

Marcin Kremieniewski

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Zmiana parametrów technologicznych zaczynu cementowego pod wpływem przeciwsedymentacyjnego dodatku żywicy ksantanowej

Projektowane zaczyny cementowe zawierają w swoim składzie szereg różnego rodzaju środków, które zgodnie z oczekiwaniami mają za zadanie zmienić parametry technologiczne opracowywanej receptury. Obecność w zaczynie cementowym drobnych frakcji, zarówno spoiwa hydraulicznego, jak również dodatków modyfikujących parametry zaczynu, może powodować frakcjonowanie fazy stałej [6]. W celu wyeliminowania tego zjawiska wymagane jest zastosowanie środków powodujących zatrzymanie drobnych cząstek w całej objętości zaczynu. Dodatkami takimi są zazwyczaj odpowiednie polimery wielkocząsteczkowe. Jednakże niekiedy powodują one znaczny wzrost lepkości zaczynu, co w efekcie może wywoływać problemy, począwszy od trudności z zatłoczeniem zaczynu, a skończywszy na znacznym wzroście ciśnienia tłoczonego zaczynu w przestrzeni pierścieniowej i pozarurowej [10]. Z uwagi na powyższe postanowiono zastosować nieużywany podczas projektowania zaczynów biopolimer żywicy ksantanowej, stosowany dotychczas w technologii płuczek wiertniczych. W trakcie realizacji prac badawczych, których celem było określenie zmiany parametrów technologicznych świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego za pomocą biopolimeru żywicy ksantanowej, sporządzono kontrolne receptury zaczynów, w celu dokonania porównania działania zastosowanego dodatku. W badaniach określone zostały takie właściwości zaczynu jak: parametry reologiczne, filtracja, czas gęstnienia, odstój wody, stabilność sedymentacyjna. Dla próbek stwardniałych zaczynów wyznaczono wpływ dodatku żywicy ksantanowej na parametry mechaniczne (wytrzymałość na ściskanie), parametry fizyko mechaniczne (przyczepność do rur stalowych i przyczepność do formacji skalnej). Dodatkowo stwardniały zaczyn cementowy poddano badaniom opisującym mikrostrukturę próbki (wykonane zostały badania porowatości oraz przepuszczalności). W celu określenia wpływu biopolimeru żywicy ksantanowej na parametry zaczynu i powstałego z niego stwardniałego zaczynu, wykonano testy dla receptur przeznaczonych do uszczelniania otworów w warunkach otworowych o temperaturze od 30°C do 90°C oraz ciśnieniu od 5 MPa do 35 MPa.

Słowa kluczowe: zaczyn cementowy, sedymentacja, frakcjonowanie, żywica ksantanowa, płaszcz cementowy.

Changing the technological parameters of cement slurry by the antisedimentation addition of xanthan gum

Designed cement slurries contain a number of different types of measures that are designed to change the technological parameters of the recipe being developed as expected. The presence of fine fractions in the cement slurry, both hydraulic binder as well as additives modifying parameters, may result in solid phase fractionation [6]. In order to eliminate this phenomenon, it is required to use agents that retain fine particles in the entire volume of the cement slurry. Such additives are usually suitable macromolecular polymers. However, they sometimes cause a significant increase in the viscosity of the slurry, which in turn may cause problems ranging from difficulties with the injection of the grout, and ending with a significant increase of the pressure in the annular space [10]. In view of the above, it was decided to use a biopolymer of xanthan resin, not used in the design of cement slurries, but has been used until now in the technology of drilling fluids. During the implementation of research works aimed at determining the change of technological parameters of fresh and hardened cement slurry with a biopolymer of xanthan gum, control slurry formulations were made to compare the effect of the additive used. In the research, properties of the cement slurry were determined such as: rheological parameters, filtration, thickening time, water retention, sedimentation stability. For samples of hardened slurries, the effect of the addition of xanthan gum on the mechanical parameters (compressive strength), physico-mechanical parameters (adhesion to steel pipes and adhesion to rock formation) was determined. In addition, the hardened cement slurry was subjected to tests describing the microstructure of the sample (porosity and permeability tests were carried out). In order to determine the influence of biopolymer of xanthan gum on the

parameters of grout and the hardened grout resulting from it, tests were carried out for recipes intended to seal openings in borehole conditions at 30° C to 90° C and pressure from 5 MPa to 35 MPa.

Key words: cement slurry, sedimentation, fractionation, xanthan gum, cement bond.

Wprowadzenie

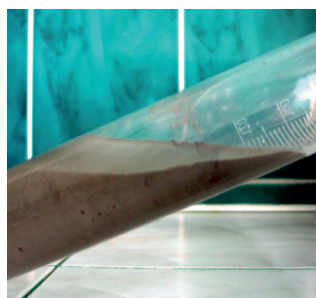
Jakość zaprojektowanego zaczynu cementowego wywiera znaczny wpływ na skuteczność zaizolowania strefy przepuszczalnej znajdującej się poza kolumną rur okładzinowych. Zarówno projektowane receptury zaczynów, jak również tworzący się z nich płaszcz cementowy powinny spełniać określone przez normy wymagania. Aby uzyskać planowany efekt końcowy zabiegu cementowania, czyli odpowiednią szczelność płaszczu cementowego, oraz otrzymać wymagane parametry technologiczne zarówno świeżego, jak i stwardniałego zaczynu cementowego, należy recepturę zaczynu poddać modyfikacjom przy użyciu różnego rodzaju środków lub opracować ją na nowo [3, 8]. Z uwagi na wzrostowy w ostatnich latach trend do realizacji wierceń otworów kierunkowych i horyzontalnych projektowane są również zaczyny do uszczelniania kolumn rur w tego rodzaju odwiertach. Należy zaznaczyć, że receptury zaczynów przeznaczonych do takich otworów charakteryzują się znacznie bardziej rygorystycznymi parametrami niż ma to miejsce w przypadku cementowania otworów pionowych [12, 19]. Niepodważalnym faktem jest to, iż parametry każdego zaczynu cementowego są projektowane w zależności od warunków geo-

logiczno-technicznych panujących w otworze, w którym następuje proces wiązania i tworzenia się stwardniałego zaczynu cementowego. Dlatego też konieczne jest określenie wpływu zastosowanych środków nie tylko na wybrane cechy świeżego zaczynu cementowego, ale również kompleksowa analiza wszystkich parametrów pod kątem zastosowanego dodatku [9, 11]. Laboratoryjne badanie parametrów technologicznych zaczynu cementowego przed zabiegiem cementowania jest bardzo ważne, z uwagi na możliwość wychwycenia ewentualnych nieprawidłowości w parametrach projektowanego składu zaczynu cementowego już na etapie przygotowywania opracowywanej receptury. Jest to istotne, ponieważ wystąpienie ewentualnych komplikacji wiąże się z trudnościami w likwidowaniu np.: międzykanałowych przepływów gazowych (migracji gazu) czy wypływów medium złożowego z przestrzeni międzyrurowych i pozarurowych (ekshalacji) [5, 7]. Nadmienić również należy, iż koszty docementowania odwiertu są bardzo wysokie. W związku z powyższymi aspektami szczegółowa analiza wpływu stosowanego dodatku nie powinna być pomijana w opracowaniach i publikacjach naukowych.

Biopolimer jako dodatek poprawiający stabilność sedymentacyjną zaczynu cementowego

Zróżnicowane warunki geologiczno-techniczne otworu wiertniczego wymuszają stosowanie odpowiednich dodatków w celu opracowania zaczynu o parametrach dostosowanych do wymagań zawartych w projekcie cementowania rur. Szczególny rodzaj wierceń stanowią wspomniane wcześniej otwory kierunkowe i horyzontalne, w których to wymagania są znacznie wyższe niż w przypadku otworów pionowych [16, 22]. Zwraca się szczególną uwagę na takie parametry jak stabilność sedymentacyjna oraz współtowarzyszająca wartość odstoju wody (wartość wody wolnej; fotografia 1) zaczynu przeznaczonego do uszczelniania otworów kierunkowych. Są to konstytutywne parametry decydujące o przydatności zaczynu do uszczelniania otworów kierunkowych [9].

Obecne w zaczynie cząstki ziaren charakteryzujące się większą gęstością od gęstości

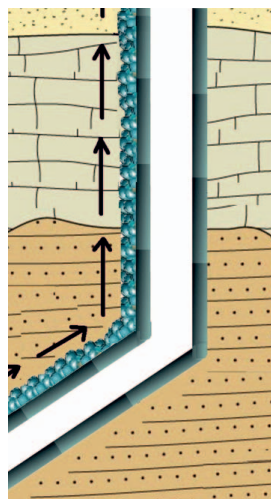


Fot. 1. Odstój wody w zaczynie o niskiej stabilności sedymentacyjnej

wody zarobowej wskutek sił grawitacji opadają w najniższy punkt otworu. Efekt frakcjonowania zaczynu cementowego w otworze pionowym zachodzi na znacznej długości i dlatego zjawisko to jest trudne do zaobserwowania. Natomiast w otworach kierunkowych i poziomych rozwarstwienie możliwe jest do zaobserwowania już na długości kilkunastu centymetrów. Powyższe powoduje, iż jednorodność struktury świeżego zaczynu w otworach kierunkowych i horyzontalnych jest niezwykle ważna [17, 18]. Należy wspomnieć, że zaczyn cementowy ulegający frakcjonowaniu może wykazywać w górnej części otworu wiertniczego obniżoną gęstość, efektem czego będzie występowanie anizotropii w strukturze stwardniałego zaczynu. Płaszcz cementowy powstały z zaczynu o znacznej sedymentacji będzie posiadał różne wartości parametrów mechanicznych i fizykomechanicznych w różnych punktach pomiaru [6, 10]. Jeżeli dodatkowo nastąpi wydzielanie wody wolnej (odstój wody) w cementowanej przestrzeni pierścieniowej pod górną częścią ściany otworu poziomego lub silnie odchylonego od pionu, to po związaniu cementu przestrzeń ta stanowić będzie przestrzeń (rysunek 1) pozwalającą na prze-

plyw gazu wzdłuż kolumny rur na kontakcie stwardniały zaczyn cementowy–rura okładzinowa.

W celu wyeliminowania tych niekorzystnych czynników, które powiązane są z brakiem stabilności sedymentacyjnej zaczynu cementowego, stosuje się różnego rodzaju środki przeciwsedymentacyjne. Do takich materiałów należy między innymi bentonit, który ogranicza wytrącanie się cząstek z zaczynu cementowego i ma właściwości absorpcyjne, przez co redukuje ilość wolnej wody w zaczynie. Jednakże, jak podaje literatura [12], wzrost koncentracji bentonitu w zaczynie powoduje obniżenie parametrów mechanicznych tworzącego się kamienia cementowego (rysunek 2). Odpowiednim rodzajem środków, które umożliwiają poprawę stabilności sedymentacyjnej zaczynu, są rozpuszczalne w wodzie polimery, które na skutek wzrostu lepkości wody międzykrystalicznej ograniczają frakcjonowanie drobnych ziaren. Również dodatek do zaczynu metakrzemianu sodu (szkła wodnego), krzemionki, pyłu krzemionkowego lub soli metalicznych, takich jak NiCl_2 lub MgCl_2 , przyczynia się do redukcji ilości wolnej wody oraz do ograniczenia sedymentacji zaczynu. Dotychczas realizowane były prace badawcze nad zastosowaniem biopolimerów w zaczynach cementowych, ale tylko pod kątem ich wpływu na lepkość i filtrację. Jak wiadomo, dodatek żywicy ksantanowej (znanej pod nazwą gumy guarowej, gumy lub

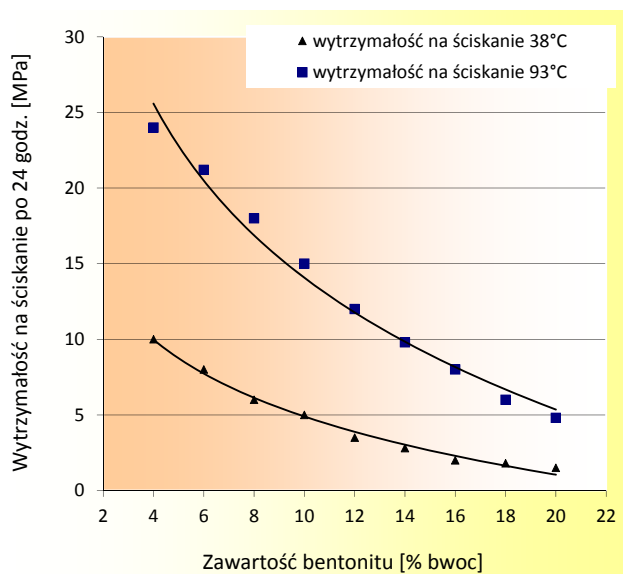


Rys. 1. Brak szczelności płaszczu cementowego i przepływ gazu na skutek wysokiego odstoju wody

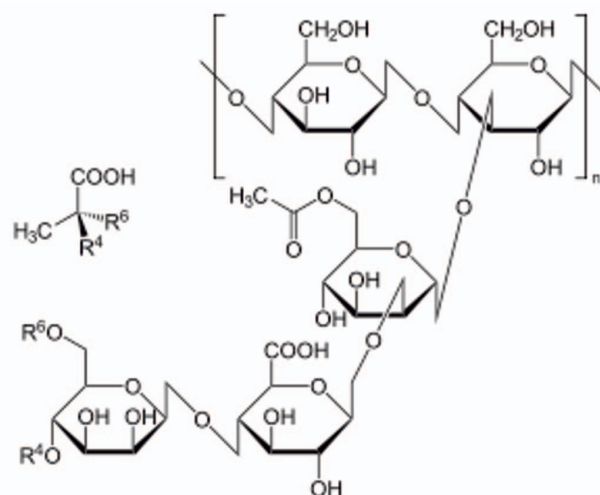
gumy ksantanowej czy popularnego XCD) jest stosowany do regulowania parametrów płuczki wiertniczej. Jednak na chwilę obecną nie ma zbyt wielu wzmianek w literaturze (poza pozycją 24) o stosowaniu tego rodzaju środka do regulacji parametrów technologicznych zaczynu cementowego.

Badania prowadzone w latach 90. wykazywały niewielką zdolność biopolimerów do zawieszania cząsteczek stałych w zaczynie cementowym, co skutkowało obniżeniem wartości wolnej wody. Takie działanie powinno być również przyczynić do poprawy stabilności sedymentacyjnej zaczynu cementowego oraz wyeliminowania anizotropii płaszczu cementowego. Biopolimery powodują wzrost lepkości cieczy wiertniczych (płuczki, cieczy buforowej) i najprawdopodobniej również zaczynu cementowego.

Surowcami wyjściowymi do produkcji biopolimerów jest głównie krochmal, melasa, otręby bądź mąka [4, 14]. Biopolimery syntezuje się przy udziale mikroorganizmów i w zależności od użytych szczepów bakterii uzyskuje się preparaty o różnych właściwościach. W technologii cieczy wiertniczych największe znaczenie mają biopolimery otrzymywane poprzez działanie bakterii rodzaju *Xantomonas Campestris* na glukozę, gdzie w wyniku fermentacji uzyskuje się polisacharyd nazywany żywicą ksantanową (rysunek 3) (XCD, xanthan gum) [1, 24].



Rys. 2. Wpływ dodatku bentonitu na wytrzymałość na ściskanie przykładowego zaczynu



Rys. 3. Struktura chemiczna żywicy ksantanowej

Biopolimery charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie słodkiej, morskiej i roztworach soli o dowolnym stężeniu. Roztwory biopolimerów nie ulegają koagulacji pod wpływem soli metali dwuwartościowych. Żywica ksantanowa wykazuje dobrą rozpuszczalność w cieczach o zakresie pH od 3 do 12. Biopolimery pozwalają na uzyskanie w cieczach wiertniczych wymaganych parametrów reologicznych, jednak wpływają również na zmianę filtracji. Nazwy handlowe żywicy ksantanowej to np.: Kelzan, Biovis, XCD, Rhodopol.

Roztwory wodne żywicy ksantanowej posiadają wysokie wartości granicy płynięcia i wytrzymałości strukturalnej przy stosunkowo niskiej lepkości, co może być korzystne podczas projektowania zaczynu o wysokiej stabilności sedymentacyjnej. Dodatkowo roztwory tego rodzaju wykazują własności pseudoplastyczne, tj. posiadają małe wartości lepkości przy dużych szybkościach ścinania oraz duże lepkości przy małych szybkościach ścinania [12, 15, 24].

Jak podkreślono powyżej, żywica ksantanowa to polisacharyd. Wiadomo również, że obecność wielocukrów w zaczynie cementowym wpływa na wydłużenie czasu wiązania i czasu gęstnienia zaczynu cementowego. W związku z tym podjęto decyzję o kompleksowym badaniu wpływu dodatku żywicy ksantanowej na parametry technologiczne, zarówno świeżego, jak i stwardniałego zaczynu cementowego, a nie tylko na parametry decydujące o stabilności sedymentacyjnej.

Przebieg prac badawczych

Badania mające na celu ukazanie zmian parametrów świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego wskutek zastosowania dodatku przeciwsedymentacyjnego żywicy ksantanowej wykonywano w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających INiG – PIB w oparciu o normy: PN-85/G-02320 *Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych*, PN-EN 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych* oraz API SPEC 10 *Specification for materials and testing for well cements*.

Zaprezentowany w niniejszej publikacji cykl badawczy polegał na wykazaniu wpływu dodatku żywicy ksantanowej na zmianę parametrów technologicznych zaczynu cementowego.

W celu określenia wpływu żywicy ksantanowej na parametry technologiczne zaczynu cementowego oraz powstałego płaszcza cementowego badaniom poddano osiem receptur

zaczynów. Aby dokonać porównania parametrów zaczynów modyfikowanych stosowanym dodatkiem, sporządzono również receptury kontrolne nieposiadające w składzie dodatku żywicy ksantanowej oznaczonej w dalszej części publikacji jako ZK. Zaczynami modyfikowanymi były 4 składy z dodatkiem żywicy ksantanowej. W celu wychwycenia działania ZK na parametry zaczynu w możliwie szerokim zakresie warunków otworowych, badania wykonano dla następujących temperatur: 30°C, 50°C, 70°C i 90°C, oraz przyporządkowanych im ciśnień: 5 MPa, 18 MPa, 25 MPa i 35 MPa. Podczas projektowania zaczynów cementowych materiałem wiążącym był cement wiertniczy G HSR. Wybór taki uwarunkowano stosowaniem tego rodzaju spoiwa w warunkach przemysłowych. Nadmienić należy, że w płytkich otworach, charakteryzujących się niskimi temperaturami i ciśnieniami dennymi, używany jest cement portlandzki klasy CEM I 32,5R. Jednakże

Tablica 1. Receptury zaczynów cementowych dla warunków otworowych
Spoiwo wiążące: cement G HSR = 100%, mikrocement 20,0%

Lp.	Skład (Nr) współczynnik (w/c)	Temperatura [°C] Ciśnienie [MPa]	Dodatek odpniający	Dodatek antyfiltracyjny	Dodatek upłynniający	Lateks	Stabilizator lateksu	KCl /bwow/	Żywica ksantanowa	Dodatek speczniający	CaCl ₂	Dodatek opóźniający
1	Nr 1 w/c = 0,50	30°C 5 MPa	0,3	0,20	0,20	10,0	1,0	3,0	–	0,3	4,0	–
2	Nr 2 w/c = 0,50		0,3		0,20				0,1		2,0	–
3	Nr 3 w/c = 0,50	50°C 18 MPa	0,3		0,10				–		–	0,10
4	Nr 4 w/c = 0,50		0,3		0,10				0,1		–	0,10
5	Nr 5 w/c = 0,57	70°C 25 MPa	0,4		0,20				–		–	0,05
6	Nr 6 w/c = 0,57		0,4		0,20				0,1		–	0,05
7	Nr 7 w/c = 0,50	90°C 35 MPa	0,5		0,25				–		–	0,25
8	Nr 8 w/c = 0,50		0,5		0,25				0,1		–	0,25

Tablica 2. Parametry badanych zaczynów cementowych

Lp.	Nr zaczynu	Rodzaj cementu	Temp. [°C] Ciśnienie [MPa]	Gęstość [kg/m ³]	Stabilność sedymentacyjna (gęstość w punkcie pomiaru) [kg/m ³]			Rozlewność [mm]	Odstój wody [%]	Filtracja [cm ³ / 30min]	Czas gęstnienia* [godz:min]		Odczyty z aparatu Fann [j.F.** przy obr./min]					
					góra	środek	dół				30Bc	100Bc	600	300	200	100	6	3
1	1	G HSR	30°C 5 MPa	1 885	1 880	1 885	1 890	245	0,3	46,0	4:20	4:50	190	107	78	45	14	10
2	2			1 885	1 885	1 885	1 885	230	0,0	35,0	2:48	3:34	312	174	125	72	10	8
3	3		50°C 18 Pa	1 840	1 830	1 840	1 850	215	0,2	56,0	3:17	3:39	207	119	89	55	16	14
4	4			1 840	1 840	1 840	1 840	215	0,0	112,0	3:27	3:55	215	121	91	56	16	14
5	5		70°C 25 Pa	1 780	1 765	1 780	1 795	290	0,2	70,0	4:10	4:50	131	70	49	27	3	2
6	6			1 780	1 780	1 780	1 780	255	0,1	132,0	3:05	3:30	123	67	48	27	4	3
7	7		90°C 35 Pa	1 840	1 835	1 840	1 845	265	0,1	82,0	6:02	6:52	216	120	85	49	6	4
8	8			1 840	1 840	1 840	1 840	240	0,0	145	4:31	5:18	280	265	148	107	10	7

Objaśnienie

* Czas dojścia do temp.:

30°C = 10 min 70°C = 40 min

50°C = 25 min 90°C = 60 min

** j.F. – jednostki Fann

podczas realizacji cyklu badawczego we wszystkich recepturach zastosowano cement G HSR, aby wyeliminować błąd pomiaru związany z wykorzystaniem różnych rodzajów spoiw. W celu doszczelnienia matrycy płaszcz cementowego we wszystkich recepturach wykorzystano dodatek mikrocementu w ilości 20%. Przyjęto stały iloraz wodno-cementowy równy 0,50. Składniki takie jak dodatek antyfiltracyjny i dodatek spęczniający zastosowano w stałych ilościach, wynoszących odpowiednio: 0,2% (bwoc¹) oraz 0,3% (bwoc) (tablica 1). Wykorzystano lateks w stałej dla wszystkich receptur ilości równej 10% (bwoc) oraz stabilizator lateksu w ilości 1% bwoc. Zaczyny sporządzono na 3-procentowym zasoleniu KCl (bwow²) wody zarobowej. Dodatek odpieniający, upłynniający, przyspieszający i opóźniający czas wiązania zastosowano w ilościach podanych w tablicy 1. Dodatku żywicy ksantanowej użyto w stałej dla wszystkich zmodyfikowanych receptur ilości równej 0,1% (bwow). Na podstawie przyjętych kryteriów oraz proporcji mieszanin sporządzono cztery receptury kontrolne oraz opracowano cztery zaczyny zmodyfikowane. Przeprowadzone prace badawcze pozwalały na określenie wpływu dodatku żywicy ksantanowej na zmianę parametrów zaczynów w danych temperaturach. Szczegółowe ilości poszczególnych składników zestawiono w tablicy 1.

¹Bwoc – w stosunku do ilości cementu (z ang. by weight of cement).²Bwow – w stosunku do ilości wody (z ang. by weight of water).

Analizując uzyskane wyniki badań, nie zaobserwowano zmiany gęstości zaczynów wskutek zastosowania dodatku żywicy ksantanowej w porównaniu z zaczynami bazowymi (rysunek 4, tablica 2). Jest to w pewnym sensie logiczne z uwagi na bardzo małą ilość środka ZK w składach modyfikowanych tą substancją.

Zaobserwowano natomiast znaczną poprawę stabilności sedymentacyjnej zaczynów z dodatkiem biopolimeru żywicy ksantanowej w porównaniu z zaczynami niezawierającymi tego środka. W tablicy 2 oraz na rysunku 5 zestawiono wartości gęstości w poszczególnych punktach pomiarowych podczas badania w kolumnie sedymentacyjnej widocznej na fotografii 2. Na rysunku 6 przedstawiono różnicę gęstości w celu zobrazowania poprawy stabilności sedymentacyjnej.



Fot. 2. Stanowisko do oznaczania stabilności sedymentacyjnej zaczynu cementowego i odstoju wody (po lewej stronie kolumna sedymentacyjna, po prawej stronie cylindry do pomiaru odstoju wody)

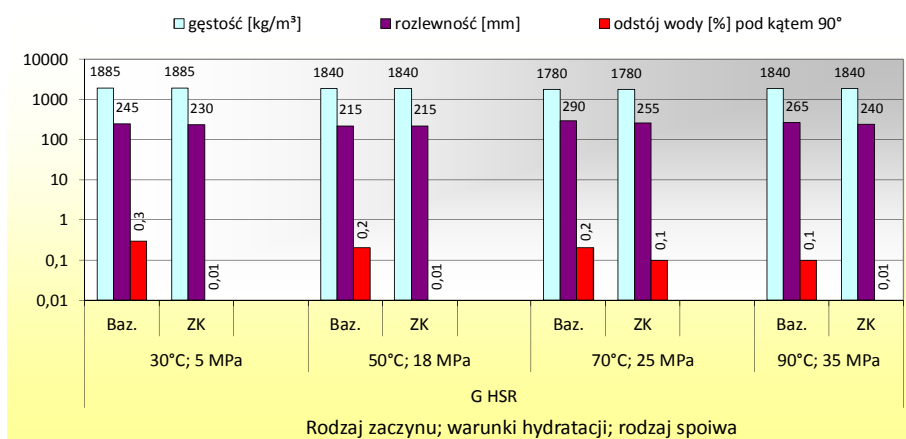
Tablica 3. Parametry reologiczne zaczynów cementowych

Model reologiczny	Parametry reologiczne	Zaczyn nr:							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Model Newtona	Lepkość dynamiczna [Pa · s]	0,0998	0,1630	0,1100	0,1135	0,0673	0,0637	0,1125	0,1727
	Współczynnik korelacji [-]	0,9861	0,9926	0,9775	0,9804	0,9974	0,9948	0,9939	0,8768
Model Bingham'a	Lepkość plastyczna [Pa · s]	0,0899	0,1526	0,0966	0,1005	0,0647	0,0602	0,1063	0,1442
	Granica płynięcia [Pa]	6,9568	7,3285	9,4213	9,2112	1,8117	2,5163	4,4093	20,0896
	Współczynnik korelacji [-]	0,9985	0,9974	0,9973	0,9979	0,9990	0,9984	0,9975	0,9142
Model Ostwalda de Waele'a	Współczynnik konsystencji [Pa · s ⁿ]	2,0184	1,1332	2,7547	2,7201	0,2593	0,4343	0,5591	1,0151
	Wykładnik potęgowy [-]	0,5263	0,6981	0,4952	0,5013	0,7894	0,6993	0,7524	0,7481
	Współczynnik korelacji [-]	0,9618	0,9915	0,9643	0,9623	0,9990	0,9883	0,9963	0,9365
Model Cassona	Lepkość Cassona [Pa · s]	0,0635	0,1300	0,0657	0,0687	0,0586	0,0511	0,0943	0,1368
	Granica płynięcia [Pa]	2,9038	1,5163	4,1373	4,0336	0,2450	0,5429	0,6961	2,7704
	Współczynnik korelacji [-]	0,9993	0,9995	0,9998	0,9996	0,9998	0,9999	0,9992	0,9179
Model Herschela-Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	4,8629	2,2632	6,1903	6,3393	0,5304	1,0058	0,9597	17,3988
	Współczynnik konsystencji [Pa · s ⁿ]	0,1914	0,4289	0,2734	0,2489	0,1242	0,1350	0,2929	8,8827
	Wykładnik potęgowy [-]	0,8916	0,8519	0,8509	0,8699	0,9064	0,8840	0,8547	0,4253
	Współczynnik korelacji [-]	0,9999	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000	0,9719

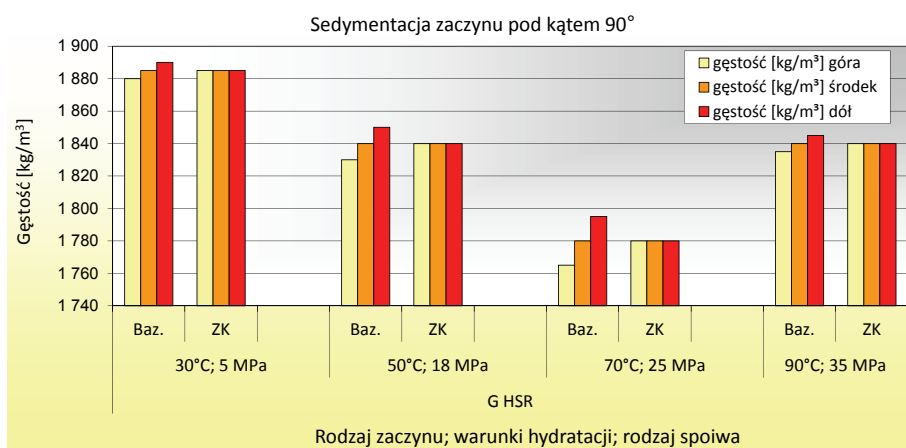
Zaczyny bazowe wykazywały różnice w gęstości pomiędzy górnym a środkowym oraz środkowym a dolnym punktem pomiaru w zakresie od 5 kg/m³ (zaczyn dla temperatur 30°C i 90°C) do 15 kg/m³ (zaczyn dla temperatury 70°C). Natomiast po zastosowaniu dodatku żywicy ksantanowej zaczyn wykazywał homogeniczną strukturę, w której gęstość była jednakowa we wszystkich punktach pomiaru (górna, środkowa oraz dolna część kolumny pomiarowej).

Użycie żywicy ksantanowej skutkowało również nieznacznym obniżeniem wartości rozlewności. Jedynie w zaczynie przeznaczonym do uszczelniania kolumny rur w warunkach temperatury 50°C i przy ciśnieniu 18 MPa wartość rozlewności pozostała na niezmiennym poziomie. Może to być efektem zastosowania najmniejszej ilości dodatku upłynniającego, którego ilość w tej recepturze wynosiła 0,1% (bwoc). Wartości rozlewności zestawiono w tabelicy 2 oraz na rysunku 4.

Porównując wartości odstoju wody, zaobserwowano korzystny wpływ dodatku żywicy ksantanowej na ten parametr, ponieważ we wszystkich recepturach odstój wody został wyeliminowany.



Rys. 4. Zestawienie wyników badań gęstości, rozlewności i odstoju wody świeżych zaczynów cementowych



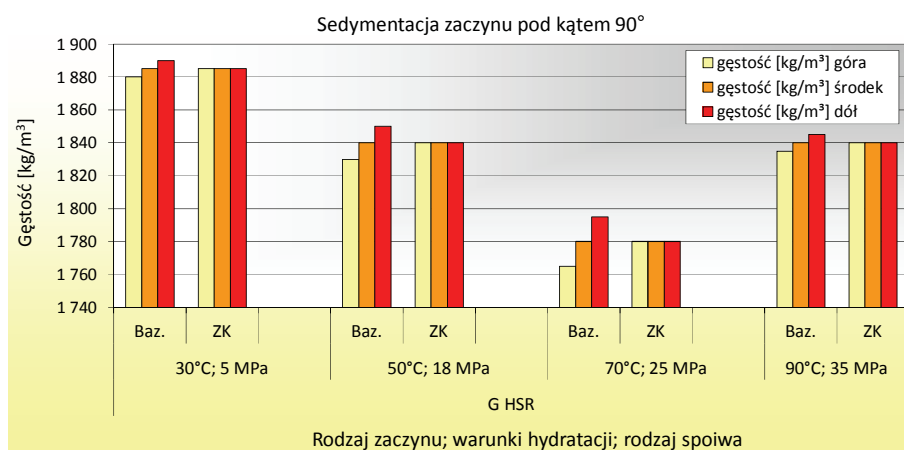
Rys. 5. Zestawienie gęstości zaczynu w poszczególnych punktach pomiarowych kolumny sedymentacyjnej

Podczas analizy wartości filtracji zaczynu stwierdzono korzystny wpływ dodatku żywicy ksantanowej na redukcję filtracji jedynie w zaczynie nr 2 przeznaczonym do uszczelniania kolumny rur w temperaturze 30°C i przy ciśnieniu 5 MPa. Wartość filtracji w tym zaczynie uległa obniżeniu z 36 cm³/30 min do 35 cm³/30 min. Kolejne receptury wykazywały wzrost wartości filtracji po zastosowaniu dodatku żywicy ksantanowej. Ponadto trend wzrostowy wartości filtracji był proporcjonalny do wzrostu temperatury prowadzenia pomiaru. Takie zachowanie zaczynów może być tłumaczone degradacją struktury żywicy ksantanowej wskutek wzrastającej temperatury, efektem czego było obniżenie skuteczności działania żywicy ksantanowej na redukcję filtracji zaczynu (tablica 2).

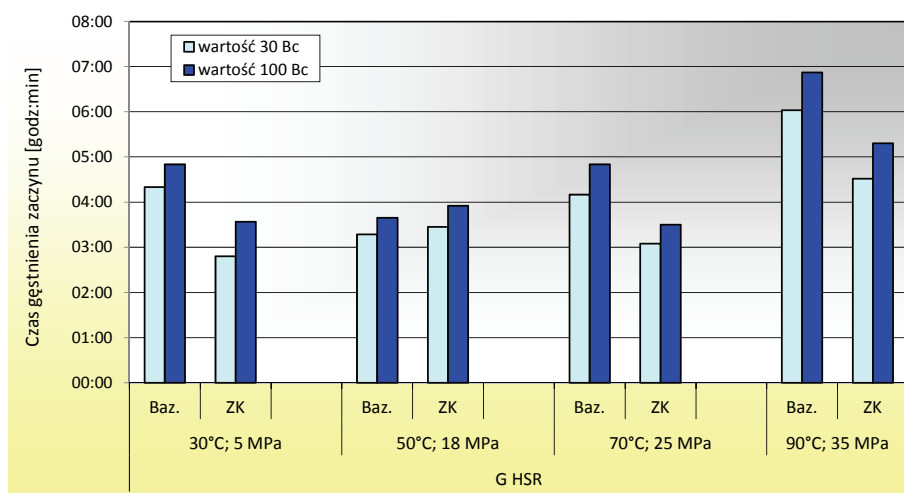
Jednym z bardziej interesujących badań był pomiar czasu gęstnienia zaczynów modyfikowanych dodatkiem żywicy ksantanowej. Z uwagi na fakt, że – jak już wspomniano – żywica ksantanowa to polisacharyd, spodziewano się wydłużenia czasu gęstnienia. Uzyskane wyniki zaprzeczają jednak tym przypuszczeniom. Wszystkie receptury z wyjątkiem zaczynu nr 4 charakteryzowały się skróceniem czasu gęstnienia wskutek zastosowania żywicy ksantanowej. We wspomnianym zaczynie nr 4 czas gęstnienia uległ nieznacznemu wydłużeniu w porównaniu z recepturą kontrolną. Uzyskano wydłużenie czasu początku gęstnienia przypadającego na wartość 30 Bc³ o 10 minut w zestawieniu z recepturą kontrolną, natomiast czas końca gęstnienia opisywanego wartością 100 Bc został wydłużony o 16 minut w porównaniu z recepturą kontrolną. Tak anomalny wynik w porównaniu z pozostałymi zaczynami może być skutkiem zastosowania najmniejszej wśród receptury ilości dodatku upłynniającego, który wraz z biopolimerem żywicy ksantanowej spowodował nieznaczne wydłużenie czasu gęstnienia zaczynu. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 2 oraz na rysunku 7.

W celu porównania i lepszego uwidocznienia zmian parametrów reologicznych zachodzących wskutek zastosowania

³Bc – jednostka *Beardena* gęstnienia zaczynu cementowego podczas pomiaru w konsystometrze w warunkach otworopodobnych (wysokie ciśnienie, wysoka temperatura).



Rys. 6. Porównanie różnic gęstości w poszczególnych punktach pomiarowych kolumny sedymentacyjnej (różnica pomiędzy górną a środkową częścią oraz różnica pomiędzy środkową a dolną częścią kolumny)



Rys. 7. Zestawienie pomiarów czasu gęstnienia zaczynów cementowych

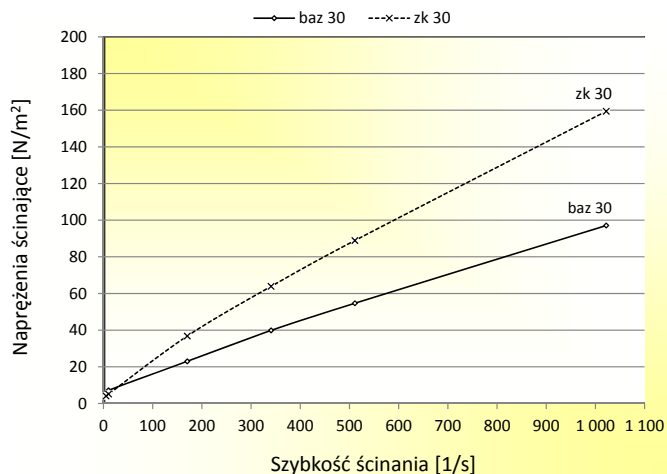
dodatku biopolimeru, sporządzono wykresy krzywych płynięcia dla zaczynów modyfikowanych oraz odpowiadających im zaczynów kontrolnych (rysunki 8–11). Natomiast zestawienie wartości parametrów reologicznych przedstawiono w tablicy 3. Analizując wpływ dodatku żywicy ksantanowej na zmianę parametrów reologicznych zaczynów cementowych, zauważyć można trend wzrostowy granicy płynięcia opisywanej modelem Hershela–Bulkeleya we wszystkich recepturach poza składem nr 2 przeznaczonym dla warunków o temperaturze 30°C i ciśnieniu 5 MPa. W powyższym zaczynie wartość granicy płynięcia *HB* uległa obniżeniu z 4,9 Pa do 2,3 Pa (tablica 3) i taka zmiana mogła być spowodowana obecnością w tym składzie dodatku chlorku wapnia. Porównując wartości lepkości plastycznej opisywanej modelem Cassona, zaobserwowano trend wzrostowy we wszystkich recepturach poza zaczynem nr 6 (tablica 3). Lepkość *C_{ss}* w tym zaczynie uległa nieznacznemu obniżeniu (w porównaniu z odpowiadającym temu składowi zaczynem kontrolnym), a zmiana taka mogła być wynikiem obecności w składzie zaczynu znacznej ilości

dotatku upłynniającego (0,2% bwoc) oraz niewielkiej ilości dotatku opóźniającego (0,05% bwoc).

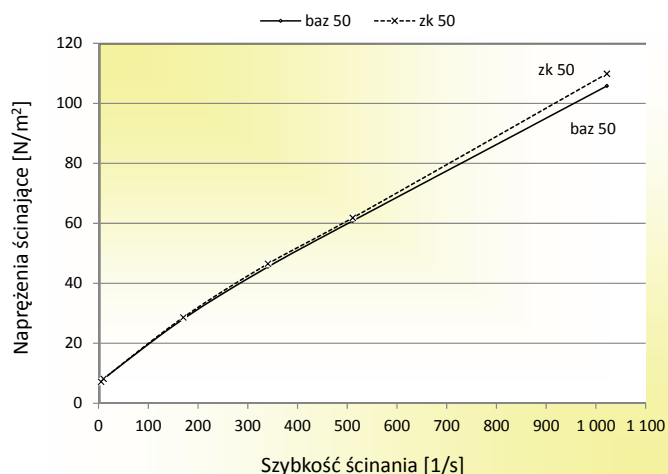
Na rysunkach od 8 do 11 zestawiono wykresy wartości krzywych płynięcia obrazujące przebieg naprężeń ścinających wraz ze wzrostem prędkości ścinania. Analizując uzyskane wyniki, największe różnice w przebiegu krzywych wskutek zastosowania dotatku biopolimeru żywicy ksantanowej w stosunku do odpowiadającego zaczynu kontrolnego zaobserwowano w przypadku receptury nr 2 (dla warunków 30°C i ciśnienia 5 MPa) oraz receptury nr 8 (dla warunków 90°C i ciśnienia 35 MPa) – rysunki 6 i 9. W przypadku zaczynu nr 2 wzrost wartości naprężeń ścinających (rysunek 8) może być wynikiem wspomnianego wcześniej zastosowania w tej recepturze dotatku chlorku wapnia, który powoduje zagęszczenie konsystencji zaczynu. Natomiast w przypadku zaczynu nr 8 (rysunek 11) wzrost naprężeń ścinających w stosunku do zaczynu kontrolnego wynikać może z zastosowania znacznej

ilości (0,25% bwoc) dotatku opóźniającego. Potwierdzeniem tego jest również wzrost wartości współczynnika konsystencji *HB* (tablica 3) dla zaczynów nr 2 oraz nr 8. W przypadku zaczynów nr 4 i nr 6 przebieg krzywych płynięcia jest niemal identyczny w porównaniu z odpowiadającymi tym recepturom zaczynami kontrolnymi (rysunki 9, 10). Potwierdzeniem powyższego są również niewielkie zmiany wartości współczynnika konsystencji *HB* zestawione w tablicy 3. Takie zachowanie zaczynów jest bardzo korzystne, ponieważ dodatek biopolimeru żywicy ksantanowej wywiera niewielki wpływ na reologię zaczynu cementowego, a jednocześnie powoduje wyraźną poprawę stabilności sedymentacyjnej. Innego rodzaju dotatki przeciwsedymentacyjne wywołują znaczny wzrost parametrów reologicznych zaczynu, co nie zawsze pozwala na ich zastosowanie.

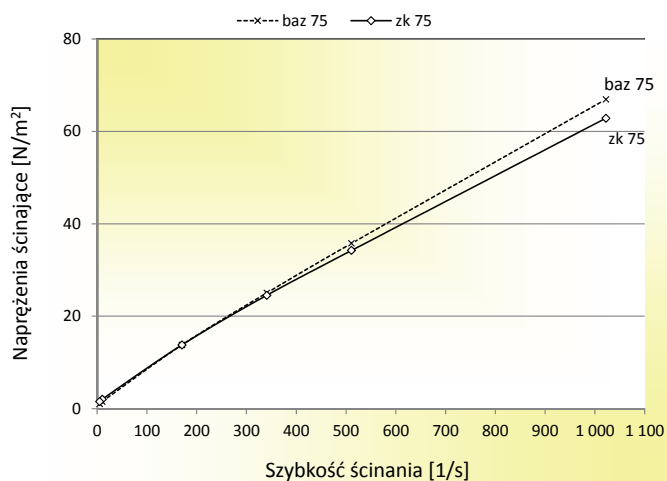
Określając wpływ dotatku biopolimeru żywicy ksantanowej na zmianę parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych, wykonano badania wytrzymałości



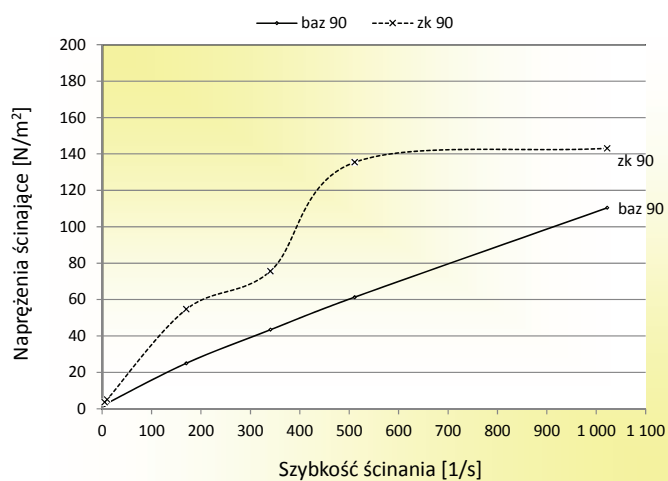
Rys. 8. Porównanie krzywych płynięcia zaczynu bazowego i zaczynu z dodatkiem żywicy ksantanowej (pomiar zaczynów nr 1 i 2 dla temperatury 30°C i ciśnienia 5 MPa)



Rys. 9. Porównanie krzywych płynięcia zaczynu bazowego i zaczynu z dodatkiem żywicy ksantanowej (pomiar zaczynów nr 3 i 4 dla temperatury 50°C i ciśnienia 18 MPa)



Rys. 10. Porównanie krzywych płynięcia zaczynu bazowego i zaczynu z dodatkiem żywicy ksantanowej (pomiar zaczynów nr 5 i 6 dla temperatury 70°C i ciśnienia 25 MPa)



Rys. 11. Porównanie krzywych płynięcia zaczynu bazowego i zaczynu z dodatkiem żywicy ksantanowej (pomiar zaczynów nr 7 i 8 dla temperatury 90°C i ciśnienia 35 MPa)

Tablica 4. Parametry stwardniałych zaczynów cementowych

Nr próbki	Rodzaj dodatku	Warunki hydratacji [temp. ciśn.]	Badany parametr stwardniałego zaczynu										
			wytrzymałość na ściskanie [MPa]			przyczepność do rur stalowych [MPa]			przyczepność do skały [MPa]			przepuszczalność [mD]	porowatość [%]
			czas hydratacji										
			2 dni	7 dni	28 dni	2 dni	7 dni	28 dni	2 dni	7 dni	28 dni	28 dni	
1	baz	30°C	9,3	11,6	13,0	6,2	7,5	8,7	2,16	2,64	2,95	0,12	37,15
2	ZK	5 MPa	10,6	11,2	11,9	3,8	5,9	7,5	2,41	2,50	2,74	0,07	35,81
3	baz	50°C	9,3	12,3	12,7	6,2	7,8	8,5	2,11	2,81	3,04	0,14	36,92
4	ZK	18 MPa	12,8	13,7	14,3	4,0	6,9	8,7	2,48	2,62	2,92	0,09	35,77
5	baz	70°C	9,7	10,6	12,5	6,2	7,4	7,9	2,11	2,51	2,78	0,18	37,01
6	ZK	25 MPa	10,8	11,4	12,7	4,0	6,2	7,8	2,61	2,80	3,04	0,10	35,05
7	baz	90°C	10,7	12,8	13,6	6,7	8,2	9,0	2,22	2,93	3,28	0,09	34,21
8	ZK	35 MPa	13,2	13,9	14,5	4,4	7,2	9,1	2,80	3,02	3,76	0,04	32,18

na ściskanie, przyczepności do rur stalowych oraz przyczepności do formacji skalnej, którą była próbka piaskowca przyjęta jako wzorzec. Dodatkowo przeprowadzone zostały badania wpływu dodatku żywicy ksantanowej na przepuszczalność oraz porowatość stwardniałego zaczynu. Uzyskane wyniki badań zestawiono w tabeli 4, gdzie szarym kolorem zaznaczono próbki charakteryzujące się poprawą parametrów w porównaniu z próbkami bazowymi.

Analizując uzyskane wyniki zrealizowanych badań, zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie po wszystkich okresach hydratacji próbek dla warunków otworowych o temperaturze od 50°C i ciśnieniu 18 MPa do 90°C i 35 MPa. Jedynie w próbce nr 2 deponowanej w najniższej temperaturze i najniższym ciśnieniu zaobserwowano nieznaczny wzrost wytrzymałości po 2 dniach hydratacji, natomiast po kolejnych okresach deponowania próbka nie uzyskała poprawy parametrów mechanicznych. Takie zachowanie może świadczyć o niekompatybilności biopolimeru żywicy ksantanowej z obecnym w tej recepturze chlorkiem wapnia użytym w celu skrócenia czasu gęstnienia i wiązania zaczynu cementowego.

Badania przyczepności do rur stalowych dla zaczynów modyfikowanych dodatkiem żywicy ksantanowej wykazały pogorszenie analizowanych parametrów w początkowym okresie hydratacji próbek (2 dni oraz 7 dni). Nieznaczny wzrost uzyskano tylko w przypadku receptur nr 4 oraz nr 8, dla temperatur 50° i 90°C, po 28 dniach hydratacji stwardniałego zaczynu. Natomiast przyczepność stwardniałego zaczynu do skały uległa poprawie w początkowym (2 dni) okresie hydratacji dla wszystkich próbek (wyróżnienie w tablicy 4). Natomiast próbki deponowane dłuższy czas charakteryzowały się wzrostem wartości przyczepności do skały tylko w wyższych temperaturach i ciśnieniach (70°C; 25 MPa i 90°C; 35 MPa).

Zastosowanie dodatku żywicy ksantanowej skutkowało znacznym obniżeniem przepuszczalności dla gazu oraz zmniejszeniem porowatości stwardniałych zaczynów w porównaniu z ich próbkami kontrolnymi (tablica 4). Taki wpływ dodatku żywicy ksantanowej może być tłumaczony doszczelniającym działaniem biopolimeru. Ponadto przeciwsedymencyjne własności biopolimeru żywicy ksantanowej ograniczają występowanie ewentualnej anizotropii płaszcza cementowego, przez co jego struktura jest jednolita i nie wykazuje mikronieszczelności, co znajduje potwierdzenie w zaprezentowanych wynikach badań przepuszczalności dla gazu i porowatości.

Analizując wpływ dodatku biopolimeru żywicy ksantanowej na zmianę parametrów technologicznych zaczynu cementowego, zaobserwowano korzystny wpływ tego dodatku na parametry płynnego zaczynu. Objawia się to głównie niewielkim wzrostem parametrów reologicznych, przy jednocześnie znacznej poprawie stabilności sedymentacyjnej zaczynu cementowego. Takie działanie dodatku żywicy ksantanowej jest niezwykle istotne podczas projektowania receptur zaczynów przeznaczonych do uszczelniania otworów kierunkowych i horyzontalnych, w których efekt sedymentacji jest jednym z ważniejszych parametrów określających przydatność składu zaczynu. Dodatek żywicy ksantanowej umożliwia uzyskanie stabilnego sedymentacyjnie zaczynu, przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych parametrów reologicznych. W trakcie realizowanych badań zaobserwowano pewnego rodzaju współdziałanie dodatku biopolimeru i chlorku wapnia stosowanego w celu przyspieszenia czasu wiązania zaczynu. Uwidacznia się to poprzez obniżenie wartości filtracji. Ponadto dodatek żywicy ksantanowej, która należy do grupy wielocukrów, nie powoduje

wydłużenia czasu wiązania zaczynu cementowego – jak ma to zazwyczaj miejsce po użyciu dodatków z grupy polisacharydów. Jest to również istotna cecha, która umożliwia stosowanie tego dodatku bez ryzyka wydłużenia czasu wiązania zaczynu, czego efektem mogłoby być np. wtargnięcie gazu w strukturę wiążącego zaczynu i dalsze komplikacje lub ewentualny brak związania zaczynu cementowego.

Należy zaznaczyć, że zaczyny nieposiadające dodatku chlorku wapnia i modyfikowane dodatkiem biopolimeru żywicy ksantanowej wykazują wzrost wartości filtracji, co na-

leży mieć na uwadze i zastosować uzupełniającą ilość dodatku antyfiltracyjnego.

Analizując wyniki badań stwardniałych zaczynów cementowych, zaobserwowano korzystny wpływ dodatku żywicy ksantanowej głównie na parametry opisujące mikrostrukturę płaszczu cementowego. Otrzymano obniżenie wartości przepuszczalności dla gazu oraz porowatości. Taki efekt jest bardzo korzystny ze względu na konieczność uzyskania maksymalnie skompaktowanej i nieprzepuszczalnej mikrostruktury płaszczu cementowego.

Wnioski

Analizując wpływ dodatku żywicy ksantanowej na zmianę parametrów świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego stwierdzono, że:

- wprowadzenie żywicy ksantanowej do receptury zaczynu cementowego zawierającego różne dodatki i domieszki powinno być poprzedzone szczegółowymi badaniami wykonanymi dla konkretnej receptury;
- dodatek żywicy ksantanowej nie powoduje zmiany gęstości świeżych zaczynów cementowych;
- zastosowanie niewielkich ilości żywicy ksantanowej powoduje nieznaczną zmianę parametrów reologicznych zaczynu cementowego, ale jednocześnie poprawę jego stabilności sedymentacyjnej. Receptury zaczynów z dodatkiem już niewielkiej ilości żywicy ksantanowej nie ulegają frakcjonowaniu wskutek działających sił grawitacji;
- żywica ksantanowa wraz z dodatkiem chlorku wapnia w zaczynie cementowym powoduje obniżenie filtracji zaczynu;
- na podstawie wzrostu wartości filtracji wraz ze wzrostem temperatury prowadzonego badania zaczynów z dodatkiem żywicy ksantanowej i niezawierających jednocześnie CaCl_2 , zaobserwowano wzrost filtracji mogący wynikać z niszczenia struktury chemicznej biopolimeru wskutek wzrastającej temperatury;
- dodatek żywicy ksantanowej, mimo iż należy do grupy polisacharydów, powoduje skrócenie czasu gęstnienia zaczynu, podczas badania w konsystometrze HTHP;
- analizując parametry mechaniczne zaczynów cementowych z dodatkiem żywicy ksantanowej, zaobserwować można wyraźną poprawę wyników w próbkach deponowanych w wyższych temperaturach od 70°C ;
- stosowanie żywicy ksantanowej w zaczynach cementowych skutkuje wyraźnym doszczelnieniem matrycy płaszczu cementowego, objawiającym się obniżeniem porowatości oraz przepuszczalności dla gazu przez stwardniały zaczyn cementowy.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2018, nr 12, s. 927–937, DOI: 10.18668/NG.2018.12.07

Artykuł nadesłano do Redakcji 28.08.2018 r. Zatwierdzono do druku 24.10.2018 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt.: *Analiza możliwości poprawy stabilności sedymentacyjnej zaczynów cementowych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 36/KW/16, nr archiwalny: DK-4100/36/16 oraz pracy badawczej pt.: *Analiza możliwości poprawy wczesnej wytrzymałości mechanicznej płaszczu cementowego z zaczynów lekkich* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 14/KW/18, nr archiwalny: DK-4100/14/18.

Literatura

- [1] Bülichen D., Kainz J., Plank J.: *Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent*. Cement and Concrete Research 2012, vol. 42(7), s. 953–959.
- [2] Cappellari M., Daubresse A., Chaouche M.: *Influence of organic thickening admixtures on the rheological properties of mortars: Relationship with water-retention*. Construction and Building Materials 2013, vol. 38, s. 950–961.
- [3] Dohnalik M., Zalewska J.: *Korelacja wyników laboratoryjnych uzyskanych metodą rentgenowskiej mikrotomografii, jądrowego rezonansu magnetycznego i porozymetrii rtęciowej*. Nafta-Gaz nr 2013, nr 10, s. 735–743.
- [4] Govin A., Bartholin M.C., Biasotti B., Giudici M., Langella V., Grosseau P.: *Impact of Guar Gum Derivatives on Properties of Freshly-Mixed Cement-Based Mortars*, <https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-01250071>, Submitted on 10.08.2018.
- [5] Kremieniewski M.: *Ograniczenie ekshalacji gazu w otworach wiertniczych poprzez modyfikację receptur oraz kształtowanie się struktury stwardniałych zaczynów uszczelniających*. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego 2016, nr 199, s. 1–400.
- [6] Kremieniewski M.: *Poprawa stabilności sedymentacyjnej zaczynów cementowych*. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego 2017, nr 216, s. 1–154.
- [7] Kremieniewski M.: *Poprawa wczesnej wytrzymałości*

- mechanicznej płaszcz cementowego powstałego z zaczynu lekkiego*. Nafta-Gaz 2018, nr 8, s. 599–605, DOI: 10.18668/NG.2018.08.06.
- [8] Kremieniowski M., Rzepka M., Stryczek S., Wiśniowski R., Kotwica Ł., Złotkowski A.: *Korelacja przepuszczalności i parametrów opisujących strukturę stwardniałych zaczynów cementowych stosowanych do uszczelniania otworów w rejonie Basenu Pomorskiego*. Nafta-Gaz 2015, nr 10, s. 737–746.
- [9] Kremieniowski M., Rzepka M.: *Celowość prowadzenie prac badawczych nad nowymi środkami obniżającymi filtrację zaczynów cementowych*. Nafta-Gaz 2017, nr 8, s. 583–590, DOI: 10.18668/NG.2017.08.05.
- [10] Kremieniowski M., Rzepka M.: *Poprawa szczelności płaszcz cementowego za pomocą innowacyjnych dodatków antymigracyjnych*. Nafta-Gaz 2018, nr 6, s. 457–464, DOI: 10.18668/NG.2018.06.06.
- [11] Lapasin R., De Lorenzi L., Priel S., Torriano G.: *Flow properties of hydroxypropyl guar gum and its long-chain hydrophobic derivatives*. Carbohydrate Polymer 1995, vol. 28(3), s. 195–202.
- [12] Nelson E.B. et al.: *Well Cementing*. Schlumberger Educational Service, Houston, Teksas, USA 1990.
- [13] Poinot T., Govin A., Grosseau P.: *Importance of coil-overlapping for the effectiveness of hydroxypropylguars as water retention agent in cement-based mortars*. Cement and Concrete Research 2014, vol. 56, s. 61–68.
- [14] Risica D., Barbetta A., Vischetti L., Cametti C., Dentini M.: *Rheological properties of guar and its methyl, hydroxypropyl and hydroxypropyl-methyl derivatives in semidilute and concentrated aqueous solutions*. Polymer 2010, vol. 51(9), s. 1972–1982.
- [15] Roussel N., Ovarlez G., Garrault S., Brumaud C.: *The origins of thixotropy of fresh cement pastes*. Cement and Concrete Research 2012, vol. 42(1), s. 148–157.
- [16] Stryczek S. (red.), Wiśniowski R., Uliasz-Misiak B., Złotkowski A., Kotwica Ł., Rzepka M., Kremieniowski M.: *Studia nad doбором zaczynów uszczelniających w warunkach wierceń w Basenie Pomorskim*. Wydawnictwa AGH, Kraków 2016 (Monografia sfinansowana przez NCBiR w ramach projektu naukowo-badawczego Optidrilltec z programu Blue Gas – Polski Gas Łupkowy).
- [17] Stryczek S., Gonet A.: *Kierunki ograniczania migracji gazu z przestrzeni pierścieniowej otworu wiertniczego*. WUG: Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie 2005, nr 3, s. 10–13.
- [18] Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., Ferens W.: *Parametry reologiczne świeżych zaczynów uszczelniających w zależności od czasu ich sporządzania*. Wiertnictwo Nafta Gaz 2009, tom 26, zeszyt 1–2, s. 369–382.
- [19] Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., Złotkowski A.: *The influence of time of rheological parameters of fresh cement slurries*. AGH Drilling, Oil, Gas 2014, vol. 31, s. 123–133.
- [20] Szerafin J.: *Badania próbek betonowych poddanych iniekcji cementowej*. Inżynieria i Budownictwo 2010, nr 8, s. 451–454.
- [21] Szerafin J.: *Dyspersje cementowe w procesie iniekcyjnej naprawy defektów betonu*. Monografia Politechniki Lubelskiej, Lublin 2011, s. 1–103.
- [22] Uliasz M., Zima G., Błaż S., Jasiński B.: *Systemy płuczek wiertniczych do wiercenia otworów w formacjach łupkowych*. [W:] *Rzeczpospolita łupkowa: studium wiedzy o gazie z formacji łupkowych*. Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu 2012, nr 183, s. 225–241.
- [23] Zarzycki B., Piasta W.: *Wpływ objętości zaczynu cementowego na konsystencję mieszanek do wysokowartościowych betonów samozagęszczalnych i masywnych*. Budownictwo i Architektura 2015, nr 14(2), s. 123–130.
- [24] Zima G.: *Nowy rozkład płuczki wiertniczej do zastosowania w warunkach HTHP*. Nafta-Gaz 2015, nr 8, s. 556–564.



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