

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

**IVAN MESARIĆ**

**UTJECAJ VELIČINA ČESTICA PRAHA KORE MANDARINE NA  
FILTRACIJSKA I REOLOŠKA SVOJSTVA SLOŽENIJIH ISPLAKA NA BAZI  
VODE**

Zagreb, 2024.

Ovaj rad izrađen je na Sveučilištu u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Borivoja Pašića, dipl. ing. naft. rud. i višeg asistenta dr. sc. Igora Medveda, mag. ing. petrol. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2023./2024.

**Utjecaj veličina čestica praha kore mandarine na filtracijska i reološka svojstva složenijih isplaka na bazi vode**

Ivan Mesarić

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

Sažetak

Isplaka ima brojne uloge pri izradi kanala bušotine pri čemu je kontrola njenih svojstava od ključne važnosti. Aditivi se dodaju u isplaku kako bi se poboljšala svojstva isplake potrebna za izradu kanala bušotine. Kao i svaki otpad i isplaku treba odlagati, a aditivi koji su dio nje mogu biti štetni za okoliš. Biorazgradivi aditivi za isplaku česti su predmet istraživanja u novije doba. U ovom radu za ispitivanje je korišten prah kore mandarine u četiri skupine čestica, veličine od 0,5 do 0,8 mm, od 0,1 do 0,5 mm, od 0,063 do 0,1 mm i čestice manje od 0,063 mm. U dvije osnovne isplake na bazi vode, složenijeg sastava, dodane su navedene frakcije u različitim koncentracijama. Dodavanjem praha kore mandarine kao aditiva uglavnom se smanjuje filtracija, dok pri dodatku 20 g veličine čestica od 0,063 do 0,1 mm u osnovnu isplaku dolazi do smanjenja volumena filtrata za čak 30% u odnosu na osnovnu isplaku. Zaključeno je kako reološka i filtracijska svojstva ovise o veličini čestica praha kore mandarine kao i o njihovoj koncentraciji u isplaci. Prah kore mandarine, uz dodatna ispitivanja, ima budućnost kao isplačni aditiv u naftnoj industriji.

Ključne riječi: isplaka, reološka svojstva, filtracija, prah kore mandarine

Rad sadrži: 41 stranicu, 13 tablica, 14 slika, i 20 referenci.

Jezik izvornika: hrvatski

Mentori: izv. prof. dr. sc. Borivoje Pašić, dipl. ing. naft. rud.  
viši asistent dr. sc. Igor Medved, mag. ing. petrol.

University of Zagreb  
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

**Influence of mandarin peel powder particle size on the filtration and rheological properties of complex water-based drilling muds**

Ivan Mesarić

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

Abstract

Drilling mud has numerous roles during drilling operations and the control of its properties is crucial. Additives are added to the drilling mud to improve the properties. Like any waste, drilling mud should be disposed too, but additives that are part of it are dangerous for environment. Biodegradable additives are a frequent subject of research, including in this paper. Mandarin peel powder, in four particle size fractions of 0,5 to 0,8 mm, 0,1 to 0,5 mm, 0,063 to 0,1 mm and particles smaller than 0,063 mm, was added in different concentrations to two basic complex water-based muds. The filtration was mainly reduced, while the addition of 20 g of particles with a size of 0,063 to 0,1 mm in the basic mud results in a 30% filtration reduction compared to basic mud. Conclusion is that the rheological and filtration properties depend on the particle size of mandarin peel powder as well as their concentration in the drilling mud. Mandarin peel powder, with additional tests, has a future as a additive for drilling muds in the oil industry.

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

Manuscript contains: 41 pages, 13 tables, 14 figures i 20 references.

Original in: Croatian

Supervisors: Associate Professor Borivoje Pašić, PhD.  
Igor Medved, PhD

## SADRŽAJ

<b>POPIS SLIKA</b> .....	<b>II</b>
<b>POPIS TABLICA</b> .....	<b>III</b>
<b>POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA</b> .....	<b>IV</b>
<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISPITIVANJA PROVEDENIH NA RAZLIČITIM OTPADNIM MATERIJALIMA</b> .....	<b>5</b>
2.1. Mljevena kava i mljevena kora lubenice kao aditivi za pripremu isplake.....	5
2.2. Prah kore banane kao aditiv za pripremu isplake.....	5
2.3. Prah kore nara i prah sjemenki grožđa kao aditivi za pripremu isplake.....	6
2.4. Prah kore jabuke kao aditiv za pripremu isplake.....	6
2.5. Pregled ispitivanja rađenih na prahu kore mandarine kao aditiva u isplakama .....	7
2.5.1. Usporedba praha kore mandarine s konvencionalnim aditivom u isplakama na bazi vode.....	7
2.5.2. Utjecaj veličine čestica praha kore mandarine na filtracijska svojstva isplake na bazi vode.....	8
2.5.3. Utjecaj praha kore mandarine na filtracijska i reološka svojstva isplaka na bazi vode.....	8
<b>3. OPREMA KORIŠTENA PRI ISPITIVANJU</b> .....	<b>10</b>
3.1. Fann viskozimetar.....	10
3.2. Filter preša.....	12
<b>4. NAČIN PRIPREME PRAHA KORE MANDARINE I SASTAV ISPITIVANE ISPLAKE</b> .....	<b>14</b>
4.1. Aditivi korišteni za pripremu isplake A i B.....	15
4.2. Priprema praha kore mandarine i isplaka za mjerenja.....	16
<b>5. REZULTATI PROVEDENIH ISPITIVANJA</b> .....	<b>19</b>
5.1. Rezultati ispitivanja.....	24
<b>6. DISKUSIJA I ANALIZA REZULTATA</b> .....	<b>32</b>
<b>7. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>37</b>
<b>8. LITERATURA</b> .....	<b>39</b>

## POPIS SLIKA

<b>Slika 3-1.</b> Fann viskozimetar .....	12
<b>Slika 3-2.</b> API Filter preša.....	13
<b>Slika 4-1.</b> Sastav osnovne A isplake .....	14
<b>Slika 4-2.</b> Sastav osnovne B isplake .....	14
<b>Slika 4-3.</b> Blender korišten za usitnjavanje kore mandarine.....	16
<b>Slika 4-4.</b> Sita korištena za prosijavanje željenih frakcija praha kore mandarine .....	16
<b>Slika 4-5.</b> Frakcije praha kore mandarine W, Z, Y i X poredane po veličini s lijeva na desno.....	17
<b>Slika 4-6.</b> Miješalica za isplaku .....	18
<b>Slika 6-1.</b> Vrijednosti smičnih napreznja za sve varijante isplake A .....	32
<b>Slika 6-2.</b> Vrijednosti smičnih napreznja za sve varijante isplake B .....	33
<b>Slika 6-3.</b> Vrijednosti desetosekundnog gela, desetominutnog gela, napreznja pri pokretanju i plastične viskoznosti (vrijednosti su pomnožene s 100 kako bi bilo lakše iščitati na grafu) za sve varijante isplake A.....	33
<b>Slika 6-4.</b> Vrijednosti desetosekundnog gela, desetominutnog gela, napreznja pri pokretanju i plastične viskoznosti (vrijednosti su pomnožene s 100 kako bi bilo lakše iščitati na grafu) za sve varijante isplake B .....	34
<b>Slika 6-5.</b> Vrijednosti filtracije za sve varijante isplake A .....	35
<b>Slika 6-6.</b> Vrijednosti filtracija za sve varijante isplake B.....	36

## POPIS TABLICA

<b>Tablica 5-1.</b> Sastavi osnovnih isplaka A i B.....	19
<b>Tablica 5-2.</b> Sastav isplaka u koju je dodana frakcija PKM od 0,5 do 0,8 mm .....	20
<b>Tablica 5-3.</b> Sastav isplaka u koju je dodana frakcija PKM od 0,1 do 0,5 mm .....	21
<b>Tablica 5-4.</b> Sastav isplaka u koju je dodana frakcija PKM od 0,063 do 0,1 mm .....	22
<b>Tablica 5-5.</b> Sastav isplaka u koju je dodana frakcija PKM čestica manjih od 0,063 mm	23
<b>Tablica 5-6.</b> Rezultati mjerenja reoloških svojstava dobiveni na Fann viskozimetru za isplaku s frakcijom PKM od 0,5 do 0,8 mm (W frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB).....	24
<b>Tablica 5-7.</b> Rezultati mjerenja filtracije dobiveni na API preši za isplaku s frakcijom PKM od 0,5 do 0,8 mm (W frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB) .....	25
<b>Tablica 5-8.</b> Rezultati mjerenja reoloških svojstava dobiveni na Fann viskozimetru za isplaku s frakcijom PKM od 0,1 do 0,5 mm (Z frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB).....	26
<b>Tablica 5-9.</b> Rezultati mjerenja filtracije dobiveni na API preši za isplaku s frakcijom PKM od 0,1 do 0,5 mm (Z frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB).....	27
<b>Tablica 5-10.</b> Rezultati mjerenja reoloških svojstava dobiveni na Fann viskozimetru za isplaku s frakcijom PKM od 0,063 do 0,1 mm (Y frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB).....	28
<b>Tablica 5-11.</b> Rezultati mjerenja filtracije dobiveni na API preši za isplaku s frakcijom PKM od 0,063 do 0,1 mm (Y frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB) .....	29
<b>Tablica 5-12.</b> Rezultati mjerenja reoloških svojstava dobiveni na Fann viskozimetru za isplaku s frakcijom PKM čestica manjih od 0,063 mm (X frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB) .....	30
<b>Tablica 5-13.</b> Rezultati mjerenja filtracije dobiveni na API preši za isplaku s frakcijom PKM čestica manjih od 0,063 mm (X frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB) .....	31

## POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I PRIPADAJUĆIH SI JEDINICA

Oznaka	Jedinica	Opis
$m$	g	masa
$V$	mL	volumen
$T$	°C	temperatura
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	gustoća
$p$	Pa	tlak
$\mu_p$	Pa s	plastična viskoznost
$\tau_0$	Pa	naprezanje pri pokretanju



## 1. UVOD

Prve metode bušenja primijenjene u praksi sežu u pretkršćansko doba gdje se u Kini bušenje koristilo za dobivanje pitke vode. Dlijeto izgleda običnog klina ritmički se dizalo i spuštalo na dno bušotine kroz drvene cijevi često napravljene od bambusa koje su imale ulogu današnjih zaštitnih cijevi. Voda se često, tijekom izvođenja samog procesa bušenja ulijevala u kanal bušotine kako bi stijena omekšala te kako bi vađenje krhotina razrušenih stijena bilo olakšano. Skoro dva tisućljeća kasnije industrijska revolucija potaknula je masovnu proizvodnju i mehanizaciju u većini sektora u svijetu. Proizvodnja nafte nije bila jedan od njih, te se i dalje proizvodilo fluide s relativno malih dubina gdje se uz pomoć sirove snage životinja i ljudi iskopavalo bušotine do dubine od nekoliko desetaka metara.

Godinama su se razvijala nova tehnička rješenja u bušenju poput lančanog ili opružnog spuštanja i podizanja dlijeta, zamjene životinja mehaničkim strojevima, poboljšanje svojstava dlijeta, no čišćenje dna i iznošenje krhotina i dalje je bilo uvjetovano ulijevanjem vode i vađenjem iste iz bušotine. Tek 1845. godine francuski inženjer Pierre-Pascal Fauvele izumio je hidrauličku bušilicu koja je prva koristila tekućinu za napredak bušenja, što je danas poznato kao isplaka. Bušaći alat bio je većeg promjera od šupljih bušaćih šipki, kroz koje je utiskivana obična voda, kako bi se stvorio prstenasti prostor kroz koji je voda podizala krhotine. Iako je Fauvele svoju opremu koristio samo za bušenje zdenaca pitke vode, njegov izum za ispiranje dna bušotine će desetljećima kasnije doprinijeti ogromnom razvoju i napretku u naftnoj industriji (Gerali, 2020).

Upravo je uklanjanje razrušenih čestica i krhotina stijena s dna bušotine osnovna i primarna uloga isplake. Pri rotacijskom bušenju, koje je danas primarna metoda izrade naftnih, plinskih i geotermalnih bušotina, dolazi do povećanog trenja između dlijeta i dna bušotine, te je podmazivanje, hlađenje i čišćenje dlijeta isplakom od ključne važnosti. Posljedice nedovoljnog čišćenja kanala bušotine mogu rezultirati lomom alata ili pak njegovim zatrpavanjem i posljedično zaglavom, što vodi prema izostanku napretka bušenja. Kako tlak i temperatura rastu s dubinom bitno je da isplaka svojom gustoćom ostvaruje potrebni protutlak na stijenke bušotine, kako ne bi došlo do prodora slojnih fluida iz podzemnog sloja u bušotinu. Time se postiže primarna kontrola bušotine, no bitno je naglasiti kako taj tlak ne smije biti puno veći od slojnog tlaka, jer bi moglo doći do gubitka isplake u pribušotinsku ili frakturiranja stijene, što je nepoželjna situacija tijekom izrade kanala bušotine (Gaurina-Međimurec, 2009a). Pri cirkuliranju isplake kanalom bušotine dolazi do filtracije, gdje tekuća faza isplake ulazi u podzemni sloj, a čvrste čestice stvaraju

isplačni oblog na stijenkama kanala bušotine. Kako ne bi došlo do prihvata bušaćih alatki i suženja kanala bitno je da isplačni oblog bude tanak, žilav i nepropustan. Također, tijekom bušenja dolazi do povremenog prestanka cirkulacije, dok je vađenje i spuštanje alata česta pojava. U trenutku kad nema cirkulacije bitno je zadržati krhotine u stanju lebdenja, kako ne bi došlo do njihovog taloženja te zatrpavanja i zaglave bušaćih alatki (Gaurina-Međimurec, 2009).

Reološka svojstva, gustoća, filtracija, sadržaj krutih čestica i kemijski sastav spadaju u pet osnovnih fizikalno-kemijskih svojstava isplake koje se prate tijekom bušenja. Viskoznost isplake je najbitnije reološko svojstvo te je poželjno da bude dovoljna za iznošenje krhotina iz kanala bušotine, no bitno je da ne bude prevelika jer se njome povećava i trenje i onemogućava normalan rad isplačne sisaljke zbog previsokih tlakom koji se javljaju tijekom cirkulacije isplake. Reološka svojstva su iznimno bitna kako bi oteživači (aditivi za povećanje gustoće isplake) bili dobro suspendirani u isplaci. Plastična viskoznost, naprezanje pri pokretanju i čvrstoća gela su parametri koji se prate i mjere različitim uređajima te se njihove vrijednosti moraju nalaziti unutar definiranih granica. Gustoća isplake se regulira aditivima koji mogu olakšati ili otežati isplaku ovisno o slojnom tlaku podzemnog sloja kroz koji se odvija bušenje. Kako je ranije spomenuto, preko odgovarajuće gustoće isplake ostvaruje se potreban tlak na stijenske kanale bušotine, koji mora biti dovoljan da onemogući utok fluida iz podzemnog sloja, a opet ne preveliki kako ne bi uzrokovao frakturiranje okolnih stijena. Veća gustoća isplake onemogućava tonjenje krhotina zbog djelovanja uzgona, no s druge strane s porastom gustoće isplake dolazi do smanjenja brzine bušenja, a samim time i napretka. Kako su stijene u podzemlju isprepletene povezanim i nepovezanim porama, tako je vjerojatnost gubitka isplake tijekom bušenja relativno velika. Različitim aditivima može se utjecati na kontrolu filtracije, a cilj je minimalizirati volumen filtrata koji istječe u stijenu, a koji je neophodan kako bi se stvorio isplačni oblog. Tanak, žilav i nepropustan oblog stvorit će uvjete koji su poželjni za kontrolu daljnje filtracije. U suprotnom može doći do oštećenja okolnih slojeva, zagađenja isplake, problema pri cementaciji, dok u slučaju debelog obloga može doći do prihvata i zaglave bušaćih alatki. Mogućnost otjecanja određenog volumena isplake u stijenu i ostali nabrojani potencijalni problemi koji se mogu pojaviti tijekom bušenja, uvelike utječu na ekonomičnost i efikasnost cijelog projekta te se stoga filtracija mora često kontrolirati (Amanullah et al., 2015). Praćenje količine krutih čestica suspendiranih u isplaci je također važno jer je povezano s gustoćom i prividnom viskoznošću isplake. Krute čestice se dijele na one gustoće poput barita, galenita ili drugih oteživača, na one male

gustoće poput glina i polimera te krhotina koje su u isplaku dospjele kao razmrvljena izvorna stijena. Veliki udio krutih čestica velike gustoće povećat će plastičnu viskoznost i čvrstoću gela korištene isplake. Općenito isplake s velikim udjelom krutih čestica stvarat će debeli isplačni oblog i preveliku gustoću isplake što će smanjivati napredak bušenja. Nadalje, neke krute čestice poput pijeska abrazivno djeluju na bušače alatke, sisaljke, cijevni alat i ostalu opremu u bušotini (Magalhães et al., 2016). Kemijska svojstva isplaka podjednako su ključna za uspješnost dosezanja željene dubine kanala bušotine, kao i ranije spomenuta fizikalna svojstva. Korozija je jedan od procesa čiji rezultat može biti trajno oštećenje bušaćih alatki i cijevi ili pucanje istih. Korozija nastaje kada su prisutna tri osnovna elementa: metal podložan koroziji (čelik, željezo), voda i korodant (kisik, sumporov dioksid, ugljični dioksid). Opasnost od pojave korozije je veća ukoliko se buši u području gdje su u slojnim fluidima prisutni kiseli plinovi.

Uvjeti u kojima se odvija bušenje uvelike određuju sastav isplake, ponajprije dubina, zatim tlak i temperatura, petro-fizikalna svojstva stijene kao i kemijski sastav slojnog fluida. Isplaka prvenstveno svojim fizikalno-kemijskim svojstvima mora zadovoljiti tehničke uvjete kako bi ispunila svoje ranije spomenute zadaće, ali istovremeno ne smije previše ekonomski opterećivati cijeli projekt te mora biti ekološki prihvatljiva. Ona se sastoji od tekuće faze, što je većinom voda ili ulje, a mogu biti i različiti sintetički organski spojevi, neaktivnih (barit, galenit, pijesak) i aktivnih (gline) čvrstih čestica te ostalih aditiva. Također, postoje i isplake za posebne namjene kao što su plinizirane isplake ili pjene (Gaurina-Međimurec, 2009). Aditivi značajno povećavaju cijenu same isplake te je bitno dobro ih ukomponirati u jednu cjelinu kako jedni drugima ne bi narušavali efikasnost. Različiti aditivi utječu na kontrolu gustoće, reološka svojstva, filtraciju, debljinu isplačnog obloga, sadržaj pijeska i čvrstih čestica i salinitet isplake kao i njena druga svojstva. Dakle, brojni su faktori koje treba pratiti kako bi isplaka zadovoljila sve uvjete koje svaka zasebna bušotina zahtjeva.

S druge strane, isplaka iza proizvodne vode predstavlja drugi najveći otpad u naftnoj industriji (Ismail et al., 2017). S obzirom da ulje ima puno veći negativni utjecaj na prirodu od vode, isplake na bazi vode su prihvatljivije s ekološke točke gledišta od isplaka na bazi ulja. Aditivi kojima se reguliraju pojedina svojstva isplake nažalost su često ekološki neprihvatljivi te zahtijevaju posebno zbrinjavanje. Ovisno o duljini i promjeru bušotine, količina otpada koja nastaje u svakoj bušotini je različita, ali svakako višestruko obujmom nadmašuje obujam izbušenog kanala bušotine. Pravilno gospodarenje i odlaganje otpada ključno je kako bi se što manje utjecalo na zdravlje ljudi i životinja kao i okoliš (Ismail et

al., 2017). Stupanj negativnog djelovanja isplake ovisi o tipu, koncentraciji i trajanju izloženosti. Izravno ispuštanje isplake u okoliš može izazvati onečišćenje ekosustava u tri stupnja: direktni toksični utjecaji otpadne isplake, gušenje organizama i mikroba te razgradnja organskih komponenti (Ismail et al., 2017). U nastojanju dosezanja konačne dubine kanala bušotine na kojoj se nalazi ležište, isplaka postaje kontaminirana sirovom naftom, proizvodnom vodom i teškim metalima (Yang et al., 2023). Prijelaz na ekološki prihvatljive aditive poput biorazgradivih polimera ili surfaktanata zahtjevnija je zadaća današnje industrije naftnog rudarstva. Ključni ciljevi su smanjenje toksičnih komponenti u isplaci i zamjena ekološki prihvatljivijim tvarima, smanjenje ukupnog obujma otpada i mogućnost recikliranja istog (Roger et al., 1993).

Bacanje hrane i općenito biološki otpad predstavljaju veliki problem u svijetu. Više od 95% biootpada završava na odlagalištima gdje se anaerobnim putem pretvara u metan, ugljični dioksid i ostale stakleničke plinove te samim time katastrofalno utječe na klimatske promjene. Problem bacanje hrane ima tendenciju porasta u narednih 25 godina uglavnom zbog gospodarskog i populacijskog razvoja azijskih zemalja (Melikoglu et al., 2013).

Mandarina je voće koje je česti izvor hrane u Kini i Južnoj Aziji odakle i potječe, ali i u ostatku svijeta. Nakon prehrambenog iskorištenja, kora mandarine ostaje kao neiskorišteni resurs, odnosno postaje otpad. Međutim ona se može na različite načine iskorištavati, od upotrebe u prirodnom gnojenju tla do stvaranja eteričnih ulja (Burns, 2000). Iako je kod nas i u svijetu rađeno nekoliko ispitivanja u koji je korišten prah kore mandarine kao potencijalni aditiv s većim ili manjim uspjehom, i dalje postoje mnoge nepoznanice vezane uz mehanizam njegovog djelovanja na različita svojstva isplake.

Cilj ispitivanja: Primarni je cilj ovog istraživanja ispitivanje primjenjivosti praha kore mandarine različitih veličina čestica i koncentracije u isplaci, kao aditiva za reguliranje filtracijskih i reoloških svojstava isplaka složenijeg sastava.

Hipoteza: Prah kore mandarine, kao biorazgradivi otpad može se koristiti u isplakama na bazi vode za reguliranje njenih filtracijskih i reoloških svojstava, pri čemu utjecaj na navedena svojstva ovisi primarno o veličini čestica i koncentraciji u isplaci.

## **2. PREGLED DOSADAŠNJIH ISPITIVANJA PROVEDENIH NA RAZLIČITIM OTPADNIM MATERIJALIMA**

Smanjenje ukupnog otpada u svijetu pa tako i u naftnoj industriji uzrokuje i potrebu za pronalaženjem novih ekološki prihvatljivih aditiva u zamjenu za komercijalne aditive koji su štetni po okoliš, uz zadržavanje zadovoljavajućih fizikalno-kemijskih svojstava isplake (Medved et al., 2022). Kružno gospodarstvo je ključni princip po kojem se količina otpada može smanjiti i ponovno koristiti (Wojnowska-Baryla et al., 2020). Recikliranjem u kružnom gospodarstvu nastaju bioproizvodi koji se ponovno mogu reciklirati i koristiti za različite namjene, a različiti biootpad kao aditiv u isplakama pokazuje dobre rezultate pri različitim mjerenjima.

### **2.1. Mljevena kava i mljevena kora lubenice kao aditivi za pripremu isplake**

U istraživanju koje su proveli Madu i suradnici 2024. godine, u isplaku na bazi vode, s dodanim bentonitom i kaustičnom sodom dodane su različite koncentracije usitnjene kave i kore lubenice zasebno. Masa od 7, 14 i 21 g (mljevene kave i mljevene kore lubenice) dodana je u osnovnu isplaku koja se sastojala od 700 mL vode, 40 g bentonita i 1 g kaustične sode čime je nastalo sedam usporednih isplaka. Najveće smanjenje filtracije uočeno je kod najveće mase dodane tvari, pri čemu se dodavanjem 21 g praha kave filtracija smanjila za 53%, a dodavanjem iste mase praha kore lubenice smanjila za 41% u odnosu na osnovnu isplaku bez dodataka. Pri istim koncentracijama dodanih ispitivanih tvari, debljina obloga se kod isplake s dodanim prahom kave smanjila za 41%, a kod isplake s dodanim prahom kore lubenice za 23% u odnosu na osnovnu isplaku. S druge strane, plastična viskoznost je kod najviših koncentracija ispitivanih tvari u osnovnoj isplaci porasla, i to za 75% kod isplake u koju je dodan 21 g praha kore lubenice, te za čak 100% kod ispitivane isplake u koju je dodan 21 g praha kave.

### **2.2. Prah kore banane kao aditiv za pripremu isplake**

Prikupljena, osušena na 80 °C i usitnjena u blenderu, kora banane bila je ispitivana u istraživanju koje su proveli Al-Hameedi i suradnici 2020. godine. Na 600 mL vode dodano je 1 g kaustične sode, 36 g bentonita čime je dobivena osnovna isplaka. Poslije je dodan prah kore banane u koncentracijama od 1%, 2% i 3% u svaku zasebnu isplaku. Kod svih ispitivanih koncentracija praha kore banane uočeno je smanjenje filtracije, pri čemu je kod isplake s koncentracijom praha kore banane od 3% uočeno najviše smanjenje volumena filtrata i to za 7 mL u odnosu na osnovnu isplaku. Utjecaj na gustoću je bio zanemariv, no

bitno je naglasiti kako se razina pH vrijednosti isplake smanjuje, posebice pri koncentraciji od 3% gdje je zabilježeno smanjenje s 8,8 na 6,8. Zaključno, Al-Hameedi i suradnici (2020) sugeriraju kako je minimalna koncentracija koja daje zadovoljavajuće rezultate ona od 2% ili više.

### **2.3. Prah kore nara i prah sjemenki grožđa kao aditivi za pripremu isplake**

Osnovnu isplaku u ovom ispitivanju činila je također mješavina vode (350 mL), bentonita (30 g) i kaustične sode (0,4 g) u koju su naknadno zasebno dodane koncentracije od 0,5 g, 1 g, 3 g, 5 g i 7 g praha kore nara i praha sjemenki grožđa. Isplaka u koju je dodano 5 g praha kore nara nakon 30 minutnog ispitivanja pokazuje najbolje rezultate pri u vidu smanjenja volumena filtrata koji je smanjen s 12 mL, koliko je zabilježeno kod osnovne isplake na 10,2 mL. Plastična viskoznost se za oba ispitivana aditiva, pri koncentracijama od 0,5 i 1 g smanjila, a potom povećala pri koncentracijama od 3 i 5 g i ponovno počela smanjivati pri koncentraciji od 7 g. Zaključno, prema Amoryju i Almahdawiju (2020) prah sjemenki grožđa nije dao pozitivne rezultate pri mjerenju filtracije kao prah kore nara te je za sve ispitivane koncentracije volumen filtrata nakon 30 minuta mjerenja veći od volumena koji daje osnovna isplaka.

### **2.4. Prah kore jabuke kao aditiv za pripremu isplake**

Prema Ghazaliju i suradnicima (2015) vlaknasti materijali imaju dobru sposobnost čepjenja pora stijena na stijenama kanala bušotine tako što premoštavaju iste. U ovom ispitivanju korištena je osnovna isplaka na bazi ulja, a ne na bazi vode kao u ostalim do sada predstavljenim ispitivanjima. U osnovnu isplaku gustoće  $1557 \text{ kg/m}^3$  dodavana je koncentracija praha osušene kore jabuke u vrijednosti od 3,4, 5,67 i 7,94 kg na volumen od 159 litara isplake. Pri mjerenju filtracije isplake s dodanih 5,67 i 7,94 kg praha kore jabuke dobiveni su volumeni filtrata 0 mL. Ovo ukazuje da filtrat uopće nije prolazio kroz filter papir zato što se radi o velikim količinama praha kore jabuke, te je gustoća čvrstih čestica u isplaci bila tolika da filtrat uopće nije mogao prolaziti kroz otvore na filter papiru. Osim značajnog utjecaja na smanjenje filtracije, uočeno je kako dodavanje praha kore jabuke u osnovnu isplaku negativno utječe na reološka svojstva, osobito kod većih koncentracija.

## 2.5. Pregled ispitivanja rađenih na prahu kore mandarine kao aditiva u isplakama

Preliminarna ispitivanja ukazuju da prah kore mandarine uglavnom daje dobra svojstva isplake kao aditiv za kontrolu filtracije, a da pritom ne utječe negativno na reologiju. U Hrvatskoj i Svijetu provedeno je više ispitivanja na prahu kore mandarine kao aditivu za pripremu isplake, koje je teško usporediti jer su ispitivanja provedena na isplakama različitog sastava, uz primjenu praha kore mandarine različitih veličina čestica u različitim koncentracijama. U nastavku su prezentirana samo ona istraživanja u kojima je naglasak ispitivanja bio upravo na primjeni praha kore mandarine kao aditiva, te u kojima se došlo do novih znanstvenih spoznaja.

### 2.5.1. Usporedba praha kore mandarine s konvencionalnim aditivom u isplakama na bazi vode

U ispitivanju koje su napravili Al-Hameedi i suradnici (2019) prah kore mandarine je pripremljen na način da je kora mandarine sušena 3 sata na temperaturi od 90 do 95 °C, potom je odstajala 10 dana u laboratorijskim uvjetima da bi poslije toga ponovno bila isušena do kraja na istoj temperaturi kao i na početku. Potom je kora mandarine usitnjena na veličinu čestica između 210 i 250 mikrometara. Usporedbe radi, polianionska celuloza male viskoznosti (PAC-LV) je aditiv koji je također korišten u ispitivanju, a čestice su veličine između 105 i 125 mikrometara. PAC-LV je aditiv koji pokazuje jako dobre performanse u isplakama na bazi vode, otporan je na djelovanje soli, kalcija i magnezija, te je izrazito dobro topiv u vodi. Osim odličnih svojstava kontrole filtracije, može služiti i kao aditiv za kontrolu reoloških svojstava. Dakle po svemu spomenutom jasno je da se radi o aditivu koji se često primjenjuje u praksi i daje odlične rezultate.

Kao i kod ranije spomenutih ispitivanja, i ovdje je bazna isplaka pripravljena od vode (600 mL), kaustične sode (0,6 g) te bentonita (36 g). Potom su zasebno dodavane koncentracije PAC-LV-a i praha kore mandarine u koncentracijama od 1% (6 g) do 4% (24 g). Prah kore mandarine pokazao je odlične rezultate glede desetosekundnog i desetominutnog gela gdje razlika između njih nije prelazila vrijednost od 2,55 Pa (5 lb/100ft<sup>2</sup>). Ipak do povećanja vrijednosti reoloških svojstava dolazi kod većih koncentracija praha kore mandarine (3 i 4%). Kod ispitivanja isplake koja je sadržavala PAC-LV-a, uočena je nagla promjena reoloških svojstava te mjerenja desetosekundnog i desetominutnog gela daju lošije rezultate jer je razlika između njih puno veća od 5,1 Pa (10 lb/100ft<sup>2</sup>). Kod koncentracije PAC-LV-a od 4% mjerenja reoloških svojstava nisu ni mogla biti izvršena. U praksi su koncentracije PAC-LV-a koje se dodaju u isplaku puno manje, no

zbog lakšeg uspoređivanja u ovom radu su uzete iste vrijednosti. Ipak PAC-LV daje bolje rezultate kontrole filtracije pri usporedbi vrijednosti volumena filtrata za 4% koncentracije praha kore mandarine i za 4% PAC-LV-a. Prema Al-Hameedi i suradnicima (2019), bolja i preciznija usitnjenost praha kore mandarine i više testiranja mogla bi pokazati kako prah kore mandarine može uspješno djelovati kao aditiv za kontrolu filtracije.

#### 2.5.2. Utjecaj veličine čestica praha kore mandarine na filtracijska svojstva isplake na bazi vode

Sabljak (2024.) je u istraživanju u okviru svog diplomskog rada istraživao utjecaj veličine praha kore mandarine na kontrolu filtracije isplaka. Kora mandarine prethodno je osušena na 90 °C i potom samljevena i podijeljena u četiri različite frakcije. Frakcije su bile veličina čestica od 0,063 do 0,1 mm (A), 0,05 do 0,063 mm (B), 0,045 do 0,05 mm (C) i 0 do 0,045 mm (D). Svaka frakcija praha kore mandarine dodana je pojedinačno u četiri različite koncentracije (0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%) u osnovnu isplaku koja se sastojala od 400 mL vode, 24 g bentonita i 0,4 g kaustične sode. Sve ispitivane frakcije s određenim koncentracijama davale su bolje rezultate u odnosu na baznu isplaku, to jest manji volumen filtrata od onog koji je izmjeren kod osnovne isplake. Isplake s frakcijama čestica praha kore mandarine B i D u koncentraciji od 2% pokazale su najbolje smanjenje volumena filtrata, koji je smanjen s 24,5 mL koliko je izmjereno kod osnovne isplake, na 11 mL. Kumulativno gledajući, kod sve četiri frakcije bio je vidljiv trend smanjenja volumena filtrata s porastom koncentracije praha kore mandarine u isplaci.

#### 2.5.3. Utjecaj praha kore mandarine na filtracijska i reološka svojstva isplaka na bazi vode

Medved i suradnici (2022.) proveli su istraživanje na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu u Zagrebu gdje su koru mandarine sušili na 90 °C 48 sati te potom ostavili 24 sata u laboratorijskim uvjetima. Potom su u blenderu usitnili koru mandarine i prosijali prah kako bi dobili čestice manje od 0,1 mm i čestice veličine između 0,1 i 0,16 mm. Te dvije frakcije u različitim koncentracijama dodavane su u baznu isplaku koja se sastojala od od 1 L vode, 60 g bentonita i 1 g kaustične sode. U osnovnu isplaku dodavana je svaka pojedina frakcija praha kore mandarine u koncentracijama od 0,5%, 1,0%, 1,5% i 2,0%. Glede filtracije najbolje rezultate dale su obje frakcije u koncentraciji od 2,0% pri čemu je frakcija veličine čestica između 0,1 i 0,16 mm dala najbolje rezultate, gdje je zabilježeno



smanjenje volumena filtrata u odnosu na osnovnu isplaku s 18 na 10 mL nakon 30 minuta mjerenja. Zaključeno je i kako povećanje koncentracije praha kore mandarine u obje frakcije rezultira povećanjem reoloških svojstava, što znači da su vrijednosti reoloških mjerenja najizraženije za obje frakcije pri najvećoj koncentraciji praha kore mandarine (2%). Uočeno je da povećanje koncentracije praha kore mandarine rezultira porastom vrijednosti desetosekundnog gela, s malim utjecajem na povećanje vrijednosti desetominutnog gela, izuzev frakcije većih čestica u koncentraciji od 2% gdje je povećanje jakosti desetominutnog gela vidljivo za 45%. Ispitivanjem je dokazano kako veličina čestica utječe na rezultate, te kako s porastom koncentracije dolazi do smanjenja volumena filtrata, ali istovremeno dolazi i do pogoršanja reoloških svojstava.

### **3. OPREMA KORIŠTENA PRI ISPITIVANJU**

Svojstva isplake utječu na uspješnost izrade i čišćenja kanala bušotine. Procjena uspješnosti isplake u ispunjavanju njenih temeljnih zadaća tijekom izrade kanala bušotine temelji se na mjerenju fizikalno-kemijskih svojstava same isplake. Fizikalna svojstva (gustoća, viskoznost, naprezanje pri pokretanju, čvrstoća gela, filtracija...), kemijske analize (koncentracije različitih iona u isplaci) i svojstva poput korozivnosti ili koeficijenta podmazivosti redovno se ispituju na terenu i u laboratoriju, kako bi isplaka ispunila sve zadaće koji se pred nju postavljaju (Gaurina-Međimurec, 1995). Prema standardu API RP B13-1 koji periodički izdaje Američki naftni institut, gustoća se ispituje vagom za isplaku, viskoznost i čvrstoća gela viskozimetrom, filtracija API prešom (za niske temperature i tlakove), dok je HPHT preša namijenjena za ispitivanje pri visokim tlakovima i temperaturama (OFI Testing Equipment, 2024). U nastavku su opisani uređaji i postupci mjerenja koji su se primjenjivali u ovom radu.

#### **3.1. Fann viskozimetar**

Uređaj kojim se mjere reološka svojstva zove se Fann viskozimetar. Viskoznost, naprezanje pri pokretanju i čvrstoća gela (desetosekundna i desetominutna) su parametri poznati pod zajedničkim nazivom reološka svojstva i iznimno su bitni kod svakog tipa isplake. Viskoznost je mjera unutarnjeg otpora fluida prema tečenju, odnosno što je veći otpor to je viskoznost isplake veća (Gaurina-Međimurec, 1995). Manja viskoznost na mlaznicama dljeta podrazumijeva veću brzinu protjecanja isplake, a samim time i bolje čišćenje dna kanala bušotine od krhotina. Ipak sa smanjenjem viskoznosti, čestice se teže zadržavaju u isplaci i tonu prema dnu kanala bušotine. Što manje vrijednosti viskoznosti potrebne su kada isplaka protječe kroz šipke prema dolje, a što veće vrijednosti kada se s krhotinama nabušenih stijena vraća kroz prstenasti prostor prema ušću bušotine. Viskoznost isplake, naprezanje pri pokretanju i veličina mlaznica direktno utječu na smanjenje tlaka u optoku isplake (Gaurina-Međimurec, 2009b). Gelirajuća svojstva omogućuju isplaci da za vrijeme mirovanja zadržava krhotine u stanju lebdenja, a da nakon pokretanja teče kao kapljevina. Desetosekundni gel označava gel u cirkulaciji, a desetominutni gel u mirovanju. Previsoke vrijednosti desetominutnog gela mogu stvoriti probleme poput klipovanja, frakturiranja slojeva manje čvrstoće ili otežanu uspostavu cirkulacije nakon ponovnog pokretanja optoka isplake. Na slici 3-1. vidljivi su glavni dijelovi Fann viskozimetra. Pored samog uređaja nalazi se metalna čaša u koju se nalije isplaka do zacrtane razine unutar nje i šuplji dio rotora koji se umetne na bob koji je

fiksiran na viskozimetru. Rotor stvara naprezanje rotirajući oko boba, te se ono preko isplake i boba prenosi do torzione opruge povezane s kazaljkom na brojčaniku. Fann viskozimetar model 35 koji se nalazi u Laboratoriju za bušotinske fluide na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, nudi šest brzina rotacije koje pomnožene s 1,7034 daju vrijednost smičnih brzina, a to su  $1022 \text{ s}^{-1}$  (600 okr/min),  $511 \text{ s}^{-1}$  (300 okr/min),  $341 \text{ s}^{-1}$  (200 okr/min),  $170 \text{ s}^{-1}$  (100 okr/min),  $10 \text{ s}^{-1}$  (6 okr/min) i  $5 \text{ s}^{-1}$  (3 okr/min). Nakon što se isplaka ulije u čašu i pomoću držača podigne do zacrtane razine, mjerenje može započeti i viskozimetar se uključuje. Nakon svake brzine treba pričekati da se kazaljka brojčanika umiri prije očitavanja rezultata mjerenja. Brojčanik pokazuje vrijednosti u  $\text{lb}/100\text{ft}^2$  koje pomnožene s 0,51 daju vrijednost smičnog naprezanja u Paskalima (Pa). Pomoću očitanih vrijednosti izračunavaju se plastična viskoznost ( $\mu_p$ ) i prividna viskoznost koje pomažu u opisivanju ponašanja za Bingham-plastične fluide, te indeks toka i indeks konzistencije koji karakteriziraju Power-low model za pseudoplastične fluide. Naprezanje pri pokretanju ( $\tau_0$ ) također se izračunava preko vrijednosti očitanih smičnih naprezanja, a ono označava silu koja je potrebna da se isplaka iz stanja mirovanja dovede u stanje gibanja. Desetosekundni gel mjeri se tako da se viskozimetar ugasi nakon što na 600 okretaja po minuti pokazuje stalnu vrijednost, te se nakon 10 sekundi mirovanja uključi na brzinu od 3 okretaja po minuti. Tada se zabilježi najveći pomak kazaljke (engl. *peak*) na brojčaniku što ujedno predstavlja vrijednost desetosekundne čvrstoće gela. Mjerenje za desetominutni gel se obavlja na isti način samo što je vrijeme mirovanja isplake odnosno čekanja da se razvije gel deset minuta. Na temelju izmjerenih vrijednosti smičnih naprezanja pri različitim smičnim brzinama izračunavaju se vrijednosti plastične viskoznosti ( $\mu_p$ ) i naprezanja pri pokretanju ( $\tau_0$ ) prema formulama 3-1. i 3-2.

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

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

Gdje su:

$\tau_{1020}$  – smično naprezanje kod smične brzine  $1020 \text{ s}^{-1}$

$\tau_{510}$  - smično naprezanje kod smične brzine  $510 \text{ s}^{-1}$



Slika 3-1. Fann viskozimetar

### 3.2. Filter preša

Filtracija uvelike utječe na brzinu napretka pri izradi kanala bušotine. Naime, prema Gaurini-Međimurec (2009.b) brzina bušenja kroz vapnence se smanjuje za 30% nakon što je volumen filtrata smanjen s 50 mL na 10 mL. Iako veća filtracija znači i veću brzinu mehaničkog bušenja, radi stabilizacije stijenki kanala bušotine i što manjeg oštećenja podzemnog sloja, vrijednosti filtracije moraju biti što manje. Osim mogućih oštećenja ležišnih stijena bitno je i paziti da se gubi što manje isplake zbog financijskih razloga. Kako bi se filtracija mogla odvijati potreban je porozni medij, razlika tlakova i isplaka kod koje tekuća faza prolazi kroz porozni medij kao filtrat, a kruta faza stvara isplačni oblog. Isplačni oblog mora biti tanak kako ne bi došlo do prevelikog suženja kanala, žilav i

nepropustan kako ne bi dolazilo do dodatnog gubljenja isplake. Na slici 3-2. prikazana je API filter preša koja se sastoji od stalka na koju je spojeni T-vijak za fiksiranje ćelije, graduirane menzure pored koje je ćelija za isplaku te boca s komprimiranim zrakom koja omogućava radni tlak od 700 kPa tijekom provođenja mjerenja. Unutar dna ćelije se umeće sito, filter papir te gumeno brtvilo, pa se cilindar učvrsti za dno zakretanjem klinova. U ćeliju se ulijeva isplaka, te se montira zajedno s poklopcem u stalak gdje se T-vijkom sve adekvatno učvrsti. Graduirana menzura također je stavljena na stalak ispod cjevčice koja izlazi iz dna ćelije i kroz koju istječe filtrat. Prije samog početka mjerenja, potrebno je otvoriti ventil na boci, a nakon toga i ventil na stalku. U isto vrijeme se uključuje zaporni sat i svakih 2,5 minuta se bilježi volumen filtrata kroz narednih 30 minuta, nakon čega ispitivanje završava.



Slika 3-2. API Filter preša

#### **4. NAČIN PRIPREME PRAHA KORE MANDARINE I SASTAV ISPITIVANE ISPLAKE**

U ovom radu ispitivao se utjecaj različitih frakcija praha kore mandarine kao aditiva u dvije isplake na bazi vode složenijeg sastava. Naime, kao što je to vidljivo iz pregleda ranije objavljenih rezultata istraživanja, gotovo sva ispitivanja provedena su na nekom obliku osnovne bentonite suspenzije dok je sastav isplake koji se primjenjuje u praksi daleko složeniji. Također se opravdano postavlja i pitanje međusobne interakcije različitih aditiva, te njihovog kumulativnog utjecaja na svojstva isplake. Kao što se vidi na slici 4-1. osnovna A isplaka sastojala se od bentonita, karboksilmetilceluloze (CMC), kalijevog hidroksida (KOH), barita i natrijevog klorida (NaCl). Prema slici 4-2. vidljivo je da se osnovna B isplaka sastojala se od bentonita, Spersene-a, natrijevog hidroksida (NaOH), CMC-a, DuoVis-a i barita kao oteživača.

**Slika 4-1.** Sastav osnovne A isplake

**Slika 4-2.** Sastav osnovne B isplake

#### 4.1. Aditivi korišteni za pripremu isplake A i B

Bentonit je glina i aktivna čvrsta čestica koja bubri te je glavni aditiv u pripremanju isplaka na bazi vode (engl. *WBM – water based mud*). Dodavanje bentonita (slatka voda) ili atapulgita (slana voda) u isplaku rezultira povećanjem viskoznosti, dok od polimera tu ulogu preuzimaju guar guma ili celuloza. Bentonit može bubriti vezivanjem vode na svoju površinu što je proces poznat kao adsorpcija ili pak veže vodu između slojeva pojedine čestice što je proces poznat kao apsorpcija. Također je bitno spomenuti sposobnost zamjene kationa unutar strukture glinovite čestice, pri čemu mogućnost zamjene kationa ovisi o kationima prisutnim u bentonitu i isplaci te kapacitetu kationske zamjene. Geliranje nastaje zbog vezivanja čestica bentonita koje su negativno nabijene na bočnoj strani, a pozitivno nabijene na plošnoj strani. Pločica gline poprima negativni naboj te se oko nje okupljaju pozitivno nabijene čestice koje privlače vodu i tako dolazi do bubrenja.

Kako isplaka premale gustoće može izazvati brojne probleme među kojima je glavni gubitak kontrole nad bušotinom odnosno slojnim tlakom, dodatno otežavanje (povećanje gustoće) može se postići dodavanjem topivih soli poput NaCl-a ili pak inertnih čvrstih čestica poput barita. Barit ima gustoću 4,2 puta veću od gustoće vode i on ne reagira s glinama te je zbog toga česti oteživač u isplakama (Gaurina-Međimurec, 2009b). Natrijev klorid za razliku od barita ne povećava udio krutih čestica u isplaci jer se otapa u istoj, a pritom dolazi i do povećanja gustoće. Neki od poznatih oteživača su i kalcijev karbonat, hematit te galenit.

KOH i NaOH su lužine kojima se regulira pH vrijednost isplake. S obzirom da je niz bušaćih alatki uglavnom izrađen od čelika, pH vrijednost isplake potrebno je kontinuirano održavati u bazičnom području kako bi se izbjegla mogućnost pojave korozije.

Za smanjenje viskoznosti primjenjuju se razrjeđivači poput polifosfata i lignosulfonata. Različiti derivati celuloze poput CMC-a imaju ulogu smanjenja filtracije, pri malim količinama mogu se ponašati kao dispergatori pri čemu se glinene čestice odbijaju jedna od druge ili pak budu inkapsulatori te omotaju glinenu česticu. Spersen je lignosulfonat s ulogom dispergatora u isplaci te omogućava smanjenje viskoznosti, no sudjeluje i u smanjenju filtracije potpomažući stvaranje kvalitetnog isplačnog obloga. Duovis je biopolimer koji smanjuje filtraciju za isplake s malim udjelom čvrstih čestica (Gaurina-Međimurec, 2009b).

#### 4.2. Priprema praha kore mandarine i isplaka za mjerenja

Kora mandarine sušila se na 90 °C te je ostavljena dva dana u laboratorijskim uvjetima. Potom je usitnjena blenderom snage 1500 W, koji je prikazan na slici 4-3.



Slika 4-3. Blender korišten za usitnjavanje kore mandarine

Nakon što je potrebna količina mandarine usitnjena, pomoću četiri različita sita prikazana na slici 4-4., izdvojene su četiri frakcije koje su kasnije dodavane u ranije spomenute osnovne isplake A i B. Sita su veličine 0,8 mm, 0,5 mm, 0,1 mm i 0,063 mm.



Slika 4-4. Sita korištena za prosijavanje željenih frakcija praha kore mandarine



Tako su dobivene četiri frakcije od kojih je prva označena slovom X i odgovara veličini čestica manjih od 0,063 mm. Svako dodavanje frakcije u osnovnu isplaku bit će označeno sa zasebnom oznakom, npr. „AX1“ gdje A označava osnovnu isplaku u koju je dodana frakcija veličine X dok brojka 1 na kraju oznake ukazuje na točno određenu masu dodanog praha mandarine određene veličine čestica. Frakcija s veličinom čestica od 0,063 do 0,1 mm nazvana je slovom Y, frakcija s veličinom čestica od 0,1 do 0,5 mm slovom Z, dok je frakcija s veličinom čestica praha kore mandarine od 0,5 do 0,8 mm označena slovom W. Na slici 4-5. vidljiva je raspodjela različitih frakcija nakon prosijavanja.

**Slika 4-5.** Frakcije praha kore mandarine W, Z, Y i X poredane po veličini s lijeva na desno

Kod pripreme isplaka za ispitivanje zasebno su dodane četiri različite koncentracije od 5 (označena s 1 u oznaci isplake), 10 (označena s 2 u oznaci isplake), 15 (označena s 3 u oznaci isplake) i 20 g/L (označena s 4 u oznaci isplake) svake pojedine frakcije u osnovnu isplaku A i osnovnu isplaku B te se pristupilo mjerenjima na uređajima koji su spomenuti ranije u radu. Ukupno 32 isplake miješane su miješalicom koju možemo vidjeti na slici 4-6.



**Slika 4-6.** Miješalica za isplaku

## 5. REZULTATI PROVEDENIH ISPITIVANJA

U ovom radu koriste se četiri frakcije praha kore mandarine dodane u četiri različite koncentracije u osnovne isplake A i B. Cilj je bio provjeriti kako prah kore mandarine utječe na filtracijska i reološka svojstva isplake složenijeg sastava te koja je optimalna veličina čestica da bi se postigli najbolji rezultati. Isplake su ispitane na Fann viskozimetru gdje se mjerila vrijednost smičnog naprezanja te određivanje desetosekundnog i desetominutnog gela prema ranije spomenutom API standardu. Na kraju je provedeno ispitivanje na API filter preši gdje se mjerio volumen filtrata nakon 30-minutne filtracije kao i debljina isplačnog obloga. U okviru istraživanja ispitane su 32 isplake s aditivom praha kore mandarine (PKM) te dvije osnovne isplake. Sastavi osnovnih isplaka A i B vidljivi su u tablici 5-1. dok su sastavi ostalih isplaka gdje su dodane frakcije u različitim koncentracijama vidljivi su u tablicama 5-2. do 5-5.

**Tablica 5-1.** Sastavi osnovnih isplaka A i B

Sastav isplake	Osnovna isplaka A (OIA)	Osnovna isplaka B (OIB)
Voda (L)	1,0	1,0
Bentonit [g/L]	50	40,0
CMC [g/L]	5,0	2,0
Barit [g/L]	20,0	20,0
NaCl [g/L]	5,0	/
KOH [g/L]	1,0	/
NaOH [g/L]	/	3,0
Spersen [g/L]	/	5,0
Duovis [g/L]	/	2,0

**Tablica 5-2.** Sastav isplaka u koju je dodana frakcija PKM od 0,5 do 0,8 mm

Sastav isplake	AW1	AW2	AW3	AW4	BW1	BW2	BW3	BW4
Voda (L)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Bentonit [g/L]	50,0	50,0	50,0	50,0	40,0	40,0	40,0	40,0
CMC [g/L]	5,0	5,0	5,0	5,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Barit [g/L]	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
NaCl [g/L]	5,0	5,0	5,0	5,0	/	/	/	/
KOH [g/L]	1,0	1,0	1,0	1,0	/	/	/	/
NaOH [g/L]	/	/	/	/	3,0	3,0	3,0	3,0
Spersen [g/L]	/	/	/	/	5,0	5,0	5,0	5,0
Duovis [g/L]	/	/	/	/	2,0	2,0	2,0	2,0
PKM (0,5 -0,8 mm) [g/L]	5,0	10,0	15,0	20,0	5,0	10,0	15,0	20,0

**Tablica 5-3.** Sastav isplaka u koju je dodana frakcija PKM od 0,1 do 0,5 mm

Sastav isplake	AZ1	AZ2	AZ3	AZ4	BZ1	BZ2	BZ3	BZ4
Voda (L)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Bentonit [g/L]	50,0	50,0	50,0	50,0	40,0	40,0	40,0	40,0
CMC [g/L]	5,0	5,0	5,0	5,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Barit [g/L]	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
NaCl [g/L]	5,0	5,0	5,0	5,0	/	/	/	/
KOH [g/L]	1,0	1,0	1,0	1,0	/	/	/	/
NaOH [g/L]	/	/	/	/	3,0	3,0	3,0	3,0
Spersen [g/L]	/	/	/	/	5,0	5,0	5,0	5,0
Duovis [g/L]	/	/	/	/	2,0	2,0	2,0	2,0
PKM (0,1 - 0,5 mm) [g/L]	5,0	10,0	15,0	20,0	5,0	10,0	15,0	20,0

**Tablica 5-4.** Sastav isplaka u koju je dodana frakcija PKM od 0,063 do 0,1 mm

Sastav isplake	AY1	AY2	AY3	AY4	BY1	BY2	BY3	BY4
Voda (L)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Bentonit [g/L]	50,0	50,0	50,0	50,0	40,0	40,0	40,0	40,0
CMC [g/L]	5,0	5,0	5,0	5,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Barit [g/L]	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
NaCl [g/L]	5,0	5,0	5,0	5,0	/	/	/	/
KOH [g/L]	1,0	1,0	1,0	1,0	/	/	/	/
NaOH [g/L]	/	/	/	/	3,0	3,0	3,0	3,0
Spersen [g/L]	/	/	/	/	5,0	5,0	5,0	5,0
Duovis [g/L]	/	/	/	/	2,0	2,0	2,0	2,0
PKM (0,063 - 0,1 mm) [g/L]	5,0	10,0	15,0	20,0	5,0	10,0	15,0	20,0

**Tablica 5-5.** Sastav isplake u koju je dodana frakcija PKM čestica manjih od 0,063 mm

Sastav isplake	AX1	AX2	AX3	AX4	BX1	BX2	BX3	BX4
Voda (L)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Bentonit [g/L]	50,0	50,0	50,0	50,0	40,0	40,0	40,0	40,0
CMC [g/L]	5,0	5,0	5,0	5,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Barit [g/L]	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
NaCl [g/L]	5,0	5,0	5,0	5,0	/	/	/	/
KOH [g/L]	1,0	1,0	1,0	1,0	/	/	/	/
NaOH [g/L]	/	/	/	/	3,0	3,0	3,0	3,0
Spersen [g/L]	/	/	/	/	5,0	5,0	5,0	5,0
Duovis [g/L]	/	/	/	/	2,0	2,0	2,0	2,0
PKM (0,0 - 0,063 mm) [g/L]	5,0	10,0	15,0	20,0	5,0	10,0	15,0	20,0

## 5.1. Rezultati ispitivanja

U nastavku rada prikazani su rezultati mjerenja reoloških i filtracijskih svojstava za svaku frakciju posebno. U istoj tablici je prikazan utjecaj praha kore mandarine određene veličine čestica na osnovnu isplaku A i osnovnu isplaku B. Rezultati mjerenja na Fann viskozimetru kao i podatci koji se dobivaju računski iz rezultata mjerenja (plastična viskoznost i naprezanje pri pokretanju) mogu se vidjeti u tablicama 5-6., 5-8., 5-10. i 5-12. Drugo mjerenje koje se provodilo bilo je na API filter preši, te se rezultati mjerenja mogu vidjeti u tablicama 5-7., 5-9., 5-11. i 5-13.

**Tablica 5-6.** Rezultati mjerenja reoloških svojstava dobiveni na Fann viskozimetru za isplaku s frakcijom PKM od 0,5 do 0,8 mm (W frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB)

Fann viskozimetar	Smično naprezanje [Pa]									
	OIA	AW1	AW2	AW3	AW4	OIB	BW1	BW2	BW3	BW4
Smična brzina [ $s^{-1}$ ]										
1022	16	17	16	22	27	20	25	29	31	51
511	10	14	12	19	18	14	17	20	26	42
341	8	10	9	18	12	11	14	16	20	34
170	5	8	6	11	8	8	10	12	16	26
10	2	3	3	5	4	4	3	4	7	14
5	2	2	2	5	2	3	3	4	6	12
Gel 10 s	2	2	2	2	2	3	3	4	4	15
Gel 10 min	9	5	2	8	11	9	8	10	11	17
$\tau_0$ [Pa]	4	11	8	16	9	8	9	11	21	33
$\mu_p$ [Pa s]	0,012	0,0058	0,0078	0,0058	0,018	0,012	0,016	0,018	0,0098	0,018

Iz podataka prikazanih u tablici 5-6. vidljivo je da povećanje koncentracije praha kore mandarine veličine čestica od 0,5 do 0,8 mm veći utjecaj ima na reološka svojstva osnovne isplake B u odnosu na osnovnu isplaku A. Ovo posebno dolazi do izražaja kod najveće ispitivane koncentracije praha kore mandarine u osnovnoj isplaci B (BW4).



**Tablica 5-7.** Rezultati mjerenja filtracije dobiveni na API preši za isplaku s frakcijom PKM od 0,5 do 0,8 mm (W frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB)

Vrijeme (min)	OIA	AW1	AW2	AW3	AW4	OIB	BW1	BW2	BW3	BW4
	API filtracija (mL)									
2,5	2,5	2,0	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	2,0	1,5
5,0	3,5	3,5	3,5	3,0	3,5	3,5	3,5	3,0	3,0	3,0
7,5	4,5	4,5	4,5	4,0	4,5	4,5	5,0	4,0	4,0	4,0
10,0	5,5	5,5	5,0	5,0	5,5	5,5	6,0	4,5	5,0	4,5
12,5	6,5	6,5	6,0	5,5	6,0	6,5	7,0	5,5	5,5	5,5
15,0	7,0	7,0	6,5	6,0	6,5	7,0	7,5	6,0	6,0	6,0
17,5	7,5	7,5	7,0	6,5	7,5	8,0	8,0	6,5	6,5	6,5
20,0	8,0	8,5	7,5	7,5	8,0	8,5	8,5	7,0	7,0	7,0
22,5	9,0	9,0	8,5	8,0	8,5	9,0	9,5	8,0	7,5	7,5
25,0	9,5	9,5	9,0	8,5	9,0	9,5	10,0	8,5	8,5	8,0
27,5	10,0	10,0	9,0	9,0	9,5	10,0	10,5	9,0	9,0	8,5
30,0	10,5	10,5	9,5	9,5	10,5	10,5	11,0	9,5	9,5	9,0

Iz podataka prikazanih u tablici 5-7. vidljivo je da povećanjem koncentracije W frakcije praša kore mandarine dolazi do neznatnog smanjenja vrijednosti 30-minutne API filtracije kod obje ispitivane osnovne isplake.

**Tablica 5-8.** Rezultati mjerenja reoloških svojstava dobiveni na Fann viskozimetru za isplaku s frakcijom PKM od 0,1 do 0,5 mm (Z frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB)

Fann viskozimetar	Smično naprezanje [Pa]									
	OIA	AZ1	AZ2	AZ3	AZ4	OIB	BZ1	BZ2	BZ3	BZ4
Smična brzina [ $s^{-1}$ ]										
1022	16	16	20	30	41	20	26	29	36	34
511	10	9	12	20	27	14	17	19	25	23
341	8	7	9	16	21	11	14	16	20	18
170	5	4	6	12	14	8	10	12	15	13
10	2	1	2	7	5	4	4	4	5	4
5	2	1	1	7	5	3	3	4	4	3
Gel 10 s	2	1	2	8	5	3	4	4	4	3
Gel 10 min	9	6	10	20	20	9	10	11	12	6
$\tau_0$ [Pa]	4	2	4	10	13	8	8	9	14	12
$\mu_p$ [Pa s]	0,012	0,014	0,016	0,02	0,027	0,012	0,018	0,0196	0,022	0,022

Kao što je bilo i za očekivati sa smanjenjem veličine čestica praha kore mandarine koja se kod Z frakcije nalazi u rasponu od 0,1 do 0,5 mm, dolazi i do značajnijeg utjecaja na reološka i filtracijska svojstva ispitivanih isplaka. Povećanje koncentracije praha kore mandarine frakcije Z u ovom slučaju veći utjecaj ima na promjenu reoloških svojstava osnovne isplake A u odnosu na B.

**Tablica 5-9.** Rezultati mjerenja filtracije dobiveni na API preši za isplaku s frakcijom PKM od 0,1 do 0,5 mm (Z frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB)

Vrijeme (min)	OIA	AZ1	AZ2	AZ3	AZ4	OIB	BZ1	BZ2	BZ3	BZ4
	API filtracija (mL)									
2,5	2,5	2,0	2,0	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0	2,5	2,0
5,0	3,5	3,5	3,5	2,5	3,0	3,5	3,5	3,0	3,5	3,0
7,5	4,5	4,5	4,5	3,5	4,0	4,5	4,5	4,0	4,5	4,0
10,0	5,5	5,0	5,0	4,0	5,0	5,5	5,5	4,5	5,5	5,0
12,5	6,5	6,0	6,0	4,5	5,5	6,5	6,0	5,5	6,5	5,5
15,0	7,0	6,5	6,5	5,5	6,0	7,0	6,5	6,0	7,0	6,5
17,5	7,5	7,5	7,0	6,0	6,5	8,0	7,0	6,5	7,5	7,0
20,0	8,0	8,0	7,5	6,0	7,5	8,5	8,0	7,5	8,5	7,5
22,5	9,0	8,5	8,0	6,5	8,0	9,0	9,0	8,0	9,0	8,0
25,0	9,5	9,0	8,5	7,0	8,5	9,5	9,5	8,5	9,5	8,5
27,5	10,0	9,5	9,0	7,5	9,0	10,0	10,0	9,0	10,0	9,0
30,0	10,5	10,0	9,5	8,0	9,0	10,5	10,5	9,0	10,5	9,5

Značajniji napredak u smanjenju filtracije postignut je u A isplaci, a najbolji rezultat zamijećen je pri dodavanju 15 g PKM na litru vode kod pripreme isplake A. Također, detaljnom usporedbom rezultata ispitivanja filtracije vidljiva su određena odstupanja odnosno trendovi promjene volumena filtrata ne prate dosljedno povećanje koncentracije praha kore mandarine, što nije uočeno kod određivanja reoloških svojstava. Ova odstupanja mogu se pripisati samom prahu kore mandarine koji u pojedinoj isplaci nije definiran točno određenom veličinom čestice, već frakcijom pa u statičkim uvjetima filtracije, volumen filtracije ovisi i o slaganju čestica različitih veličina u isplačnom oblogu.

**Tablica 5-10.** Rezultati mjerenja reoloških svojstava dobiveni na Fann viskozimetru za isplaku s frakcijom PKM od 0,063 do 0,1 mm (Y frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB)

Fann viskozimetar	Smično naprezanje [Pa]									
	OIA	AY1	AY2	AY3	AY4	OIB	BY1	BY2	BY3	BY4
Smična brzina [ $s^{-1}$ ]										
1022	16	28	29	29	32	20	21	33	31	41
511	10	22	20	20	22	14	14	21	20	27
341	8	20	16	16	18	11	11	17	16	21
170	5	17	12	12	14	8	8	12	11	14
10	2	14	7	7	9	4	3	4	3	5
5	2	14	7	7	9	3	2	4	3	4
Gel 10 s	2	16	10	10	12	3	2	4	3	4
Gel 10 min	9	36	27	27	30	9	7	10	9	12
$\tau_0$ [Pa]	4	16	11	11	12	8	7	9	9	13
$\mu_p$ [Pa s]	0,012	0,012	0,018	0,018	0,02	0,012	0,014	0,024	0,022	0,027

Dodatnim smanjenjem, praha kore mandarine, na veličinu čestica od 0,063 do 0,1 mm ne dolazi do prevelikih promjena utjecaja na reološka svojstva, no ono je ipak uočljivije kod dodavanja 20 g praha kore mandarine veličine čestica od 0,063 do 0,1 mm u osnovnu isplaku B.

**Tablica 5-11.** Rezultati mjerenja filtracije dobiveni na API preši za isplaku s frakcijom PKM od 0,063 do 0,1 mm (Y frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB)

Vrijeme (min)	OIA	AY1	AY2	AY3	AY4	OIB	BY1	BY2	BY3	BY4
	API filtracija (mL)									
2,5	2,5	1,5	2,0	2,0	1,0	2,0	2,5	2,0	2,0	1,5
5,0	3,5	2,5	2,5	3,0	2,0	3,5	3,5	3,0	3,0	2,5
7,5	4,5	3,5	4,0	3,5	3,0	4,5	4,5	4,0	4,0	3,5
10,0	5,5	4,5	4,5	4,5	3,5	5,5	5,5	5,0	5,0	4,5
12,5	6,5	5,5	5,5	5,0	4,5	6,5	6,5	6,0	5,5	5,0
15,0	7,0	6,0	6,0	5,5	5,0	7,0	7,5	6,5	6,0	5,5
17,5	7,5	6,5	6,5	6,0	5,5	8,0	8,0	7,0	6,5	6,5
20,0	8,0	7,0	7,0	6,5	6,0	8,5	9,0	8,0	7,5	7,0
22,5	9,0	7,5	7,5	7,0	6,5	9,0	9,5	8,5	8,0	7,5
25,0	9,5	8,0	8,0	7,5	7,0	9,5	10,0	9,0	8,5	8,0
27,5	10,0	8,5	8,5	8,0	7,0	10,0	10,5	9,5	9,0	8,5
30,0	10,5	9,0	9,0	8,5	7,5	10,5	11,0	10,0	9,5	9,0

Znatnije smanjenje volumena filtrata isplake ostvareno je dodavanjem praha kore mandarine veličine čestica od 0,063 do 0,1 mm u osnovnu isplaku A. Najbolji rezultat sveukupnog mjerenja filtracijskih svojstava ostvaruje osnovna isplaka A kojoj se u pripremi dodaje 20 g praha kore mandarine veličine čestica od 0,063 do 0,1 mm.

**Tablica 5-12.** Rezultati mjerenja reoloških svojstava dobiveni na Fann viskozimetru za isplaku s frakcijom PKM čestica manjih od 0,063 mm (X frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB)

Fann viskozimetar	Smično naprezanje [Pa]									
	OIA	AX1	AX2	AX3	AX4	OIB	BX1	BX2	BX3	BX4
Smična brzina [ $s^{-1}$ ]										
1022	16	29	27	27	31	20	15	29	24	36
511	10	23	17	18	20	14	9	18	15	23
341	8	20	13	14	16	11	7	14	12	18
170	5	17	10	10	11	8	4	9	7	12
10	2	14	6	6	6	4	1	3	2	4
5	2	15	6	6	6	3	1	2	1	4
Gel 10 s	2	16	8	7	7	3	1	2	2	4
Gel 10 min	9	27	23	22	23	9	3	8	6	10
$\tau_0$ [Pa]	4	17	7	9	9	8	3	7	6	10
$\mu_p$ [Pa s]	0,012	0,012	0,02	0,018	0,022	0,012	0,012	0,022	0,018	0,025

Dodavanje praha kore mandarine veličine čestica manjih od 0,063 mm u svim koncentracijama u osnovnu isplaku A uzrokuje povećanje reoloških svojstava no ona su ujednačenija nego kod većih frakcija. Dodavanje 5 g praha kore mandarine čestica veličine manjih od 0,063 mm u osnovnu isplaku B uzrokuje smanjenje reoloških svojstava što je vidljivo u tablici 5-12.

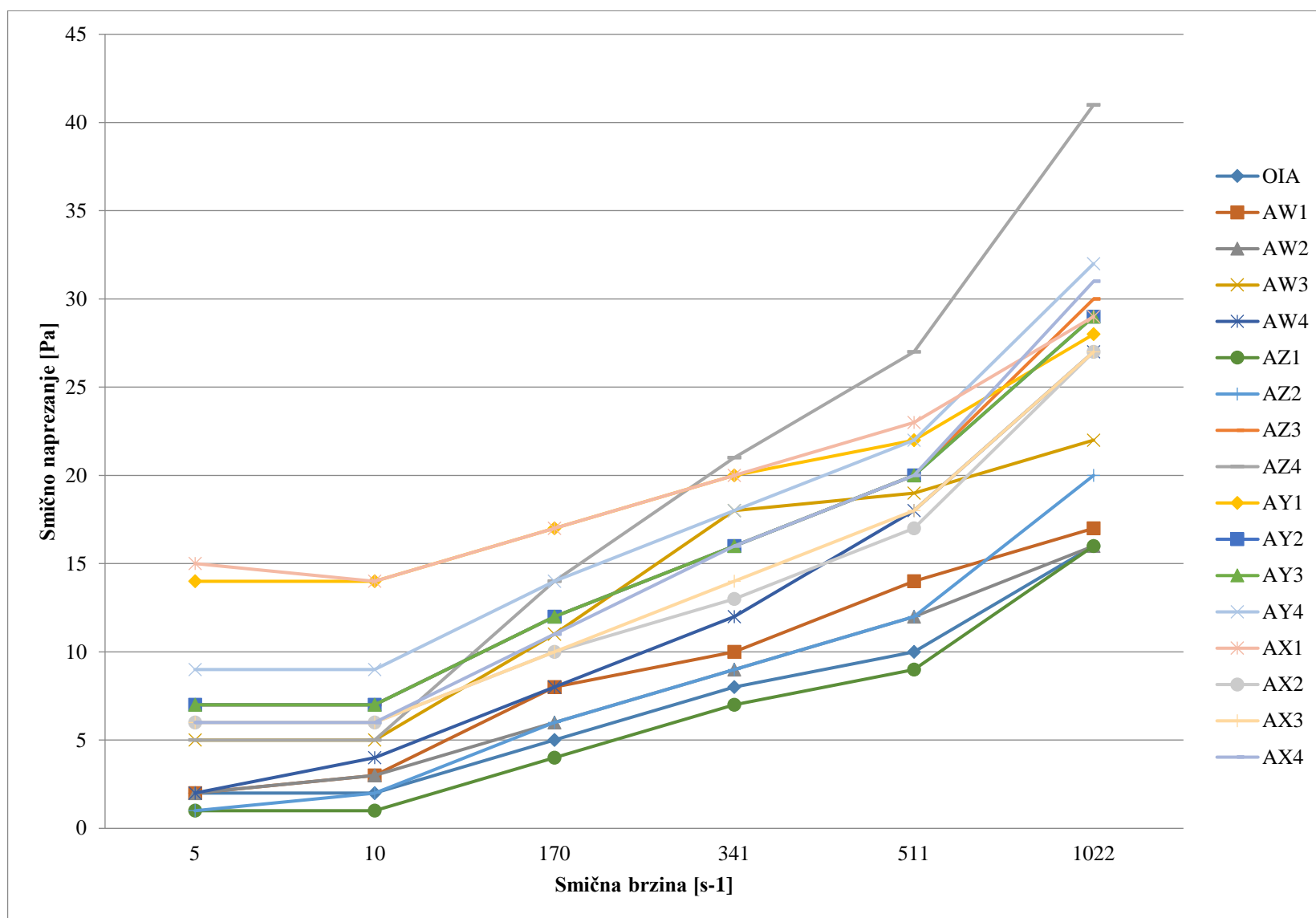
**Tablica 5-13.** Rezultati mjerenja filtracije dobiveni na API preši za isplaku s frakcijom PKM čestica manjih od 0,063 mm (X frakcija) i osnovne A i B isplake (OIA i OIB)

Vrijeme (min)	OIA	AX1	AX2	AX3	AX4	OIB	BX1	BX2	BX3	BX4
	API filtracija (mL)									
2,5	2,5	1,5	2,0	1,5	1,5	2,0	2,0	1,5	2,0	1,5
5,0	3,5	2,5	3,0	2,5	2,5	3,5	3,5	3,0	3,0	3,0
7,5	4,5	3,5	4,0	3,5	3,5	4,5	5,0	4,0	4,0	4,0
10,0	5,5	4,5	5,0	4,0	4,0	5,5	6,0	5,0	5,0	4,5
12,5	6,5	5,5	5,5	4,5	4,5	6,5	7,0	6,0	5,5	5,0
15,0	7,0	6,0	6,0	5,5	5,5	7,0	7,5	6,5	6,5	5,5
17,5	7,5	6,5	6,5	6,0	6,0	8,0	8,5	7,5	7,0	6,5
20,0	8,0	7,0	7,0	6,5	6,0	8,5	9,0	8,0	7,5	7,0
22,5	9,0	7,5	7,5	7,0	6,5	9,0	10,0	8,5	8,0	7,5
25,0	9,5	8,0	8,0	7,5	7,0	9,5	10,5	9,0	9,0	8,0
27,5	10,0	8,5	8,5	8,0	7,5	10,0	11,0	9,5	9,5	8,5
30,0	10,5	9,0	9,0	8,5	8,0	10,5	12,0	10,0	9,5	9,0

Filtracijska svojstva se pospješuju dodavanjem većih koncentracija u osnovnu isplaku A pri čemu se dodavanjem 20 g veličine čestica manjih od 0,063 mm ostvaruje najbolji rezultat. Iz tablice 5-13. vidljivo je kako dodavanjem 5 g bilo koje od četiri frakcije u osnovnu isplaku B dolazi do blagog porasta volumena filtrata u odnosu na osnovnu isplaku B.

## 6. DISKUSIJA I ANALIZA REZULTATA

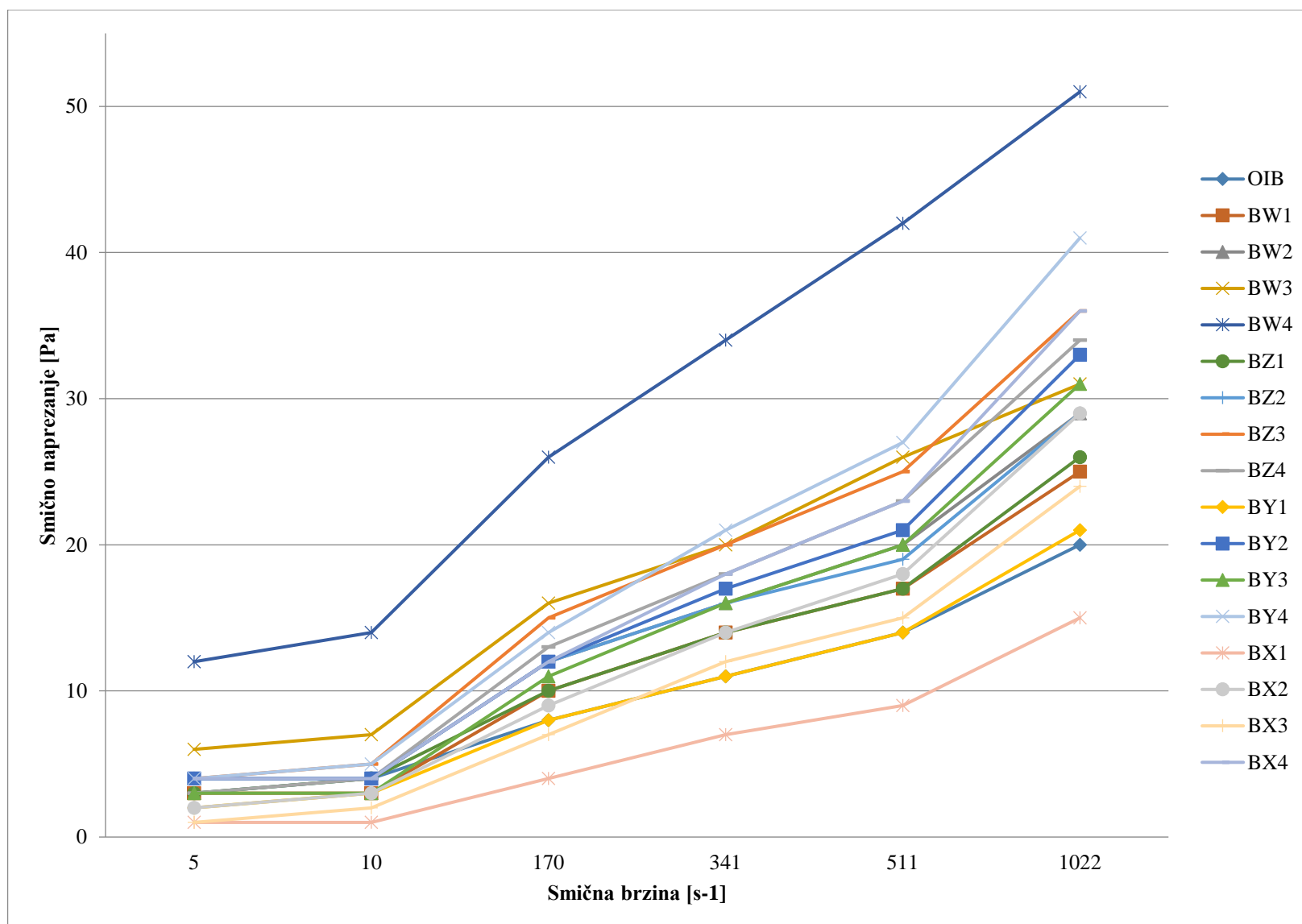
Usporedbe rezultata promjene reoloških i filtracijskih svojstava za ispitivane isplake i sve frakcije praha kore mandarine mogu se vidjeti na slikama 6-1., 6-2., 6-3. i 6-4.



Slika 6-1. Vrijednosti smičnih naprezanja za sve varijante isplake A

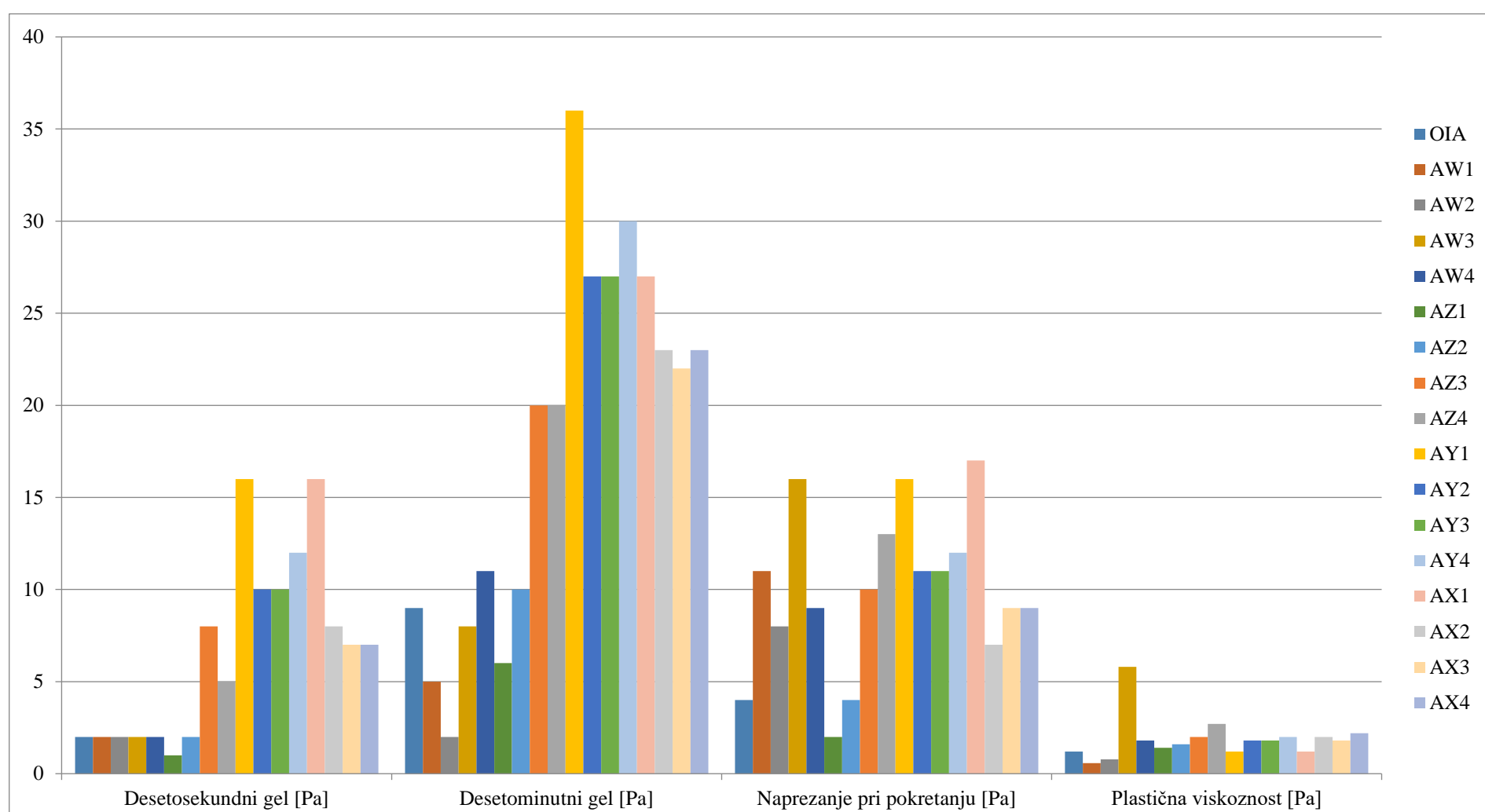
Prema slici 6-1. vidljivo je kako su sva smična naprezanja najveća pri najvećim koncentracijama praha kore mandarine dodanima u isplaku bez obzira na frakciju, to jest sve frakcije dodane u koncentraciji od 20 g/L rezultiraju najvećim smičnim naprezanjem, s najvećim smičnim naprezanjem izmjerenim kod isplake AZ4 (20 g/L PKM veličine čestica od 0,1 do 0,5 mm).





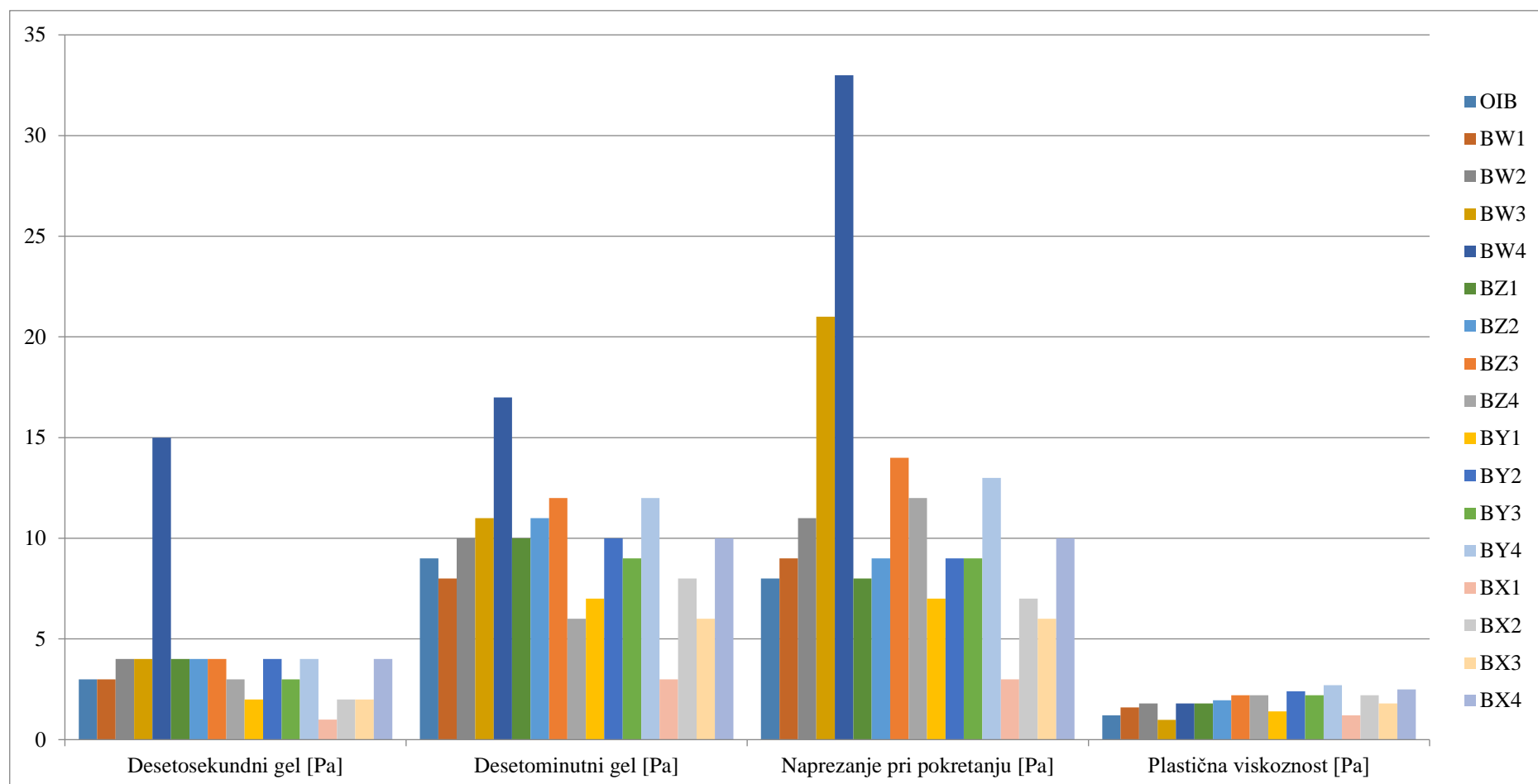
Slika 6-2. Vrijednosti smičnih napreznja za sve varijante isplake B

Na slici 6-2. vidljivo je kako se isplaka BW4 s najvećom koncentracijom praha kore mandarine (20 g/L) veličine čestica od 0,5 do 0,8 mm uvelike ističe u odnosu na preostale rezultate s prevelikim smičnim napreznjem, odnosno neadekvatnim reološkim svojstvima. Sve ostale isplake imaju niže izmjerene vrijednosti smičnih napreznja, pri čemu su najniže vrijednosti izmjerene kod isplake BX1 (5 g/L PKM veličine čestica do 0,063 mm). Također kod sve četiri frakcije, najveće vrijednosti smičnih napreznja daju isplake u koje je dodana najveća koncentracija od 20 g/L birane frakcije.



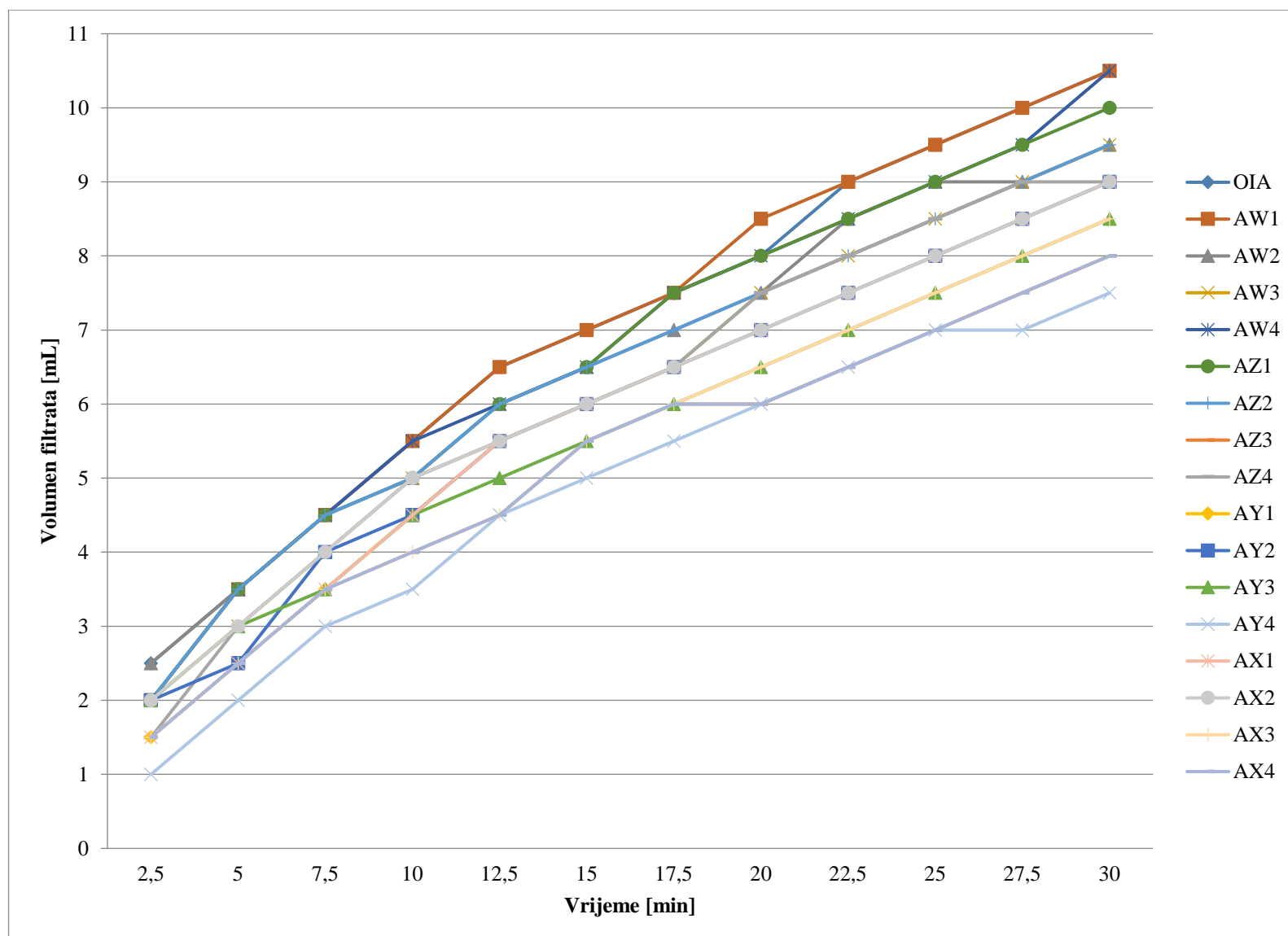
Slika 6-3. Vrijednosti desetosekundnog gela, desetominutnog gela, napreznja pri pokretanju i plastične viskoznosti (vrijednosti su pomnožene s 100 kako bi bilo lakše iščitati na grafu) za sve varijante isplake A

Prema slici 6-2. isplake s dodatkom praha kore mandarine veličine čestica od 0,5 do 0,8 mm daju prihvatljive vrijednosti desetosekundnog gela koje su najbližije osnovnoj isplaci A, kao i isplaka veličine čestica od 0,1 do 0,5 mm koja u koncentraciji od 5 g/L daje najnižu vrijednost. Ostale isplake prelaze gornju vrijednost, posebice AY1 i AX1, dakle isplake s dodatkom praha kore mandarine koji je manji od 0,1 mm. Glede desetominutnog gela, isplake s dodatkom praha kore mandarine veličine čestica od 0,063 do 0,1 mm i manje od 0,063 mm ostvaruju previsoke vrijednosti. Vrijednosti plastičnih viskoznosti su slične ili malo više, dok isplaka s dodatkom praha kore mandarine 15 g veličine čestica od 0-5 do 0-8 mm iskače od ostalih. Frakcije praha kore mandarine veličine čestica od 0,063 do 0,1 mm i manje od 0,063 mm dodane u osnovnu isplaku A daju najveće vrijednosti napreznja pri pokretanju (za 5 g/L).



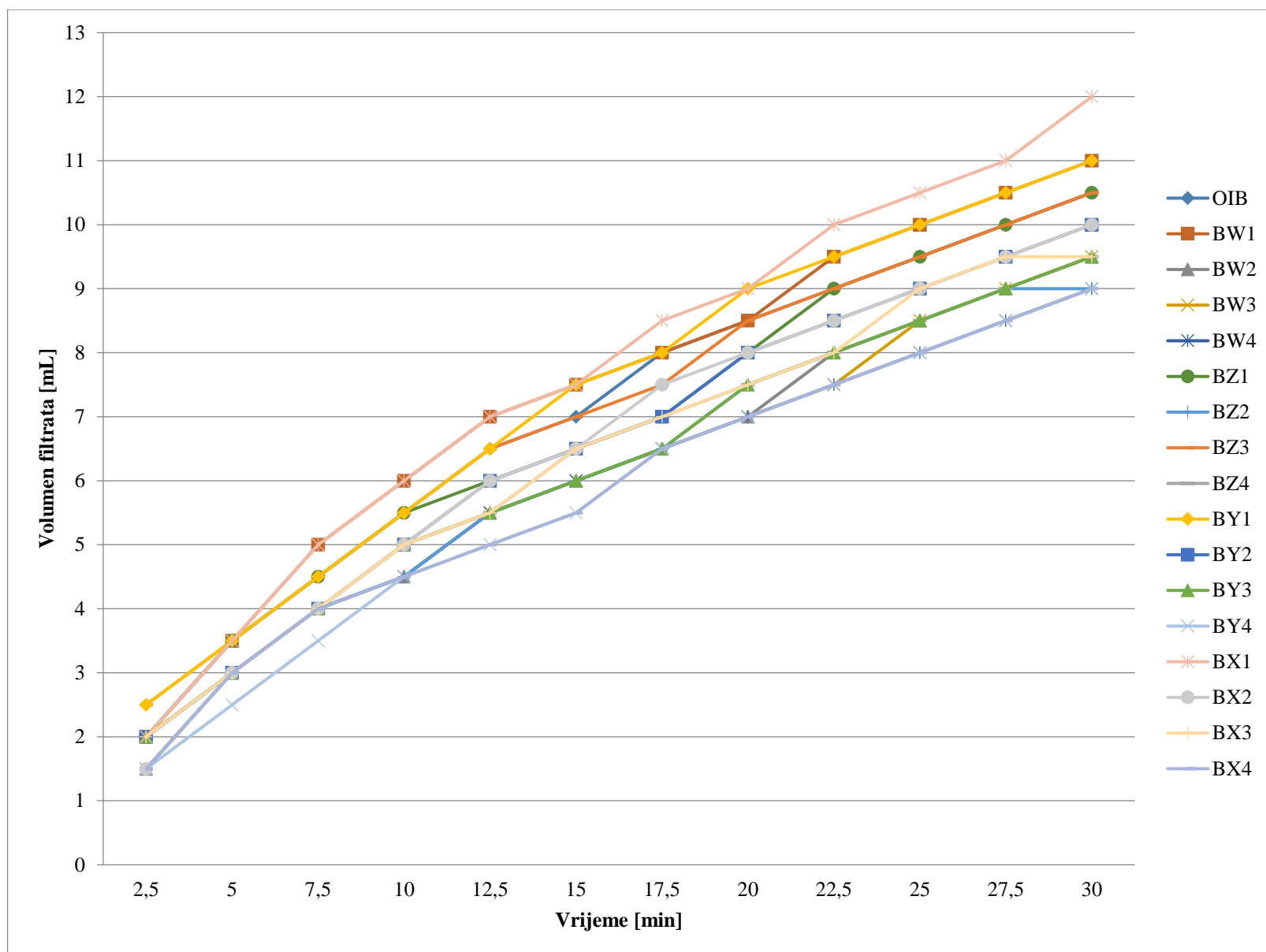
**Slika 6-4.** Vrijednosti desetosekundnog gela, desetominutnog gela, napreznja pri pokretanju i plastične viskoznosti (vrijednosti su pomnožene s 100 kako bi bilo lakše iščitati na grafu) za sve varijante isplake B

Prema slici 6-3. isplake s dodatkom praha kore mandarine veličine čestica manjom od 0,063 mm u koncentraciji od 5, 10 i 15 g/L daju najniže vrijednosti desetosekundnog gela u odnosu na osnovnu isplaku B. Vidljivo je izrazito izdvajanje isplake s 20 g dodatka praha kore mandarine veličine čestica od 0,5 do 0,8 mm. Dodatak 20 g praha kore mandarine veličine čestica od 0,5 do 0,8 u isplaku B ponovo se izdvaja s previsokom vrijednošću desetominutnog gela. Vrijednosti plastičnih viskoznosti su vrlo slične. Frakcije praha kore mandarine veličine čestica od 0,5 do 0,8 mm (15 i 20 g/L) dodane u osnovnu isplaku B daju najveće vrijednosti napreznja pri pokretanju.



Slika 6-5. Vrijednosti filtracije za sve varijante isplake A

Najveće smanjenje volumena filtrata u odnosu na osnovnu isplaku A (10,5 mL nakon 30 minutnog ispitivanja), izmjereno je kod isplake AY4 (20 g/L PKM veličine čestica od 0,063 do 0,1 mm) kod koje je izmjeren volumen filtrata tijekom 30 minutnog ispitivanja od 7,5 mL. Isplake koje su još dale vrlo dobre rezultate su isplaka AZ3 (15 g/L PKM veličine čestica od 0,1 do 0,5 mm) i AX4 (20 g/L PKM veličine čestica manjih od 0,063 mm). Isplake u koje je dodavan prah kore mandarine u koncentracijama od 5 i 10 g/L imaju manji volumen filtrata nakon 30 minuta mjerenja, no pri višim koncentracijama (15 i 20 g/L PKM) u pravilu su dobiveni puno bolji rezultati. Usporedbe radi, isplaka AW1 u koju je dodano 5 g/L PKM veličine čestica od 0,5 do 0,8 mm imala je približno jednaku filtraciju onoj izmjerenoj kod osnovne isplake, ali je došlo do povećanja smičnih naprezanja.



Slika 6-6. Vrijednosti filtracija za sve varijante isplake B

Kod osnovne isplake B izmjeren je volumen filtrata od 10,5 mL te je najveće smanjenje volumena filtrata kod svih frakcija iznosilo najviše 1,5 mL, što su dosta niži rezultati nego kod isplake A. Ipak najbolji rezultati postignuti su kod isplake BW4 (20 g/L PKM s veličinom čestica od 0,5 do 0,8 mm), BZ2 (10 g/L PKM s veličinom čestica od 0,1 do 0,5 mm), BY4 (20 g/L PKM s veličinom čestica od 0,063 do 0,1 mm) i BX4 (20 g/L PKM s veličinom čestica manjom od 0,063 mm). Prema iščitanim rezultatima opet je vidljivo kako najbolje rezultate daju veće koncentracije praha kore mandarine. Također, koncentracije PKM od 5 g/L u većini slučajeva negativno utječe na filtracijska svojstva u odnosu na osnovnu isplaku (primjeri su isplake BW1, BY1 i BX1).

## 7. ZAKLJUČAK

Tendencija svijeta smanjenju otpada rezultirala je boljim gospodarenjem istog te pokušavanju njegovog kružnog iskorištavanja, gdje je nastanak novog otpada minimaliziran. S problemom reduciranja upotrebe biološki neprihvatljivih tvari susrela se i naftna industrija. Izuzmu li se nesreće ili nezgode koje nastaju tijekom bušenja, eksploatacije ili transporta fluida, naftna industrija svejedno proizvodi velike količine toksičnog otpada. Isplaka predstavlja dobar dio tog otpada jer se sastoji od različitih kemijskih aditiva, koji mogu imati značajniji utjecaj na zdravlje ljudi i životinja, te okoliš. Brojna istraživanja provedena su s ciljem pronalaska aditiva koji će biti ekološki prihvatljiviji od komercijalnih aditiva koji se trenutno koriste. Spajanje ovih dvaju stajališta, odnosno smanjenja obujma otpada i traženje novih ekološki prihvatljivih aditiva, navelo je brojne znanstvenike na istraživanja. Prah kore mandarine kao aditiv za smanjenje filtracije u više radova pokazao je dobre rezultate. Cilj u ovom radu bio je provjeriti na koji način različita veličina čestica kao i koncentracija praha kore mandarine utječe na smanjenje filtracije i promjenu reoloških svojstava ispitivanih isplaka složenijeg sastava.

Rad se temelji na ispitivanju 34 isplake na više različitih laboratorijskih uređaja u Laboratoriju za bušotinske fluide RGNF-a. Ponovno je dokazano da je prah kore mandarine perspektivan materijal kao potencijalni aditiv za smanjenje filtracije. Četiri različite frakcije veličina čestica od 0,5 do 0,8 mm, 0,1 do 0,5 mm, 0,036 do 0,1 mm i manjih od 0,036 mm dodavane su u osnovne isplake A i B u različitim koncentracijama. Sastavi isplaka A i B različiti su no u njima se dodavale uvijek jednake koncentracije gore navedenih frakcija, u iznosu od 5, 10, 15 i 20 g/L. Nakon pripremanja navedenih isplaka provedeno je ispitivanje na Fann viskozimetru i na API filter preši.

Prah kore mandarine veličine čestica od 0,063 do 0,1 mm pri koncentraciji od 20 g/L dao je najbolje rezultate te smanji volumen filtrata u odnosu na isplaku A za gotovo 30%. Za smanjenje filtrata u odnosu na osnovnu isplaku B, učinkovite su bile sve frakcije podjednako, a koncentracija koja se pokazala kao optimalnom je ona od 20 g/L. Međutim, treba imati u vidu da su najizraženija reološka svojstva uočena kod najviših koncentracija pojedine frakcije, pa je potrebno pronaći dobar balans između smanjenja filtracije i istovremeno povećanja reoloških svojstava, kako ne bi došlo nehotimično do stvaranja novog problema rješenjem postojećeg.

Na temelju svih prezentiranih rezultata ispitivanja i zapažanja, može se zaključiti da je postavljena hipoteza potvrđena, te da i filtracijska i reološka svojstva značajno ovise o

veličini čestica praha kore mandarine kao i njihovoj koncentraciji u isplaci, često s oprečnim djelovanjem.

Može se zaključiti kako prah kore mandarine kao dobar aditiv u isplaci ima budućnost u naftnoj industriji, međutim, do njene primjene u praksu predstoji još podosta ozbiljnog laboratorijskog rada kako bi se razriješile sve nedoumice.

## 8. LITERATURA

1. AL-HAMEEDI, A.T.T., ALKINANI, H.H., DUNN-NORMAN, S., AL-ALWANI, M., ALSHAMMARI, A.F., ALKHAMIS, M.M., MUTAR, R.A., AL-BAZZAZ, W.H. 2019. *Experimental investigation of environmentally friendly drilling fluid additives (mandarin peels powder) to substitute the conventional chemicals used in water-based drilling fluid*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. 10, 407-417
2. AL-HAMEEDI, ABO TALEB T., ALKINANI, HUSAM H., DUNN-NORMAN, SHARI, SALEM, EBRAHEM, KNICKERBOCKER, MATTHEW D., ALASHWAK, NASER F., MUTAR, RUSUL A., AND WALEED H. AL-BAZZAZ. 2020. *Laboratory Study of Environmentally Friendly Drilling Fluid Additives Banana Peel Powder for Modifying the Drilling Fluid Characteristics in Water-Based Muds*. Paper presented at the International Petroleum Technology Conference, Dhahran, Kingdom of Saudi Arabia.
3. AMANULLAH, M., RAMASAMY, J., AL-ARFAJ, M.K., ARAMCO, S. 2015. *Application of an indigenous eco-friendly raw material as fluid loss additive*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 139. 191 – 197
4. AMORY, N.S., ALMAHDAWI, F.H.M. 2020. *Experimental Investigation of Pomegranate Peel and Grape Seed Powder Additives on the Rheological and Filtration Properties of Un-Weighted WBM*. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering. 21(4), 33 – 40
5. BURNS, J.K. 2000. Mandarin (Tangerine). Citrus Research and Education Center IFAS, University of Florida, Lake Alfred, Florida.
6. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 1995. Bušotinski Fluidi: Laboratorijske vježbe, Zagreb
7. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2009.a, Bušotinski Fluidi i Isplaka – I dio: Zadaci isplake, Zagreb
8. GAURINA-MEĐIMUREC, N., 2009.b, Bušotinski Fluidi i Isplaka – III dio: Vrste isplake, Zagreb
9. GERALI, F. 2020. *An historical overview over the development of the drilling fluids technology in the 19th century*. U: AGRICOLA, G. (ur.), *De Re Metallica*

10. GHAZALI, N.A., YUSOF, M.Y.M., AZIZI, A., MOHD, T.A.T., ALIAS, N., SAUKI, A., YAHYA, E. 2015. *Lost Circulation Material Characteristics of Apple Skin Powder in Drilling Mud*. Advanced Materials Research. 1119, 564-568
11. ISMAIL, A., ALIAS, A., WAN SULAIMAN, W. R., JAAFAR, M.Z., ISMAIL, I. 2017. *Drilling Fluid Waste Management in Drilling for Oil and Gas Wells*. Chemical Engineering Transactions. 56. 1351-1356.
12. MADU, C., FARAJI, F., ABDALQADIR, M., REZAEI GOMARI, S., CHONG, P.L. 2024. *Feasibility study of biodegradable coffee ground waste and watermelon rind as water-based drilling fluid additives*. Gas Science and Engineering, 125.
13. MAGALHÃES, S.C., SCHEID, C.M., CALÇADA, L.A., LUTTERBACH, L.M.M., REZENDE, R.S., WALDMANN, A.T.A. 2016. *Real time prediction of suspended solids in drilling fluids*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 30, 164 – 175.
14. MEDVED, I., GAURINA-MEDIMUREC, N., NOVAK MAVAR, K., MIJIĆ, P. 2022. *Waste Mandarin Peel as an Eco-Friendly Water-Based Drilling Fluid Additive*. Energies, 15, 2591. <https://doi.org/10.3390/en15072591>
15. MELIKOGLU, M., LIN, C., WEBB, C. 2013. *Analysing global food waste problem: Pinpointing the facts and estimating the energy content*. Central European Journal of Engineering. 3 (2). 157 – 164.
16. OFI TESTING EQUIPEMENT, Inc. n.d. *Testing Equipement for API RP 13B-1*  
URL: <https://www.ofite.com/knowledgebase/testing-equipement-for-api-rp-13b-1>  
(25.8.2024.)
17. ROGER, B. LEUTEMAN, A.J.J., CHERYL, S. 1993. *Drilling Fluids: Making Peace With the Environment*. J Pet Technol 45(01), 6 – 10.
18. SABLJAK, F. 2024. *Utjecaj veličine čestica praha kore mandarina na filtracijska svojstva isplake na bazi vode : diplomski rad*, Master's thesis, University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, accessed 29 August 2024, file:///D:/faks/Završni%20diplomski/Sabljak%20diplomski\_final.pdf
19. WOJNOWSKA-BARYLA, I., KULIKOWSKA, D., BERNAT, K. 2020. *Effect of Bio-Based Products on Waste Management*. Sustainability, 12(5), 2088.
20. YANG, J., SUN, J., WANG, R., QU, Y. 2023. *Treatment of Drilling Fluid Waste during Oil and Gas Drilling: A Review*. Environmental Science and Pollution Research. 30, 19662 – 19682



## **Životopis**

Ivan Mesarić državljanin je Republike Hrvatske koji je rođen 30.7.1999. godine u Čakovcu. Završio je Osnovnu školu Ivana Gorana Kovačića Sveti Juraj na Bregu te nakon toga upisao Gimnaziju Josipa Slavenskog u Čakovcu. Nakon srednje škole upisuje prijediplomski studij Naftno rudarstvo na Sveučilištu u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu, koji uspješno završava 2022. godine obranom završnog rada pod mentorstvom prof. dr. sc. Domagoja Vulina. Nakon završetka prijediplomskog studija, upisuje kao redoviti student diplomski studij Naftno rudarstvo, smjer Opće naftno rudarstvo također na Sveučilištu u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftnom fakultet. U slobodno vrijeme bavi se vođenjem „Udruge mladih Mali Mihaljevec“.



**RGNF**

Sveučilište u Zagrebu  
Rudarsko-geološko-naftni fakultet  
HR-10002 Zagreb  
Pierottijeva 6, p.p. 390

KLASA:  
URBROJ:  
Zagreb, 30. kolovoza 2024.

**Povjerenstvo za znanstveni i umjetnički  
rad studenata RGN fakulteta**

**Predmet:** Obrazloženje mentora vezano uz prijavu rada studenta Ivana Mesarića na *Natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2023./2024.*

Poštovani,

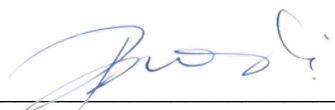
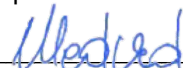
Ivan Mesarić, redoviti student druge godine sveučilišnog diplomskog studija *Naftno rudarstvo*, smjer *Opće naftno rudarstvo* samostalno je izradio rad pod naslovom „*UTJECAJ VELIČINA ČESTICA PRAHA KORE MANDARINE NA FILTRACIJSKA I REOLOŠKA SVOJSTVA SLOŽENIJIH ISPLAKA NA BAZI VODE*“ i prijavio ga na Natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2023./2024. Prijavljeni rad sadrži 41 stranicu te je strukturiran u osam (8) poglavlja, koja uključuju: Uvod, Pregled dosadašnjih ispitivanja provedenih na različitim otpadnim materijalima, Oprema korištena pri ispitivanju, Način pripreme praha kore mandarina i sastav ispitivane isplake, Rezultati provedenih ispitivanja, Diskusija i analiza rezultata, Zaključak i Literatura.

Glavni cilj rada bio je ispitati utjecaj praha kore mandarina na filtracijska i reološka svojstva isplaka na bazi vode složenijeg sastava. Naime, sa sve strožim zakonima i propisima kojima se regulira područje zaštite okoliša raste i sve veća potreba za smanjenjem utjecaja određenog tehnološkog procesa na okoliš te zdravlje ljudi i životinja. S istim problemom susreće se i naftna industrija, te se sve više okreće cirkularnoj ekonomiji i pronalaženjem ekoloških prihvatljivih alternativa.

Svakako jedno od područja gdje se može napraviti značajan iskorak u ovom smjeru je bušenje, odnosno smanjenje utjecaja na okoliš bušačkih operacija. Trenutno je naglasak istraživanjima koja se provode diljem svijeta, na ispitivanju različitih otpadnih materijala iz prehrambene industrije kao potencijalnih aditiva za pripremu isplaka. Na tragu toga, kolega Mesarić napravio je opsežno laboratorijsko istraživanje koje je uključivalo ispitivanje 36 različitih isplaka. U pripremi isplake korišten je prah kore mandarina u četiri različite frakcije s obzirom na veličinu čestica. Analizom dobivenih rezultata, došlo se do značajnih spoznaja koje bi u budućnosti trebale olakšati primjenu otpadnog materijala kao ekološki prihvatljivog aditiva za pripremu isplaka na bazi vode.

S obzirom na sve navedeno, smatramo da su definirani ciljevi ostvareni, a postavljena hipoteza potvrđena te da prijavljeni rad sadrži sve elemente znanstvenog i stručnog rada te sve potrebne elemente za prijavu na natječaj za Rektorovu nagradu u ak. god. 2023./2024. Stoga Vas molim da razmotrite prijavu studenta Ivana Mesarića na raspisani natječaj za dodjelu Rektorove nagrade.

S poštovanjem,

  
Izv. prof. dr. sc. Borivoje Pašić  
  
Dr. sc. Igor Medved