

Korelacja skuteczności działania środków dyspergujących o różnym mechanizmie upłynniania

Correlation of the effectiveness of dispersing agents with different liquefaction mechanisms

Marcin Kremieniewski

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Efektywne uszczelnienie otworu wiertniczego zależy od wielu właściwości zaczynu cementowego. Do ważniejszych należą parametry reologiczne. Zaprojektowanie zaczynu o wymaganych wartościach lepkości plastycznej, granicy płynięcia czy współczynnika konsystencji przyczynia się do sprawnego przeprowadzenia zabiegu cementowania i pozwala efektywnie wypełnić cementowaną przestrzeń pozarurową. W celu dostosowania parametrów reologicznych do wymagań technologicznych wykorzystuje się środki dyspergujące. Działanie tych upłynniaczy bądź superplastyfikatorów związane jest z ich budową chemiczną, która ma wpływ na mechanizm upłynniania. Dlatego też w celu odpowiedniego doboru środka upłynniającego korzystne jest zaznajomienie się z jego mechanizmem działania, dzięki czemu możliwe będzie zastosowanie optymalnych ilości dla danej receptury zaczynu. W publikacji omówiona została skuteczność działania środków dyspergujących w zależności od ich mechanizmu upłynniania. Realizowane prace badawcze polegały na modyfikacji zaczynu cementowego za pomocą soli sodowych polikondensatów formaldehydowych kwasów naftalenosulfonowych oraz dyspergatora polimerowego na bazie karboksylanów. Zastosowano ilości środka dyspergującego w zakresie od 0,05% (bwoc¹) do 1,0% (bwoc). Przeprowadzono badania parametrów reologicznych opisywanych za pomocą pięciu modeli reologicznych, tj. Newtona, Bingham, Ostwalda de Waele'a, Cassona, Herschela-Bulkleya. Głównym celem prac opisanych w artykule było przeprowadzenie analizy korelacyjnej zmiany parametrów reologicznych zaczynów modyfikowanych środkami dyspergującymi należącymi do różnych grup w zależności od ich mechanizmu upłynniania. Dzięki temu możliwe było wskazanie efektywności działania dodatków dyspergujących w zależności od zastosowanej ilości upłynniacza należącego do danej grupy. Zrealizowane prace są pomocne przy określeniu optymalnej ilości środka dyspergującego danego rodzaju (o danym mechanizmie działania).

Słowa kluczowe: zaczyn cementowy, parametry reologiczne, skuteczność uszczelnienia otworu, cementowanie otworu wiertniczego.

ABSTRACT: Effective borehole sealing depends on many properties of the cement slurry. The rheological parameters are the most important. Designing the cement slurry with the required values of plastic viscosity, yield point or consistency coefficient contributes to the efficient performance of the cementing procedure and allows for effective filling of the cemented space outside the tubing. In order to adjust rheological parameters to technological requirements, dispersants are used. The operation of these plasticizers or superplasticizers is related to their chemical structure, which determines their liquefaction mechanism. Therefore, in order to properly select a fluidizing agent, it is beneficial to become familiar with its mechanism of operation, thanks to which it will be possible to use the optimal amounts for a given cement slurry recipe. The publication discusses the effectiveness of dispersing agents depending on their liquefaction mechanism. The research work carried out consisted in the modification of the cement slurry with the use of sodium salts of polycondensates of naphthalene sulfonic acids and a polymer dispersant based on carboxylates. Amounts of dispersant ranging from 0.05% (bwoc) to 1.0% (bwoc) were used. The rheological parameters described by means of five rheological models, i.e. Newton, Bingham, Ostwald de Waele, Casson and Herschela-Bulkley, were tested for the cement slurries. The main goal of the work presented in the article was to conduct a correlation analysis of the change in rheological parameters of slurries modified with dispersants belonging to different groups depending on their liquefaction mechanism. Thanks to this, it was possible to indicate the effectiveness of the dispersing additives depending on the amount of the fluid used belonging to a specific group. The work carried out is helpful in determining the optimal amount of dispersing agent depending on its type (mechanism of action).

Key words: cement slurry, rheological parameters, borehole sealing efficiency, well cementing.

¹ bwoc – w stosunku do masy cementu

Wstęp

Odpowiednio dobrane parametry reologiczne zaczynu cementowego odgrywają znaczną rolę podczas projektowania i realizacji prac związanych z uszczelnieniem przestrzeni pierścieniowych i pozarurowych. Zapewnienie wysokiej skuteczności uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych uzależnione jest od parametrów reologicznych zaczynu cementowego (Kremieniewski, 2018, 2019, 2020b). Parametry te dobierane są głównie w zależności od: warunków złożowych formacji skalnych, systemu cyrkulacji, geometrii otworu wiertniczego, a przede wszystkim od współzależności strumienia objętości tłoczonego zaczynu i oporów przepływu cieczy uszczelniającej (Dębińska, 2013; Łukowski, 2013; Skrzypaszek et al., 2015; Stryczek et al., 2008, 2009, 2010). Kryterium przetłaczalności zaczynu cementowego podczas uszczelniania otworu wiertniczego jest w pewnym sensie powiązane z regulacją parametrów reologicznych, co wpływa na uzyskanie optymalnych wartości tłoczenia zaczynu cementowego. Znajomość oporów hydraulicznych pozwala dobrać odpowiednią technologię uszczelniania górotworu, określić straty ciśnienia w systemie cyrkulacyjnym oraz rozkład gradientów ciśnienia hydrostatycznego w górotworze (Stryczek et al., 2007, 2011; Tao et al., 2019, 2020). Powyższe czynniki są niezwykle istotne, ponieważ umożliwiają zaprojektowanie strumienia objętości tłoczenia zaczynu w taki sposób, aby skuteczność cementowania była możliwie najwyższa przy jednocześnie najniższym ryzyku ewentualności rozszerzania strefy złożowej. Dodatkowo odpowiednio dobrane parametry reologiczne zaczynu cementowego pozwalają określić prędkość sedymentacji zaczynu, co jest istotne z uwagi na konieczność wyeliminowania ewentualnej anizotropii tworzącego się płaszczu cementowego (Ali et al., 2020; Sitarz et al., 2020).

Ponadto należy zaprojektowany pod kątem parametrów reologiczno-technologicznych zaczyn cementowy charakteryzuje się po związaniu odpowiednią trwałością w warunkach otworowych oraz wysoką wytrzymałością mechaniczną, niską przepuszczalnością dla mediów złożowych oraz skompaktowaną, niskoporowatą strukturą powstałego płaszczu cementowego (Kremieniewski et al., 2016; Kremieniewski i Stryczek, 2019). Powyższe jest możliwe do zrealizowania poprzez zaprojektowanie zaczynu cementowego zmodyfikowanego odpowiednim rodzajem oraz ilością środka dyspergującego.

Właściwości reologiczne zaczynu cementowego

Skoncentrowane układy dyspersyjne, do których zaliczane są zaczyny cementowe, zawierają cząsteczki o mocno rozwiniętej powierzchni właściwej. Parametry reologiczne

takich układów są bardzo skomplikowane. Oprócz powyższego czynnika wpływ na te właściwości mają również postępujące w funkcji czasu reakcje hydratacji w zaczynie cementowym. Struktura układu cement–woda uzależniona jest głównie od współczynnika wodno-cementowego i powierzchni właściwej cementu. Ponadto na właściwości fizykochemiczne takiego układu dyspersyjnego rzutują takie czynniki jak ładunek powierzchniowy, stężenie jonów w zaczynie oraz zjawiska adsorpcji (Wiśniowski, 2001; Skrzypaszek et al., 2015).

Gdy dodatkowo weźmiemy pod uwagę zawartość w cemencie fazy klinkierowej C_3A , która powoduje pokrywanie cząstek zaczynu warstwą żelu uwodnionych krzemianów ettringitu i portlandytu, to okaże się, że interpretacja wyników parametrów reologicznych przysparza wielu trudności związanych z owym układem woda–cement. Jednakże takie zachowanie dyspersyjnych układów zaczynów cementowych skutkuje sporym zainteresowaniem jednostek badawczych. Jest to spowodowane faktem, że reologia zaczynu cementowego ma decydujący wpływ na przebieg procesów wiązania zaczynu cementowego, na jego konsystencję i stabilność, a przede wszystkim na opory przepływu zaczynu w układzie cyrkulacyjnym (Kremieniewski, 2020a).

Powyższe rozważania przyczyniły się do przeprowadzenia badań, na podstawie których wykonano analizę korelacyjną dla zaczynu sporządzonego przy użyciu cementu portlandzkiego CEM I klasy 32,5R. Cement ten charakteryzuje się większą zawartością glinianu trójwapniowego w stosunku do drugiego rodzaju spoiwa stosowanego w wiertnictwie, czyli cementu wiertniczego klasy G HSR (tab. 1). Udział glinianu trójwapniowego (C_3A) powoduje adsorpcję superplastyfikatora i trudności w upłynnianiu (Kremieniewski i Stryczek, 2019; Kremieniewski, 2020d). Ponadto cement CEM I 32,5R charakteryzuje się też większą powierzchnią właściwą, więc proces hydratacji jest wyraźniejszy, a siły ścinające są wyższe, czego efektem jest trudniejsze upłynnienie zaczynu na bazie cementu klasy CEM I 32,5R. Na podstawie powyższego zdecydowano o wyborze takiego rodzaju cementu do realizacji prac badawczych.

Tabela 1. Skład mineralogiczny cementu portlandzkiego i wiertniczego

Table 1. Mineralogical composition of Portland and drilling cement

Składnik	Cement portlandzki klasy CEM I 32,5R (Góraźdze)	Cement wiertniczy klasy G HSR (Rejowiec)
C_3A	9,0	1,9
C_4AF	8,2	16,69
C_3S	56,5	56,11
C_2S	15,1	17,07
$C_4AF + 2C_3A$	–	19,97

Zasada działania dodatków dyspergujących

Podczas uszczelniania kolumn rur okładzinowych cement jako spoiwo jest i jeszcze bardzo długo będzie najczęściej stosowanym materiałem hydraulicznym. Należy zdawać sobie jednak sprawę, że ten rodzaj spoiwa nie jest idealny. Z uwagi na coraz bardziej rosnące wymagania branży wiertniczej w stosunku do technologii cieczy uszczelniających – właściwości świeżych i stwardniałych zaczynów są ciągle modyfikowane (Stryczek et al., 2007, 2008; Wiśniowski et al., 2020). Modyfikacje zaczynów polegają w znacznej mierze na stosowaniu odpowiednio dobranych, zarówno ilościowo, jak i jakościowo, domieszek do zaczynów. Według normy PN-EN 934-2 *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Cz. 2: Domieszki do betonu. Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie domieszki* określa się ingredient wprowadzony w ilości nieprzekraczającej 5% masy użytego cementu. Wyróżnia się różnego rodzaju domieszki, a ich podział jest uzależniony od sposobu oddziaływania na zaczyn cementowy. Szczegółową klasyfikację domieszek ujęto w normie PN-EN 934-2. Jednakże na potrzeby niniejszej publikacji skoncentrowano się głównie na domieszkach modyfikujących właściwości reologiczne zaczynu uszczelniającego. Według wspomnianej normy do tej klasy domieszek należą: domieszki uplastyczniające (plastyfikatory) i upłynniające (superplastyfikatory), domieszki zagęszczające oraz domieszki zwiększające więźliwość wody.

Domieszki uplastyczniające i upłynniające to głównie środki dyspergujące, których skuteczność jest uzależniona od mechanizmu upłynniania. Nadmienić należy, że środki uplastyczniające, do których należą tzw. plastyfikatory, pozwalają na obniżenie ilości wody w zaczynie o około 5–12%, natomiast środki upłynniające, tzw. superplastyfikatory, pozwalają na obniżenie ilości wody w zaczynie o ponad 12%. Niekiedy istnieje możliwość obniżenia ilości o ponad 30% (w przypadku superplastyfikatorów nowej generacji) (Wiśniowski et al., 2007; Stryczek et al., 2008). W tabeli 2 przedstawiono

klasyfikację środków należących do danej grupy domieszek upłynniających oraz zdolność do redukcji wody w zaczynie według określonej normy.

Najogólniej mówiąc, upłynnianie bądź uplastycznienie zaczynu cementowego polega głównie na przebiegu mechanizmu elektrostatycznego (dyspersyjnego) w przypadku środków uplastyczniających (plastyfikatory) lub mechanizmu sterycznego, który przebiega podczas stosowania środków upłynniających (superplastyfikatory) (Łukowski, 2013; Kremieniewski, 2020c; Tahir et al., 2020). Powyższe mechanizmy są dodatkowo wspomagane działaniem smarnym bądź hydrofilowym. W poniższej części scharakteryzowane zostały poszczególne mechanizmy działania dodatków dyspergujących.

Domieszki uplastyczniające, czyli plastyfikatory, są to w znacznej mierze organiczne substancje powierzchniowo czynne wykazujące działanie dyspergujące oraz działanie smarne. Niekiedy jednak występują związki o działaniu wyłącznie dyspergującym, mimo że nie są związkami powierzchniowo czynnymi.

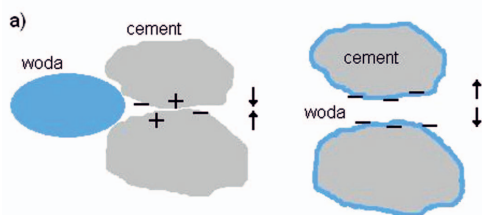
Działanie elektrostatyczne (dyspergujące) środków uplastyczniających polega na adsorpcji środka upłynniającego na powierzchni ziaren cementu. Zachodzi wówczas neutralizacja ładunku powierzchniowego i wywołanie sił odpychania pomiędzy ziarnami cementu. Powierzchnia ziaren zyskuje ujemny ładunek poprzez zaadsorbowanie anionowych cząsteczek dyspergatora. Powyższe powoduje tworzenie na granicy faz (wokół ziaren cementu) podwójnej warstwy elektrycznej Helmholtza–Sterna oraz potencjału elektrokinetycznego zeta. Wskutek powstałych sił odpychających zachodzi rozpad aglomeratów cementu na mniejsze fragmenty. Ponadto zamknięta w tych aglomeratach woda i powietrze zostają niejako uwolnione (Jasiczak i Mikołajczyk, 1997; Kurdowski, 2010). Schemat powyższego działania dyspergującego przedstawia rysunek 1. Działanie takie powoduje wzrost dyspersji cementu w wodzie, co skutkuje zwiększeniem płynności zaczynu, proporcjonalnie do wzrostu ilości domieszki dyspergatora i

Tabela 2. Podział dodatków regulujących parametry reologiczne zaczynów cementowych

Table 2. Division of additives regulating rheological parameters of cement slurries

Domieszki uplastyczniające	Domieszki upłynniające	
Umożliwiają obniżenie ilości wody zarobowej w zaczynie w porównaniu z zaczynem kontrolnym		
≥ 8% wg PN-90/B-06243 ≥ 5% wg prEN 934-2:1994	≥ 16% wg PN-90/B-06243 ≥ 12% wg prEN 934-2:1994	
		≥ 30% wg badań laboratoryjnych
Plastyfikatory PL	Superplastyfikatory SP	Superplastyfikatory nowej generacji SPNG
– sole kwasów lignosulfonowych LG; – sole kwasów hydroksykarboksylowych HK; – polimery hydroksyloowane HP	– sulfonowane kondensaty melamino- wo-formaldehydowe SMF i naftale- no-formaldehydowe SNF; – modyfikowane sole kwasów lignosul- fonowych MLG; – sulfonowane aminy aromatyczne AS	– związki polikarboksylanów PC (akrylany); – kopolimery kwasu akrylowego z estrem akrylo- wym CAE; – sieciowane polimery akrylowe CLAP (CLPC); – eter polikarboksylowy PAE (PE)

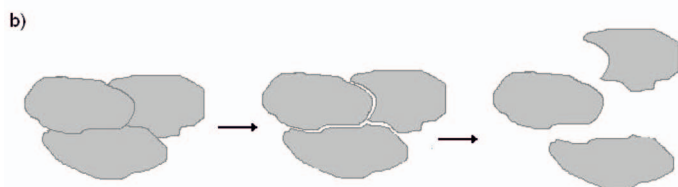
związanego z nim obniżającego się potencjału elektrokinetycznego. Ponadto środek dyspergujący zapobiega adhezji cząstek cementu i uzyskuje się znaczny wzrost deflokulacji, czyli pewnego rodzaju „rozsegregowania” zawiesiny wodno-cementowej (Jasiczak i Mikołajczyk, 1997; Wiśniowski i Skrzypaszek, 2006). Działanie deflokulacyjne jest najbardziej widoczne w przypadku cementów o niskich powierzchniach właściwych, co wiąże się z dużymi frakcjami ziaren, np. cement wiertniczy klasy G.



Rys. 1. Schemat działania elektrostatycznego (dyspergującego) środków uplastyczniających

Fig. 1. Diagram of the electrostatic (dispersing) effect of plasticizing agents

Wspomagające działanie smarne środków uplastyczniających polega na wytworzeniu śliskiej powierzchni poprzez wprowadzenie domieszki adsorbującej się na ziarnach cementu. Tworzący się poślizg cząsteczek powoduje zmniejszenie tarcia wewnętrznego w zaczynie cementowym, co przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Schemat wspomagającego działania smarne środków uplastyczniających

Fig. 2. Diagram of the supporting lubricating effect of plasticizing agents

Zaczyn cementowy modyfikowany środkiem uplastyczniającym (plastyfikatorem) cechuje się dłuższym czasem sedimentacji. Dodatkowo posiada mniejszą wartość skureczu podczas wiązania, obniżoną przepuszczalność i porowatość oraz wyższą końcową wytrzymałość na ściskanie. Plastyfikatorów używa się w niewielkich ilościach (0,2% do 0,5%), ich nadmiar może spowodować wzrost czasu wiązania i twardnienia zaczynu (Stryczek et al., 2008, 2013; Wiśniowski i Skrzypaszek, 2006).

Domieszki upłynniające, czyli superplastyfikatory, powodują zmianę sił tarcia, a tym samym wzrost dyspersji zaczynu cementowego. Do tej grupy środków należą polimery, których cząsteczki charakteryzują się mocno rozwiniętą

budową liniową. Nie posiadają one odgałęzień bocznych, dzięki czemu mogą mocno otaczać ziarna cementu, co powoduje wzrost ich skuteczności działania. Domieszki tego rodzaju klasyfikuje się na następujące grupy (Wiśniowski et al., 2007; Stryczek et al., 2008):

- mieszaniny sulfonatów melaminowo-naftalenowych;
- kopolimery kwasu mrówkowego z kwasem naftalenosulfonowym lub kwasem metylonaftalenosulfonowym;
- SMF – sulfonowane żywice melaminowo-formaldehdowe;
- SNF – sulfonowane żywice naftalenowo-formaldehdowe;
- MLS – modyfikowane lignosulfoniany wapniowe lub sodowe;
- MLG – modyfikowane sole kwasów lignosulfonianowych;
- PC – polikarboksylany;
- AS – sulfonowe aminy aromatyczne;
- CAE – kopolimery kwasu akrylowego z akrylanami;
- PAE – etery polikarboksylowe;
- CLAP – sieciowane żywice akrylowe (superplastyfikatory nowej generacji).

Upłynnianie zaczynu cementowego za pomocą tradycyjnych superplastyfikatorów (SP) polega na elektrostatycznym odpychaniu grup SO_3^- . Z kolei superplastyfikatory nowej generacji, czyli związki takie jak PC, CAE, PAE czy CLAP, upłynniają zaczyn w oparciu o efekt steryczny. Działanie upłynniające superplastyfikatorów nowej generacji wiąże się z obecnością w cząsteczkach superplastyfikatora długich łańcuchów bocznych, które znacznie utrudniają zbliżanie się cząstek cementu i nie dopuszczają do ich aglomeracji (rys. 3) (Stryczek et al., 2007, 2013, 2014).

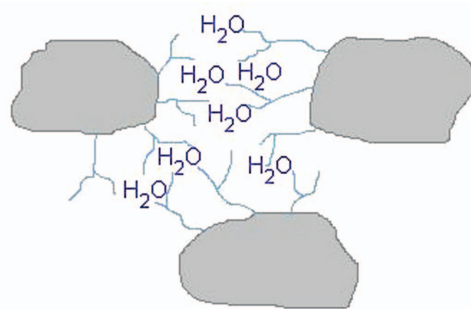


Rys. 3. Schemat działania sterycznego środków uplastyczniających

Fig. 3. Diagram of the steric effect of plasticizing agents

Wspomagające działanie hydrofilowe (rys. 4) polega na wytworzeniu na cząsteczce cementu pewnego rodzaju warstwy wodożądnnej, która wykazuje znacznie większą możliwość łączenia się z wodą. Na skutek występowania znacznego momentu dipolowego w cząsteczce dyspergatora następuje przyciąganie cząsteczek wody na cząsteczce cementu, przez co zaczyn cementowy uzyskuje konsystencję mocniej uwodnioną, czyli bardziej płynną. Należy zaznaczyć, że działanie hydrofilowe występuje głównie w przypadku lignosulfonianów i tenzydów, natomiast w przypadku polimerów najczęściej mamy do czynienia z mechanizmem sterycznym.

Złożoność mechanizmu działania superplastyfikatorów uzależniona jest od rodzaju i budowy domieszki upłynniającej.



Rys. 4. Schemat wspomagającego działania hydrofilowego środków uplastyczniających

Fig. 4. Diagram of the supporting hydrophilic effect of plasticizing agents

Mogą funkcjonować wcześniej wspomniane mechanizmy smarne, w których warstwa smarna, jaka powstała na ziarnach zaczynu, obniża tarcie wewnętrzne zaczynu cementowego. Upłynnianie może również nastąpić wskutek otaczania ziaren cementu ujemnymi ładunkami, co powoduje ich wzajemne odpychanie, lub również wskutek obniżenia napięcia powierzchniowego wody w stosunku do ziaren cementu (Stryczek et al., 2008).

Na podstawie dostępnych źródeł (Stryczek et al., 2008; Kurdowski, 2010) stwierdzono różnice w charakterze mechanizmu adsorpcji pomiędzy superplastyfikatorami naftalenowymi i melaminowymi a plastyfikatorami powierzchniowo czynnymi, do których zaliczyć można np. lignosulfoniany. Z uwagi na to, że plastyfikatory powodują obniżenie napięcia powierzchniowego na granicy faz ciecz–powietrze, obserwowany jest delikatny wzrost napowietrzenia zaczynu cementowego, dlatego też wymagane jest dodatkowe zastosowanie dodatku odpieniającego. Natomiast środki z grupy superplastyfikatorów prawie nie zmniejszają napięcia powierzchniowego, natomiast mocno obniżają energię międzyfazową na granicy ziarno cementu–woda. Efektem powyższego jest brak napowietrzenia zaczynu, a jednocześnie mocniejsze działanie dyspergujące superplastyfikatora. Pozytywnym aspektem w związku z tym jest przyspieszona hydratacja zaczynu wskutek wzrostu liczby cząstek cementu.

Należy nadmienić, że działanie dodatków upłynniających uzależnione jest od wielu czynników, do których zaliczyć można rodzaj i powierzchnię właściwą cementu, uziarnienie dodatków mineralnych, koncentrację środka upłynniającego, współczynnik wodno-cementowy zaczynu cementowego, czas wprowadzania domieszki do zaczynu (początkowy lub końcowy etap mieszania) (Stryczek et al., 2008).

Prace badawcze

Celem zrealizowanych prac badawczych było przeprowadzenie analizy korelacyjnej zmiany parametrów reologicznych

zaczynów modyfikowanych środkami dyspergującymi o różnych mechanizmach upłynniania. Na podstawie tego udowodniona została teza, że skuteczność upłynniania zaczynu cementowego zależy od mechanizmu upłynniania, czyli od rodzaju domieszki upłynniającej.

Podczas realizacji badań laboratoryjnych zmiennymi były:

- rodzaj stosowanej domieszki dyspergującej (różnice w mechanizmie upłynniania);
- zawartość dodatku dyspergującego w zaczynie o normowej² wartości w/c (w celu określenia zmiany parametrów reologicznych wskutek wzrostu dodatku dyspergatora).

Pomiaru właściwości reologicznych zaczynów uszczelniających dokonano za pomocą lepkościomierza obrotowego współosiowo cylindrycznego typu Fann 35 API Viscometer, przy zakresie dwunastu prędkości obrotowych, tzn.: 600, 300, 200, 100, 60, 30, 20, 10, 6, 3, 2, 1 obr/min. Prędkości te odpowiadają szybkościom ścinania ($\dot{\gamma}$) równym: 1022; 511,2; 340,8; 170,4; 102,2; 51,1; 34,08; 17,04; 10,22; 4,11; 3,41; 1,70 s⁻¹. Współczynnik wodno-cementowy zaczynu wynosił 0,46, zgodnie z normą³.

Ilość domieszki dyspergatora dla zaczynu normowego zawarta była w zakresie od 0,05% do 0,5% (bwoc³) (wzrost wartości o 0,05%, czyli 0,05%; 0,10%; 0,15% itd.) oraz dodatkowe ilości: 0,75% i 1,0% (bwoc).

Do badań laboratoryjnych użyto dwóch rodzajów środków dyspergujących:

- próbki 1–10 (tabela 4) – *sól sodowa polikondensatów formaldehydowych kwasów naftalenosulfonowych (działanie dyspergujące)*;
- próbki A–J (tabela 5) – *polimer na bazie karboksylanów (działanie steryczne)*.

Zaczyny sporządzono na bazie cementu portlandzkiego klasy CEM I 32,5R, natomiast cieczą zarobową była woda wodociągowa pozbawiona ewentualnych zanieczyszczeń mechanicznych. Temperatura zaczynów uszczelniających przeznaczonych do badania parametrów reologicznych wynosiła 20°C (± 2°C) [293 K].

Zaczyn sporządzono zgodnie z normą⁴. Odmierzoną objętość cieczy zarobowej umieszczono w naczyniu miksera. Następnie, utrzymując prędkość obrotową 4000 ± 200 obr/min,

²Wartość normowa w/c dla zaczynu sporządzonego przy użyciu cementu CEM I 32,5R wynosi 0,46 według PN EN ISO 10426-1 *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 1: Specyfikacja*

³bwoc – w stosunku do masy cementu użytego do sporządzenia zaczynu cementowego

⁴PN-EN 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych.*

dozowano przez czas nieprzekraczający 15 sekund odmierzoną wcześniej normową ilość cementu. W tym czasie dozowano również środek dyspergujący w ilości określonej w harmonogramie prac badawczych. Później, po założeniu pokrywy, kontynuowano mieszanie z prędkością $12\,000 \pm 500$ obr/min przez 35 sekund. Z zaczynu cementowego dokonano pomiarów własności reologicznych, rozpoczynając od szybkości ścinania 1022 s^{-1} , a kończąc na szybkości $1,7\text{ s}^{-1}$. Na podstawie uzyskanych wyników obliczone zostały parametry reologiczne zaczynów (tab. 4 i 5) według modeli reologicznych: Newtona, Bingham, Ostwalda de Waele'a, Cassona oraz Herschela–Bulkleya. Potem wykonano korelację uzyskanych wyników następujących parametrów:

- lepkość plastyczna (mod. Newtona);
- lepkość plastyczna (mod. Bingham);
- granica płynięcia (mod. Bingham);
- współczynnik konsystencji (mod. Ostwalda de Waele'a);
- wykładnik potęgowy (mod. Ostwalda de Waele'a);
- lepkość Cassona (mod. Cassona);
- granica płynięcia (mod. Cassona);
- granica płynięcia (mod. Herschela–Bulkleya);
- współczynnik konsystencji (mod. Herschela–Bulkleya);
- wykładnik potęgowy (mod. Herschela–Bulkleya).

Analiza korelacyjna określonych zakresów ilości dodatku dyspergującego

W tabelach 4 oraz 5 odpowiednimi kolorami zaznaczone zostały przedziały dodatków dyspergujących o najmocniejszej korelacji, natomiast w tabeli 6 przedstawiono zakres korelowanych ilości, równanie opisujące regresję oraz wartość współczynnika Pearsona, na podstawie którego określona została współzależność porównywanego parametru reologicznego. Korelacji poddano zakres sześciu kolejnych wartości ilości dodatku dyspergującego z jednej i drugiej grupy zaczynów.

Uzyskane wyniki badań parametrów reologicznych podane zostały podstawowej analizie korelacyjnej opierającej się na wspomnianym współczynniku Pearsona. Jest on stosowany podczas badań zależności zmienności prostoliniowych, w których zmiana wartości pierwszej cechy skutkuje proporcjonalną zmianą średnich wartości drugiej cechy.

Współczynnik korelacji Pearsona obliczono na podstawie wzoru (1):

$$r_{x,y} = \frac{\text{cov}(x,y)}{Sd_x \cdot Sd_y} \quad (1)$$

gdzie:

x – odczyty wartości wybranych parametrów reologicznych zmieniających się wskutek zastosowania wzra-

stającej (w określonym zakresie) ilości dyspergatora pierwszego rodzaju (lignosulfonian),

y – odczyty wartości wybranych parametrów reologicznych zmieniających się wskutek zastosowania wzrastającej (w określonym zakresie) ilości dyspergatora drugiego rodzaju (karboksylan),

n – liczba prób.

Interpretacja siły związków korelacyjnych

Współczynnik korelacji Pearsona interpretuje się następująco:

- poniżej 0,2 – korelacja słaba (praktycznie brak związku);
- 0,2–0,4 – korelacja niska (zależność wyraźna);
- 0,4–0,6 – korelacja umiarkowana (zależność istotna);
- 0,6–0,8 – korelacja wysoka (zależność znaczna);
- 0,8–0,9 – korelacja bardzo wysoka (zależność bardzo duża);
- 0,9–1,0 – korelacja całkowita (zależność praktycznie pełna).

W celu przeprowadzenia analizy korelacyjnej wykonano dla każdego zaczynu następujący cykl obliczeń. Najpierw obliczono kowariancję (2), która określa zależność liniową między zmiennymi x i y , oraz estymator największej wiarygodności Sd_x , Sd_y (3), (4), dający najmniejsze wartości odchyżeń:

$$\text{cov}(x,y) = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n} \quad (2)$$

$$Sd_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (3)$$

$$Sd_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n}} \quad (4)$$

gdzie:

n – liczba prób.

Następnie obliczano wskaźnik determinacji liniowej (5), informujący o procencie wyjaśnionej liniowo zmienności zmiennej zależnej przez zmienną niezależną:

$$WD = r^2_{xy} \cdot 100\% \quad (5)$$

- wartości średnie

$$\bar{x} = 14,3$$

$$\bar{y} = 0,5$$

- po podstawieniu do wzorów:

$$\text{cov}(x,y) = \frac{177,444}{6} = 29,574$$

$$Sd_x = \sqrt{\frac{4859,659}{6}} = 28,46$$

$$Sd_y = \sqrt{\frac{6,486}{6}} = 1,04$$

Tabela. 3. Przykładowe dane obliczeniowe z korelacji 9-I (współcz. konsys. Herschela–Bulkleya) zakresu ilości 0,35% do 1,0% dyspergatora lignosulfonianowego z zakresem ilości 0,1% do 0,35% dyspergatora na bazie karboksylazy

Table. 3. Sample calculation data from the 9-I correlation (Herschel–Bulkley coefficient) of dispersant amounts in the range of 0.35% to 1.0% of lignosulfonate dispersant with an amount of 0.1% to 0.35% of carboxylase based dispersant

<i>n</i>	<i>x_i</i>	<i>y_i</i>	$(x_i - \bar{x})$	$(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})^2$
1	77,8528	2,8243	63,5	2,3	147,62	4035,36	5,40
2	5,0305	0,1012	-9,3	-0,4	3,71	86,45	0,16
3	2,0578	0,0219	-12,3	-0,5	5,87	150,57	0,23
4	0,9266	0,0354	-13,4	-0,5	6,23	179,61	0,22
5	0,0648	0,0130	-14,3	-0,5	6,95	203,45	0,24
6	0,0374	0,0069	-14,3	-0,5	7,05	204,23	0,24
	$\Sigma = 85,97$	$\Sigma = 3,00$			$\Sigma = 177,444$	$\Sigma = 4859,659$	$\Sigma = 6,486$

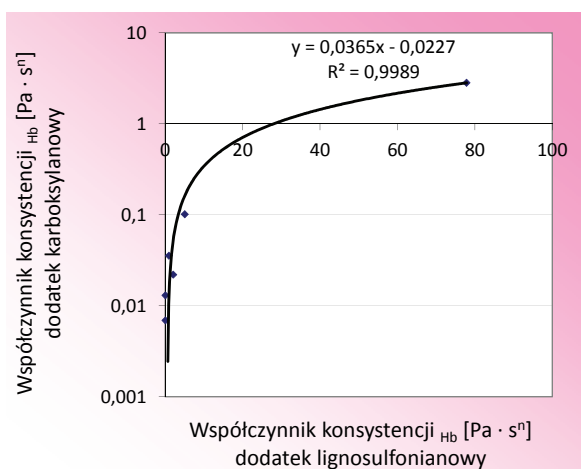
x_i – odczyty zmiany współczynnika konsystencji HB zaczynu z dodatkiem dyspergatora lignosulfonianowego w zakresie ilości od 0,35% do 1,0%
y_i – odczyty zmiany współczynnika konsystencji HB zaczynu z dodatkiem dyspergatora karboksylanowego w zakresie ilości od 0,1% do 0,35%

$$r = 0,99 \in (0,9; 1,0)$$

$$WD = (0,9994)^2 \cdot 100\%$$

$$WD = 99,89\%$$

Przeprowadzona analiza korelacyjna uzyskanych wyników badań potwierdza bardzo wysoką dodatnią korelację pomiędzy analizowanymi cechami. Dla wybranych do analizy zakresów obserwowany jest liniowy trend wzrostu wartości parametrów reologicznych. Interpretując wartości zmieniających się współczynników konsystencji, można stwierdzić, że widoczna jest bardzo wysoka dodatnia korelacja pomiędzy analizowanymi cechami. Wraz ze spadkiem współczynnika konsystencji zaczynu upłynnianego dodatkiem lignosulfonianowym w zakresie od 0,3% do 1,0% widoczna jest bardzo proporcjonalna redukcja wartości współczynnika konsystencji zaczynu upłynnianego dodatkiem dyspergującym na bazie karboksylazy w zakresie od 0,1% do 0,35% (rys. 5).



Rys. 5. Korelacja współczynnika konsystencji HB
Fig. 5. Correlation of the HB consistency coefficient

Wyniki badań i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonej analizy korelacyjnej parametrów reologicznych zaczynów upłynnianych dwoma różnymi rodzajami dodatków dyspergujących widoczne jest mocne dopasowanie określonych zakresów parametrów zaznaczonych w tabelach 4 oraz 5. Otrzymano wartości regresji liniowej *R*² w zakresie od 0,92 (korelacja wybranych zakresów wykładnika potęgowego modelu Binghama) do wartości 1,000 (korelacja wybranych zakresów współczynnika konsystencji Herschela–Bulkleya). Przeprowadzona analiza korelacyjna pozwala stwierdzić, jak mocne występuje dopasowanie wybranych zakresów parametrów reologicznych dla zaczynów upłynnianych za pomocą różnego rodzaju środków dyspergujących.

Na podstawie analizy statystycznej otrzymanych wyników badań określona została optymalna oraz najbardziej skuteczna koncentracja środków dyspergujących różniących się mechanizmem działania. W tabelach 4 oraz 5 czerwonymi liniami zaznaczono najbardziej efektywny zakres koncentracji środka dyspergującego na bazie lignosulfonianu oraz środka dyspergującego na bazie karboksylazy. Powyższe umożliwiło określenie skutecznego zakresu działania wybranych środków dyspergujących.

Na podstawie analizy statystycznej uzyskanych wyników badań parametrów reologicznych stwierdzono, że duże ilości (zakres od 0,35% do 1,0%) dodatku dyspergującego na bazie lignosulfonianów powodują upłynnienie zaczynu porównywalne do stosowania małych ilości (zakres od 0,05% do 0,30%) dodatku na bazie karboksylazy. Zakresy tych wartości wyróżnione zostały zaznaczeniem w tabelach 4 oraz 5. Ponadto najwyższy współczynnik Pearsona uzyskano podczas korelacji lepkości Cassona (rys. 6) oraz granicy płynięcia i współczynnika konsystencji w modelu Herschela–Bulkleya (tab. 6 i rys. 7). Jest to dodatkowa informacja, że parametry reologiczne zaczynów cementowych są najlepiej opisywane za pomocą tych modeli reologicznych.

Tabela 4. Parametry reologiczne zaczynów cementowych z dodatkiem dyspergatora na bazie lignosulfonianów
Table 4. Rheological parameters of cement slurries with the addition of a dispersant based on lignosulfonates

Model reologiczny	Parametry reologiczne	Próbka	Ilość dodatku dyspergującego [% bwow]											
			0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,75	1,00
Model Newtona	Lepkość dynamiczna [Pa·s]	1	0,1093	0,1022	0,0888	0,0981	0,0903	0,0754	0,0648	0,0584	0,0629	0,0453	0,0355	0,0326
	Współcz. korel. [-]	-	0	0	0,0871	0,4838	0,5628	0,5694	0,6047	0,8282	0,8958	0,1450	0,2618	
Model Binghama	Lepkość plastyczna [Pa·s]	2	0,0767	0,0725	0,0607	0,0640	0,0633	0,0449	0,0342	0,0360	0,0414	0,0294	0,0273	0,0263
	Granica płynięcia [Pa]	3	21,0492	19,1688	18,1106	22,0506	17,4121	19,6526	14,4886	13,8966	10,2368	5,3173	4,0517	
Model Ostwalda de Waele'a	Współcz. korel. [-]	-	0,8051	0,8401	0,8666	0,9123	0,9158	0,9191	0,9250	0,9276	0,9514	0,9615	0,9979	
	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	4	5,9277	5,5140	6,0467	6,0585	4,7759	6,7460	8,7002	6,4443	6,2559	5,0968	2,8595	
Model Cassona	Wykładnik potęgowy [-]	5	0,4033	0,4014	0,3618	0,3919	0,4082	0,3303	0,2601	0,2800	0,2891	0,2642	0,2904	0,3145
	Współcz. korel. [-]	-	0,9783	0,2904	0,8813	0,9378	0,956	0,9622	0,9707	0,9761	0,9784	0,9833	0,9869	0,9955
Model Hersche-la-Bulkleya	Lepkość Cassona [Pa·s]	6	0,0448	0,0413	0,0323	0,0373	0,0378	0,0230	0,0141	0,0161	0,0189	0,0127	0,0130	0,0133
	Granica płynięcia [Pa]	7	11,8005	10,9043	11,0153	12,5463	9,5730	12,4745	14,1048	9,9747	9,4591	7,2285	3,6085	2,6618
Model Hersche-la-Bulkleya	Współcz. korel. [-]	-	0,9523	0,8724	0,9015	0,9138	0,9473	0,9534	0,9609	0,966	0,9838	0,9905	0,9917	0,9955
	Granica płynięcia [Pa]	8	6,1937	1,0300	0,1795	33,8300	7,3793	43,6810	72,2580	2,0350	6,2649	6,0824	4,7956	3,8660
Model Hersche-la-Bulkleya	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	9	11,3273	7,3034	6,9168	35,3858	10,8455	46,5752	77,8528	5,0305	2,0578	0,9266	0,0648	0,0374
	Wykładnik potęgowy [-]	10	0,3027	0,3469	0,3344	0,1613	0,2853	0,1098	0,0610	0,3105	0,4433	0,5059	0,8742	0,9486
	Współcz. korel. [-]	-	0,957	0,9778	0,9865	0,9893	0,9915	0,9928	0,994	0,9947	0,9954	0,9958	0,9982	0,9988

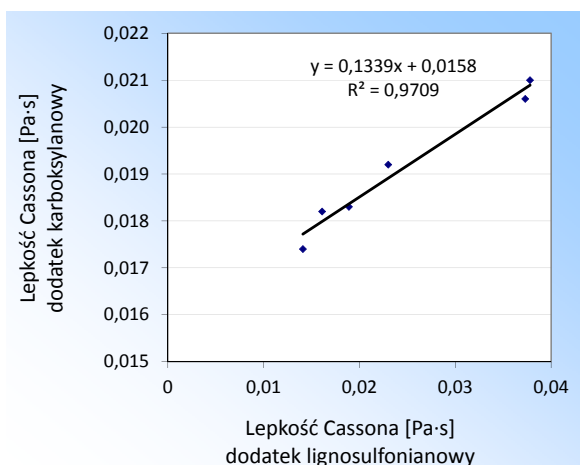
Tabela 5. Parametry reologiczne zaczynów cementowych z dodatkiem dyspergatora na bazie karboksylanów
Table 5. Rheological parameters of cement slurries with the addition of a carboxylate-based dispersant

Model reologiczny	Parametry reologiczne	Próbka	Ilość dodatku dyspergującego [% bwow]											
			0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,75	1,00
Model Newtona	Lepkość dynamiczna [Pa·s]	A	0,0837	0,0539	0,0381	0,0315	0,0320	0,0247	0,0228	0,0218	0,0208	0,0201	0,0196	0,0166
	Współcz. korel. [-]	-	0,9975	0,9974	0,9965	0,9956	0,9956	0,9941	0,9919	0,9917	0,9894	0,8751	0,5627	0,4094
Model Binghama	Lepkość plastyczna [Pa·s]	B	0,0585	0,0362	0,0303	0,0295	0,0297	0,0240	0,0224	0,0217	0,0209	0,0205	0,0200	0,0169
	Granica płynięcia [Pa]	C	16,2770	11,3724	5,0432	1,2735	1,4966	0,4469	0,2737	0,0423	0,1001	0,2531	0,2536	0,2365
Model Ostwalda de Waele'a	Współcz. korel. [-]	-	0,9999	0,9996	0,9986	0,9975	0,9975	0,9971	0,9963	0,9962	0,9952	0,9949	0,9299	0,9299
	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	D	5,2070	4,5875	2,4099	0,6460	0,6674	0,2179	0,2170	0,1294	0,0829	0,0625	0,0549	0,0517
Model Cassona	Wykładnik potęgowy [-]	E	0,3758	0,3170	0,3312	0,4754	0,4802	0,6169	0,5929	0,6653	0,7272	0,7561	0,7759	0,7540
	Współcz. korel. [-]	-	0,9938	0,9915	0,9213	0,9105	0,8956	0,8886	0,8870	0,8860	0,8760	0,8741	0,8701	0,8654
Model Hersche-la-Bulkleya	Lepkość Cassona [Pa·s]	F	0,0328	0,0184	0,0160	0,0206	0,0210	0,0192	0,0174	0,0182	0,0183	0,0183	0,0180	0,0150
	Granica płynięcia [Pa]	G	9,5156	7,2358	3,1748	0,6230	0,6893	0,1740	0,1504	0,0549	0,0167	0,0024	0,0012	0,0019
Model Hersche-la-Bulkleya	Współcz. korel. [-]	-	0,9980	0,9970	0,9950	0,9938	0,9938	0,9928	0,9924	0,9920	0,9904	0,9897	0,9708	0,9643
	Granica płynięcia [Pa]	H	0,7826	2,5098	4,1858	1,4312	1,3951	0,6970	0,6891	0,4264	0,2590	0,1833	0,1780	0,1849
Model Hersche-la-Bulkleya	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	I	6,2458	2,8243	0,1012	0,0219	0,0354	0,0130	0,0069	0,0071	0,0071	0,0051	0,0048	0,0031
	Wykładnik potęgowy [-]	J	0,3434	0,3855	0,8248	1,0435	0,9743	1,0891	1,1724	1,1632	1,1574	1,2046	1,2090	1,2491
	Współcz. korel. [-]	-	0,9996	0,9993	1	1	0,9999	0,9998	0,9998	0,9997	0,9997	0,9985	0,9958	0,994

Tabela 6. Korelacja wybranych zakresów koncentracji badanych dodatków dyspergujących

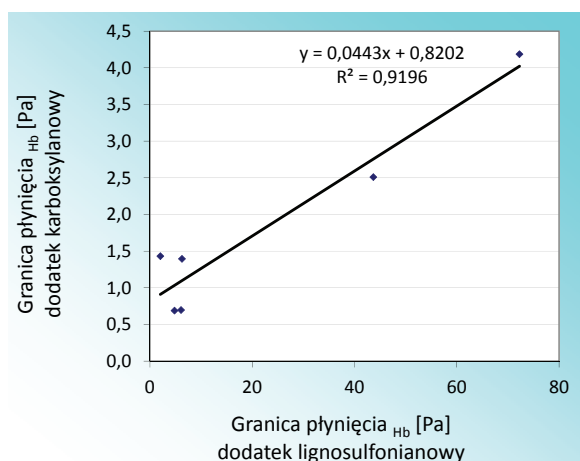
Table 6. Correlation of selected concentration ranges of tested dispersing additives

Korelacja próbek ozn.	Rodzaj parametru reologicznego	Korelowany zakres ilości dodatku dyspergowanego	Równanie regresji $y = ax \pm b$	Wartość R^2
1↔A	Lepkość dynamiczna (Newtona)	<0,25%÷0,5%> ↔ <0,05%÷0,3%>	$y = 1,3577x - 0,0459$	$R^2 = 0,9102$
2↔B	Lepkość plastyczna (Binghama)	<0,25%÷0,5%> ↔ <0,05%÷0,3%>	$y = 0,997x - 0,0067$	$R^2 = 0,9443$
3↔C	Granica płynięcia (Binghama)	<0,35%÷1,0%> ↔ <0,05%÷0,3%>	$y = 0,9766x - 5,0434$	$R^2 = 0,8130$
4↔D	Współcz. konsystencji (Ostwalda de Waele'a)	<0,35%÷1,0%> ↔ <0,1%÷0,35%>	$y = 0,0272x - 0,0155$	$R^2 = 0,7947$
5↔E	Wykładnik potęgowy (Ostwalda de Waele'a)	<0,15%÷0,4%> ↔ <0,05%÷0,3%>	$y = -1,6451x + 0,99$	$R^2 = 0,7456$
6↔F	Lepkość plastyczna (Cassona)	<0,2%÷0,45%> ↔ <0,2%÷0,45%>	$y = 0,1339x + 0,0158$	$R^2 = 0,9709$
7↔G	Granica płynięcia (Cassona)	<0,35%÷1,0%> ↔ <0,05%÷0,3%>	$y = 0,8305x - 2,9423$	$R^2 = 0,8150$
8↔H	Granica płynięcia (Herschela–Bulkleya)	<0,3%÷0,75%> ↔ <0,1%÷0,35%>	$y = 0,0443x + 0,8202$	$R^2 = 0,9196$
9↔I	Współczynnik konsystencji (Herschela–Bulkleya)	<0,35%÷1,0%> ↔ <0,1%÷0,35%>	$y = 0,0365x - 0,0227$	$R^2 = 0,9989$
10↔J	Wykładnik potęgowy (Herschela–Bulkleya)	<0,35%÷1,0%> ↔ <0,15%÷0,4%>	$y = 0,3545x + 0,8588$	$R^2 = 0,8362$



Rys. 6. Korelacja lepkości plastycznej Cassona

Fig. 6. Casson plastic viscosity correlation



Rys. 7. Korelacja granicy płynięcia HB

Fig. 7. Correlation of the HB flow limit

Interpretując wyniki korelacji parametrów reologicznych zaczynów upłynnianych za pomocą dodatku dyspergującego na bazie karboksylazy, którego działanie polega w głównej

mierze na mechanizmach sterycznych, zauważa się jego większą skuteczność upłynniania zaczynu cementowego. Korzyści płynące z takiego działania superplastyfikatora nowej generacji (do którego należy dodatek dyspergujący na bazie karboksylazy) przekładają się na możliwość zastosowania mniejszych ilości danego środka, co pozwala na lepsze rozplaniowanie materiałów pod kątem logistycznym (zajmują mniej miejsca). Jak wiadomo, w obecnych czasach, kiedy to bilans kosztów dziennych wymusza zachowanie odpowiednich reżimów w warunkach wiertniczych, wskazane jest obniżenie objętości danego środka przy zachowaniu porównywalnej skuteczności.

Podczas prac badawczych korelacji poddano wszystkie zakresy stężeń środka dyspergującego od 0,05% do 1,0%, natomiast w publikacji zaznaczone zostały tylko zakresy o najefektywniejszym działaniu. W trakcie prac zaobserwowano znaczne różnice w ilości stosowanego dodatku dyspergującego w zależności od jego mechanizmu działania. Dodatki upłynniające należące do grupy lignosulfonianów, których zasada działania polega głównie na mechanizmach dyspersyjnych, smarnych oraz hydrofilowych, wymagają znacznie większej ilości do zastosowania w celu uzyskania oczekiwanych rezultatów. Optymalna skuteczność jest widoczna przy użyciu ilości od 0,35% do nawet 1,0%. Natomiast w przypadku zastosowania dodatku dyspergującego na bazie karboksylazy, którego zasada działania opiera się głównie na mechanizmach sterycznych i elektrostatycznych, skuteczna koncentracja środka zaczyna się już od 0,05% i kończy na 0,3% (bwow).

Podsumowanie i wnioski

Zrealizowane prace badawcze oraz analiza korelacyjna umożliwiły wytypowanie efektywnych zakresów stosowalności,

a następnie wychwycenie podobieństwa działania analizowanych środków dyspergujących. Określone zostały również skuteczne wartości dodatku dyspergującego w zależności od mechanizmu jego działania. Potwierdzono tezę, że skuteczność upłynniania zaczynu jest uzależniona od mechanizmu działania dodatku upłynniającego. W zależności od mechanizmu upłynniania istnieje możliwość przyjęcia określonych zakresów stosowalności danego dodatku upłynniającego pod kątem regulowania parametrów takich jak lepkość plastyczna, granica płynięcia czy współczynnik konsystencji.

Na podstawie uzyskanych wyników oraz sporządzonej statystycznej analizy korelacyjnej parametrów reologicznych sformułowano następujące wnioski końcowe:

- Skuteczność działania dodatku dyspergującego, a co się z tym wiąże – jego skuteczny zakres stosowalności, zależy od jego mechanizmu działania.
- Zaczyny upłynniane przy użyciu niewielkich ilości środków dyspergujących na bazie karboksylazy wykazują powinowactwo w uzyskiwanych wartościach parametrów reologicznych do zaczynów modyfikowanych za pomocą upłynniaczy na osnowie soli sodowych polikondensatów formaldehydowych kwasów naftalenosulfonowych.
- Wszystkie zaczyny z dodatkiem środków dyspergujących najlepiej opisywane były przez model Herschela–Bulkleya, a niekiedy przez model Cassona.
- Na podstawie znajomości rodzaju danego środka oraz jego mechanizmu upłynniania możliwe jest już na wstępie określenie optymalnego zakresu stosowalności. Jednakże nie wyklucza to potrzeby każdorazowego wykonania badań laboratoryjnych konkretnego zaczynu sporządzonego dla określonych warunków geologiczno-technologicznych.

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt. *Analiza możliwości poprawy parametrów technologicznych zaczynu cementowego za pomocą domieszki grafenu* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0024/KW/2020, nr archiwalny: DK-4100/0024/2020 oraz pracy badawczej pt. *Wpływ grafenu na poprawę parametrów mechanicznych płaszcza cementowego* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0096/KW/2020, nr archiwalny: DK-4100/0096/2020.

Literatura

- Ali M., Jarni H.H., Aftab A., Ismail A.R., Saady N.M.C., Sahito M.F., Keshavarz A., Iglauer S., Sarmadivaleh M., 2020. Nanomaterial-Based Drilling Fluids for Exploitation of Unconventional Reservoirs: A Review. *Energies*, 13: 3417. DOI: 10.3390/en13133417.
- Dębińska E., 2013. Wyznaczanie statycznej wytrzymałości strukturalnej i wczesnej wytrzymałości mechanicznej zaczynów cementowych. *Nafta-Gaz*, 2: 134–142.
- Jasiczak J., Mikołajczyk P., 1997. Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami. Przegląd tendencji krajowych i zagranicznych. *Wydaw. Politechniki Poznańskiej, Poznań*.

- Kremieniewski M., 2018. Wpływ środków regulujących czas wiązania na parametry reologiczne zaczynu cementowego. *Nafta-Gaz*, 11: 828–838. DOI: 10.18668/NG.2018.11.07.
- Kremieniewski M., 2019. Rola plastyfikatora w projektowaniu zaczynu lekkiego o podwyższonej stabilności sedymentacyjnej. *Nafta-Gaz*, 9: 571–578. DOI: 10.18668/NG.2019.09.06.
- Kremieniewski M., 2020a. Recipe of Lightweight Slurry with High Early Strength of the Resultant Cement Sheath. *Energies*, 1(7): 1583. DOI: 10.3390/en13071583.
- Kremieniewski M., 2020b. Ultra-Lightweight Cement Slurry to Seal Wellbore of Poor Wellbore Stability. *Energies*, 13(12): 3124. DOI: 10.3390/en13123124.
- Kremieniewski M., 2020c. Zmiana parametrów reologicznych zaczynu lateksowego pod wpływem dodatku mikrosfery. *Nafta-Gaz*, 1: 37–45. DOI: 10.18668/NG.2020.01.05.
- Kremieniewski M., 2020d. Zmiana wczesnej wytrzymałości na ściskanie pod wpływem wybranych środków poprawiających stabilność sedymentacyjną. *Nafta-Gaz*, 7: 466–473. DOI: 10.18668/NG.2020.07.05.
- Kremieniewski M., Stryczek S., 2019. Zastosowanie cementu wysokoglinowego do sporządzania zaczynów uszczelniających w technologiach wiertniczych. *Cement Wapno Beton*, 3, 215–226.
- Kremieniewski M., Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., 2016. Zmniejszanie porowatości stwardniałych zaczynów wiertniczych poprzez wprowadzenie dodatków drobnoziarnistych. *Cement Wapno Beton*, 5: 325–335.
- Kurdowski W., 2010. Chemia cementu i betonu. *Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa*.
- Łukowski P., 2013. Rola chemii budowlanej w kształtowaniu współczesnego betonu. *Materiały Budowlane*, 11: 96–97.
- Sitarz M., Urban M., Hager I., 2020. Rheology and Mechanical Properties of Fly Ash-Based Geopolymer Mortars with Ground Granulated Blast Furnace Slag Addition. *Energies*, 13(10): 2639. DOI: 10.3390/en13102639.
- Skrzypaszek K., Stryczek S., Wiśniowski R., 2015. Wpływ współczynnika wodno-cementowego na rodzaj modelu reologicznego zaczynu cementowego. *Nafta-Gaz*, 1: 18–23.
- Stryczek S. (red.), Małolepszy J., Gonet A., Wiśniowski R., Kotwica Ł., 2011. Wpływ dodatków mineralnych na kształtowanie się właściwości technologicznych zaczynów uszczelniających stosowanych w wiertnictwie i geoinżynierii. *Wydawnictwo S.C.M.R. Wioska z Chorzowa, Kraków*.
- Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., 2007. Wpływ plastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów uszczelniających do prac geoinżynierskich. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 24(1): 535–552.
- Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., Ferens W., 2009. Parametry reologiczne świeżych zaczynów uszczelniających w zależności od czasu ich sporządzania. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 1–2(26): 369–382.
- Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., Złotkowski A., 2010. Wpływ rodzaju cementu na właściwości reologiczne zaczynów uszczelniających stosowanych w technologiach wiertniczych. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 27(4): 721–739.
- Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., Złotkowski A., 2014. The influence of time of rheological parameters of fresh cement slurries. *AGH Drilling, Oil, Gas*, 31(1): 123–133.
- Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., Złotkowski A., Ziaja J., 2013. Influence of polycarboxylate superplasticizers on rheological properties of cement slurries used in drilling technologies. *Archives of Mining Sciences*, 58(3): 719–728.
- Stryczek S., Wiśniowski R., Kumala B., 2008. Wpływ superplastyfikatora na parametry technologiczne zaczynów uszczelniających

- sporządzonych na osnowie cementów portlandzko-popiołowych. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 25(2): 717–731.
- Tahir M., Hincapie R.E., Ganzer L., 2020. Influence of Sulfate Ions on the Combined Application of Modified Water and Polymer Flooding – Rheology and Oil Recovery. *Energies*, 13: 2356. DOI: 10.3390/en13092356.
- Tao C., Kutchko B.G., Rosenbaum E., Massoudi M., 2020. A Review of Rheological Modeling of Cement Slurry in Oil Well Applications. *Energies*, 13: 570. DOI: 10.3390/en13030570.
- Tao C., Kutchko B.G., Rosenbaum E., Wu W.-T., Massoudi M., 2019. Steady Flow of a Cement Slurry. *Energies*, 12: 2604. DOI: 10.3390/en12132604.
- Wiśniowski R., 2001. Metodyka określania modeli reologicznych cieczy wiertniczej. *Zeszyty Naukowe AGH. Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 18(1): 247–261.
- Wiśniowski R., Skrzypaszek K., 2006. Analiza modeli reologicznych stosowanych w technologiach inżynierskich. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 23(1): 523–532.
- Wiśniowski R., Skrzypaszek K., Małachowski T., 2020. Selection of a Suitable Rheological Model for Drilling Fluid Using Applied Numerical Methods. *Energies*, 13: 3192. DOI: 10.3390/en13123192.
- Wiśniowski R., Stryczek S., Skrzypaszek K., 2007. Kierunki rozwoju badań nad reologią płynów wiertniczych. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 24(1): 595–607.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- PN-EN 934-2 *Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Cz. 2: Domieszki do betonu. Definicje, wymagania, zgodność, oznakowanie i etykietowanie.*
- PN EN ISO 10426-1 *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 1: Specyfikacja.*
- PN-EN 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych.*



Dr inż. Marcin KREMIEŃIEWSKI
 Adiunkt w Zakładzie Technologii Wiercenia
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: marcin.kremieniewski@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU UŻYTKOWANIA PALIW

- badania typu urządzeń spalających paliwa gazowe według norm odniesienia w celu potwierdzenia zgodności z Rozporządzeniem UE 2016/426 (GAR);
- badania sprawności kotłów wodnych zasilanych paliwami gazowymi i olejowymi na zgodność z Dyrektywą 92/42/EWG;
- badania instalacji elektrycznych urządzeń gazowych i drobnego sprzętu domowego na zgodność z Dyrektywą 2014/35/UE „Niskie napięcia”;
- badania urządzeń grzewczych typu kominki oraz kuchnie i kotle na paliwo stałe, w oparciu o normy zharmonizowane z Rozporządzeniem UE CPR 305/2011;
- badania zapalniczek gazowych i ich zgodności z wymaganiami normy PN-EN ISO 9994 oraz ich zabezpieczenia przed uruchomieniem przez dzieci, zgodnie z normą PN-EN 13869;
- badania kominów metalowych i ceramicznych na zgodność z normami zharmonizowanymi z Rozporządzeniem UE CPR 305/2011;
- badania i wydawanie opinii technicznych o możliwości bezpiecznego użytkowania przemysłowych urządzeń zasilanych gazem;
- projektowanie i wykonanie mieszalni gazów oraz badanie zamienności paliw;
- ekspertyzy sądowe w zakresie użytkowania gazu;
- ekspertyzy termograficzne instalacji technicznych, maszyn i urządzeń mechanicznych, elektrycznych gazowych i grzewczych.



Kierownik: mgr inż. Robert Wojtowicz Adres: ul. Bagrowa 1, 30-733 Kraków
 Telefon: 12 617 74 65 Faks: 12 653 16 65 E-mail: robert.wojtowicz@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
 – Państwowy Instytut Badawczy