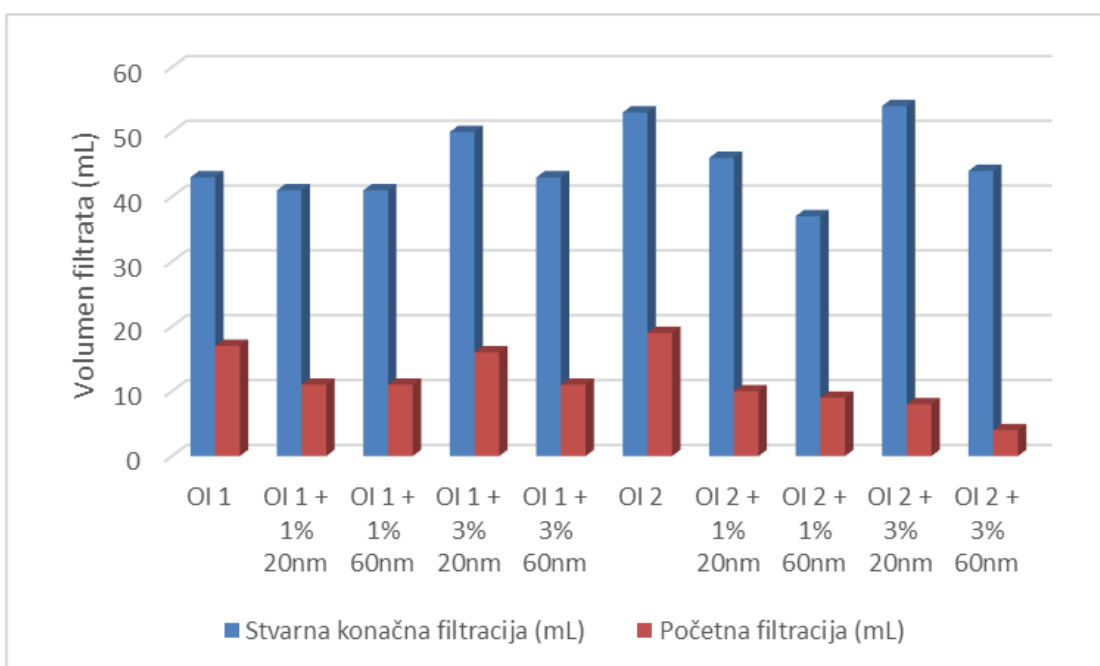
Slika 5-11. Izgled korištenih propusnih keramičkih diskova

Slika 5-12 grafički prikazuje volumene filtrata prilikom mjerenja PPT filtracije za sve ispitivane isplake.



Slika 5-12. Volumeni filtrata ispitivanih isplaka

Slika 5-13 prikazuje izračunate vrijednosti stvarne i početne filtracije.



Slika 5-13. Vrijednosti stvarnih i početnih filtracija ispitivanih isplaka

Nakon 7,5 minuta, volumen filtrata kod svih bentonitnih isplaka s nanočesticama se smanjio između 10 i 13% u odnosu na osnovnu bentonitnu isplaku. Izuzetak je isplake s

koncentracijom 3% mas. nanočestica promjera 20 nm, čiji se volumen filtrata povećao za 10%. Kod polimernih isplaka s nanočesticama volumen filtrata se nakon 7,5 minuta smanjio u svim isplakama s nanočesticama između 13 i 36%.

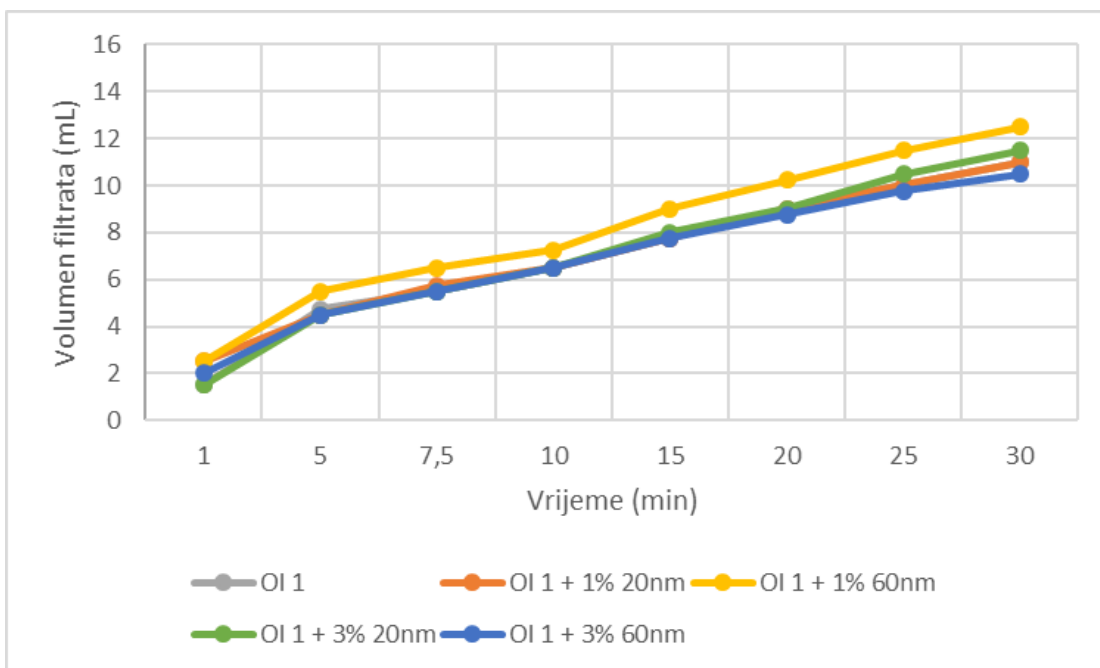
Samo su dvije bentonitne isplake s nanočesticama, koje su sadržavale koncentraciju nanočestica 1% mas., smanjile ukupan volumen filtrata za gotovo 5%, dok su preostale dvije isplake ili zadržale jednaku vrijednost (OI 1 + 3% 60 nm) ili ju povećale (OI 1 + 3% 20 nm). Kod polimernih isplaka s nanočesticama, samo je isplaka s koncentracijom 3% mas. nanočestica promjera 20 nm ostvarila povećanje filtrata u vrijednosti od gotovo 2%, dok su preostale isplake s nanočesticama smanjile tu vrijednost između 13 i 30% u odnosu na volumen filtrata osnovne polimerne isplake. Najuspješnijom se pokazala polimerna isplaka s 1% mas. nanočestica promjera 60 nm.

Vrijednosti početne filtracije su se smanjile u svim isplakama s nanočesticama u odnosu na svoje odgovarajuće osnovne isplake. Kod bentonitnih isplaka s nanočesticama, to je smanjenje iznosilo gotovo 6% za isplaku koncentracije 3% mas. nanočestica promjera 20 nm, dok se kod ostalih bentonitnih isplaka s nanočesticama početna filtracija umanjila za 35%. Polimerne su isplake s nanočesticama pokazale još veća smanjenja: vrijednosti početnih filtracija su smanjene između 47 do 79%, gdje se sveukupno najuspješnijom isplakom pokazala isplaka OI 2 + 1% 60 nm.

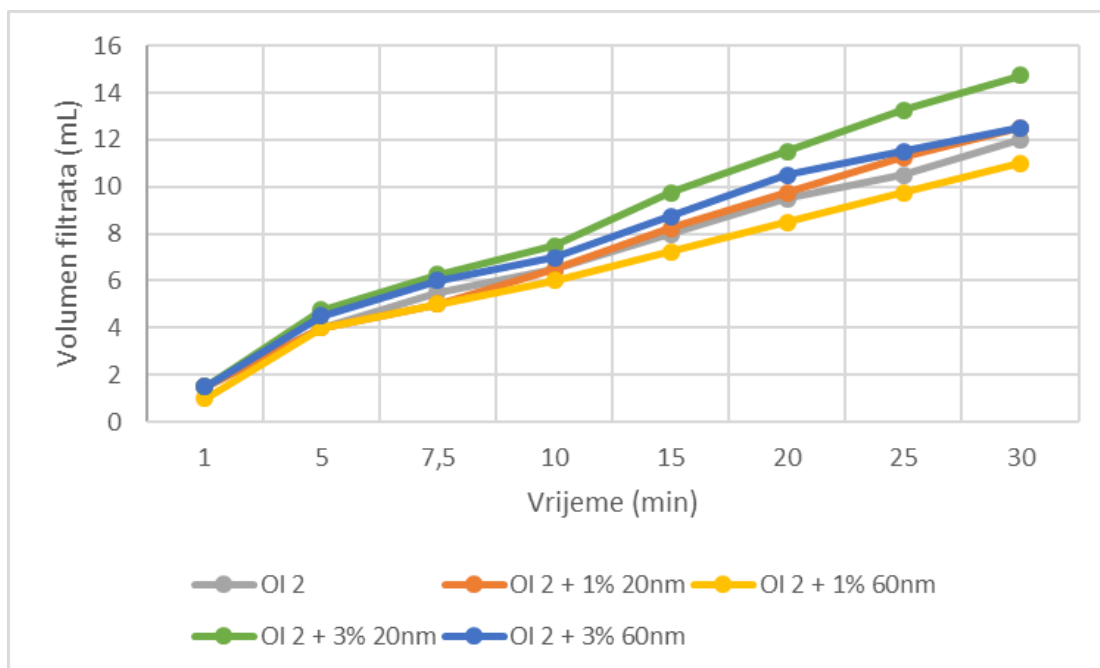
Zaključno, bentonitne isplake s najpovoljnijim kombinacijama nanočestica su isplake s koncentracijom 1% mas. nanočestica. S druge strane, kod polimernih isplaka najbolje su rezultate ostvarile isplake s nanočesticama promjera 60 nm. Općenito, nanočestice su u polimernim isplakama ostvarile veća smanjenja volumena filtrata.

5.4. API FILTRACIJA

Uz mjerenja vrijednosti čepljenja pora (PPT filtracije), ispitivana je API filtracija. Na slici 5-14 prikazani su rezultati mjerenja volumena filtrata ispitivanih bentonitnih isplaka tijekom ispitnih vremenskih intervala, dok su na slici 5-15 prikazani rezultati mjerenja volumena filtrata ispitivanih polimernih isplaka tijekom ispitnih vremenskih intervala.



Slika 5-14. Rezultati mjerenja volumena filtrata tijekom ispitivanja API filtracije bentonitnih isplaka



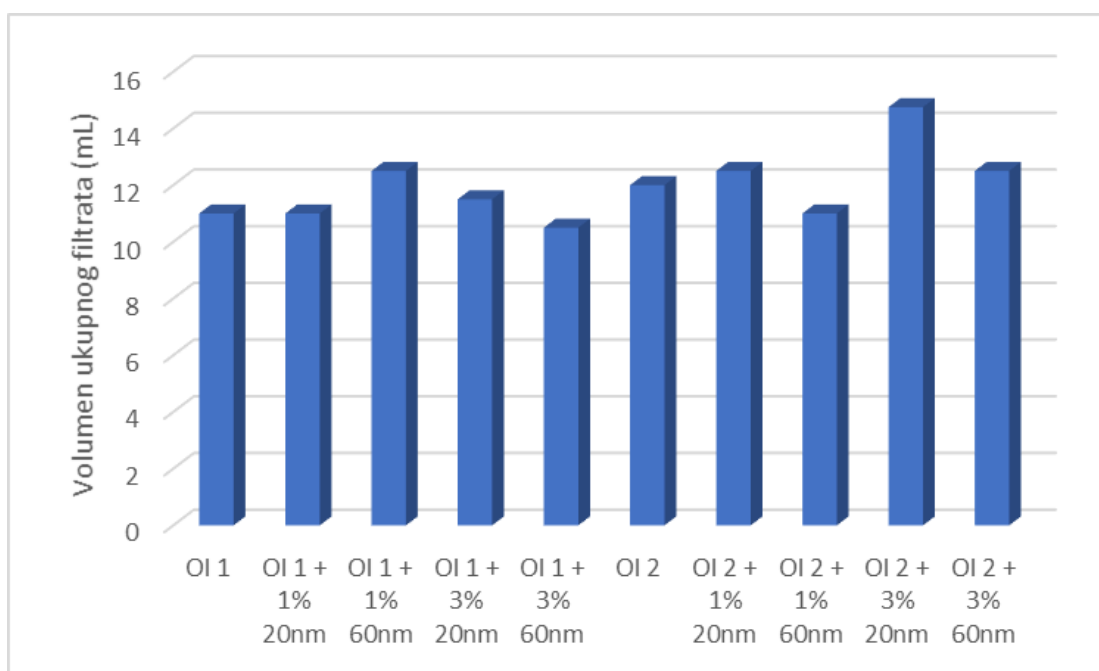
Slika 5-15. Rezultati mjerenja volumena filtrata tijekom ispitivanja API filtracije polimernih isplaka

Kod bentonitnih isplaka nisu primjetna značajna smanjenja volumena filtrata tijekom ispitivanja API filtracije. Najlošije je rezultate ostvarila isplaka s koncentracijom 1% mas.

nanočestica dimenzija 60 nm (označena žutom linijom), dok su volumeni filtrata u određenim intervalima ostalih isplaka s nanočesticama blisko pratili vrijednosti filtrata osnovne bentonitne isplake. Jedina isplaka koja je u zadnjim intervalima (nakon 25 minuta ispitivanja) pokazala mala smanjenja volumena filtrata je isplaka s koncentracijom 3% mas. nanočestica promjera 60 nm (označena plavom linijom).

S druge strane, kombinacija nanočestica koja je kod bentonitnih isplaka pokazala najnepovoljnije rezultate je kod polimernih isplaka ostvarila najbolje rezultate. To upućuje na važnost korištenja različitih receptura isplake za provjeru uspješnosti pojedinih ispitivanih koncentracija i promjera nanočestica. Riječ je o isplaci s koncentracijom 1% mas. nanočestica promjera 60 nm (označenoj žutom bojom). Ostale su polimerne isplake s nanočesticama povećale volumen filtrata u odgovarajućim vremenskim intervalima u odnosu na osnovnu isplaku.

Slika 5-16 grafički predstavlja volumene ukupnog filtrata svih ispitivanih isplaka.



Slika 5-16. Volumeni ukupnog filtrata ispitivanih isplaka prilikom mjerenja API filtracije

Kod bentonitnih isplaka s nanočesticama smanjenje je konačnog filtrata ostvarila samo isplaka s koncentracijom 3% mas. nanočestica promjera 60 nm, u iznosu od gotovo 5%. Ostale su isplake ili zadržale istu vrijednost ukupnog filtrata (OI 1 + 1% 20 nm) ili ju povećale između 4 i 13%. Kod polimernih je isplaka s nanočesticama samo isplaka s 1%

mas. nanočestica promjera 60 nanometara ostvarila smanjenje volumena filtrata, dok su ostale povećale tu vrijednost između 4 i 23%.

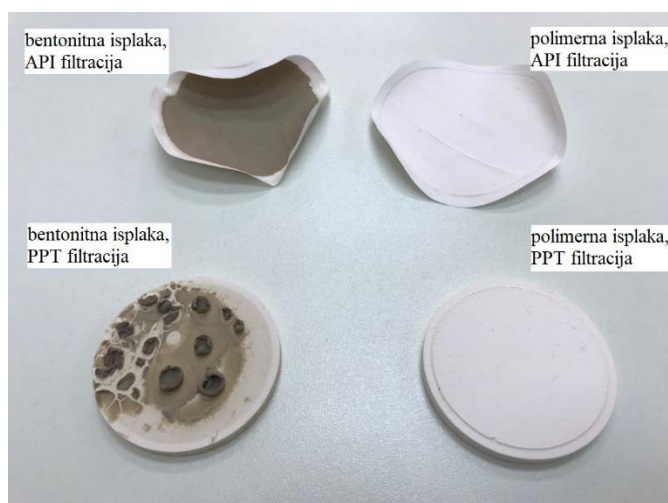
pH vrijednost dobivenih filtrata svih ispitivanih isplaka je iznosila između 11 i 12, gdje su filtrati bentonitnih isplake prosječno imale vrijednost pH 12, dok je pH vrijednost filtrata polimernih isplaka u prosjeku iznosila 11.

5.5. DEBLJINA ISPLAČNIH OBLOGA

Prilikom mjerenja PPT filtracije (čepljenja pora) i API filtracije, mjeri se količina proteklog filtrata ispitivanih isplaka, dok na mediju filtriranja (keramičkom disku ili filter papiru) nastaje isplačni oblog, tj. nakupina čvrstih čestica koje su suspendirane u isplaci. U kanalu bušotine, zadaća je kvalitetnog isplačnog obloga što prije spriječiti prodor dodatnih količina filtrata u okolne stijene te istovremeno ojačati stijenke kanala bušotine kako bi se umanjile vjerojatnosti njihova zarušavanja. Stoga je poželjno da stvoreni isplačni oblog bude što je tanak, žilav i nepropustan (Gaurina-Međimurec, 2009a).

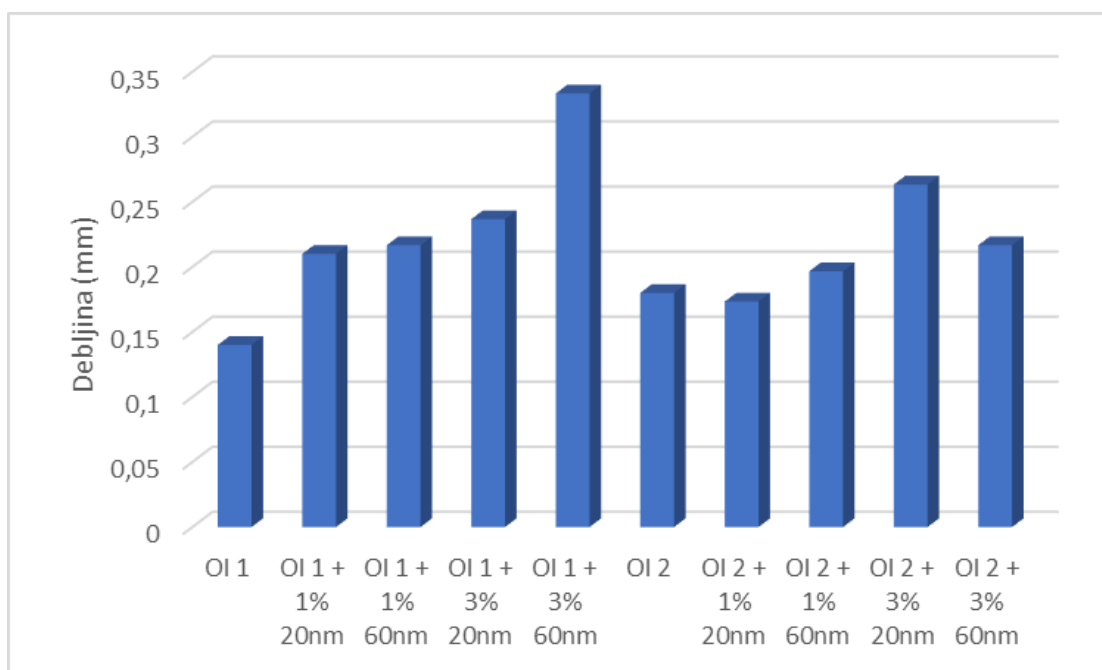
Prilikom mjerenja API filtracije, mjerene su i debljine stvorenih isplačnih obloga na filter papiru svih ispitivanih isplaka. Cilj je bila provjera mogućih smanjenja debljine isplačnih obloga kod isplaka s nanočesticama u odnosu na svoje odgovarajuće osnovne isplake, jer bi nanočestice, zahvaljujući svojim manjim dimenzijama, mogle pospješiti stvaranje tanjih i nepropusnijih isplačnih obloga. Debljine isplačnih obloga na keramičkim diskovima prilikom mjerenja PPT filtracije nisu bile mjerene zbog neravnomjerno stvorenih isplačnih obloga u tim uvjetima, zbog čega bi bilo teško izmjeriti stvarnu debljinu tih isplačnih obloga.

Slika 5-17 prikazuje stvorene isplačne obloge prilikom ispitivanja API filtracije (oblozi na filter papirima, gore) te PPT filtracije (oblozi na keramičkim diskovima, dolje).



Slika 5-17. Izgled stvorenih isplačnih obloga prilikom mjerenja API i PPT filtracije

Svaka je debljina obloga na filteru papiru ispitivana na tri različita mjesta u svrhu dobivanja točnije srednje vrijednosti debljine pojedinog isplačnog obloga. Slika 5-18 predstavlja grafički prikaz izmjerenih debljina isplačnih obloga.



Slika 5-18. Debljine izmjerenih isplačnih obloga ispitivanih isplaka

Dok je isplačni oblog osnovne bentonitne isplake 22% tanji u odnosu na isplačni oblog osnovne polimerne isplake, nanočestice su u polimernim isplakama ostvarile manja povećanja debljine u usporedbi s povećanjima obloga bentonitnih isplaka s nanočesticama u odnosu na svoju osnovnu isplaku. Jedina isplaka koja je uspješno smanjila debljinu isplačnog obloga u odnosu na svoju osnovnu isplaku je isplaka na bazi polimera s koncentracijom 1% mas. nanočestica promjera 20 nm. Smanjenje je iznosilo 3,7%. Međutim, debljina je tog obloga i dalje veća od debljine isplačnog obloga osnovne bentonitne isplake, koji je ujedno i sveukupno najtanji isplačni oblog. Isplaka koja je ostvarila najlošije rezultate (povećanje debljine od 138%) je bentonitna isplaka s 3% mas. nanočestica dimenzija 60 nanometara.

Općenito, moguće je primijetiti određene trendove u povećanjima debljine isplačnih obloga ovisno o koncentracijama i promjerima korištenih nanočestica. Isplake koje su ostvarile najnepovoljnije rezultate u odnosu na svoje osnovne isplake su one koje su sadržavale veće koncentracije korištenih nanočestica (3% mas.). Kod isplaka s nižom koncentracijom (1% mas.) bolje su rezultate ostvarile isplake s nanočesticama manjih

dimenzija (20 nm). Dakle, isplake s 1% mas. nanočestica promjera 20 nanometara su ostvarile najbolje rezultate u odnosu na svoje odgovarajuće osnovne isplake, čime se ta kombinacija pokazuje najpovoljnijom u smislu smanjenja debljine isplačnih obloga.

ZAKLJUČAK

Korištenje nanočestica u isplakama u pojedinim ispitivanjima provedena u ovome radu, poput provjere smanjenja debljina isplačnih obloga, su dala nezadovoljavajuće rezultate, dok su se druga pokazala uspješnima. Najbolji rezultat smanjenja volumena konačnog filtrata 6. prilikom mjerenja PPT filtracije je ostvarila polimerna isplaka s 1% mas. nanočestica promjera 20 nm, dok je polimerna isplaka s 3% mas. nanočestica promjera 60 nm ostvarila najmanju vrijednost početne filtracije. Također, isplaka koja je ostvarila najmanju vrijednost API filtracije je bila bentonitna isplaka s 3% mas. nanočestica promjera 60 nm.

Dakle, dok su se u ovim provedenim ispitivanjima pojedine kombinacije koncentracija i promjera korištenih nanočestica pokazale uspješnije, druge su kombinacije prilikom istih ispitivanja ostvarile nepovoljnije rezultate. Stoga na temelju ovih provedenih ispitivanja nije moguće izdvojiti jednu ili više isplaka koje su se općenito pokazale najboljima, već je potrebno nastaviti ispitivanja na ovu temu s novim koncentracijama i veličinama, odnosno promjerima korištenih nanočestica.

Kao što je prethodno navedeno, terenska primjena isplaka s dodatkom nanočestica i dalje čini veoma malen udio ukupnih radova (oko 10%) u odnosu na laboratorijska ispitivanja vezana za utjecaje nanočestica u poboljšavanjima svojstava isplake. Glavni je razlog još uvijek njihova visoka cijena.

LITERATURA

1. ALVI, M. A. A., BELAYNEH, M., SAASEN, A., AADNØY, B. S., 2018. The Effect of Micro-Sized Boron Nitride BN and Iron Trioxide Fe₂O₃ Nanoparticles on the Properties of Laboratory Bentonite Drilling Fluid. SPE-191307-MS, SPE Norway One Day Seminar, Bergen, Norway, 18. travanj, str. 1-14.
2. BARROSO, A. L., MARCELINO, C. P., LEAL, A. B., ODUM, D. M., LUCENA, C., MASCULO, M., CASTRO, F., 2018. New Generation Nano Technology Drilling Fluids Application Associated to Geomechanic Best Practices: Field Trial Record in Bahia – Brazil. OTC-28731-MS, Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 30. travanj – 3. svibanj, str. 1-12.
3. CONTRERAS, O., HARELAND, G., HUSEIN, M., NYGAARD, R., ALSABA, M., 2014. Wellbore Strengthening in Sandstones by Means of Nanoparticles-Based Drilling Fluids. SPE 170263, SPE Deepwater Drilling and Completion Conference, Galveston, Texas, 10.-11. rujan, str. 1-24.
4. FAKOYA, M. F., SHAH, S. N., 2014. Enhancement of Filtration Properties in Surfactant-Based and Polymeric Fluids by Nanoparticles. SPE-171029-MS, SPE Eastern Regional Meeting, Charleston, West Virginia, USA, 21.-23. listopad, str. 1-12.
5. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2009a. ISPLAKA – I dio: Zadaci isplake. Interna skripta Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
6. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2009b. ISPLAKA –II dio: Svojstva isplake i aditivi za njihovo podešavanje. Interna skripta Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
7. HOELSCHER, K. P., DE STEFANO, G., RILEY, M., YOUNG, S., 2012. Application of Nanotechnology in Drilling Fluids. SPE 157031, SPE International Oilfield Nanotechnology Conference, Noordwijk, The Netherlands, 12.-14. lipanj, str. 1-7.
8. JAVERI, S. M., HAINDADE, Z. W., JERE, C. B., 2011. Mitigating Loss Circulation And Differential Sticking Problems Using Silicon Nanoparticles. SPE/IADC 145840, SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference and Exhibition, Muscat, Oman, 24.-26. listopad, str. 1-4.
9. JI, L., GUO, Q., FRIEDHEIM, J., 2012. Laboratory Evaluation and Analysis of Physical Shale Inhibition of an Innovative Water-Based Drilling Fluid with Nanoparticles for Drilling Unconventional Shales. SPE 158895, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Perth, Australia, 22.-24. listopad, str. 1-12.

10. LAU, H. C., YU, M., NGUYEN, Q. P., 2016. Nanotechnology for Oilfield Applications: Challenges and Impact. SPE-183301-MS, Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, 7.-10. studeni, str. 1-17.
11. LOGGINS, S. M. J., CUNNINGHAM, C., AKHTARMANESH, S., GUNTER, B., HARELAND, G., 2017. The Effect of Mechanically and Chemically Generated Barite Nanoparticles on the Reduction of Fluid Filtrate. ARMA 17-0129, 51st US Rock Mechanics / Geomechanics Symposium, San Francisco, California, USA, 25.-26. lipanj, str. 1-9.
12. MAHMOUD, O., NASR-EL-DIN, H. A., VRYZAS, Z., KELESSIDIS, V. C., 2018. Effect of Ferric Oxide Nanoparticles on the Properties of Filter Cake Formed by Calcium Bentonite-Based Drilling Muds. SPE-184572-PA, SPE International Conference on Oilfield Chemistry, Montgomery, Texas, USA, 3.-6. travanj, str. 1-14.
13. MIJIĆ, P., GAURINA-MEĐIMUREC, N., PAŠIĆ, B., 2017. The Influence of SiO₂ and TiO₂ Nanoparticles on The Properties of Water-Based Mud, OMAE2017-61276, ASME 36th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, Trondheim, Norway, 25.-30. lipanj, str. 1-10.
14. MIJIĆ, S., 2016. Utjecaj nanočestica na svojstva isplake. Završni rad. Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Zagreb.
15. MILIČEVIĆ, M., KLJUČARIĆ, C., MIJIĆ, S., MIJIĆ, P., GAURINA-MEĐIMURC, N., 2018. Effect of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles on water-based muds properties. Naftaplin: znanstveno-stručno glasilo Hrvatske udruge naftnih inženjera i geologa, 38, str. 38-47.
16. NWAJOI, C., HARELAND, G., HUSEIN, M., NYGAARD, R., ZAKARIA, M., 2013. Wellbore Strengthening- Nano-Particle Drilling Fluid Experimental Design Using Hydraulic Fracture Apparatus. SPE/IADC 163434, SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition, Amsterdam, The Netherlands, 5.-7. ožujak, str. 1-12.
17. PAIAMAN, A. B., AL-ANAZI, B. D., 2008. Using Nanoparticles To Decrease Differential Pipe Sticking And Its Feasibility In Iranian Oil Fields. Oil and Gas Business, 2008(2), str. 1-6.
18. SALIH, A. H., BILGESU, H., 2017. Investigation of Rheological and Filtration Properties of Water-Based Drilling Fluids Using Various Anionic Nanoparticles. SPE-185638, SPE Western Regional Meeting, Bakersfield, California, USA, 23 travanj, str. 1-21.

19. SALIH, A. H., ELSHEHABI, T. A., BILGESU, H. I., 2016. Impact of Nanomaterials on the Rheological and Filtration Properties of Water-Based Drilling Fluids. SPE-184067-MS, SPE Eastern Regional Meeting, Canton, Ohio, USA, 13.-15. rujana, str. 1-14.
20. SAYYADNEJAD, M. A., GHAFARIAN, H. R., SAEIDI, M., 2008. Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid. International Journal of Environmental Science and Technology, 5(4), jesen 2008., str. 1-5.
21. SENSOY, T., CHENEVERT, M. E., SHARMA, M. M., 2009. Minimizing Water Invasion in Shale Using Nanoparticles. SPE 124429, 2009 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, 4.-7. listopada, str. 1-16.
22. TAHA, N. M., LEE, S., 2015. Nano Graphene Application Improving Drilling Fluids Performance. IPTC 18539, International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 6.-9. prosinaca, str. 1-16.
23. VRYZAS, Z., MATENOGLU, G., KELESSIDIS, V. C., 2017. Assessment of Formation Damage Potential of Novel Drilling Fluids via Integration of Fluid Loss Data With Filter Cake Quality and Filtrate Core Penetration Depth from NMR and MRI. SPE-188544-MS, Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, 13.-16. studeni, str. 1-9.
24. VRYZAS, Z., MAHMOUD, O., NASR-EL-DIN, H. A., 2015. Development and Testing of Novel Drilling Fluids Using Fe₂O₃ and SiO₂ Nanoparticles for Enhanced Drilling Operations. IPTC-18381, International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, 6.-9. prosinaca, str. 1-16.
25. YOUNG, S., FRIEDHEIM, J., 2013. Environmentally Friendly Drilling Fluids for Unconventional Shale. OMC-2013-102, 11th Offshore Mediterranean Conference and Exhibition, Ravenna, Italy, 20.-22. ožujak, str. 1-10.
26. ZAKARIA, M. F., HUSEIN, M., HARELAND, G., 2012. Novel Nanoparticle-Based Drilling Fluid with Improved Characteristics. SPE 156992, SPE International Oilfield Nanotechnology Conference, Noordwijk, The Netherlands, 12.-14. travanj, str. 1-6.

Internet izvori:

27. HAMDON, 2015. *Filter Press API (LPLT)*. URL: <http://hamdon.net/products/filter-press-api-lplt> (30.7.2018.)
28. NANO.GOV, 2017. *Benefits and Applications*. URL: <https://www.nano.gov/you/nanotechnology-benefits> (5.6.2018.)

29. OFI TESTING EQUIPMENT, INC., 2015. *Model 900 Viscometer*. URL: <http://www.ofite.com/products/drilling-fluids/product/2228-model-900> (28.7.2018.)
30. OFI TESTING EQUIPMENT, INC., 2014a. *170-90 - Dynamic Filter Press with Mag Drive - User Manual*. URL: http://www.ofite.com/doc/170-95_instructions.pdf (28.8.2018.)
31. OFI TESTING EQUIPMENT, INC., 2014b. *171-90 - Permeability Plugging Tester, 2000 PSI - User Manual*. URL: http://www.ofite.com/doc/171-90_instructions.pdf (26.8.2018.)
32. ONEPETRO, 2018a. *nano*. URL: <https://www.onepetro.org/search?q=Nano> (10.6.2018.)
33. ONEPETRO, 2018b. *nano drilling*. URL: https://www.onepetro.org/search?q=nano+drilling+&peer_reviewed=&published_between=&from_year=&to_year=&rows=25 (6.9.2018.)
34. ONEPETRO, 2018c. „*nano*“ „*drilling*“ „*field application*“. URL: https://www.onepetro.org/search?sort=recent&start=25&q=%22nano%22+%22drilling%22+%22field+application%22&from_year=&peer_reviewed=&published_between=&rows=25&to_year= (6.9.2018.)
35. SCHLUMBERGER OILFIELD GLOSSARY, 2018. *filtration*. URL: <https://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/f/filtration.aspx> (28.8.2018.)
36. WICH LAB, 2013. *Research*. URL: <http://www.wichlab.com/research> (5.6.2018.)

IZJAVA

Izjavljujem da sam korištenjem dostupne literature i znanja stečenog tijekom studiranja samostalno izradio diplomski rad.

Sven Mijić