

**Ograniczenie ekshalacji gazu w otworach wiertniczych
poprzez modyfikację receptur oraz kształtowanie się
struktury stwardniałych zaczynów uszczelniających**

*Suppressing gas exhalation in wells by the modification
of the slurry designs and the structure formation of the
solidified sealing slurries*

Marcin Kremieniewski

**Ograniczenie ekshalacji gazu w otworach
wiertniczych poprzez modyfikację receptur
oraz kształtowanie się struktury stwardniałych
zaczynów uszczelniających**

*Suppressing gas exhalation in wells by the
modification of the slurry designs and the structure
formation of the solidified sealing slurries*

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

2016

Redakcja naukowa:

Maria Ciechanowska
Wiesława Urzędowska
Jacek Jaworski
Jan Lubaś
Piotr Such

DOI: 10.18668/PN2016.199

Wydawca:

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków

Recenzent:

prof. dr hab. inż. Stanisław Stryczek
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie

Redaktor wydania: Agnieszka J. Kozak

Korekta językowa: Katarzyna Wróbel

Skład i łamanie, DTP, projekt okładki: Paweł Noszkiewicz

Druk i oprawa:

Drukarnia K&K reklama i poligrafia
ul. Zakopiańska 9, 30-418 Kraków

Nakład: 70 egz.

Copyright © 2016 INiG – PIB Kraków, ul. Lubicz 25A, Poland

ISSN 2353-2718

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część niniejszej publikacji nie może być, bez uprzedniej pisemnej zgody wydawcy, gromadzona w systemach zbierania informacji, transmitowana lub reprodukowana, włączając w to fotokopie, fotografie, zapis magnetyczny lub inny.

Prenumeratę i wysyłkę prac naukowo-badawczych oraz materiałów informacyjnych prowadzi redakcja.

Składam serdeczne podziękowania prof. dr hab. inż. Stanisławowi Stryckowi za cenne uwagi merytoryczne oraz wszechstronną pomoc podczas realizacji mojej pracy doktorskiej.

*Podziękowania kieruję również do recenzentów mojej pracy:
prof. dr hab. inż. Rafała Wiśniowskiego oraz
prof. dr hab. inż. Zbigniewa Giergicznego.*

Osobne podziękowania kieruję do Dyrekcji i Kierownictwa Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego oraz do Koleżanek i Kolegów z Zakładu Technologii Wiercenia.

Spis treści

Spis fotografii, rysunków, tabeli i tablic	9
Streszczenie	22
1. Wstęp	24
2. Problemy migracji gazu	27
3. Ekshalacja gazu w otworach wiertniczych	29
3.1. Przyczyny migracji i ekshalacji gazu	31
3.2. Konsekwencje migracji gazu	38
3.3. Metody zapobiegania migracji gazu przez wiążący zaczyn cementowy	40
4. Zaczyny cementowe stosowane przez przemysł do cementowania otworów wiertniczych w rejonach występowania migracji gazu na wybranych obszarach Polski	53
5. Struktura stwardniałego zaczynu uszczelniającego	58

5.1. Porowatość stwardniałego zaczynu uszczelniającego	58
5.2. Przepuszczalność stwardniałych zaczynów uszczelniających	60
6. Część badawcza	67
6.1. Charakterystyka zastosowanych materiałów	68
6.1.1. Spoiwa wiążące	68
6.1.2. Dodatki i domieszki modyfikujące własności świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych	70
6.1.3. Dodatki i domieszki ograniczające migrację gazu oraz poprawiające mikrostrukturę stwardniałego zaczynu uszczelniającego	72
6.2. Metodyka prowadzenia prac badawczych	78
6.2.1. Sporządzenie próbek świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych	78
6.2.2. Przeprowadzenie modyfikacji receptur zaczynów	79
6.2.3. Badania parametrów świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych	81
6.2.3.1. Badania świeżych zaczynów cementowych	95
6.2.3.2. Badania stwardniałych zaczynów cementowych	104
6.2.4. Rodzaj badań wykonanych na próbkach stwardniałych zaczynów cementowych	122
6.3. Wyniki badań uzyskane podczas prowadzenia modyfikacji świeżych zaczynów cementowych	123
6.3.1. Wyniki badań gęstości zaczynów cementowych	139
6.3.2. Wyniki badań rozlewności zaczynów cementowych	140
6.3.3. Wyniki badań parametrów reologicznych zaczynów cementowych	140
6.3.4. Wyniki badań odstoju wody w zaczynach cementowych	152
6.3.5. Wyniki badań filtracji zaczynów cementowych	152
6.3.6. Wyniki badań czasu gęstnienia zaczynów cementowych	155
6.3.7. Wyniki testów na migrację gazu w trakcie wiązania zaczynów cementowych	158

6.3.8. Wyniki badań statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynów cementowych.....	236
6.4. Wyniki badań stwardniałych zaczynów cementowych po modyfikacji receptur	243
6.4.1. Wyniki badań parametrów mechanicznych (wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, pryczepność do rur stalowych).....	245
6.4.2. Wyniki badań przepuszczalności dla gazu.....	253
6.4.3. Wyniki badań porozymetrycznych struktury stwardniałych zaczynów cementowych.....	261
6.4.4. Wyniki badań przestrzeni porowej stwardniałych zaczynów cementowych za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej.....	275
6.4.5. Wyniki badań struktury stwardniałych zaczynów cementowych z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej.....	374
7. Podsumowanie	385
8. Wnioski.....	388
9. Literatura.....	391

Spis fotografii, rysunków, tabeli i tablic

fotografie

Fot. 6.1. Dwukomorowy analizator UCA SGSM OFITE model 120-53.....	103
Fot. 6.2. Próbkę do oznaczania przyczepności stwardniałego zaczynu cementowego na kontakcie rura okładzinowa–stwardniały zaczyn cementowy: a) próbka zdemontowana, b) próbka gotowa do użycia, c) próbka z zaczynem cementowym, d) próbka gotowa do wykonania pomiaru (ze stwardniałym zaczynem cementowym).....	106
Fot. 6.3. Badanie przyczepności próbki za pomocą maszyny wytrzymałościowej na kontakcie stwardniały zaczyn cementowy–rdzeń stalowy.....	107
Fot. 6.4. Przepuszczalnościomierz gazowy OFITE.....	109
Fot. 6.5. Próbkę stwardniałego zaczynu cementowego do badania przepuszczalności gazu.....	109
Fot. 6.6. Gumowa tuleja uszczelniająca próbkę.....	109
Fot. 6.7. Cylinder testowy.....	109
Fot. 6.8. Przykładowe projekcje próbki skały w różnych pozycjach kątowych.....	116
Fot. 6.9. Przekroje poprzeczne wewnętrznej struktury próbki skały.....	117
Fot. 6.10. Wizualizacja szkieletu stwardniałego zaczynu cementowego oraz struktury porowej.....	117
Fot. 6.11. Obraz struktury porowej: a) przed podziałem na klasy, b) podzielony na klasy.....	120
Fot. 6.12. Mikrotomograf rentgenowski Benchtop CT 160Xi.....	121
Fot. 6.133. Mikrotomograf rentgenowski Benchtop 160CT.....	287
Fot. 6.134. Wnętrze komory mikrotomografu i mocowanie próbki.....	287
Fot. 6.135. Mikrostruktura przełamu próbki nr 1/23 po 28 dniach, powiększenie 2000×.....	377
Fot. 6.136. Mikrostruktura przełamu próbki nr 1/23 po 730 dniach, powiększenie 2000×.....	377
Fot. 6.137. Mikrostruktura przełamu próbki nr 2/24 po 28 dniach, powiększenie 2000×.....	377
Fot. 6.138. Mikrostruktura przełamu próbki nr 2/24 po 730 dniach, powiększenie 2000×.....	377
Fot. 6.139. Mikrostruktura przełamu próbki nr 3/25 po 28 dniach, powiększenie 2000×.....	378
Fot. 6.140. Mikrostruktura przełamu próbki nr 3/25 po 730 dniach, powiększenie 2000×.....	378

Fot. 6.141. Mikrostruktura przełamu próbki nr 4/33 po 28 dniach, powiększenie 2000×	378
Fot. 6.142. Mikrostruktura przełamu próbki nr 4/33 po 730 dniach, powiększenie 2000×	378
Fot. 6.143. Mikrostruktura przełamu próbki nr 5/14 po 28 dniach, powiększenie 2000×	379
Fot. 6.144. Mikrostruktura przełamu próbki nr 5/14 po 730 dniach, powiększenie 2000×	379
Fot. 6.145. Mikrostruktura przełamu próbki nr 6/19 po 28 dniach, powiększenie 2000×	379
Fot. 6.146. Mikrostruktura przełamu próbki nr 6/19 po 730 dniach, powiększenie 2000×	379
Fot. 6.147. Mikrostruktura przełamu próbki nr 7/22 po 28 dniach, powiększenie 2000×	380
Fot. 6.148. Mikrostruktura przełamu próbki nr 7/22 po 730 dniach, powiększenie 2000×	380
Fot. 6.149. Mikrostruktura przełamu próbki nr 8/35 po 28 dniach, powiększenie 2000×	380
Fot. 6.150. Mikrostruktura przełamu próbki nr 8/35 po 730 dniach, powiększenie 2000×	380
Fot. 6.151. Mikrostruktura przełamu próbki nr 9/13 po 28 dniach, powiększenie 2000×	381
Fot. 6.152. Mikrostruktura przełamu próbki nr 9/13 po 730 dniach, powiększenie 2000×	381
Fot. 6.153. Mikrostruktura przełamu próbki nr 10/8 po 28 dniach, powiększenie 2000×	381
Fot. 6.154. Mikrostruktura przełamu próbki nr 10/8 po 730 dniach, powiększenie 2000×	381
Fot. 6.155. Mikrostruktura przełamu próbki nr 11/12 po 28 dniach, powiększenie 2000×	382
Fot. 6.156. Mikrostruktura przełamu próbki nr 11/12 po 730 dniach, powiększenie 2000×	382
Fot. 6.157. Mikrostruktura przełamu próbki nr 12/40 po 28 dniach, powiększenie 2000×	382
Fot. 6.158. Mikrostruktura przełamu próbki nr 12/40 po 730 dniach, powiększenie 2000×	382
Fot. 6.159. Mikrostruktura przełamu próbki nr 13/29 po 28 dniach, powiększenie 2000×	383
Fot. 6.160. Mikrostruktura przełamu próbki nr 13/29 po 730 dniach, powiększenie 2000×	383
Fot. 6.161. Mikrostruktura przełamu próbki nr 14/31 po 28 dniach, powiększenie 2000×	383
Fot. 6.162. Mikrostruktura przełamu próbki nr 14/31 po 730 dniach, powiększenie 2000×	383
Fot. 6.163. Mikrostruktura przełamu próbki nr 15/32 po 28 dniach, powiększenie 2000×	384
Fot. 6.164. Mikrostruktura przełamu próbki nr 15/32 po 730 dniach, powiększenie 2000×	384
Fot. 6.165. Mikrostruktura przełamu próbki nr 16/42 po 28 dniach, powiększenie 2000×	384
Fot. 6.166. Mikrostruktura przełamu próbki nr 16/42 po 730 dniach, powiększenie 2000×	384

rysunki

Rys. 3.1. Schemat zjawiska migracji międzystrefowej	29
Rys. 3.2. Wpływ starzenia się odwiertów na pojawienie się ciśnienia w przestrzeni pozarurowej	31
Rys. 3.3. Spadek ciśnienia hydrostatycznego zaczynu cementowego poniżej wartości ciśnienia złożowego	34

Rys. 3.4. Źle dobrana gęstość zaczynu uszczelniającego	35
Rys. 3.5. Niedokładne wyparcie płuczki wiertniczej.....	35
Rys. 3.6. Przedwczesne żelowanie zaczynu cementowego	36
Rys. 3.7. Nadmierna filtracja zaczynu uszczelniającego.....	36
Rys. 3.8. Wysoka przepuszczalność zaczynu	36
Rys. 3.9. Skurcz cementu.....	36
Rys. 3.10. Naprężenia niszczące stwardniały zaczyn cementowy	37
Rys. 3.11. Brak wiązania z rurami i formacją skalną.....	37
Rys. 3.12. Zmiana fazowa zaczynu cementowego w stwardniały zaczyn cementowy.....	39
Rys. 3.13. Przykładowy wykres ciśnień, progr. CemCADE.....	44
Rys. 3.14. Schemat przepływu wody w skrzywionym otworze.....	46
Rys. 3.15. Schematyczny diagram aparatu do pomiaru ciśnienia hydrostatycznego wywołanego słupem zaczynu cementowego.....	48
Rys. 5.1. Uwodnienie cementu przy określonych wartościach współczynnika wodno- cementowego	61
Rys. 5.2. Wpływ postępu hydratacji zaczynu cementowego na jego przepuszczalność przy różnych współczynnikach w/c [50, 51].....	63
Rys. 5.3. Współczynnik przesiąkliwości zaczynu o różnym współczynniku w/c [50, 51].....	63
Rys. 6.1. Ułożenie ziaren cementu w zaczynie cementowym (bez dodatków). Widoczne „pustki” w przestrzeni pomiędzy ziarnami.....	73
Rys. 6.2. Ułożenie ziaren cementu i mikrocementu w zaczynie cementowym (widoczne wypełnienie makroporów przez drobne ziarna mikrocementu).....	73
Rys. 6.3. Porównanie wielkości ziaren cementu klasy G i mikrocementu.....	74
Rys. 6.4. Schemat korzystnego działania mikrocementu na skrócenie czasu przejścia zaczynu cementowego z fazy ciekłej do fazy stałej (zmniejszenie ryzyka migracji gazu w przestrzeni pierścieniowej otworu wiertniczego).....	74
Rys. 6.5. Zmiany przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego po zastosowaniu różnych dodatków w stosunku do „czystego” cementu.....	75
Rys. 6.6. Krzywe reologiczne modeli cieczy wiertniczych.....	96
Rys. 6.7. Schemat aparatu do badania migracji gazu przez wiążący zaczyn cementowy w warunkach otworopodobnych [40].....	98
Rys. 6.8. Aparat do badania migracji gazu przez wiążący zaczyn cementowy w warunkach otworopodobnych.....	99
Rys. 6.9. Układ otworowy z dwiema strefami ciśnienia (niskie i wysokie) [40].....	99
Rys. 6.10. Przykładowy test migracji gazu	100
Rys. 6.11. Przykładowy test migracji gazu	101

Rys. 6.12. Przykładowy test migracji gazu	101
Rys. 6.13. Przykładowy test migracji gazu	102
Rys. 6.15c. Schemat formy do oznaczania przyczepności na kontakcie stwardniały zaczyn cementowy–rura okładzinowa: C – wysokość próbki wypełnionej zaczynem cementowym, d – średnica rdzenia stalowego, D – średnica wewnętrzna pierścienia cementowego.....	107
Rys. 6.15. Schemat próbki do oznaczania przyczepności stwardniałych zaczynów cementowych do stali: 1 – pierścień zewnętrzny, 2 – rdzeń wewnętrzny, 3 – podstawka powodująca „dystans”, 4 – stwardniały zaczyn cementowy.....	105
Rys. 6.16. Rozkład porów w zależności od rozmiarów (przyłożonego ciśnienia).....	110
Rys. 6.17. Zasada działania komputerowej mikrotomografii rentgenowskiej.....	115
Rys. 6.18. (a) histogram obrazu mikrotomograficznego z zaznaczoną wartością T_{min} , (b) obraz w skali szarości z zaznaczonymi granicami pomiędzy porami a skałą, (c) obraz zbinaryzowany.....	118
Rys. 6.19. Histogram ilościowy (a) i objętościowy (b) udziału klas w strukturze porowej.....	120
Rys. 6.20. Zestawienie filtracji zaczynów badanych w temp. 25°C.....	153
Rys. 6.21. Zestawienie filtracji zaczynów badanych w temp. 40°C.....	153
Rys. 6.22. Zestawienie filtracji zaczynów badanych w temp. 60°C.....	154
Rys. 6.23. Zestawienie filtracji zaczynów badanych w temp. 80°C.....	154
Rys. 6.24. Zestawienie czasów gęstnienia zaczynów badanych w temp. 25°C i ciśnieniu 3 MPa.....	156
Rys. 6.25. Zestawienie czasów gęstnienia zaczynów badanych w temp. 40°C i ciśnieniu 15 MPa.....	156
Rys. 6.26. Zestawienie czasów gęstnienia zaczynów badanych w temp. 60°C i ciśnieniu 35 MPa.....	157
Rys. 6.27. Zestawienie czasów gęstnienia zaczynów badanych w temp. 60°C i ciśnieniu 35 MPa (ciąg dalszy)	157
Rys. 6.28. Zestawienie czasów gęstnienia zaczynów badanych w temp. 80°C i ciśnieniu 42 MPa.....	158
Rys. 6.29. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 23 (temp. 25°C, ciśn. 3 MPa, 0,0% mikrosfery)	168
Rys. 6.30. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 24 (temp. 25°C, ciśn. 3 MPa, 10,0% mikrosfery).....	173
Rys. 6.31. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 25 (temp. 25°C, ciśn. 3 MPa, 20,0% mikrosfery)	178
Rys. 6.32. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 14 (temp. 40°C, ciśn. 15 MPa, 0,0% mikrosfery).....	183
Rys. 6.33. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 19 (temp. 40°C, ciśn. 15 MPa, 10,0% mikrosfery).....	187
Rys. 6.34. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 22 (temp. 40°C, ciśn. 15 MPa, 20,0% mikrosfery).....	192

Rys. 6.35. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 13 (temp. 60°C, ciśn. 35 MPa, 0,0% mikrosfery).....	197
Rys. 6.36. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 8 (temp. 60°C, ciśn. 35 MPa, 10,0% mikrosfery).....	202
Rys. 6.37. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 12 (temp. 60°C, ciśn. 35 MPa, 20,0% mikrosfery).....	207
Rys. 6.38. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 29 (temp. 80°C, ciśn. 42 MPa, 0,0% mikrosfer).....	211
Rys. 6.39. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 31 (temp. 80°C, ciśn. 42 MPa, 10,0% mikrosfer).....	215
Rys. 6.40. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 32 (temp. 80°C, ciśn. 42 MPa, 20,0% mikrosfer).....	218
Rys. 6.41. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 33 (temp. 25°C, ciśn. 3 MPa).....	223
Rys. 6.42. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 35 (temp. 40°C, ciśn. 15 MPa).....	227
Rys. 6.43. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 40 (temp. 60°C, ciśn. 35 MPa).....	231
Rys. 6.44. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 42 (temp. 80°C, ciśn. 42 MPa).....	235
Rys. 6.45. Czasy budowania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla wytypowanych zaczynów w temperaturze od 25°C do 80°C i ciśnieniu od 3 MPa do 42 MPa.....	236
Rys. 6.46. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 23 (temp. 25°C).....	238
Rys. 6.47. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 24 (temp. 25°C).....	238
Rys. 6.48. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 25 (temp. 25°C).....	239
Rys. 6.49. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 33 (temp. 25°C).....	239
Rys. 6.50. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 14 (temp. 40°C).....	239
Rys. 6.51. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 19 (temp. 40°C).....	240
Rys. 6.52. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 22 (temp. 40°C).....	240
Rys. 6.53. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 35 (temp. 40°C).....	240
Rys. 6.54. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 13 (temp. 60°C).....	241

Rys. 6.55. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 8 (temp. 60°C).....	241
Rys. 6.56. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 12 (temp. 60°C).....	241
Rys. 6.57. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 40 (temp. 60°C).....	242
Rys. 6.58. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 29 (temp. 80°C).....	242
Rys. 6.59. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 31 (temp. 80°C).....	242
Rys. 6.60. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 32 (temp. 80°C).....	243
Rys. 6.61. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 42 (temp. 80°C).....	243
Rys. 6.62. Wzrost wartości parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 3 MPa.....	249
Rys. 6.63. Wzrost wartości parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 15 MPa.....	250
Rys. 6.64. Wzrost wartości parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 35 MPa.....	251
Rys. 6.65. Wzrost wartości parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 42 MPa.....	252
Rys. 6.66. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temp. 25°C i pod ciśnieniem 3 MPa.....	256
Rys. 6.67. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 15 MPa.....	257
Rys. 6.68. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 35 MPa.....	258
Rys. 6.69. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 42 MPa.....	259
Rys. 6.70. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów w zależności od warunków hydratacji.....	260
Rys. 6.71. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów w zależności od ilości mikrosfery.....	260
Rys. 6.72. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania.....	272
Rys. 6.73. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania.....	272

Rys. 6.74. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania.....	273
Rys. 6.75. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania.....	273
Rys. 6.76. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od warunków hydratacji (ciśnienie/temperatura).....	274
Rys. 6.77. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od ilości mikrosfery.....	275
Rys. 6.148. Klasyfikacja ilościowa.....	363
Rys. 6.150. Porównanie zakresu pomiarowego porozymetrii i mikrotomografii.....	366
Rys. 6.151. Zestawienie współczynnika porowatości mikrotomograficznej po 28 oraz 180 dniach hydratacji próbek nr 1–16.....	366
Rys. 6.152. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania.....	367
Rys. 6.153. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania.....	367
Rys. 6.154. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania.....	368
Rys. 6.155. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania.....	368
Rys. 6.156. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od warunków hydratacji (ciśnienie/temperatura).....	369
Rys. 6.157. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od ilości mikrosfery.....	370

tabele

Tabela 6.1. Udział poszczególnych składników chemicznych w cementach stosowanych podczas badań.....	69
Tabela 6.2. Skład fazowy klinkierów użytych do przygotowania poszczególnych rodzajów cementu.....	69
Tabela 6.3. Modyfikacje składu zaczynu cementowego dla warunków otworowych: temp. 60°C, ciśn. 35 MPa. Składniki stałe: woda, cement G HSR – 100% (* – cement CEM 32,5R).....	82
Tabela 6.4. Modyfikacje składu zaczynu cementowego dla warunków otworowych: temp. 60°C, ciśn. 35 MPa. Składniki stałe: woda, cement G HSR – 100% (* – cement CEM 32,5R).....	83

Tabela 6.5. Modyfikacje składu zaczynu cementowego dla warunków otworowych: temp. 40°C, ciśn. 15 MPa. Składniki stałe: woda, cement CEM 32,5R – 100%	84
Tabela 6.6. Modyfikacje składu zaczynu cementowego dla warunków otworowych: temp. 20°C, ciśn. 3 MPa. Składniki stałe: woda, cement CEM 32,5R – 100%	85
Tabela 6.7. Modyfikacje składu zaczynu cementowego dla warunków otworowych: temp. 80°C, ciśn. 42 MPa. Składniki stałe: woda, cement G HSR – 100% (* – cement CEM 32,5R)	86
Tabela 6.8. Wytypowane receptury zaczynów	87
Tabela 6.9. Wytypowane receptury zaczynów (ciąg dalszy)	91
Tabela 6.10. Podział struktury porowej ze względu na objętość izolowanych obiektów	119
Tabela 6.11. Wynik analizy krętości struktury porowej	119
Tabela 6.12. Rodzaje badań oraz czas, po jakim zostały wykonane, dla wytypowanych próbek stwardniałych zaczynów cementowych	123
Tabela 6.13. Wyniki badań wybranych parametrów zaczynów cementowych dla temp. 60°C i ciśnienia 35 MPa	141
Tabela 6.14. Wyniki badań wybranych parametrów zaczynów cementowych dla temp. 60°C i ciśnienia 35 MPa	142
Tabela 6.15. Wyniki badań wybranych parametrów zaczynów cementowych dla temp. 40°C i ciśnienia 15 MPa	143
Tabela 6.16. Wyniki badań wybranych parametrów zaczynów cementowych dla temp. 25°C i ciśnienia 3 MPa	144
Tabela 6.17. Wyniki badań wybranych parametrów zaczynów cementowych dla temp. 80°C i ciśnienia 42 MPa	145
Tabela 6.18. Parametry reologiczne zaczynów cementowych dla temp. 60°C i ciśnienia 35 MPa	146
Tabela 6.19. Parametry reologiczne zaczynów cementowych dla temp. 60°C i ciśnienia 35 MPa	147
Tabela 6.20. Parametry reologiczne zaczynów cementowych dla temp. 40°C i ciśnienia 15 MPa	148
Tabela 6.21. Parametry reologiczne zaczynów cementowych dla temp. 40°C i ciśnienia 15 MPa	149
Tabela 6.22. Parametry reologiczne zaczynów cementowych dla temp. 80°C i ciśnienia 45 MPa	150
Tabela 6.23. Parametry reologiczne zaczynów cementowych dla temp. 25°C i ciśnienia 3 MPa	151
Tabela 6.24. Zaczyn nr 23 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	166
Tabela 6.25. Zaczyn nr 24 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	170
Tabela 6.26. Zaczyn nr 25 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	175
Tabela 6.27. Zaczyn nr 14 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	180
Tabela 6.28. Zaczyn nr 19 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	185
Tabela 6.29. Zaczyn nr 22 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	189
Tabela 6.30. Zaczyn nr 13 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	194

Tabela 6.31. Zaczyn nr 8 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	199
Tabela 6.32. Zaczyn nr 12 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	204
Tabela 6.33. Zaczyn nr 29 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	209
Tabela 6.34. Zaczyn nr 31 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	213
Tabela 6.35. Zaczyn nr 32 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	217
Tabela 6.36. Zaczyn nr 33 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	220
Tabela 6.37. Zaczyn nr 35 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	225
Tabela 6.38. Zaczyn nr 40 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	229
Tabela 6.39. Zaczyn nr 42 – test na migrację gazu w trakcie wiązania	233
Tabela 6.40. Czasy narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla wytypowanych składów zaczynów	237
Tabela 6.41 a). Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych (próbki wzorcowe cementu) po czasie 28 i 180 dni	264
Tabela 6.41 b). cd. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych (próbki wzorcowe cementu) po czasie 28 i 180 dni	265
Tabela 6.42. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 28 dni	266
Tabela 6.43. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 28 dni	267
Tabela 6.44. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 180 dni	268
Tabela 6.45. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 180 dni	269
Tabela 6.46. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 730 dni	270
Tabela 6.47. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 730 dni	271
Tabela 6.48. a) Zestawienie wyników badań mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego cementu CEM I 32,5R po czasie 28 i 180 dni	285
Tabela 6.48. b) Zestawienie wyników badań mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego cementu G HSR po czasie 28 i 180 dni	286
Tabela 6.53. Zestawienie wyników badań mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 28 dni	296
Tabela 6.70. Zestawienie wyników badań mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 180 dni	330
Tabela 6.86. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy	362

tablice

Tablica 1. Skład zaczynu nr 23.....	165
Tablica 2. Skład zaczynu nr 24.....	169
Tablica 3. Skład zaczynu nr 25.....	174
Tablica 4. Skład zaczynu nr 14.....	179
Tablica 5. Skład zaczynu nr 19.....	184
Tablica 6. Skład zaczynu nr 22.....	188
Tablica 7. Skład zaczynu nr 13.....	193
Tablica 8. Skład zaczynu nr 8.....	198
Tablica 9. Skład zaczynu nr 12.....	203
Tablica 10. Skład zaczynu nr 29.....	208
Tablica 11. Skład zaczynu nr 31.....	212
Tablica 12. Skład zaczynu nr 32.....	216
Tablica 13. Skład zaczynu nr 33.....	219
Tablica 14. Skład zaczynu nr 35.....	224
Tablica 15. Skład zaczynu nr 40.....	228
Tablica 16. Skład zaczynu nr 42.....	232
Tablica 17. Próbką stwardniałego zaczynu z cementu CEM 32,5R; 28 dni hydratacji, Kp = 5,9%.....	288
Tablica 18. Próbką stwardniałego zaczynu z cementu 32,5R; 180 dni hydratacji, Kp = 6,1%.....	290
Tablica 19. Próbką stwardniałego zaczynu z cementu: G HSR; 28 dni hydratacji, Kp = 6,1%.....	292
Tablica 20. Próbką stwardniałego zaczynu z cementu G HSR; 180 dni hydratacji, Kp = 6,3%.....	294
Tablica 21. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 1/23; 28 dni, mikrosfera: brak, Kp = 9,8%.....	298
Tablica 22. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 2/24; 28 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 16,1%.....	300
Tablica 23. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 3/25; 28 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 23,7%.....	302
Tablica 24. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 4/33; 28 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 11,0%.....	304
Tablica 25. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 5/14; 28 dni, mikrosfera: brak, Kp = 7,6%.....	306
Tablica 26. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 6/19; 28 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 15,4%.....	308

Tablica 27. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 7/22; 28 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 22,1%.....	310
Tablica 28. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 8/35; 28 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 8,4%.....	312
Tablica 29. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 9/13; 28 dni, mikrosfera: brak, Kp = 7,4%.....	314
Tablica 30. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 10/8; 28 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 14,8%.....	316
Tablica 31. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 11/12; 28 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 15,8%.....	318
Tablica 32. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 12/40; 28 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 8,2%.....	320
Tablica 33. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 13/29; 28 dni, mikrosfera: brak, Kp = 5,3%.....	322
Tablica 34. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 14/31; 28 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 12,0%.....	324
Tablica 35. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 15/32; 28 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 14,8%.....	326
Tablica 36. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 16/42; 28 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 7,7%.....	328
Tablica 37. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 1/23; 180 dni, mikrosfera: brak, Kp = 7,5%.....	332
Tablica 38. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 2/24; 180 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 13,7%.....	334
Tablica 39. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 3/25; 180 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 20,9%.....	336
Tablica 40. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 4/33; 180 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 8,6%.....	338
Tablica 41. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 5/14; 180 dni, mikrosfera: brak, Kp = 6,8%.....	340
Tablica 42. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 6/19; 180 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 9,0%.....	342
Tablica 43. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 7/22; 180 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 17,8%.....	344
Tablica 44. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 8/35; 180 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 7,0%.....	346
Tablica 45. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 9/13; 180 dni, mikrosfera: brak, Kp = 4,5%.....	348

Tablica 47. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 10/8; 180 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 9,9%	350
Tablica 47. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 11/12; 180 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 13,5%	352
Tablica 48. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 12/40; 180 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 6,1%	354
Tablica 49. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 13/29; 180 dni, mikrosfera: brak, Kp = 3,9%	356
Tablica 50. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 14/31; 180 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 8,8%	358
Tablica 51. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 15/32; 180 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 12,6%	360
Tablica 52. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 16/42; 180 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 7,7%	362
Tablica 53. Zmiana struktury 3D porów dla próbek i wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup w zależności od czasu sezonowania: 28–180 dni	371
Tablica 54. Zmiana struktury 3D porów dla próbek i wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup w zależności od warunków hydratacji	372
Tablica 55. Zmiana struktury 3D porów dla próbek i wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup w zależności od ilości mikrosfery	373

Streszczenie

Najważniejszym zadaniem zabiegu cementowania każdej kolumny rur okładzinowych jest uszczelnienie przestrzeni pierścieniowej pomiędzy zapuszczanymi rurami a ścianą otworu wiertniczego oraz poprzednio zacementowaną kolumną rur.

W trakcie uszczelniania gazowych otworów wiertniczych często dochodzi do migracji gazu, powodującej nieszczelności płaszcza cementowego. Stanowi to zagrożenie dla środowiska oraz dla życia i zdrowia ludzi. Zjawisko migracji stwarza również problemy natury technicznej podczas przygotowywania otworu do eksploatacji.

W książce przedstawiono mechanizmy powstawania migracji i ekshalacji gazu oraz omówiono zagadnienia ograniczenia ekshalacji gazu w otworach wiertniczych. Zmniejszenie ekshalacji gazu można było uzyskać poprzez modyfikację receptur zaczynów uszczelniających. Opisana została innowacyjna metodyka badań zaczynów cementowych przeznaczonych do uszczelniania otworów wiertniczych o podwyższonym ryzyku wystąpienia migracji gazu. W książce omówiono wyniki badań migracji gazu przez wiążący i związany zaczyn cementowy na urządzeniu umożliwiającym symulację warunków otworowych oraz śledzenie zjawisk zachodzących w zaczynie podczas wiązania. Celem prowadzonych prac było ograniczenie ekshalacji gazu poprzez modyfikację receptur zaczynów uszczelniających oraz analizę wpływu dokonanych modyfikacji na kształtowanie się struktury stwardniałych zaczynów uszczelniających.

W związku z powyższym poruszono zagadnienia dotyczące mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych. Problematyka ta w dużym stopniu przyczynia się do ograniczenia migracji i ekshalacji gazu w otworach wiertniczych oraz pozwala na zminimalizowanie tego zjawiska poprzez zastosowanie innowacyjnych zaczynów uszczelniających.

Abstract

The most important function of the cementing operations in each casing string column, is to seal the annular space between the installed pipes and the walls of the well, as well as the previously cemented casings.

What often occurs in a well during the cement job is gas migration, which causes leaks in the cement sheath. It poses a threat to the environment and human life and health. Moreover, gas migration causes certain technical problems while preparing the borehole for exploitation.

This book shows the mechanisms forming the migration and exhalation of gas and the problems connected with the suppressing of gas exhalation in wells. The suppression could be achieved by modifying slurry designs. This work presents an innovative methodology of analyzing cement slurries, designed to seal boreholes with a higher risk of gas migration occurrence. The work also reports the results of research into gas migration in a setting, as well as already set cement slurry, which was conducted in a simulator modeling well conditions, where all the slurry solidifying effects could be closely observed. The aim of the work was to reduce gas exhalation, by modifying slurry designs and analyzing the effects of the modifications, on the formation of the structure of the solidified slurries.

On account of this, the work also discusses some questions concerning the microstructure of solidified cement slurries. This problem contributes considerably, to the suppressing of gas migration and exhalation in wells, and helps to minimize this process by applying innovative slurry designs.

1. Wstęp

Głównym zadaniem zabiegu cementowania każdej kolumny rur okładzinowych jest uszczelnienie przestrzeni pierścieniowej pomiędzy zapuszczanymi rurami a ścianą otworu wiertniczego oraz poprzednio zacementowaną kolumną rur.

Podczas uszczelniania gazowych otworów wiertniczych zdarzają się przypadki występowania ekshalacji gazu, które są konsekwencją zachodzenia migracji gazu spowodowanej przez powstałe nieszczelności płaszcz cementowego. Zagraża to zdrowiu i życiu ludzkiemu, jak również jest niebezpieczne dla środowiska. Zjawisko to stwarza także problemy natury technicznej podczas przygotowywania otworu do eksploatacji. W trakcie przechodzenia zaczynu ze stanu ciekłego w stały, podczas hydratacji, tworzy się struktura żelowa i następuje redukcja ciśnienia hydrostatycznego. Powstaje wówczas struktura porowa płaszcz cementowego, a warunki takie sprzyjają migracji gazu przez stwardniały zaczyn cementowy. Dlatego też niezmiernie ważną kwestią jest dobór i odpowiednia modyfikacja receptury zaczynu cementowego w celu zastosowania go do uszczelniania otworów gazowych. Modyfikacje zaczynów mają za zadanie wyeliminowanie możliwości powstawania mikronieszczelności w przestrzeni pierścieniowej płaszcz cementowego.

Głównymi wymogami, jakim powinien sprostać zaczyn cementowy, są przeciwdziałanie migracji gazu w trakcie wiązania i po związaniu oraz niedopuszczenie do ekshalacji. W związku z powyższym odpowiednio ukształtowana struktura stwardniałego zaczynu cementowego winna wykazywać trwałość i odporność na zjawiska korozyjne. Źle dobrana receptura bądź modyfikacja zaczynu uszczelniającego może przyczynić się do wystąpienia migracji oraz ekshalacji gazu, co uniemożliwi dalsze głębsze otworu.

Do podstawowych wymogów stawianych świeżym i stwardniałym zaczynom uszczelniającym wpływającym na ograniczenie ekshalacji gazu w otworach wiertniczych zalicza się:

- odpowiednio dobrane do danych warunków otworowych właściwości decydujące o efektywności uszczelniania (gęstość zaczynu, czas gęstnienia, wiązania, właściwości reologiczne, filtracja zaczynu, odstój wody);

- przechodzenie z fazy ciekłej przez żelową do fazy stałej (osiągnięcie czasu końca wiązania) przed spadkiem ciśnienia hydrostatycznego poniżej występującego ciśnienia porowego;
- odpowiednie właściwości stwardniałego zaczynu uszczelniającego (wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, porowatość, przepuszczalność, jakość wytworzonej struktury) [31, 38].

Analiza parametrów świeżego zaczynu, jak również utworzonej mikrostruktury stwardniałego zaczynu uszczelniającego umożliwia odpowiednie przeprowadzenie modyfikacji receptury. Działanie takie wykonane dla szerszego spektrum warunków geologiczno-złożowych przyczynia się do opracowania składów zaczynów pozwalających na ograniczenie bądź wyeliminowanie migracji oraz ekshalacji gazu w otworach wiertniczych. Wielomiesięczne obserwacje oraz badania kształtującej się struktury stwardniałego zaczynu cementowego w warunkach otworopodobnych mogą przyczynić się do oceny przydatności różnego rodzajów zaczynów do uszczelnienia kolumn rur okładzinowych w danych warunkach geologiczno-złożowych.

Na podstawie doświadczeń zdobytych podczas współpracy z przemysłem wiertniczym oraz w trakcie realizacji prac badawczych stwierdzono, że mimo dołożonych starań ze strony wykonawcy zdarzają się liczne przypadki powstawania nieszczelnej struktury płaszcz cementowego. Konsekwencją powyższego jest występowanie migracji gazu. Na podstawie analizy dotychczas stosowanych zaczynów cementowych została wytypowana grupa receptur, którą następnie poddano modyfikacjom.

W niniejszej książce przedstawiono mechanizmy powstawania procesu migracji gazu przez wiążący zaczyn cementowy. Ponadto zestawiono wyniki badań parametrów decydujących o efektywności uszczelniania kolumn rur okładzinowych i właściwości stwardniałych zaczynów uszczelniających. Analizie poddano również strukturę płaszcz cementowego utworzonego ze zmodyfikowanych receptur. Składy zaczynów sporządzone zostały na bazie różnych spoiw wiążących (cementy portlandzkie, wiertnicze, mikrocementy) z dodatkami modyfikującymi na osnowie mikrocząsteczkowych wypełniaczy oraz organicznych wielkocząsteczkowych polimerów syntetycznych, które po stwardnieniu charakteryzowały się niską przepuszczalnością dla gazu, małą porowatością oraz jednolitą, skompaktowaną mikrostrukturą. Próbkę stwardniałych zaczynów deponowano przez okres od 1 miesiąca do 24 miesięcy w warunkach otworopodobnych (temperatura od 25°C do 80°C, ciśnienie od 3 MPa do 42 MPa). Przyjęto metodykę badań, która w jak najszerszym zakresie umożliwiła opisanie wpływu prowadzonych modyfikacji na tworzenie się struktury stwardniałego zaczynu mającego ograniczyć bądź wyeliminować migrację i ekshalację gazu. W związku

z powyższym dla zaczynów wykonane zostały badania migracji gazu w trakcie wiązania, na podstawie których kwalifikowano dany skład zaczynu do dalszych badań stwardniałego zaczynu, takich jak: parametry mechaniczne, mikroporowatość porozymetryczna, mikrotopograficzna struktura porowa, przepuszczalność dla gazu, mikrostruktura oraz skład fazowy.

Wyniki badań poddane zostały analizie mającej na celu wskazanie bądź opracowanie zaczynów odznaczających się odpowiednimi parametrami, umożliwiającymi ograniczenie ekshalacji gazu w konkretnych warunkach otworowych.

2. Problemy migracji gazu

Problem migracji gazu, występujący w większości złóż gazowych i w otworach przygotowywanych do podziemnego magazynowania gazu, określany jest często jako: łączność gazowa, przeciek gazowy, przepływ gazu w przestrzeni pierścieniowej, przepływ kanałowy gazu, przepływ gazu po cementowaniu, inwazja. Skala zagrożenia zjawiskiem przepływu gazu ma bardzo szeroki zakres – począwszy od występowania delikatnych poduszek gazowych i ciśnień rzędu kilku atmosfer na głowicy, a skończywszy na najbardziej niebezpiecznych – erupcjach [31, 38].

Migracja gazu jest bardzo skomplikowanym zjawiskiem obejmującym szereg zagadnień, przedstawionych w niniejszej publikacji. Ekshalacje gazu w niektórych otworach wiertniczych pojawiają się po pewnym czasie eksploatacji złóż węglowodorów. Na skutek powstawania nieszczelności płaszcza cementowego lub istnienia mikrokanalików następuje przyrost ciśnienia złożowego w przestrzeni międzyrurowej. W celu ograniczenia lub wyeliminowania migracji gazu oraz ekshalacji powstającej w efekcie migracji prowadzone są prace, które pozwalają na udoskonalenie technologii wykonywania zabiegów cementowania. Ponadto realizowane są również badania laboratoryjne mające na celu ciągle doskonalenie receptur zaczynów uszczelniających, by maksymalnie doszczelnić strukturę płaszcza cementowego w otworze wiertniczym.

Pomimo dużych nakładów finansowych i sporego zaangażowania zespołów pracowników w ośrodkach naukowo-badawczych problem migracji gazu z przestrzeni międzyrurowych i pozarurowych oraz ekshalacji w odwiertach nie został do końca rozwiązany; zjawisko to udaje się jedynie w większym lub mniejszym stopniu zminimalizować. Dlatego też w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym opracowywane są nowe składki i receptury zaczynów uszczelniających, a także prowadzona jest analiza struktury stwardniałych zaczynów cementowych.

W trakcie prac zrealizowanych na potrzeby niniejszej publikacji wykonano badania laboratoryjne z użyciem różnego rodzaju spoiw hydraulicznych oraz dodatków mających

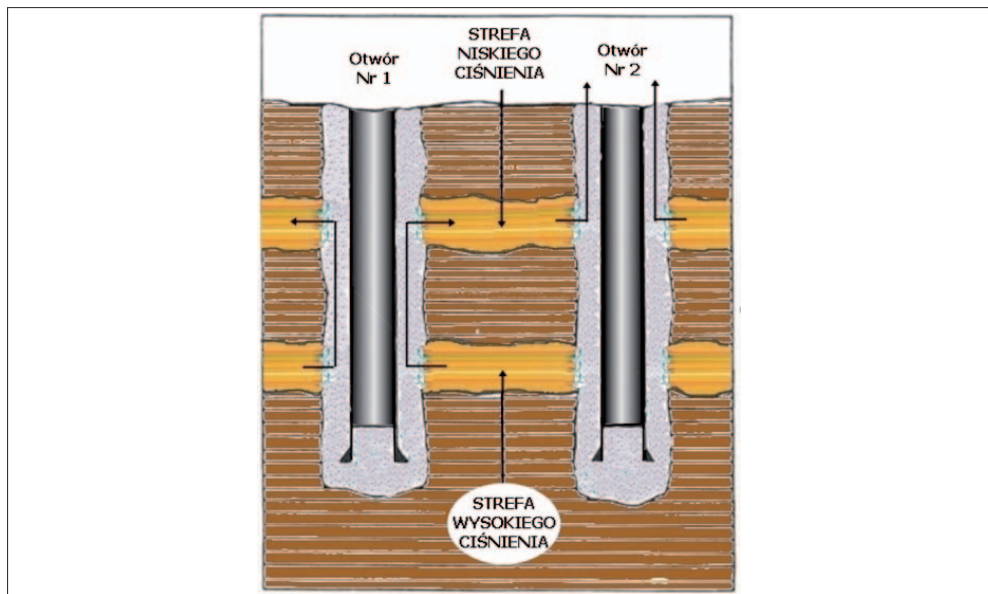
na celu zagęszczenie i doszczelnienie mikrostruktury stwardniałego zaczynu. Użyto materiałów takich jak: cement portlandzki CEM I 32,5R, cement wiertniczy G, zaś do badań wykorzystane zostały również dodatki modyfikujące na podstawie mikrocząsteczkowych wypełniaczy oraz organiczne wielkocząsteczkowe polimery syntetyczne. Prace wykonano przy zastosowaniu nowej procedury umożliwiającej badanie zjawiska migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu uszczelniającego. Efektem finalnym realizowanych działań było opracowanie nowych receptur zaczynów uszczelniających pod kątem wyeliminowania zjawiska migracji gazu przez świeży i stwardniały zaczyn uszczelniający oraz przedstawienie tworzącej się struktury i mikrostruktury stwardniałego zaczynu uszczelniającego zmodyfikowanego w celu wyeliminowania potencjalnej ekshalacji gazu.

Należy pamiętać, że stosowane materiały doszczelniające matrycę płaszczą cementowego wpływają na zmianę wszystkich parametrów. Dlatego też wymagane jest kompleksowe podejście do receptury – począwszy od etapu projektowania zaczynu do stosowania w danych warunkach geologiczno-złożowych, a skończywszy na parametrach stwardniałego zaczynu hydratyzującego dłuższy czas w zadanych warunkach otworopodobnych.

3. Ekshalacja gazu w otworach wiertniczych

Jednym z największych problemów w przemyśle naftowym jest zjawisko migracji płynu (zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej) w przestrzeni pierścieniowej. Jego przepływ w przestrzeni pierścieniowej może występować w trakcie wiercenia, jak również podczas przygotowywania do eksploatacji otworu [54].

Przepływ w przestrzeni pierścieniowej polega na dopływie do niej płynów złożowych wskutek braku równowagi ciśnień. Płyn przemieszcza się do strefy o niższym ciśnieniu (migracja – otwór nr 1) lub nawet dociera do powierzchni (ekshalacja – otwór nr 2) (rys. 3.1).



Rys. 3.1. Schemat zjawiska migracji międzystrefowej

Jednak bardziej problematycznym, częściej występującym, a także bardzo niebezpiecznym czynnikiem jest migracja medium gazowego. Zjawisko to w przestrzeni pierścieniowej pierwszy raz zostało zauważone w USA w 1960 r. Zanotowano wtedy poważne problemy w otworach wiertniczych przeznaczonych do magazynowania gazu i od tego czasu podejmowane są próby rozwiązania tej kwestii [4, 89, 112].

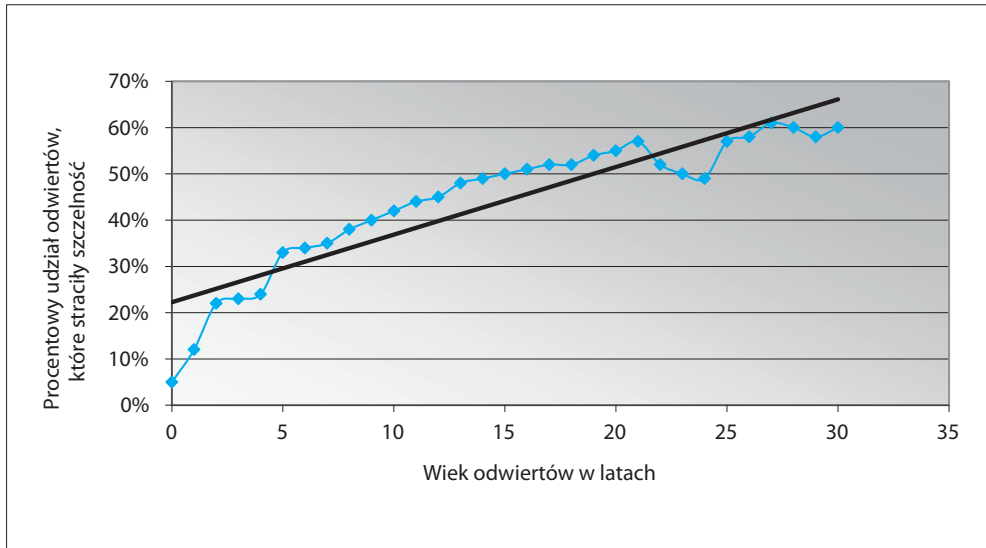
Również obecnie migracja gazu wzbudza duże zainteresowanie w różnych rejonach świata. Związane jest to w większości przypadków z młodymi utworami geologicznymi o niezakończonych kompaktacji i diagenecie oraz obniżonym ciśnieniu nadkładu (np. przedgórze Karpat – niewielka głębokość zalegania warstw gazonośnych, rejon Zatoki Meksykańskiej i szelf indochiński – część nadkładu stanowi woda morska) [38, 39].

Zagadnienie migracji gazu jest rozpatrywane w aspekcie wpływu na bezpieczeństwo, ochronę środowiska, przepisy prawne, ale również na zagospodarowanie i eksploatację otworu. Temat ten stanowi przedmiot zainteresowania w wielu jednostkach naftowych (przedsiębiorcy, zleceniodawcy, wykonawcy prac wiertniczych, jednostki naukowo-badawcze, urzędy górnicze).

Wiodące światowe firmy naftowe (Dowell-Schlumberger, Halliburton) na podstawie analiz cementowań twierdzą, że około 15% wykonywanych zabiegów cementowania należałoby uznać za nieudane [38].

Problem migracji i ekshalacji gazu z przestrzeni międzyrurowych i pozarurowych w odwiertach nie został jak na razie rozwiązany. Konieczne jest zatem dążenie do znalezienia nowych sposobów przygotowywania otworów wiertniczych do zabiegów cementowania oraz do opracowania progresywnych mieszanin uszczelniających, które jednocześnie poprawią skuteczność uszczelniania przestrzeni pozarurowej, zwłaszcza w utworach ilastych [38]. Należy zwrócić także uwagę na starzenie się (korozyję) stwardniałego zaczynu cementowego w przestrzeni pozarurowej. Badania wykonane na zlecenie amerykańskiego nadzoru górniczego wykazały, że ok. 60% wykonanych otworów po 30 latach utraciło szczelność (rys. 3.2) [87].

Obecnie problem migracji gazu obserwowany jest w większości złóż gazowych i w otworach przygotowywanych do magazynowania gazu. Skala zagrożenia zjawiskiem przepływu gazu ma bardzo szeroki zakres – począwszy od występowania delikatnych poduszek gazowych i ciśnień rzędu kilku atmosfer na głowicy, a skończywszy na najbardziej niebezpiecznych przejawach, czyli erupcjach (utrata kontroli z uwagi na poważne naruszenie ciśnień w czasie uszczelniania). Migracja gazu jest bardzo skomplikowanym problemem, który obejmuje zagadnienia kontroli gęstości płynu, usuwanie płuczki, właściwości zaczynów cementowych, hydratację cementów, jak również zagadnienia dotyczące wiązania na kontakcie stwardniały zaczyn cementowy–formacja skalna [64, 99, 111].



Rys. 3.2. Wpływ starzenia się odwiertów na pojawienie się ciśnienia w przestrzeni pozarurowej

3.1. Przyczyny migracji i ekshalacji gazu

Migracje gazowe i ekshalacje najczęściej rejestrowane są w rejonie przedgórze Karpat i w Karpatach. Związane jest to ze skomplikowaną budową geologiczną tego rejonu, a przede wszystkim z występowaniem wielu płytko zalegających horyzontów gazonośnych zlokalizowanych głównie w utworach miocenu autochtonicznego. Istniejące złoża gazu ziemnego zakumulowane są w słabo związanych piaskowcach laminowanych utworami ilastymi, które zalegają w pułapkach typu strukturalnego [8, 103]. Wskazania gazowe rejestrowane przez aparaturę kontrolno-pomiarową i potwierdzone przez pomiary geofizyczne dowodzą ich występowania zarówno w seriach piaszczystych, jak i ilastych już od głębokości 20–40 m, tuż pod utworami czwartorzędu [29, 30]. Problemy migracji gazu dotyczą głównie zakresu głębokości od 0 do około 600 m, gdyż migracja z większej głębokości, zwłaszcza z interwałów izolowanych kolumną eksploacyjną 7, występuje sporadycznie.

Ekshalacje gazowe często rejestrowane są w znacznej odległości od osi odwiertu (nawet do kilkudziesięciu metrów), co stwarza poważne zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi oraz środowiska naturalnego [103].

Zjawiska migracji gazu na obszarze przedgórza Karpat wiążą się z budową geologiczną złóż gazu ziemnego w utworach miocenkich, które występują przeważnie w wielowarstwowych pułapkach strukturalno-litologicznych w piaskowcowych lub mułowcowych skałach zbiornikowych. Złoża te najczęściej są związane ze strukturami kompakcyjnymi, występującymi na wyniosłościach podłoża [103]. Osady czwartorzędowe charakteryzują się miąższościami rzędu kilkudziesięciu metrów, co powoduje, że najwyżej położone utwory sarmatu są słabo zwięzłe. Stwarza to warunki do migracji gazu zarówno wzdłuż naturalnych powierzchni dyslokacyjnych, jak i w strefach otworów wiertniczych, powodując powstawanie wtórnych akumulacji gazu ziemnego w najwyżej zalegających wkładkach piaskowcowych i mułowcowych sarmatu, a czasami także w osadach czwartorzędowych [103].

Zjawisko migracji gazu w pewnym stopniu jest procesem naturalnym, wynikającym z faktu, iż przypowierzchniowe utwory sarmatu, charakteryzujące się zmiennym zapiaszczeniem, wykazują znaczną przepuszczalność zarówno wzdłuż uławicenia, jak też w kierunku do niego prostopadłym. Powodem tego jest stosunkowo niewielki stopień zdiagenezowania przypowierzchniowych warstw sarmatu [8, 103].

Powstanie zjawisk migracji gazu w trakcie cementowania otworów gazowych na przedgórzniu Karpat jest zatem ściśle powiązane z budową geologiczną akumulacji gazowych w wielohoryzontalnych pułapkach w obrębie utworów piaskowcowo-mułowcowych izolowanych osadami ilastymi [103]. Trudności mogą się pojawiać w przypadku nieskutecznego zacementowania przestrzeni pierścieniowej znajdującej się naprzeciw choćby jednego horyzontu gazowego. Problemy migracji gazu podczas zabiegu cementowania rur okładzinowych i po zabiegu cementowania występowały na wielu złożach. Brak skutecznego uszczelnienia w pierwszych odwiertach na złożu może powodować przepływy gazu pomiędzy poziomami skał przepuszczalnych w kolejnych wykonywanych odwiertach.

Z analizy zebranych materiałów [9, 73, 74] można wyciągnąć wnioski, że nie ma możliwości podania jednej głównej przyczyny występowania wypływu gazu z przestrzeni międzyrurowych i pozarurowych. Przy obecnym stanie rozpoznania można jednak wytypować czynniki wpływające na proces migracji gazu, które zostały omówione poniżej.

Czynniki geologiczne – o których decyduje głównie budowa geologiczna rozpatrywanych rejonów, właściwości chemiczne przewiercanych skał, rozkład ciśnień porowych i szczelinowania w profilu otworu, cechy petrofizyczne ośrodka skalnego, rodzaje płynów złożowych, ilość i miąższość warstw przepuszczalnych, temperatura, warunki hydrogeologiczne, zaburzenia tektoniczne [38].

We wspomnianym rejonie Karpat migracje gazowe są wynikiem płytko zalegających warstw (ok. 50–500 m) horyzontów gazowych i poziomów ilasto-piaskowych nasyconych gazem o bardzo dobrych własnościach kolektorskich. Wpływa to bezpośrednio na brak

skutecznego uszczelnienia rur. Istniejąca duża zmienność litologiczno-facjalna sprawia problemy w doborze odpowiedniego posadowienia pierwszych kolumn rur okładzinowych. Występujące płytko zalegające horyzonty gazowe wymuszają stosowanie trzech, a nawet czterech kolumn rur przy stosunkowo „niewielkich” głębokościach otworu. Posadowienie w takiej strukturze rur 13³/₈” oraz 9⁵/₈” musi uwzględniać czynnik bezpieczeństwa związany z możliwością erupcji. W takim przypadku wykonanie na dwóch otworach zabiegów cementowania z wykorzystaniem zbliżonej technologii nie zawsze daje podobne wyniki [32, 38].

Naprzemieszczone cienkie warstwy o różnym stopniu zapiaszczenia bądź zailenia występujące lokalnie na terenie przedgórza Karpat powodują różne odfiltrowanie zaczynu w tych utworach. Wytwarzają się mostki, które blokują przenoszenie ciśnienia wyższej warstwy słupa zaczynu cementowego, przy czym jednocześnie umożliwiają dopływ gazu z poziomów znajdujących się niżej. W takich warunkach niewielka wysokość słupa płaszczu cementowego, nawet o dobrych parametrach uszczelniających, prawdopodobnie może słabo zabezpieczyć przed wystąpieniem migracji.

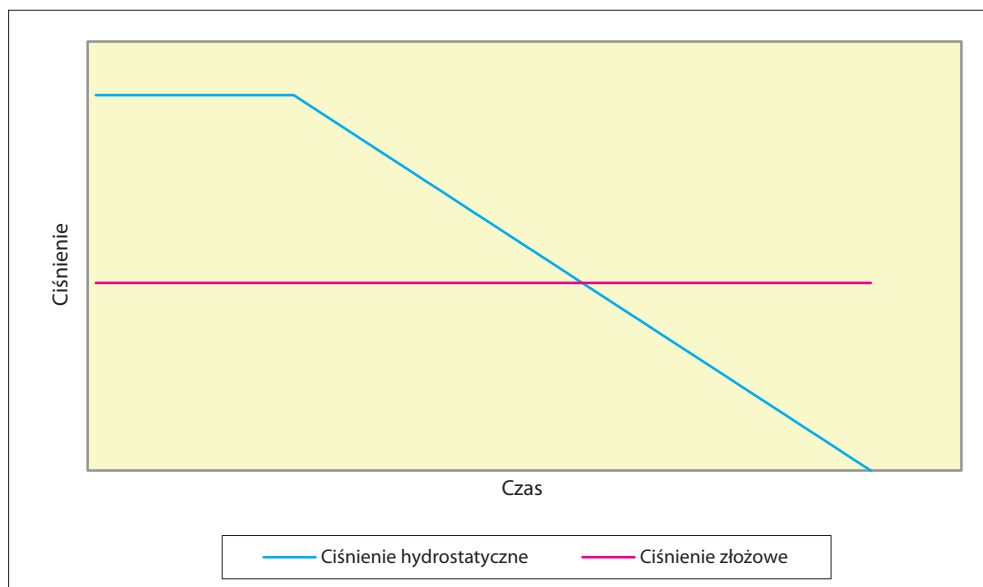
Czynniki techniczno-technologiczne – jakość rur okładzinowych i stan ich powierzchni zewnętrznej, szczelność połączeń na gwincie, uzbrojenie kolumny rur, możliwości techniczne, sprawność sprzętu cementacyjnego i aparatury kontrolno-pomiarowej, konstrukcja otworu, długość i średnica kolumny rur okładzinowych, powierzchnia przekroju przestrzeni pierścieniowej, stan techniczny i przygotowanie otworu do rurowania i cementowania, komplikacje podczas wiercenia, rurowania i cementowania, centryczność kolumn rur w otworze, rodzaje i właściwości płuczek wiertniczych, charakterystyka osadu filtracyjnego, skład, objętość i cechy zaczynu cementowego, charakter przepływu podczas tłoczenia, poruszanie i obracanie kolumną rur podczas cementowania, ciśnienia wywierane w otworze i przestrzeni międzyrurowej po ukończeniu cementowania [38].

Biorąc pod uwagę rejon przedgórza Karpat, warunkami sprzyjającymi migracjom gazowym w płytkich otworach są mikroszczeliny powstające na kontakcie stwardniały zaczyn cementowy–rura okładzinowa. Podczas wiązania zaczynu zachodzą zjawiska egzotermiczne (rys. 12) i na skutek wydzielania się sporej ilości energii cieplnej następuje chwilowa zmiana wymiarów rury okładzinowej (rozszerzalność termiczna stali), co w konsekwencji przyczynia się do powstania mikroszczeliny. Ponadto osady filtracyjne zalegające na ścianach otworu oraz oblepiające rury okładzinowe także sprzyjają tworzeniu się dróg migracji gazu. Zjawisko powstawania szczelin jest dość dobrze widoczne i udokumentowane przez wykonywanie pomiarów CBL (*cement bond logging*) pod zwiększonym ciśnieniem. W wyniku dociskania rur do stwardniałego zaczynu cementowego zauważalna jest poprawa stanu zacementowania i zmniejszenie wpływów międzyrurowych. W celu ograniczenia kurczliwości zaczynu stosuje się środki powodujące jego pęcznienie, co

w ogólnym rozrachunku (kurczenie i pęcznienie) zeruje bilans (choć nie jest tak zawsze). W warunkach geologicznych występujących na przedgórzu Karpat do przyczyn migracji gazu można zaliczyć:

- zły stan techniczny otworu spowodowany warunkami geologicznymi, jak również wierceniem, tj.: powiększenie średnicy otworu;
- brak ruchu rurami w trakcie płukania oraz w czasie wytlaczania zaczynu cementowego;
- zbyt długi czas gęstnienia i wiązania zaczynu cementowego;
- niewłaściwy skład zaczynu cementowego, objawiający się odstożem wodnym na próbkach zaczynu pobranych w trakcie cementowania;
- zbyt długi czas pomiędzy zakończeniem zabiegu cementowania a „wrzuceniem” klinów w więźbę, a w konsekwencji poruszanie kolumną rur w wiążącym zaczynie cementowym [32].

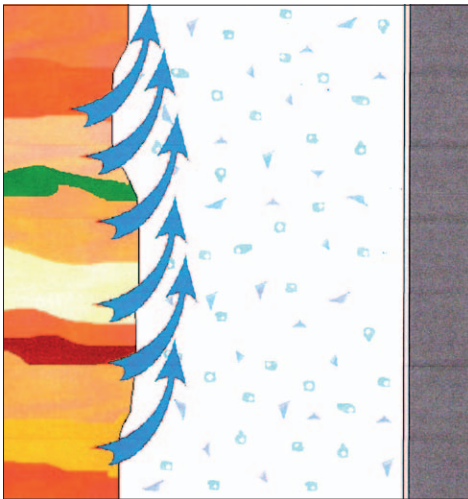
Czynniki mechaniczne – udary i wibracje świdra oraz przewodu wiertniczego podczas zwiercania korka cementowego, buta i dalsze wiercenie, perforacja rur, zmiany ciśnienia w otworze podczas wykonywania opróbowań i zabiegów stymulacyjnych [32, 38].



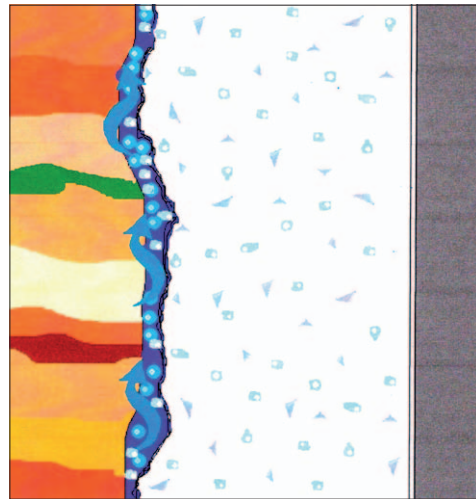
Rys. 3.3. Spadek ciśnienia hydrostatycznego zaczynu cementowego poniżej wartości ciśnienia złożowego

Czynniki organizacyjne – projekty rurowania i cementowania, zakres wykorzystania informacji geofizycznych, geologicznych i wiertniczych przy ich opracowaniu, zgodność wykonania zabiegu cementowania z projektem i ewentualne komplikacje, czynności po cementowaniu, wyposażenie zaplecza laboratoryjnego, przygotowanie teoretyczne i praktyczne ekipy cementacyjnej [32, 38].

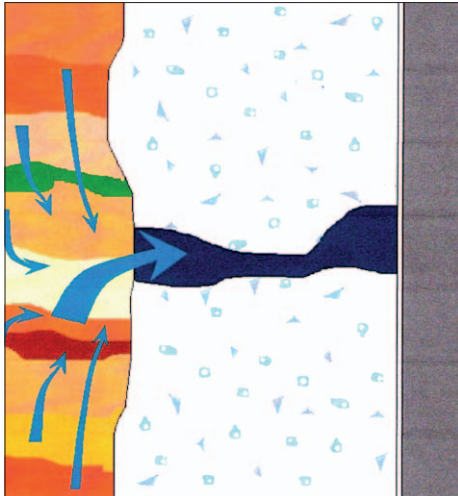
Wystąpienie gazu w przestrzeni pozarurowej (międzyrurowej) wynika z wielu czynników wpływających na skuteczność uszczelniania rur okładzinowych, mimo tego warunki konieczne do wystąpienia zjawiska migracji są podobne. Pierwszy decydujący warunek to obniżenie się ciśnienia hydrostatycznego zaczynu cementowego do wartości mniejszej aniżeli ciśnienie złożowe w strefie gazonośnej (rys. 3.3). Drugim warunkiem jest natomiast wystąpienie przestrzeni w bezpośrednim „sąsiedztwie” zaczynu uszczelniającego lub na jego kontakcie z rurami okładzinowymi, ewentualnie skałami, które mogą stanowić drogę migracji gazu.



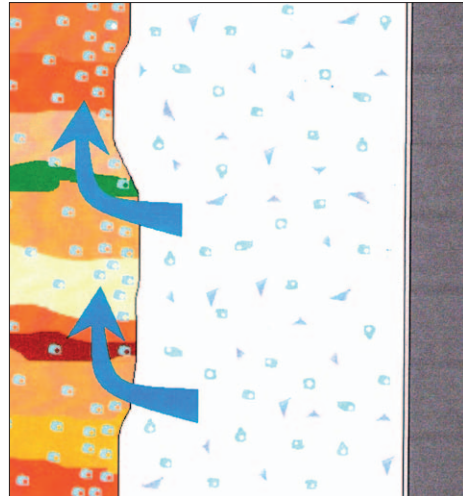
Rys. 3.4. Źle dobrana gęstość zaczynu uszczelniającego



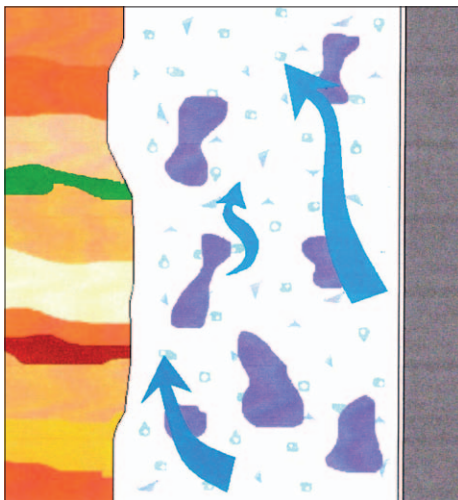
Rys. 3.5. Niedokładne wyparcie płuczki wiertniczej



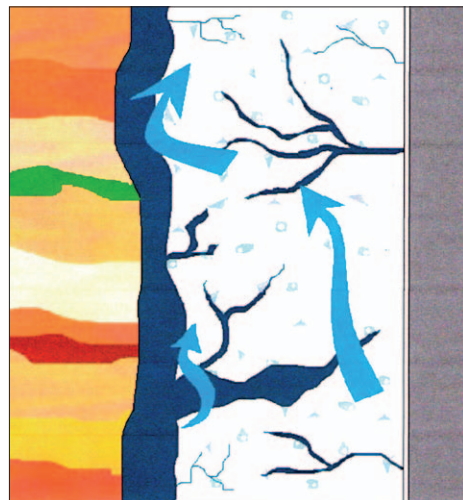
Rys. 3.6. Przedwczesne żelowanie zaczynu cementowego



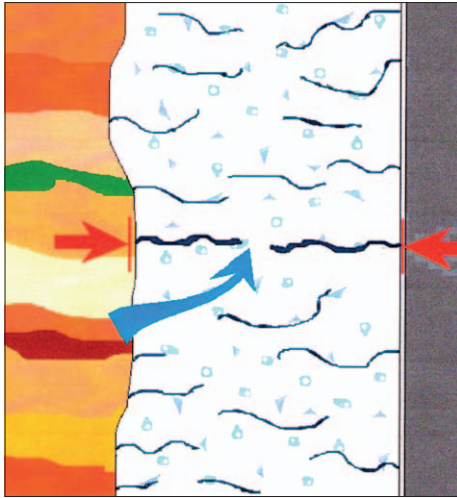
Rys. 3.7. Nadmierna filtracja zaczynu uszczelniającego



Rys. 3.8. Wysoka przepuszczalność zaczynu



Rys. 3.9. Skurcz cementu



Rys. 3.10. Naprężenia niszczące stwardniały zaczyn cementowy



Rys. 3.11. Brak wiązania z rurami i formacją skalną

Literatura [1, 13, 14, 16, 37, 38, 72, 105] przedstawia szereg przyczyn pojawienia się gazu w przestrzeni pierścieniowej.

- Uszczelnianie zaczynem o niewłaściwej gęstości [37] (za niska w stosunku do ciśnienia porowego) może doprowadzić do zachwiania równowagi hydrostatycznej w przestrzeni pierścieniowej i w konsekwencji do migracji gazu przez strukturę wiążącego zaczynu uszczelniającego, co przedstawia rysunek 3.4.
- Niedostateczne wyparcie płuczki wiertniczej i słabe usunięcie osadu filtracyjnego powoduje powstawanie kanalików dla migrującego gazu. Zjawisko takie może występować szczególnie w przypadku niecentrycznego ułożenia kolumn rur okładzinowych w otworze oraz przy nieodpowiedniej prędkości tłoczenia zaczynu uszczelniającego i niedokładnym wypłukaniu otworu przed zabiegiem cementowania. Na stopień wyparcia płuczki wpływa także geometria otworu, warunki występujące w otworze oraz reologia cieczy wiertniczych [14, 37] (rys. 3.5).
- Zbyt szybkie żelowanie (wiązanie) zaczynu może być przyczyną powstawania nieciągłości stwardniałego zaczynu cementowego, a w konsekwencji – drogi dla przepływu gazu [37] (rys. 3.6).

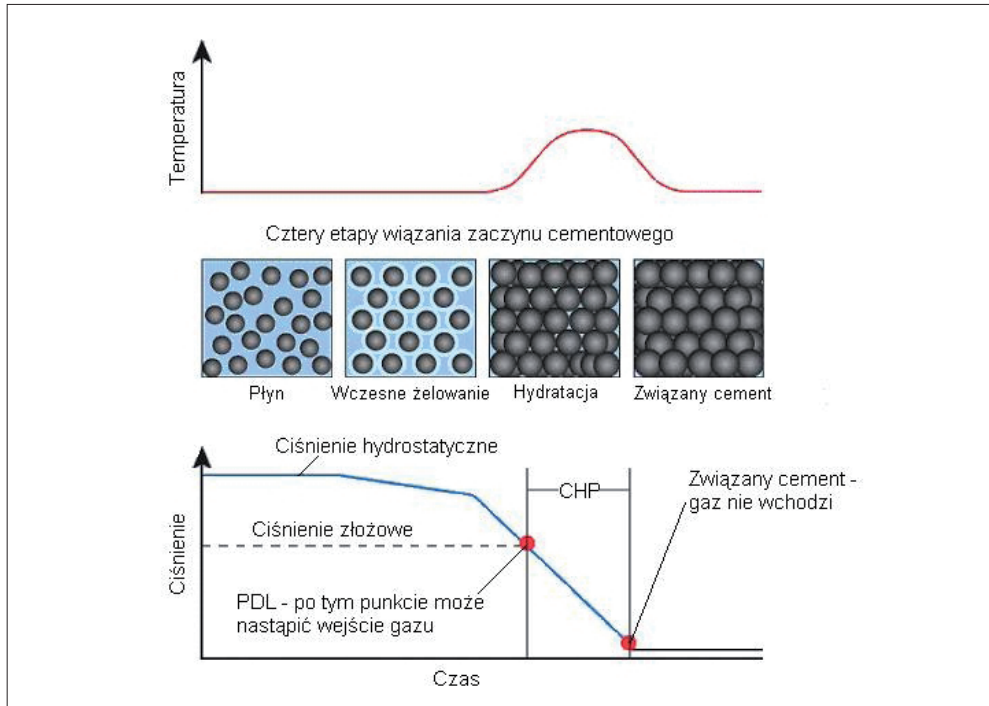
- Zbyt wysoka filtracja zaczynu cementowego może spowodować obniżenie objętości zaczynu, w wyniku czego powstaje przestrzeń, do której może wnikać gaz, oraz może powodować zmniejszenie ciśnienia hydrostatycznego w kolumnie zaczynu uszczelniającego [37] (rys. 3.7).
- Wysoka przepuszczalność zarówno zaczynu uszczelniającego, jak również stwardniałego zaczynu uszczelniającego sprzyja powstawaniu nieciągłości, a w efekcie – dróg migracji gazu [37] (rys. 3.8).
- Nadmierny skurcz stwardniałego zaczynu cementowego powoduje powstawanie naprężeń, spękań i przestrzeni. Bardzo często stwardniały zaczyn cementowy odkleja się od rur okładzinowych i skały, a na pęknięciach tworzą się drogi dla migracji gazu [37] (rys. 3.9).
- W wyniku niszczenia stwardniałego zaczynu cementowego w otworze pod wpływem naprężeń wywołanych przez oddziaływanie górotworu lub przez odkształcenia rur podczas przeprowadzanych prób ciśnieniowych w otworze także powstają mikrospękania umożliwiające migrację gazu [37] (rys. 3.10).
- Brak związania stwardniałego zaczynu cementowego ze skałami łupkowo-ilastymi i rurami okładzinowymi powleczonymi środkami ochronnymi przed korozją [37] (rys. 3.11).

W trakcie fazy żelowania zaczynu można zaobserwować powolne obniżanie się ciśnienia hydrostatycznego; po etapie tym następuje hydratacja zaczynu, podczas której zauważalny jest szybki spadek ciśnienia hydrostatycznego do wartości niższej od ciśnienia słupa wody. W trakcie żelowania i hydratacji następuje usunięcie wody z zaczynu, natomiast w fazie wiązania ilość pobieranej wody może być niewystarczająca do odtworzenia jej zawartości w stwardniałym zaczynie cementowym. Należy także zwrócić uwagę na fakt, iż reakcje wiązania są reakcjami egzoenergetycznymi, w trakcie których rury nagrzewają się i odkształcają, a w późniejszym czasie – po ostudzeniu – stwardniały zaczyn cementowy może ulec odklejeniu. Współzależności te są przedstawione na rysunku 3.12.

3.2. Konsekwencje migracji gazu

W praktyce przemysłowej istnieje szereg potencjalnych konsekwencji zjawiska migracji gazu po cementowaniu, jednak nie zawsze udaje się je zidentyfikować. Przypadki

najbardziej drastyczne, gdy występuje wysokie ciśnienie gazu na głowicy, ewentualnie z przepływem gazu na głowicy, zmuszając do likwidacji otworu. W takich sytuacjach częstym zabiegiem jest docementowanie strefy nieuszczelnej w celu wyeliminowania dopływu gazu lub obniżenia ciśnienia do wartości, przy której prowadzenie prac będzie możliwe z zachowaniem obowiązujących norm.



Rys. 3.12. Zmiana fazowa zaczynu cementowego w stwardniały zaczyn cementowy

Zabieg docementowania nie zawsze jest skuteczny, a przyczyniają się do tego trzy zasadnicze czynniki:

- trudności w zlokalizowaniu kanalików, przez które przepływa gaz, z uwagi na ich bardzo mały rozmiar;
- wielkość kanalików uniemożliwiająca wypełnienie ich cementem;
- możliwość uszkodzenia stwardniałego zaczynu cementowego lub szczelnienia skały przez ciśnienie w trakcie zabiegu docementowania [64].

Dodatkowo docementowanie jest mało opłacalne, a także nie zawsze daje pozytywne rezultaty, dlatego też preferuje się przeciwdziałanie zjawisku migracji.

W przypadku wystąpienia migracji międzystrefowej (rys. 3.1) powstaje problem z jej wychwyceniem. W takiej sytuacji ocena głębokiej migracji gazu może być dokonana np. za pomocą sondy akustycznej [21]. Istnieją także ważne przeciwwskazania do wykonywania prób hydraulicznych, mogących spowodować uszkodzenie płaszcza cementowego lub wywołać dodatkowe szczelinowanie. Ekshalacje gazowe często rejestrowane są w znacznej odległości od osi odwiertu (nawet do kilkudziesięciu metrów), co stwarza poważne zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi oraz dla środowiska [103].

W trakcie wykonywania otworów wiertniczych największe znaczenie ma zapewnienie odpowiedniej szczelności w przestrzeniach pierścieniowych pomiędzy kolumnami rur, jak i poza nimi. Otwory wiertnicze dowiercane do warstw gazonośnych powinny być szczelnie zacementowane. W przypadku nieszczelnego zacementowania gaz z przestrzeni międzyrurowych należy odprowadzać, gdyż jego ciśnienie w górnej części otworu może wzrastać do niebezpiecznych wartości, nawet do poziomu ciśnienia złożowego. Natomiast gaz, który migruje wzdłuż otworu poza rurami, przedostaje się bezpośrednio do gruntu, wód gruntowych lub do atmosfery [103]. Niekorzystne jest również międzystrefowe rozszczelnienie otworu – takie, gdy gaz przepływa z warstw gazonośnych o dużym ciśnieniu do warstw przepuszczalnych o niższym ciśnieniu leżących na innej głębokości. Zapuszczoną kolumnę rur cementuje się w dolnej części do ściany otworu, a w górnej – do poprzedniej kolumny rur o większej średnicy, wypierając z przestrzeni pierścieniowej płuczkę i zastępując ją zaczynem cementowym [103]. Całkowite wyparcie płuczki przez ciecz przemylającą, bufor i zaczyn cementowy konieczne jest dla dobrego uszczelnienia przestrzeni zaczynem, który po stwardnieniu i związaniu ma uniemożliwić pionowy przepływ gazu w przestrzeni pierścieniowej zarówno pomiędzy kolumnami rur, jak i poza nimi [103].

3.3. Metody zapobiegania migracji gazu przez wiążący zaczyn cementowy

Możliwość powstania kanałów w płaszczu cementowym przy danym ciśnieniu porowym zaczynu cementowego zależy od jego składu i właściwości. Dlatego w celu opanowania zjawiska migracji do zaczynu powinien być wprowadzany specjalny dodatek, który blokuje przepływ gazu w czasie jego transformacji, gdy dochodzi do spadku ciśnienia

hydrostatycznego poniżej ciśnienia złożowego [46]. Hydratyzujący cement w zaczynie cementowym w naturalny sposób prowadzi do obniżenia ciśnienia hydrostatycznego kolumny wiążącego zaczynu cementowego, umożliwiając penetrację gazu w płaszcz cementowy, a następnie migrację w obrębie zaczynu [103]. Zapobieganie powstawaniu mikropęknięć sprowadza się głównie do przygotowania zaczynu cementowego pęczniającego lub bezskurczowego, a także do jak najdokładniejszego usuwania płuczki w czasie zabiegu cementowania. Czynniki przyspieszającymi proces tworzenia się mikropęknięć oraz umożliwiającymi migrację gazu w przestrzeni pierścieniowej po pewnym czasie po związaniu zaczynu są:

- filtracja do skał przepuszczalnych i wydzielanie się wolnej wody;
- duża wytrzymałość strukturalna;
- kontrakcja wiążącego zaczynu cementowego;
- wczesne mikrospeknięcia;
- skurcz stwardniałego zaczynu cementowego w połączeniu ze słabą przyczepnością do rur i skał;
- przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego [103, 114].

Dodatkowo w masie wiążącego lub związanego zaczynu cementowego gaz może migrować na granicach: stwardniały zaczyn cementowy–skała, stwardniały zaczyn cementowy–rura. W celu zapobiegania powstawaniu ekshalacji gazu należy:

- dobierać odpowiednie właściwości reologiczne zaczynu cementowego;
- redukować filtrację;
- wyeliminowywać odstęp wody;
- tak dobierać wiązanie, aby rozpoczynało się jak najwcześniej po wytlóczeniu zaczynu cementowego poza rury;
- uzyskiwać wiązanie przebiegające co najmniej bezskurczowo i w krótkim czasie od początku do końca wiązania;
- stosować dodatki zmniejszające ryzyko zerwania kontaktu płaszcza cementowego z przyległymi powierzchniami [36, 103, 114].

Ponadto zaczyn odporny na ekshalacje gazu, oprócz dodatków regulujących ww. właściwości, musi być wzbogacony o specjalne modyfikatory mineralne lub polimerowe. Dla gazu złożowego są one barierą występującą w postaci nieprzepuszczalnej błony rozciągniętej pomiędzy ziarnami fazy stałej i mikroziaren upakowanych pomiędzy hydratyzującymi ziarnami klinkieru cementowego oraz cieczy zarobowej o lepkości wzrastającej w miarę powstawania hydratów.

Prowadzone obecnie na świecie badania w celu wyeliminowania lub zminimalizowania zjawiska migracji gazu między horyzontami lub na powierzchnię skupiają się głównie na opracowaniu zaczynu, który blokowałby powstawanie kanałów w czasie wiązania w obrębie tworzącego się płaszczu lub na granicach cement–rura, cement–skała. Przygotowywane są odpowiednie dodatki i modyfikowane właściwości zaczynów pozwalające uzyskać skrócony czas przejścia zaczynu od stanu płynnego do stałego, niższą filtrację i odstój wody oraz inne korzystne w tym zakresie cechy [103]. Projektowane są również zaczyny, w których zastosowano dodatki eliminujące zjawisko kurczliwości w procesie tworzenia się stwardniałego zaczynu cementowego. Negatywnym efektem skurczu jest zerwanie kontaktu cement–rura stalowa i cement–skała, do czego przyczynia się również skurcz termiczny samej rury w czasie jej stygnięcia po związaniu zaczynu. W wyniku tego na granicach ww. środowisk powstaje mikropęknięcie, a tym samym kontakt między horyzontami [103]. Zaczyn pęczniący powinien zwiększać objętość w czasie wiązania. Pęczniące właściwości masy cementowej można uzyskać poprzez wprowadzenie dodatków powodujących wydzielanie się gazu w wyniku reakcji ze składnikami cementu bądź powstawanie nowej fazy krystalicznej o objętości większej od objętości samego dodatku [103].

W celu zrozumienia zjawiska migracji gazu wykonano wiele badań laboratoryjnych oraz innych prac teoretycznych. Ku zaskoczeniu, literatura nie przedstawia pozytywnych wyników procesu symulacji laboratoryjnej, która mogłaby pozwolić na generalną ocenę zjawiska migracji gazu. Trudności w zrozumieniu i jednocześnie modelowaniu zagadnienia migracji gazu przez wiążący zaczyn cementowy (modyfikowany różnego rodzaju dodatkami, a często posiadający dodatki płuczki) wynikają z faktu, iż proces ten przebiega w czasie [64, 114].

Stan fizyczny zaczynu uszczelniającego zmienia się w czasie, począwszy od fazy ciekłej (w trakcie tłoczenia zaczynu) poprzez fazę przejściową – żel (w trakcie transformacji), a skończywszy na fazie stałej, którą stanowi stwardniały zaczyn (związany zaczyn cementowy). Widoczna jest tutaj różnorodność każdej z trzech odmian fazowych i dlatego też wymagana jest różna interpretacja poszczególnych faz wiązania zaczynu w odniesieniu do intruzji gazu w cementowanej przestrzeni pierścieniowej.

Poniżej omówiono zagadnienia mające decydujący wpływ na zapobieganie migracji gazu przez wiążący zaczyn cementowy.

A. Usuwanie płuczki

Podczas pierwszych prowadzonych prac dotyczących występowania migracji gazu przez wiążący zaczyn cementowy stwierdzono, że główną przyczyną tego zjawiska jest niewłaściwe usuwanie płuczki z otworu lub (i) złe związanie stwardniałego zaczynu ze skałą

albo z rurą okładzinową [1, 19, 20]. Literatura podaje także inne powody występowania migracji, jednak nadal ważnym czynnikiem dla kontroli migracji płynów w przestrzeni pierścieniowej jest usuwanie płuczki. Niezależnie od jakości i rodzaju zaczynu uszczelniającego występowanie kanalików w przestrzeni pierścieniowej pomiędzy dwiema przepuszczalnymi strefami stwarza dogodne warunki do migracji gazu w przestrzeni pierścieniowej.

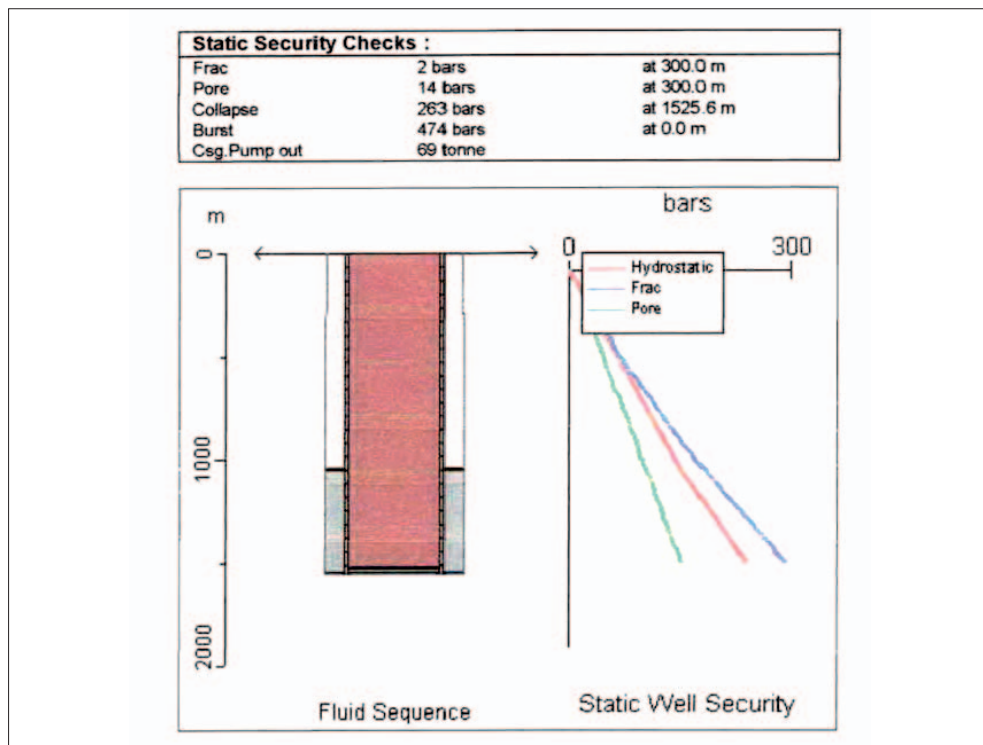
W 1973 r. została opracowana przez L. G. Cartera prawidłowa technika usuwania płuczki z otworu w celu zminimalizowania zjawiska migracji gazu. Podstawowymi elementami tej techniki są zagadnienia dotyczące:

- parametrów płuczki;
- cementowania rur okładzinowych w otworze;
- ruchu obrotowego lub wzdłużnego rur w trakcie cyrkulacji lub wytłaczania zaczynu;
- wyboru odpowiedniej cieczy wyprzedzającej w stosunku do takich właściwości zaczynu cementowego lub płuczki jak: gęstość, filtracja, zawartość fazy stałej itp.;
- doboru odpowiedniej objętości płynu;
- komputerowego określenia odpowiednich wielkości natężenia przepływu w zależności od warunków panujących w otworze z uwzględnieniem wysokich wydajności i przepływów turbulentnych [64].

B. Kontrola gęstości cieczy

W celu dokładnego usunięcia gazu z płuczki L. G. Carter i K. A. Slagle zalecali dobre przecyrkulowanie otworu przed cementowaniem. Ponieważ kontrola wypływu gazu w czasie i tuż po wytłoczeniu zaczynu cementowego jest podobna do sytuacji w trakcie wiercenia, to najłatwiejszym sposobem rozwiązania tego problemu jest zwiększenie gęstości zaczynu cementowego. Jednak czynność taka może spowodować szczelinowanie cementowanych skał lub utratę cyrkulacji i w związku z tym słabe usunięcie gazu. Pozostawienie gazu w płuczce przed wytłoczeniem zaczynu cementowego może skutkować obniżeniem ciśnienia hydrostatycznego kolumny cieczy w otworze. Różne gęstości takich cieczy jak: płuczka, bufor, zaczyn cementowy w otworze powodują powstawanie różnic w ciśnieniach hydrostatycznych oddziałujących na otwór w trakcie uszczelniania [86].

W przypadku gdy ciśnienie hydrostatyczne spada poniżej ciśnienia złożowego, może wystąpić zjawisko dopływu gazu do otworu. W konsekwencji projekt cementowania powinien uwzględniać komputerowe obliczenia ciśnień dla takiej sytuacji w celu stwierdzenia równowagi pomiędzy ciśnieniem porowym a ciśnieniem szczelinowania w trakcie zabiegu cementowania lub tuż po jego zakończeniu (rys. 3.13).



Rys. 3.13. Przykładowy wykres ciśnień, progr. CemCADE

W przypadku braku odpowiedniego symulatora do określenia różnicy ciśnień można stosować efekt U-rurki. Gdy gęstość płuczki jest dosyć wysoka (ok. 1800 kg/m³), wówczas mała różnica w gęstości pomiędzy płuczka i cieczą buforową a zaczynem cementowym powinna minimalizować efekt U-rurki. Dlatego też stosowanie do przepłukiwania cieczy o niskiej gęstości nie ma praktycznie znaczenia w otworach o wysokich gradientach ciśnienia [64].

Gdy ciśnienie hydrostatyczne kolumny płynu w przestrzeni pierścieniowej przewyższa ciśnienie złożowe – zjawisko migracji gazu nie wystąpi.

Ważną kwestią jest kontrola gęstości zaczynu uszczelniającego w czasie wykonywania zabiegu cementowania. W większości przypadków cementowania wykonywane były „z marszu” (tzn. z leja) – czyli składniki podawane były na bieżąco. Oczywiście mieszanie zaczynu cementowego w czasie zabiegu nie daje jednolitej gęstości zaczynu uszczelniają-

cego (nie będzie on jednorodny pod względem gęstości przez cały czas trwania zabiegu). Przedstawione wyżej warunki sprzyjają wytworzeniu się urobku lub jakiegokolwiek fazy stałej, powstawaniu wody wolnej lub „mostków” w przestrzeni. Powyższy warunek zatem wręcz nakazuje przygotowanie zaczynu cementowego w zbiorniku przed jego wtłoczeniem do otworu, co przyczynia się do wyeliminowania zjawiska migracji gazu przez wiążący zaczyn.

C. Kontrola filtracji cieczy

Jako trzeci czynnik mający wpływ na migrację gazu wskazano negatywny wpływ filtracji zaczynu cementowego [19, 20].

W czasie gdy wspomniani Carter i Slagle (w 1970 r.) zajmowali się badaniem zjawiska migracji, wpływ filtracji i żelowanie zaczynu cementowego nie były jeszcze w pełni zrozumiałe. Jednakże już wtedy twierdzono, że powstawanie mostków i żelowanie z powodu filtracji może destrukcyjnie działać na przekazywanie ciśnienia hydrostatycznego. Zanim nastąpi wiązanie spoiwa cementowego, woda międzykrystaliczna występuje w formie niezwiązanej. Jest to spowodowane faktem, iż zjawisko filtracji istnieje zawsze do momentu, gdy ciśnienie hydrostatyczne w przestrzeni pierścieniowej przekracza ciśnienie porowe [64, 66, 67].

Proces ulega spowolnieniu, gdy na ścianie otworu utworzy się filtrat o niskiej przepuszczalności, ewentualnie proces może zatrzymać się w przypadku wyrównania ciśnień w otworze. Nieodpowiednia kontrola filtracji skutkuje szybszym obniżeniem się ciśnienia porowego stwardniałego zaczynu cementowego.

Literatura podaje, że zmniejszenie filtracji określonej według API do wartości poniżej $50 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$ powoduje zmniejszenie dopływu gazu oraz obniżenie przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego. Miało to też zabezpieczyć przed powstawaniem powała zaczynu cementowego w strefie złożowej w czasie cementowania i po wytlóczeniu zaczynu cementowego [23].

Inne wnioski podane w literaturze zaprzeczają powyższemu. Twierdzono bowiem, że nie bazowano na równomierności przepływu i względna ważność filtracji mogła być podkreślona przez pominięcie pozytywnego wpływu filtratu z płuczki wiertniczej i inwazji fazy stałej zawartej w płuczce [106].

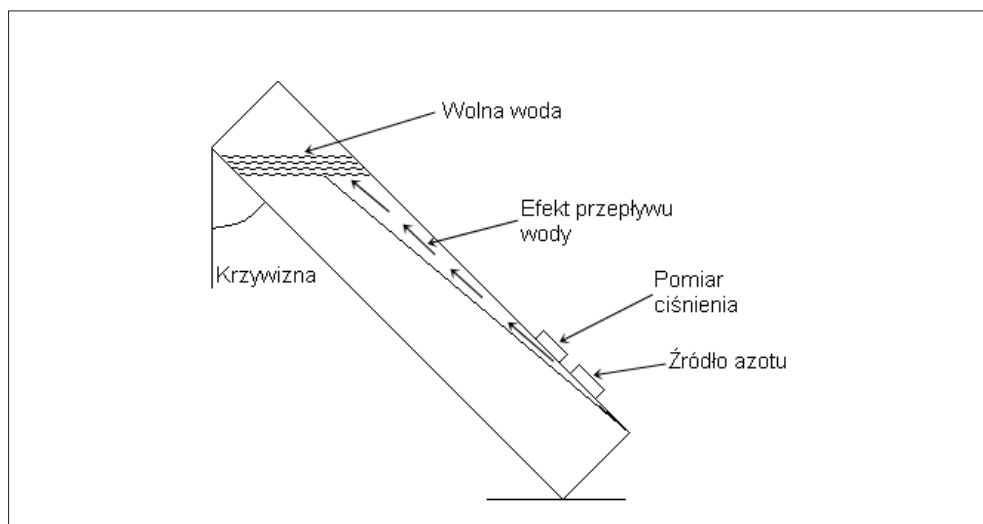
Kolejną konkluzję wprowadził w 1988 r. J. P. Baret, który na podstawie precyzyjnych obliczeń komputerowych z uwzględnieniem prawa przepływu Darcy'ego podkreślił krytyczne znaczenie wielkości filtracji. Wysłunięto stwierdzenie, że niekiedy filtrat o wielkości $10 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$ według API jest wręcz wymagany w celu ograniczenia powstawania powała [5].

Faktem jest, że brak kontroli filtracji lub niedostateczna jej kontrola w przepuszczalnej strefie złożowej ogranicza pełne oddziaływanie ciśnienia hydrostatycznego na strefę gazonośną. Na podstawie badań stwierdzono również, że odłożenie się osadu filtracyjnego

zaczynu cementowego w miejscu dopływu gazu w pewnym sensie ogranicza jego dopływ dzięki niskiej przepuszczalności filtratu.

D. Woda wolna (odstój)

Podczas studiowania zagadnienia migracji gazu przez zaczyn uszczelniający zajęto się także problematyką wody wolnej. Efekt powstawania wody wolnej z zaczynu cementowego został przedyskutowany przez W. W. Webstera i J. W. Eikertsza. Na podstawie badań w warunkach laboratoryjnych stwierdzono, że powstawanie wody wolnej nie ma istotnego wpływu na wiązanie zaczynu cementowego oraz nie jest czynnikiem oddziałującym na migrację gazu w przestrzeni pierścieniowej [106]. Jednakże przeprowadzono dodatkowe badania na modelu o długości trzech metrów o pochyleniu 70° podłączonym do źródła gazu i kilku czujników ciśnienia (rys. 3.14). Zaobserwowano dzięki temu, że w otworach kierunkowych woda wolna może tworzyć ciągle kanaliki w górnej strefie otworu, w wyniku czego istnieje możliwość utworzenia się naturalnej ścieżki dla migrujących pęcherzyków gazu [64].



Rys. 3.14. Schemat przepływu wody w skrzywionym otworze

Badanie to potwierdza słusność stosowania zaczynów uszczelniających o zerowym odstoju wody w przypadku otworów kierunkowych. Istnieją jednak rozbieżności pomiędzy

pomiarem ilości wody wolnej w warunkach laboratoryjnych według metody API (dodatek B) a pomiarem w warunkach otworowych. Różnice te mogą występować między innymi w zależności od kąta pochylenia otworu. Rozbieżność ta doprowadziła do opracowania specjalnej metodyki testu nazywanej API Committee SPEC 10. Zgodnie z procedurą zaczyn cementowy powinien być podgrzewany i poddany ciśnieniu w konsystometrze przed pomiarem wody wolnej. Standardy API jednak nie wspominają o otworach posiadających krzywiznę, a różne firmy mają swoje procedury pomiaru wody wolnej w takich warunkach [64]. Zaleca się, aby testy były prowadzone przy kącie nachylenia próbki 45° i w najbardziej skrajnych warunkach.

E. Ciśnienie hydrostatyczne

Zmniejszenie ciśnienia związane z procesem żelowania

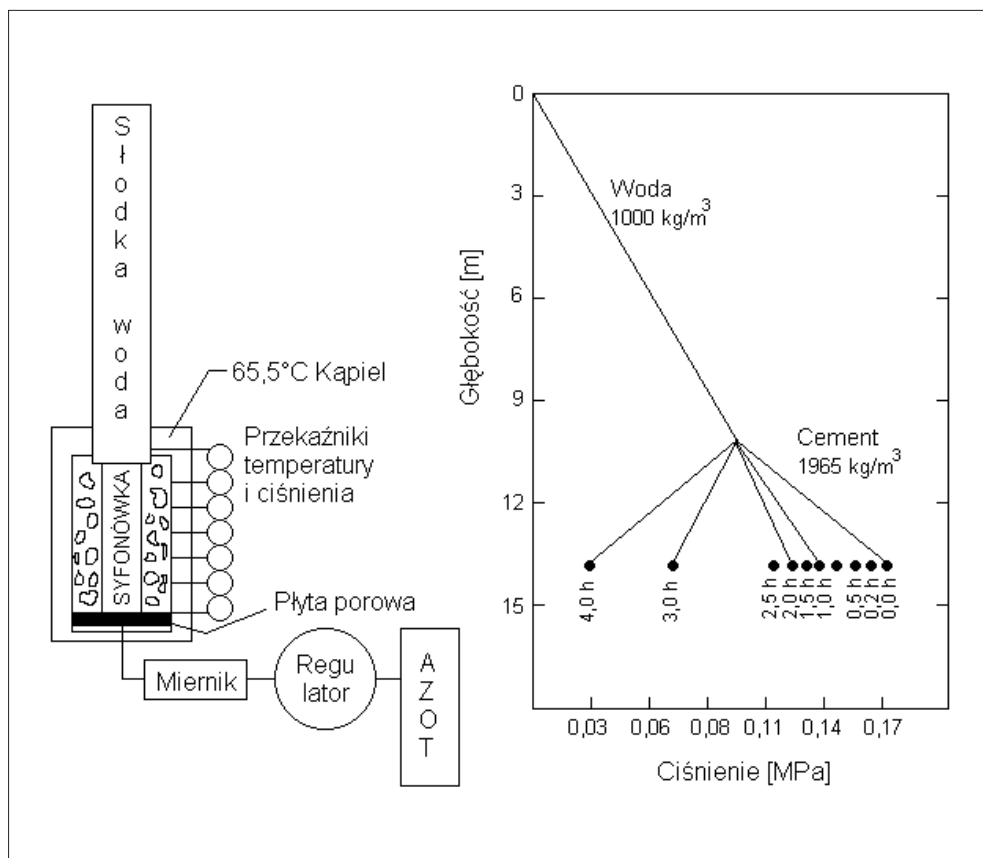
Bez względu na powyższe zagadnienia mające na celu ustalenie przyczyn migracji gazu w przestrzeni pierścieniowej problem ten może występować nawet wtedy, gdy gęstość płynów lub zaczynów uszczelniających w przestrzeni będzie taka, że początkowe ciśnienie hydrostatyczne przewyższy ciśnienie złożowe gazu. Nie wystąpi również woda wolna, a kontrola wielkości filtracji będzie bardzo dokładna. Literatura [64] podaje, iż badania przeprowadzone zarówno w laboratorium, jak i ich potwierdzenie w terenie podczas prac nad problemem migracji gazu pomogły ustalić wpływ własności fizykochemicznych cementów portlandzkich na problem filtracji i wielkości wody wolnej.

W pozycjach naukowych omówiony jest wpływ tiksotropii i żelowania płynów na obniżenie ciśnienia hydrostatycznego. Problematyką tą zajmowano się już w 1970 r., jednak nie wyjaśniono przyczyn tego zjawiska.

Podczas badań w latach 70. XX w. zaobserwowano pewnego rodzaju opory ciśnieniowe w warunkach wiązania zaczynu cementowego w niskich ciśnieniach (na małych głębokościach), jednakże zjawisko to nie znalazło potwierdzenia podczas badań przeprowadzonych przy wyższym ciśnieniu. W latach 80. XX w. podobne pomiary wykonał C. Cooke; na ich podstawie można już było oceniać zasięg ruchu pionowego płynu w otworze wiertniczym, istniała także możliwość pomiaru czasu wiązania zaczynu cementowego na różnych głębokościach [64].

Bardzo ciekawym pomysłem wykazał się w 1979 r. D. C. Levine, który to wykonał pomiar przekazywania ciśnienia hydrostatycznego zaczynu cementowego w próbce o długości 14 m bez oddziaływania ciśnienia zewnętrznego. Autorzy opracowania [52] przedstawili stopniową zmianę gradientu ciśnienia hydrostatycznego do poziomu gradientu wody zasolonej. Następnie proporcjonalnie do wiązania zaczynu cementowego obserwuje się obniżanie

wartości ciśnienia hydrostatycznego (rys. 3.15) – jego redukcja jest wynikiem zmniejszania objętości zaczynu cementowego w związku z procesem filtracji i hydratacji.



Rys. 3.15. Schematyczny diagram aparatu do pomiaru ciśnienia hydrostatycznego wywołanego słupem zaczynu cementowego

W 1982 r. uznano zależność kinetyki redukcji ciśnienia hydrostatycznego od:

- poziomu wytrzymałości strukturalnej zaczynu cementowego;
- objętości filtratu;
- zmniejszenia objętości w związku z hydratacją;
- czynnika ściśliwości zaczynu cementowego [86].

Umożliwiło to określenie empirycznych metod opisu migracji gazu następującym równaniem:

$$P_h - P_t = \left(\frac{4 \cdot SGS \cdot L}{D_h - D_p} \right) \text{ lub } \left(\frac{FLVR + HVR}{CF} \right) \quad (1)$$

gdzie:

$P_h - P_t$ – zmiana ciśnienia hydrostatycznego wzdłuż kolumny,

$D_h - D_p$ – średnica otworu i rury płuczkowej,

SGS – statyczna wytrzymałość strukturalna,

L – długość kolumny cementowej,

$FLVR$ – redukcja objętości filtratu,

HVR – redukcja objętości w wyniku hydratacji,

CF – współczynnik ściśliwości zaczynu cementowego.

Powstała koncepcja „stanu przejściowego”, który opisywano jako przechodzenie od początkowej wytrzymałości strukturalnej ok. 10 Pa do końcowej wytrzymałości strukturalnej, która wahała się w granicach ok. 120–240 Pa. Była to wartość wystarczająca, aby wstrzymać przechodzenie gazu. „Bąbelkowanie” gazu (tak opisywano to w literaturze) uważano za szczególny typ jego migracji, gdy w formie makroskopowych banieczek wpływał on do zaczynu cementowego i podnosił się zgodnie z prawem Stokesa. Jednakże zaczyny cementowe nie zachowują się jak płyny newtonowskie, w związku z czym proces ten obejmuje przełamanie wytrzymałości strukturalnej. Zauważyć także należy, że gaz może przepływać na poziomie makroskopowym w żelowanej strukturze stwardniałego zaczynu cementowego lub bezpośrednio wzdłuż powierzchni styku stwardniały zaczyn cementowy–rura lub stwardniały zaczyn cementowy–skała. Każdy z tych procesów, występujący zarówno osobno, jak i łącznie, ma udział w migracji gazu, co przekłada się na ograniczenie stosowania powyższego wzoru [17, 18, 43, 64].

Pomysł przechodzenia gazu przez strukturę porową przepuszczalnego żelowanego lub stwardniałego zaczynu cementowego oraz infiltracja gazu były po raz pierwszy badane w latach 60. XX w. Założono wtedy, że podczas redukcji ciśnienia hydrostatycznego przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego wynosi 300 mD. Przyjęto mechanizm migracji gazu polegający na początkowym wchodzeniu gazu w pory stwardniałego zaczynu cementowego i infiltrację w całą siatkę krystaliczną stwardniałego zaczynu cementowego

[17, 18]. W konsekwencji proces hydratacji miał być zabezpieczony przed zamykaniem się przestrzeni porowych [22].

W latach 80. XX wieku P. A. Parcevaux stwierdził, że migracja gazu wynika z efektu niejednorodności przepuszczalności przez pory cementowe. Po wstępnym wzroście porów cementowych uzyskuje się tzw. pseudostabilny stan, gdy łączność międzyporowa została już osiągnięta poprzez kolumnę zaczynu cementowego i kanaliki gazowe uzyskują stabilny kształt i rozmiar.

Następnie autorzy publikacji [88] stwierdzili, że w trakcie kiedy stabilny zaczyn cementowy przechodzi w stan przejściowy, rozpoczyna się proces żelowania i ciśnienie hydrostatyczne zmniejsza się do poziomu fazy wodnej. W chwili gdy zaczyna się proces wiązania zaczynu cementowego, następuje dalsze zmniejszanie ciśnienia porowego. Znowu została podważona ważność statycznej wytrzymałości strukturalnej dla równania empirycznego (wzór 1), które zakładało, że zaczyn działał jako jednofazowa koherentna substancja. Założenie takie miało zastosowanie tylko przy pompowniach zaczynów, jednak nie sprawdzało się w systemach, gdzie zaczyn miał być poddany ciśnieniu wewnętrznemu na skutek procesów filtracji lub hydratacji [64].

Podsumowując działania mające na celu ograniczenie lub wyeliminowanie zjawiska migracji gazu, można stwierdzić, iż od kilku lat zabieg cementowania uważa się za najważniejszą operację w trakcie realizacji otworu. W trosce o skuteczne uszczelnienie kolumn rur okładzinowych zwraca się uwagę na każdy etap wykonawstwa otworu – począwszy od projektowania, przez opróbowanie i skończywszy na przekazaniu otworu do eksploatacji. Tak więc:

Na etapie projektowania otworu:

- ustala się schemat zarurowania otworu w oparciu o analizę wcześniej wierconych otworów z przewidywaniem ewentualnej migracji gazu w odpowiedniej przestrzeni;
- w razie konieczności posadawia się rury w obrębie poziomów ilastych nasyconych niewielkimi ilościami gazu oraz w niewielkiej odległości od poziomów piaskowcowych o bardzo dobrej porowatości, przepuszczalności i nasyconych w różnym stopniu gazem i wodami złożowymi;
- dobiera się rodzaj i właściwości płuczki w czasie wiercenia i cementowania otworu;
- opracowuje się zabiegi cementowania z wprowadzeniem nowych zaczynów na bazie lateksu (obecnie niemal 100% zaczynów);

- opracowuje się nowe zaczyny uszczelniające z dodatkami innych środków ograniczających zjawisko migracji gazu;
- w przypadku obszaru przedgórza Karpat stosuje się zaczyny uszczelniające o gęstości ok. 1800 kg/m^3 , czyli na granicy teoretycznej gradientu chłonności utworów miocenu;
- wprowadza się do praktyki przemysłowej wyniki badań jednostek naukowo-badawczych w zakresie migracji gazu przez zaczyn cementowy, przepuszczalności dla gazu, przyczepności do rur [32, 59].

Na etapie wiercenia otworu:

- weryfikuje się wstępne założenia do projektu cementowania na podstawie danych otworowych z uwzględnieniem potencjalnych źródeł migracji gazu;
- wymaga się maksymalnej centralizacji rur okładzinowych (najlepiej osiągnącej niemalże 100%);
- przygotowuje się otwór do cementowania, przerabiając go zestawem ze stabilizatorami łącznie z końcowym marszem przed zapuszczeniem rur, dostosowuje się parametry reologiczne płuczki do parametrów buforu i zaczynu cementowego w celu maksymalnego wyparcia płuczki;
- w zabiegu cementowania stosuje się zaczyny cementowe o niskiej filtracji oraz krótkim gęstnieniu (szybkie przejście od 30 Bc do 100 Bc);
- weryfikuje się skład zaczynu uszczelniającego ze względu na migracje gazowe;
- stosuje się zaczyny z użyciem lateksu, mikrocementu, środka pęczniącego i innych dodatków optymalizujących właściwości zaczynu pod kątem danych warunków;
- stosuje się przemywki i bufory w celu oczyszczenia ścian otworu, rur i dobrego wyparcia płuczki;
- wykonuje się ruch rurami w trakcie przygotowania otworu i wytłaczania zaczynu;
- chroni się zaczyn i stwardniały zaczyn cementowy w początkowej fazie wiązania przez wrzucenie klinów natychmiast po zakończeniu zabiegu cementowania, ustalając okres 12 godz., po którym można przystąpić do zmiany zagłowiczenia otworu, oraz 30–48-godzinny okres, po którym można rozpocząć dalsze prace;

- podejmuje się próby ograniczenia migracji gazu, wykorzystując informacje zawarte w publikacjach zagranicznych;
- rejestruje się wypływy w przestrzeni pierścieniowej $13\frac{3}{8}$ " \times blaszanka (20") poprzez wykonanie specjalnego ujęcia [32].

Na etapie oceny skuteczności zacementowania otworu:

- prowadzi się pomiar CBL pod ciśnieniem w celu wykrycia istnienia mikroszczeliny w kontakcie rura–cement;
- wykonuje się pomiary CBL porównawcze po zakończeniu opróbowania otworu;
- analizuje się kompleksowo zabiegi cementowania;
- wprowadza się do praktyki przemysłowej wyniki prac placówek naukowo-badawczych w zakresie płuczek wiertniczych oraz zaczynów cementowych;
- prowadzi się bazę danych z parametrami przeprowadzonych zabiegów cementowań [32].

4. Zaczyny cementowe stosowane przez przemysł do cementowania otworów wiertniczych w rejonach występowania migracji gazu na wybranych obszarach Polski

Skład i właściwości zaczynów uszczelniających stosowanych do cementowania kolumn rur okładzinowych w warunkach podwyższonego ryzyka wystąpienia ekshalacji gazu dobierane są w zależności od warunków geologicznych i hydrogeologicznych, rodzaju przewiercanego profilu geologicznego, głębokości, temperatury i ciśnienia na dnie otworu. Czynniki mające największy wpływ na zróżnicowanie warunków panujących w otworze to:

- temperatura;
- ciśnienie;
- obecność płuczki wiertniczej;
- trwałość osadu płuczkowego;
- obecność węglowodorów (gaz ziemny, ropa naftowa);
- różnorodność przewierczanych struktur geologicznych.

W związku z powyższym receptury zaczynów mające za zadanie przeciwdziałać migracji i ekshalacji gazu powinny być dostosowane do danych warunków geologicznych i cechować się:

- odpowiednio dobraną gęstością zaczynu;
- odpowiednimi właściwościami reologicznymi [33, 91];
- konsystencją oraz czasem przetłaczalności zaczynu na poziomie zapewniającym bezawaryjne zatłoczenie go do otworu i wytłoczenie w miejsce założone w projekcie;

- możliwością regulacji czasu wiązania receptury zaczynu przy zachowaniu warunków panujących w otworze (temperatura i ciśnienie);
- niską sedymentacją oraz filtracją zaczynu;
- krótkim czasem przejścia konsystencji od 30 Bc do 100 Bc;
- krótkim czasem przejściowym narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej (z ang. *transition time*);
- tendencją dodatnią zmian objętościowych zaczynu podczas wiązania (ekspansja zaczynu);
- odpowiednią wytrzymałością mechaniczną stwardniałego zaczynu uszczelniającego;
- jak najmniejszą przepuszczalnością dla gazu przez stwardniały zaczyn uszczelniający;
- jak najmniejszą porowatością struktury stwardniałego zaczynu uszczelniającego;
- maksymalnie skompaktowaną strukturą stwardniałego zaczynu uszczelniającego;
- możliwie prostą technologią sporządzania zaczynu w warunkach przemysłowych.

W celu uzyskania pozytywnego efektu uszczelnienia i izolacji poszczególnych interwałów skalnych oraz niedopuszczenia do ekshalacji i zapobieżenia migracji gazu muszą być spełnione powyższe wymagania [34, 91].

W związku z problemami napotykanymi w trakcie rozwoju technologii cementowania – zachodziła konieczność wykorzystywania coraz nowszych rozwiązań podczas projektowania zaczynów cementowych. Ich badania oraz modyfikacje przez grupy specjalistów – zarówno w Polsce, jak i na świecie – umożliwiły opracowanie różnego rodzaju zaczynów cementowych:

Zaczyny ekspansywne – są stosowane w celu uzyskania bardzo dobrego połączenia płaszcz cementowego między rurą okładzinową a skałą dzięki przyrostowi objętości zaczynu. Jakość wiązania stwardniałego zaczynu cementowego z rurą okładzinową ma znaczny wpływ na powstające migracje i w konsekwencji ekshalacje gazu z przestrzeni pierścieniowej. Nieszczelności mogą się pojawiać na skutek niewystarczającego usunięcia płuczki podczas wyłaczania zaczynu oraz obecności osadu filtracyjnego na ścianie otworu, co może doprowadzić do utworzenia się mikroszczelin na kontakcie formacja skalna–płaszcz cementowy–rura okładzinowa. Cementy ekspansywne uniemożliwiają powstawanie mikroszczelin w płaszczu cementowym dzięki przyrostowi objętości podczas

hydratacji. Następuje zaciskanie zaczynu cementowego do rury okładzinowej lub skały, dzięki czemu możliwe jest dobre związanie nawet w przypadku pozostania w otworze pewnej ilości niewypartej płuczki wiertniczej [71, 80]. W celu uzyskania efektu ekspansji zaczynu może być zastosowany np. drobno zmielony proszek glinu, którego produktem reakcji z alkaliami w zaczynie cementowym są banieczki wodoru.

Zaczyny typu „gasblock” – to grupa zaczynów specjalnych stosowanych w rejonie podwyższonego ryzyka wystąpienia migracji i ekshalacji gazu. Podczas sporządzania i modyfikacji zaczynów uszczelniających typu „gasblock”, mających na celu przeciwdziałanie migracji gazu, bierze się pod uwagę opóźnienie czasu budowania początkowej statycznej wytrzymałości strukturalnej. Działanie takie ma na celu zwiększenie czasu równoważenia ciśnienia złożowego przez ciśnienie hydrostatyczne zaczynu uszczelniającego. Zaczyny te są również modyfikowane w taki sposób, aby czasy przejścia (okresy przejściowe *transition time*) były jak najkrótsze (często poniżej 60 min), co pozwala wyeliminować możliwość wtargnięcia gazu w strukturę wiążącego płaszcza cementowego [47]. Podczas opracowywania zaczynów przeznaczonych do uszczelniania otworów gazowych o podwyższonym ryzyku wystąpienia migracji gazu należy zwrócić szczególną uwagę na takie cechy jak:

- odpowiedni, dobrany do danych warunków czas gęstnienia zaczynu uszczelniającego;
- odpowiednie do danych warunków otworowych parametry reologiczne;
- niska wartość filtracji zaczynu (do $25 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$);
- zerowy odstój wody;
- osiągnięcie czasu końca wiązania przed spadkiem ciśnienia hydrostatycznego poniżej wartości ciśnienia złożowego;
- krótki czas przejścia (od wartości 50 Pa do 250 Pa) podczas pomiaru statycznej wytrzymałości strukturalnej (ang. *static gel strength*) [26, 47, 82, 83].

Ponadto powstałe z zaczynów typu „gasblock” stwardniałe zaczyny cementowe charakteryzują się:

- brakiem przepuszczalności dla gazu (poniżej 0,1 mD);
- niską porowatością stwardniałego zaczynu cementowego (nie większą niż 35%);
- odpowiednią geometrią porów (stosunek długości porów do ich średniej średnicy dla ilości 90% nie powinien przekraczać wartości 6:1);
- niewielką całkowitą powierzchnią porową (często nieprzekraczającą $50 \text{ m}^2/\text{g}$);

- niskim udziałem makroporów (do 100 nm);
- maksymalnie skompaktowaną i jednolitą strukturą porową stwardniałego zacinu cementowego [47, 48].

Zacyny lateksowe – grupa zacinów bardzo często stosowana podczas uszczelniania horyzontów gazowych. Zacyny lateksowe posiadają własności zapobiegania migracji gazu. Obecny w nich dodatek lateksu uniemożliwia powstawanie mikrokanalików gazowych poprzez łączenie mikropęknięć. Lateks, jako mleczna zawiesina w postaci bardzo małych sferycznych cząsteczek polimerowych (średnica 200–500 μm), jest stabilizowany środkami powierzchniowo czynnymi z dodatkiem koloidów ochronnych [80]. Tworzy on skuteczną barierę nieprzepuszczalną w formie tzw. filmu (osłony), dzięki czemu przepuszczalność i kurczliwość ulegają redukcji, natomiast zwiększa się elastyczność stwardniałego zacinu cementowego. Systemy cementowe modyfikowane dodatkiem lateksu charakteryzują się powstawaniem plastycznej błony, która otacza i okrywa fazę C–S–H [79, 80]. Lateksowy zacin cementowy charakteryzuje niska filtracja i bardzo dobre parametry reologiczne, natomiast powstały z takiego rodzaju zacinu płaszcz cementowy jest odporny na warunki korozyjne i posiada zwiększoną elastyczność.

Zacyny tiksotropowe – wykazują płynne własności podczas mieszania i zatłaczania ich do otworu, natomiast w momencie przzerwania tłoczenia przybierają formę żelową. Po wznowieniu mieszania struktura żelowa ulega zniszczeniu i zacin staje się płynem przetłaczalnym [80]. Zacyny tiksotropowe wykazują możliwość „samopodpierania się”, dzięki czemu mogą być stosowane m.in. w strefach podatnych na szczelinowanie przy panujących niskich ciśnieniach hydrostatycznych [80]. Dodatkowo zacyny takie redukują ciśnienie hydrostatyczne podczas narastania wytrzymałości strukturalnej, dzięki czemu mogą być wykorzystywane przy uszczelnianiu stref zagrożonych ucieczką płynów wiertniczych.

Zacyny oparte na solankach – zacyny oparte głównie na NaCl oraz KCl. Chlorki te wprowadzane są do zacinów z uwagi na fakt, iż w pewnych rejonach geologicznych spotykane są naturalne solanki (wiercenia morskie). Ponadto sól jest popularnym i niedrogim surowcem chemicznym, który z dużym powodzeniem może zmieniać własności zacinów. Bardzo dobra rozpuszczalność i plastyczność soli utrudniają uzyskanie odpowiedniego zacementowania, dlatego też wprowadza się duże ilości chlorków przy cementowaniu pokładów soli oraz stref czułych na wodę [78, 80]. Działanie takie ma na celu wyeliminowanie wypłukiwania uszczelnianych stref, gdyby zastosowano wodę słodką. Plastyczne sole mogą ponadto zaciskać rury okładzinowe jeszcze przed zacementowaniem, co w skrajnych przypadkach mogłoby doprowadzić do destrukcji rur. W celu wyeliminowania tego problemu stosowane są właśnie solankowe zacyny cementowe [80], które zabezpieczają przed

rozpuszczeniem formacji solnych podczas uszczelniania, lecz posiadają też niekorzystny wpływ na inne dodatki – głównie środki dyspergujące oraz antyfiltracyjne. W związku z powyższym wykorzystywanie zaczynów solankowych wymusza użycie odpowiednich odpornych na działanie soli środków modyfikujących własności zaczynu.

Na wybór receptury zaczynu uszczelniającego oraz modyfikację jego parametrów technologicznych zasadniczo wpływają zróżnicowane właściwości przewierczanych skał, jak również rodzaj cementowanych kolumn rur okładzinowych. Krótką kolumnę rur, zarówno przewodnikowych, jak i wstępnych, cementuje się, używając zaczynów cementowych o krótkim czasie wiązania. Natomiast długie kolumny rur przewodnikowych cementowane są zaczynami o różnych gęstościach z zastosowaniem jako pierwszego (górnego) zaczynu lżejszego, a następnie drugiego (dolnego) cięższego. Właściwości zaczynu dobierane są w sposób zależny od miejsca występowania stref ucieczek, wielkości obciążeń na wylocie otworu, gradientów ciśnień wywołujących hydrauliczne szczelinowanie skał oraz rodzaju skał obecnych w przekroju otworu [80]. Podczas cementowania technicznych kolumn rur stosowane są te same gatunki cementów jak w przypadku kolumn rur przewodnikowych, ponadto używane są środki regulujące czas wiązania, przeciwdziałające ucieczkom oraz zmniejszające współczynnik tarcia.

Jakość wykorzystanego zaczynu cementowego oraz technologia cementowania rur eksploatacyjnych muszą zapewnić doskonałą szczelność pomiędzy kolumną rur okładzinowych a poziomem skał zbiornikowych. W związku z tym stosowane zaczyny cementowe muszą charakteryzować się niską filtracją oraz krótkim czasem wiązania po zatłoczeniu zaczynu, co jednocześnie uniemożliwi zanieczyszczenie skał zbiornikowych filtratem z zaczynu cementowego.

Obszar geologiczny Polski podzielony został na kilka regionów w zależności od budowy geologicznej, a zaczyny wykorzystywane w każdym z nich różnią się od siebie ze względu na przewiercane warstwy.

5. Struktura stwardniałego zaczynu uszczelniającego

Stwardniały zaczyn uszczelniający mający za zadanie przeciwdziałać migracji gazu charakteryzuje się bardziej zagęszczoną mikrostrukturą niż typowe zaczyny niezawierające dodatków wypełniających. Na podstawie badań prowadzonych przez Hakkinena [78, 80] stwierdzono, że modyfikowane zaczyny alkaliczne wykazują większą porowatość żelową, natomiast mniejszą porowatość kapilarną przy tym samym stosunku wodno-cementowym [77]. Rodzaj produktów powstających podczas wiązania zaczynu uszczelniającego uzależniony jest przede wszystkim od receptury zaczynu, zastosowanych dodatków antymigracyjnych oraz aktywujących wiązanie, jednak równie istotne znaczenie mają warunki hydratacji (temperatura i ciśnienie) [34]. Podczas odpowiednio prowadzonych modyfikacji zaczynu uszczelniającego należy już na etapie projektowania zaczynu brać pod uwagę zmiany w strukturze stwardniałego zaczynu cementowego. Mają one duży wpływ na zachodzenie procesu migracji i ekshalacji gazu, jak również na korozję stwardniałego zaczynu cementowego [80].

5.1. Porowatość stwardniałego zaczynu uszczelniającego

Jak już wcześniej wspomniano, najbardziej problematycznym zjawiskiem obserwowanym w przemyśle naftowym jest migracja płynu w przestrzeni pierścieniowej. Płynem tym może być zarówno faza ciekła, jak i gazowa. Migracja gazu przez stwardniały zaczyn

uszczelniający może występować na skutek obecnych w strukturze płaszcza cementowego nieciągłości, starzenia się (korozji) stwardniałego zaczynu cementowego lub pojawiającego się skurczu stwardniałego zaczynu cementowego podczas hydratacji. Ostatni z czynników powoduje powstawanie naprężeń i spękań, co umożliwia przechodzenie gazu.

Przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego można określić za pomocą badań laboratoryjnych przechodzenia gazu przez materiał kapilarno-porowy [62, 94, 96, 104]. Badania porowatości stwardniałych zaczynów uszczelniających umożliwiają oznaczenie średnicy, objętości oraz rozkładu makroporów i mezoporów, a ponadto istnieje możliwość wyznaczenia przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego.

Określenie przestrzeni porowej stwardniałych zaczynów cementowych oraz zmiany porowatości w czasie za pomocą badań porowatości pozwala na dobór optymalnych parametrów zaczynu, który po związaniu odznacza się niską porowatością i przepuszczalnością, co wpływa na ograniczenie bądź wyeliminowanie niepożądanego zjawiska ekshalacji gazu.

Należy jednak zaznaczyć, że klasyczne metody badania porowatości (porozymetria rtęciowa) pozwalają zapoznać się z ilością przestrzeni porowej w badanej próbce, jednak rzeczywista wielkość i rozkład przestrzenny porów nie będą określone. Dodatkowo parametr taki jak przewodność, bardzo ważny podczas interpretacji migracji gazu przez stwardniały zaczyn uszczelniający, w dalszym ciągu nie jest dostępny. Niedoskonałość porozymetrii polega na braku informacji o trójwymiarowej mikrostrukturze próbki. Ponadto podczas przygotowywania próbek stwardniałych zaczynów cementowych do badań porozymetrii rtęciowej próbki te muszą być suszone, a następnie są badane w warunkach próżni, co często powoduje nieodwracalne zmiany w mikrostrukturze porowej stwardniałego zaczynu uszczelniającego [45, 95, 97]. Dlatego też uzupełnieniem wyników badań uzyskanych za pomocą porozymetrii rtęciowej jest wykorzystanie mikrotomografii rentgenowskiej (micro-CT). Testy te umożliwiają zachowanie pierwotnej mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych, nie powodując ich mikrodestrukcji.

Mikrotomografia rentgenowska to obecnie jedna z najnowocześniejszych metod badawczych. Umożliwia ona prześwietlenie stwardniałych zaczynów cementowych za pomocą promieni X i pozwala na trójwymiarowe przedstawienie obrazu przestrzeni porowej wewnątrz badanej próbki. Po przetworzeniu trójwymiarowego obrazu możliwe jest uzyskanie różnego rodzaju informacji dotyczących porowatości, liczby i jakości niepołączonych obiektów, współczynnika krętości oraz wpływu tych cech na przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego [85]. Podczas badań przy użyciu mikrotomografii rentgenowskiej (micro-CT) mierzony jest głównie współczynnik tłumienia liniowego.

Komputerowa mikrotomografia rentgenowska polega na zapisywaniu promieniowania X przechodzącego przez badany obiekt przy kolejnych pozycjach kątowych

w zakresie 0–360°. Następnie wykorzystywany jest algorytm projekcji wstecznej w celu utworzenia wirtualnego przekroju przez obiekt, w wyniku czego otrzymuje się zobrazowanie zmienności współczynnika pochłaniania liniowego. W miarę przesuwania badanej próbki rekonstruowane są obrazy 3D otrzymane z sekwencyjnych warstw przekrojowych. Po zebraniu kompletnych danych 3D możliwe jest przeglądanie dowolnej płaszczyzny badanego obiektu.

W celu jak najdokładniejszego opisanie mikrostruktury stwardniałego zaczynu uszczelniającego oraz uzupełnienia powyższych metod badawczych – dla wybranych próbek zastosowano obserwację mikrostruktury metodą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM), natomiast analizę składu chemicznego przeprowadzono za pomocą sondy EDX, która pozwala na bezpośrednią obserwację mikrostruktury badanych materiałów.

5.2. Przepuszczalność stwardniałych zaczynów uszczelniających

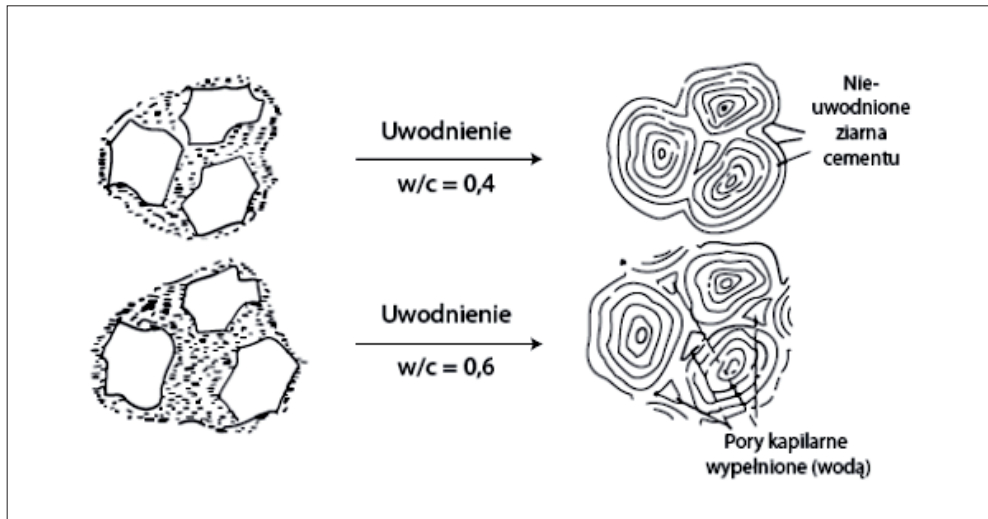
Przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego w czasie jego powstawania z zaczynu uszczelniającego jest bardzo niska, na poziomie setnych części mD. Wewnętrzna struktura siatki cementu jest nasycona wodą i siły wiązania kapilarnego uniemożliwiają przepływ gazu. Jednak wraz ze wzrostem czasu hydratacji stwardniałe zaczyny cementowe powstałe z zaczynów niezmodyfikowanych w celu zapobiegania występowaniu migracji gazowych oraz zaczyny o małej gęstości i dużym współczynniku w/c mają względnie dużą przepuszczalność (od 0,5 do 5,0 mD) [63, 64]. W związku z powyższym widoczne jest, że migracja gazu wewnątrz siatki stwardniałego zaczynu cementowego może nawet spowodować dopływ gazu do wierzchu otworu. Tego rodzaju wypływy gazu mogą trwać przez wiele tygodni i miesięcy. Obserwowane są najczęściej jako wolne odbudowanie ciśnienia po zamknięciu zasowy na przestrzeni pierścieniowej.

Podczas rozpatrywania zagadnień przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego szczególną uwagę należy zwracać na różnicę pomiędzy pojęciami przepuszczalności i porowatości. Niska wartość przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego dla cieczy i gazów to jedna z ważniejszych własności umożliwiających zastosowanie go jako dobrego materiału uszczelniającego w otworach wiertniczych [34].

Określenie porowatości stwardniałego zaczynu cementowego sprawia szereg trudności, wynikających m.in. z niestabilności struktury zaczynu i stwardniałego zaczynu cemento-

wego, uzależnionej od temperatury, ciśnienia i wilgotności otaczającego środowiska oraz czasu hydratacji [34].

Wiążący zaczyn jest ciałem porowatym. Wynika to z faktu, że zarówno jeszcze nie-uwodnione, jak i już uwodnione cząstki cementu zajmują tylko część objętości matrycy cementowej, natomiast resztę stanowi woda zarobowa (rys. 5.1) [34]. Pierwotnie produkty hydratacji cementu portlandzkiego bądź wiertniczego charakteryzują się większą objętością właściwą niż cement nieuwodniony, w związku z powyższym porowatość zaczynu cementowego ulega redukcji wraz z rozwojem procesu hydratacji. W hydratyzującym zaczynie można wyróżnić występujące pory żelowe, pory kapilarne, pory kontrakcji oraz pory powietrzne.



Rys. 5.1. Uwodnienie cementu przy określonych wartościach współczynnika wodno-cementowego

Współczynnik wodno-cementowy $w/c = 0,2$ skutkuje pozostawianiem w zaczynie nieuwodnionych ziaren cementu, które pełnią rolę kruszywa lub wypełniacza, natomiast wzrost tego współczynnika do wartości 0,6 powoduje wypełnienie porów kapilarnych i utworzenie powiązanych ze sobą sieci kanalików. Przy współczynniku wodno-cementowym wyższym od 0,4 dla zaczynu nieposiadającego dodatków modyfikujących – nawet przy pełnej hydratacji cementu pory kapilarne nie mogą być wypełnione produktami uwodnienia cementu. Literatura [34] podaje wartości porowatości zawierające się w zakresie 55–65% dla zaczynów cementowych o współczynniku w/c w zakresie od 0,4 do 0,6. Ponadto

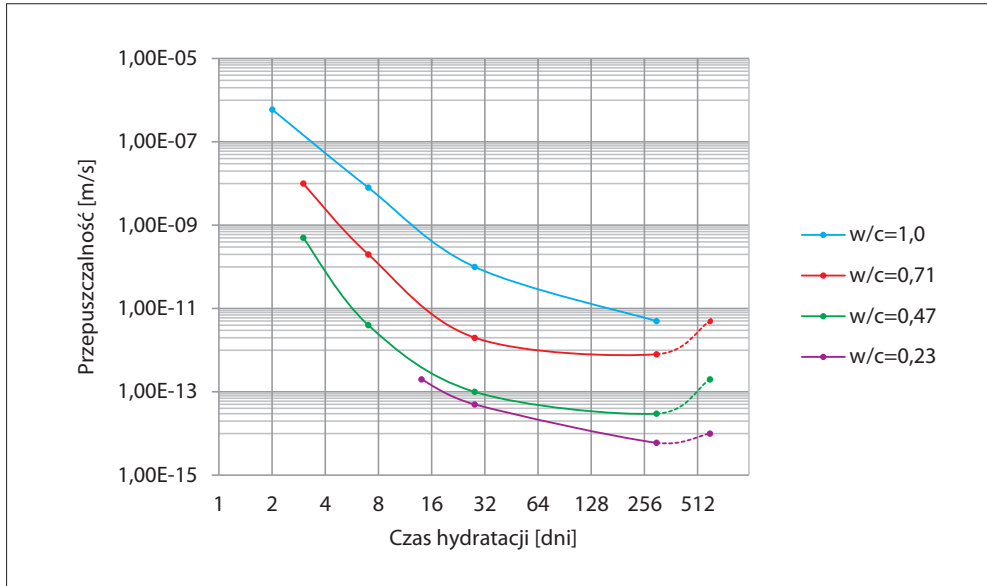
występujące w zaczynie cementowym pory żelowe i kapilarne znacznie różnią się między sobą względem wielkości średnic. Pory żelowe mają średnice 0,001–0,008 μm , natomiast średnica porów kapilarnych dochodzi do kilku, a czasem nawet kilkunastu mikrometrów.

Analizując strukturę porową w wiążącym zaczynie cementowym pod kątem możliwości intensywnego przenikania gazu przez zaczyn, można rozróżnić w systemie porów dwa rodzaje układów: mikroporowy i porów kapilarnych. Literatura [34, 35] podaje, że podział ten został zaprezentowany w 1964 r. przez R. Sh. Mikhaila, L. E. Copelanda i S. Braunauera i odpowiadałby w przybliżeniu podziałowi T. C. Powersa, który uwzględnił pory żelowe i kapilarne. Nie ustalono ostrej granicy podziału porów na mikropory i pory kapilarne, jednak przedział wielkości promienia porów pomiędzy 0,1 a 1,0 μm jako strefa podziału wydaje się uzasadniony w odniesieniu do środowiska, w którym przepływy dyfuzyjne nie mają istotnego znaczenia [34, 35].

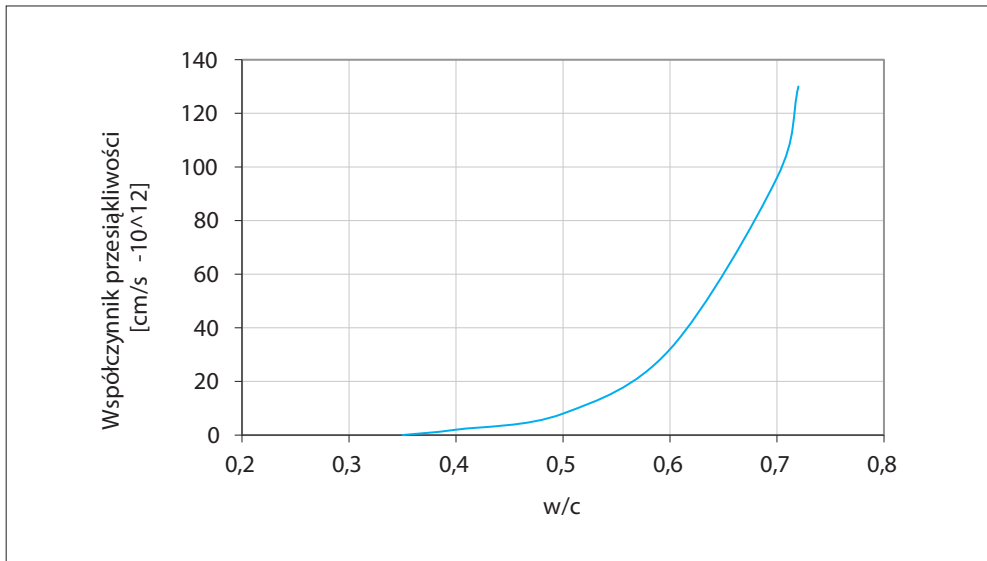
Migracja gazu przez przestrzeń pierścieniową otworu wiertniczego spowodowała podjęcie prac badawczych, które miały na celu wykrycie i rozpoznanie przyczyn zachodzenia tego zjawiska. W pierwszym okresie badań, datowanym na lata 60. XX w., koncentrowano się głównie na pomiarze przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego [34, 35]. W ostatnich latach badania przepuszczalności prowadzone były również w aspekcie wykrywania i zapobiegania korozji stwardniałego zaczynu cementowego oraz jego szczelności. Stwierdzono, że płaszcz cementowy jest ciałem porowatym i przepuszczalnym i te jego własności uzależnione są głównie od współczynnika wodno-cementowego (rys. 5.2 i 5.3), rodzaju materiałów wypełniających oraz od czasu, ciśnienia i temperatury hydratacji.

Z powyższej zależności (rys. 5.2) wynika, że dopiero od wartości współczynnika 0,5 – kiedy to żel cementowy nie może wypełnić porów kapilarnych – przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego może wyraźnie wzrastać. Jest to również potwierdzone udziałem procentowym porów kapilarnych w ogólnej objętości porów w stwardniałym zaczynie cementowym i ich wpływem na jego przepuszczalność. Z powodu wzajemnego powiązania za pomocą kanałów wejściowych pory kapilarne są łatwymi drogami przenikania wody i gazu.

Hydratujący w otworze wiertniczym zaczyn cementowy jest nasycony wodą. W tych warunkach cechuje się bardzo niską przepuszczalnością, która do czasu, kiedy nie zostanie odwodniony, nie ma większego znaczenia. Dodatkowo przepuszczalność właściwa w każdym przypadku jest znacznie mniejsza niż porowatość efektywna. Dzieje się tak, ponieważ stosunek ilości otwartych porów do całkowitej ilości porów jest niewielki, a zjawisko przepływu gazu w ciałach porowatych jest determinowane przede wszystkim przez strukturę porów otwartych, w czym decydującą rolę odgrywa charakter i stopień przewężeń w tych porach [34, 35].



Rys. 5.2. Wpływ postępu hydratacji zaczynu cementowego na jego przepuszczalność przy różnych współczynnikach w/c [50, 51]



Rys. 5.3. Współczynnik przepuszczalności zaczynu o różnym współczynniku w/c [50, 51]

Przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego tworzącego płaszcz uszczelniający zależy od wielu czynników, z których najważniejszymi są:

- rodzaj cementu (głównie skład mineralny);
- rozdrobnienie cementu;
- współczynnik wodno-cementowy;
- kontrakcja zaczynu w trakcie jego wiązania i twardnienia;
- temperatura oraz ciśnienie hydratacji stwardniałego zaczynu cementowego;
- czas hydratacji;
- rodzaj płynu filtrującego przez strukturę stwardniałego zaczynu cementowego;
- różnica ciśnień, pod której wpływem następuje migracja płynu [34, 35].

Na zmianę przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego znaczny wpływ ma skład mineralny cementu. Związane jest to z prędkością hydratacji zachodzącej w twardniejącym zaczynie cementowym oraz ze zmianą składu cementu. Uważa się [34, 35], że przy tym samym stopniu hydratacji przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego sporządzonego z cementu o różnym składzie mineralnym jest praktycznie jednakowa. W związku z powyższym przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego – głównie w początkowym okresie twardnienia, w przypadku cementu szybkowiążącego jest znacznie mniejsza niż przy zastosowaniu cementu wolnowiążącego [34, 35].

Znaczny wpływ na przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego ma również stopień rozdrobnienia cementu, który powoduje zmianę prędkości hydratacji. Skrócenie czasu wiązania oraz zwiększenie szybkości twardnienia cementu następuje wskutek zwiększenia powierzchni cementu stykającej się z wodą w procesie hydratacji. Dzięki odpowiedniemu doborowi wielkości ziaren zmielonego cementu można uzyskać wyższe wartości wytrzymałości mechanicznej oraz zmniejszenie przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego [34]. Jednakże nadmierne zwiększenie przemiału cementu w późniejszym okresie hydratacji może doprowadzić do naruszenia połączeń kapilarnych w nowo powstającym stwardniałym zaczynie cementowym. Zauważalne jest to głównie przy bardzo wysokich współczynnikach wodno-cementowych, a w efekcie następuje wzrost przepuszczalności świeżego stwardniałego zaczynu cementowego [34].

Jednym z najważniejszych czynników mających wpływ na przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego jest wspomniany wcześniej współczynnik wodno-cementowy. Jego wzrost powoduje zwiększenie objętości porów kapilarnych, przez co zwiększa się możliwość migracji płynów. Współczynnik wodno-cementowy wpływa na liczbę kanałów

kapilarnych znajdujących się w stwardniałym zaczynie cementowym w początkowym okresie jego twardnienia. Kanały te w czasie hydratacji stopniowo zapełniają się żelem cementowym o bardzo niskiej przepuszczalności. Drożność kanałów kapilarnych jest stopniowo zmniejszana, co w efekcie prowadzi do znacznego obniżenia przepuszczalności [34, 35, 49, 69, 90, 102]. Niskie współczynniki wodno-cementowe sprawiają, że kanały kapilarne w twardniejącym zaczynie cementowym są całkowicie wypełnione żelem, a stwardniały zaczyn cementowy ma wtedy bardzo małą przepuszczalność. Natomiast wysokie współczynniki w/c powodują drożność kanałów kapilarnych, która nie jest zakłócona, i stwardniały zaczyn charakteryzuje się dużą przepuszczalnością [34, 49].

W trakcie wiązania zaczynu uszczelniającego widoczne jest zjawisko „kurczenia się” cementu, zwane kontrakcją, któremu – według H. L. Le Chateliera – zawsze towarzyszy tworzenie się wodzianów [34, 35]. Kontrakcja wewnętrzna powoduje znacznie większe odkształcenia niż skurcz wtórny. Zjawisko to jest wynikiem procesów chemicznych i trwa do czasu końca twardnienia. Następnie kontrakcja gwałtownie się zmniejsza, aż do zupełnego zaniku. Za sprawą wpływu kontrakcji po pierwszych 3–5 godz. mogą powstawać w zaczynie gęste zarysowania powierzchniowe w postaci siatki lub pojedynczych pęknięć. Ze względu na fakt, że kontrakcja jest ściśle powiązana z intensywnością reakcji chemicznych, wszelkie dodatki działające na te procesy wpływają również na nią. Rozpatrując to zjawisko, stwierdzono, że na skutek kontrakcji w pierwszych godzinach wiązania stwardniałego zaczynu cementowego przepuszczalność może osiągać duże wartości [34].

Bardzo duży wpływ na zmianę przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego ma również temperatura. Przeobrażenia jednych związków w inne zachodzące w już ukształtowanej strukturze stwardniałego zaczynu uszczelniającego odgrywają istotną rolę w pogorszeniu jego parametrów. Zmiany te prowadzą do osłabienia struktury stwardniałego zaczynu, niezależnie od właściwości końcowego produktu przeobrażenia [34]. Gdy na stwardniały zaczyn cementowy nie działa wysoka temperatura, wówczas tworzą się produkty reakcji:

- wodorotlenek wapnia;
- hydrokrzemiany grupy tobermorytu;
- heksagonalne hydrogliniany i hydrożelaziany;
- siarczan glinu [34].

Powyższe związki biorą udział w budowie struktury stwardniałego zaczynu cementowego. Natomiast podczas podwyższenia temperatury zachodzi przeobrażenie tobermorytowych hydrokrzemianów w fazę (A) C_2SH , której towarzyszą zmiany w strukturze hydrokrzemianu, a także wiązania pewnej ilości wodorotlenku wapnia. Heksagonalne

hydraty glinianów i żelazianów przeobrażają się w układy regularne, co wpływa negatywnie na przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego. Zachodzące zjawiska powodują rozkład siarczanu glinu [34].

W latach 50. XX w. uczeni N. C. Ludwig i S. A. Pence postanowili zbadać wpływ wysokich temperatur na właściwości stwardniałego zaczynu cementowego w związku z jego strukturą. Otrzymane wyniki badań potwierdziły przyspieszenie procesu hydratacji wraz ze wzrostem temperatury. Ponadto wzrost ciśnienia przy stałej temperaturze powoduje przyspieszenie procesu hydratacji, więc wraz ze wzrostem ciśnienia zwiększa się ilość związanej wody, a następnie zmniejsza się wraz ze zmianą składu fazowego [34].

Warunkiem wystąpienia przepływu płynu przez stwardniały zaczyn cementowy jest różnica ciśnień. Wzrost przepływu jest wprost proporcjonalny do występującej różnicy ciśnień. Przy agresywnym przepływie wód złożowych przez stwardniały zaczyn cementowy zachodzi ciągła i systematyczna jego korozja wraz z równoczesną zmianą przepuszczalności [34]. Dodatkowo stwardniały zaczyn cementowy posiada graniczną wartość wytrzymałości mechanicznej, w związku z czym przekroczenie maksymalnej wartości ciśnienia prowadzi do zniszczenia struktury stwardniałego zaczynu i do zmiany jego przepuszczalności. Dlatego też pomiar współczynnika przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego powinien być prowadzony przy niedużych różnicach ciśnień, które jednocześnie będą wystarczające do wytworzenia przepływu płynu.

Badania przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych umożliwiają ocenę ich trwałości w środowiskach agresywnych. Migracja agresywnych mediów zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej może prowadzić do erozji stwardniałego zaczynu i niszczenia jego struktury, czego efektem są zjawiska migracji gazu przez mikrostrukturę płaszcza cementowego.

Przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego określa się za pomocą badań laboratoryjnych przenikania gazu przez materiał kapilarno-porowy [43, 44]. Badania przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych przy użyciu przepuszczalnościomierza gazowego, a także śledzenie zmian przepuszczalności w trakcie hydratacji stwardniałego zaczynu cementowego pozwalają na dobór optymalnych parametrów zaczynu. Stwardniały zaczyn cementowy powstały z tego rodzaju receptury powinien odznaczać się brakiem bądź bardzo niską wartością przepuszczalności gazu oraz niską porowatością, co wpływa na powstanie szczelnej matrycy cementowej i przyczynia się do ograniczenia bądź wyeliminowania niepożądanego zjawiska migracji gazu.

6. Część badawcza

W części badawczej zrealizowano następujący program badań laboratoryjnych:

- 1) Przeprowadzenie badań parametrów technologicznych świeżych zaczynów cementowych, takich jak:
 - » gęstość;
 - » rozlewność;
 - » reologia zaczynu (rodzaj modelu reologicznego i właściwości reologiczne dla istniejącego modelu, granica płynięcia, wytrzymałość strukturalna);
 - » filtracja w warunkach dynamicznych;
 - » czas początku i końca wiązania;
 - » czas gęstnienia zaczynu cementowego w warunkach otworopodobnych;
 - » migracja gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego;
 - » narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynu cementowego.
- 2) Określenie wytrzymałości na ściskanie i zginanie stwardniałych zaczynów cementowych.
- 3) Badanie przepuszczalności dla gazu stwardniałych zaczynów cementowych.
- 4) Badania struktury i mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych:
 - » badania mikrostruktury porowej stwardniałych zaczynów cementowych przy użyciu porozymetrii rtęciowej;
 - » wizualizacja mikrostruktury porowej stwardniałych zaczynów cementowych za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej;

- » badanie składu fazowego przy użyciu metody rentgenograficznej oraz mikroskopii skaningowej.

Badania zostały przeprowadzone na grupie 42 receptur. Na ich podstawie typowano składy zaczynów spełniające wymagania do zastosowania ich w warunkach podwyższonego ryzyka wystąpienia ekshalacji gazu. Badania wstępne prowadzone były na zaczynach z dodatkiem 10% i 20% mikrosfer oraz na czystym zaczynie. Następnie receptury poddawano modyfikacjom w celu uzyskania wymaganych parametrów świeżego i stwardniałego zaczynu przeciwdziałającego migracji i ekshalacji gazu. Ostatecznie wytypowano 16 receptur dla warunków temperatur od 25°C do 80°C, z których zostały sporządzone próbki do badań struktury stwardniałych zaczynów. Badania zostały wykonane po czasie od 1 do 24 miesięcy deponowania próbek w warunkach otworopodobnych (odpowiednia temperatura i ciśnienie).

6.1. Charakterystyka zastosowanych materiałów

6.1.1. Spoiwa wiążące

Na podstawie doświadczeń Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego w tym zakresie oraz rozpoznania literaturowego podczas realizacji części badawczej wytypowane zostały dwa główne spoiwa wiążące:

- cement portlandzki CEM I 32,5R – Cementownia Góraždze;
- cement wiertniczy G – Cementownia Rejowiec.

W tabelach 6.1 oraz 6.2 zestawiono udział poszczególnych składników oraz faz przyporządkowanych do danego rodzaju cementu użytego podczas badań.

Głównym składnikiem cementu portlandzkiego CEM I 32,5R jest klinkier portlandzki, złożony z krzemianów wapnia, glinianów oraz glinożelazianów wapniowych.

Skład chemiczny cementu wiertniczego G jest bardzo podobny do składu cementu portlandzkiego, jednak zawiera więcej fazy C_2S (ponad 20%) i C_4AF (prawie 15%), natomiast mniej fazy C_3A (poniżej 3%). W celu umożliwienia wykorzystywania cementu wiertniczego G do uszczelniania odwiertów naftowych i gazowych w szerokim zakresie warunków ciśnienia i temperatury wytwarzany jest on w taki sposób, aby spełnił narzucone wymagania konstrukcyjne. Cement wiertniczy G stosuje się przy uszczelnianiu odwiertów

realizowanych w trakcie poszukiwania oraz wydobywania ropy i gazu, zatem musi on zapewnić efektywne uszczelnienie przestrzeni pierścieniowej. Cementy stosowane w wiertnictwie powinny także umożliwiać przetłaczalność podczas zatłaczania i wytłaczania ich do otworu wiertniczego. Natomiast po związaniu muszą wykazywać dużą wytrzymałość mechaniczną i niską przepuszczalność dla gazu, tworząc dobre wiązanie z orurowaniem i skałą, co zapewni strefową izolację [80].

Tabela 6.1. Udział poszczególnych składników chemicznych w cementach stosowanych podczas badań

Składnik	Udział procentowy [%]	
	CEM I 32,5R	G
SiO ₂	19,88	21,64
Fe ₂ O ₂	2,64	4,90
Al ₂ O ₃	4,94	4,19
CaO	63,33	64,11
MgO	1,06	0,84
SO ₃	3,03	2,34
Na ₂ O	0,13	0,52
K ₂ O	0,95	0,00
Straty prażenia	4,04	0,72

Tabela 6.2. Skład fazowy klinkierów użytych do przygotowania poszczególnych rodzajów cementu

Składnik	Udział procentowy [%]	
	CEM I 32,5R	G
C ₃ S	61,1	55,0
C ₂ S	10,9	20,4

Składnik	Udział procentowy [%]	
	CEM I 32,5R	G
C ₃ A	8,6	2,8
C ₄ AF	8,0	14,8

6.1.2. Dodatki i domieszki modyfikujące własności świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych

W celu nadania optymalnych własności zaczynom przeznaczonym do uszczelniania otworów wiertniczych stosowane są specjalne środki modyfikujące. Domieszki wprowadzane do zaczynu dla uzyskania określonych wymagań w danych warunkach otworowych mogą być używane w postaci suchej lub ciekłej (wodne roztwory). Dzieli się je na kategorie, do których zaliczamy:

- przyspieszacze – skracają czas początku wiązania oraz podwyższają początkową wytrzymałość na ściskanie, np.: chlorek wapnia;
- opóźniacze – wydłużają czas początku wiązania (modyfikowane związki lignosulfonianowe, kwasy hydroksykarboksylowe);
- środki dyspergujące (upłynniacze, plastyfikatory) – poprawiają przetłaczalność płynnego zaczynu poprzez obniżenie lepkości plastycznej, granicy płynięcia, wytrzymałości strukturalnej (sulfoniany polinaftalenowe, polimelaminy);
- dodatki antyfiltracyjne – zabezpieczają zaczyn cementowy przed oddaniem wody do złoża (polimery celulozowe, polimery aromatyczne);
- dodatki odpieniające – obniżają ilość powietrza zawartego w zaczynie (poliglikol);
- dodatki spęczniające – powodują dodatnie zmiany objętości zaczynu w trakcie wiązania (gips, sproszkowane aluminium);
- dodatki antymigracyjne – zapobiegają powstawaniu ekshalacji gazu przez wiążący i związany zaczyn cementowy (lateks, środki polimerowe);
- wypełniacze – zmniejszają ilość cementu wymaganego do wytworzenia odpowiedniej objętości zaczynu cementowego (pucolany, popioły, krzemionka);

- materiały regulujące gęstość zaczynu – zwiększają lub obniżają gęstość zaczynu (mikrosfera, hematyt, baryt) [92].

Zakres ilościowy stosowanych dodatków i domieszek dobierany jest w zależności od wymaganych parametrów. Wykorzystywane są ilości od minimalnych 0,05% (w przypadku dodatków opóźniających) do nawet około 120% masy cementu w przypadku dodatków obciążających (hematyt). Dodatki ciekłe są z reguły rozpuszczane w wodzie zarobowej, natomiast stałe są mieszane na sucho z materiałem wiążącym.

Podczas realizacji niniejszego zagadnienia w celu przeprowadzenia modyfikacji receptur zaczynów wykorzystane zostały następujące środki:

materiał wiążący:

- cement portlandzki CEM I 32,5R,
- cement wiertniczy G z Cementowni Rejowiec (G HSR z Cementowni Dyckerhoff);

dotatki modyfikujące właściwości zaczynu cementowego:

- dodatki upłynniające:
 - » stosowany w przemyśle środek upłynniający na bazie sulfonianów i polimerów organicznych,
 - » stosowany w przemyśle środek upłynniający produkowany na bazie kwasów akrylosulfonowych zobojętnianych ługiem sodowym i chlorkiem sodowym, odporny na wysokie temperatury, wykazujący silne i długotrwałe upłynnianie zaczynu,
- dodatki regulujące filtrację:
 - » środek regulujący filtrację produkowany na bazie hydroetylocelulozy,
 - » dodatek antyfiltracyjny – stosowany przez serwisy cementacyjne,
 - » lateks, stabilizator – powszechnie stosowany przez serwisy cementacyjne,
 - » środek zapobiegający migracji gazu GS (kopolimer wielkocząsteczkowy),
 - » środek odpieniający – powszechnie stosowany przez serwisy cementacyjne,
- dodatki regulujące czas wiązania:
 - » dodatek opóźniający gęstnienie,
 - » dodatek przyspieszający gęstnienie,

- dodatki regulujące gęstość zaczynu i wypełniające:
 - » mikrosfera, mikrosilika;

woda zarobowa:

- woda wodociągowa.

6.1.3. Dodatki i domieszki ograniczające migrację gazu oraz poprawiające mikrostrukturę stwardniałego zaczynu uszczelniającego

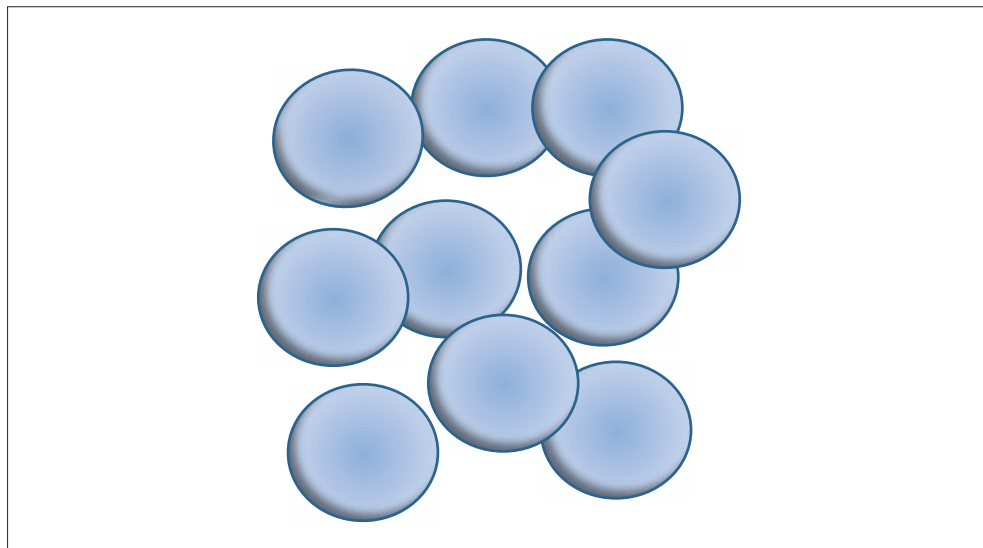
Mikrocement

Poza standardowymi dodatkami mającymi wpływ na regulację parametrów reologiczno-strukturalnych takich jak gęstość, filtracja, odstój wody oraz czas gęstnienia – zaczyn cementowy odporny na migrację gazu powinien zawierać mineralne lub polimerowe dodatki modyfikujące. Zmniejszają one, a niekiedy uniemożliwiają przepływ gazu przez mikrostrukturę wiążącego zaczynu cementowego. Poprzez upakowanie struktury mikroziaren pomiędzy hydratyzującymi ziarnami klinkieru cementowego – tworzy się błona rozciągnięta pomiędzy ziarnami fazy stałej oraz wzrasta lepkość fazy ciekłej w miarę powstawania hydratów [79, 93].

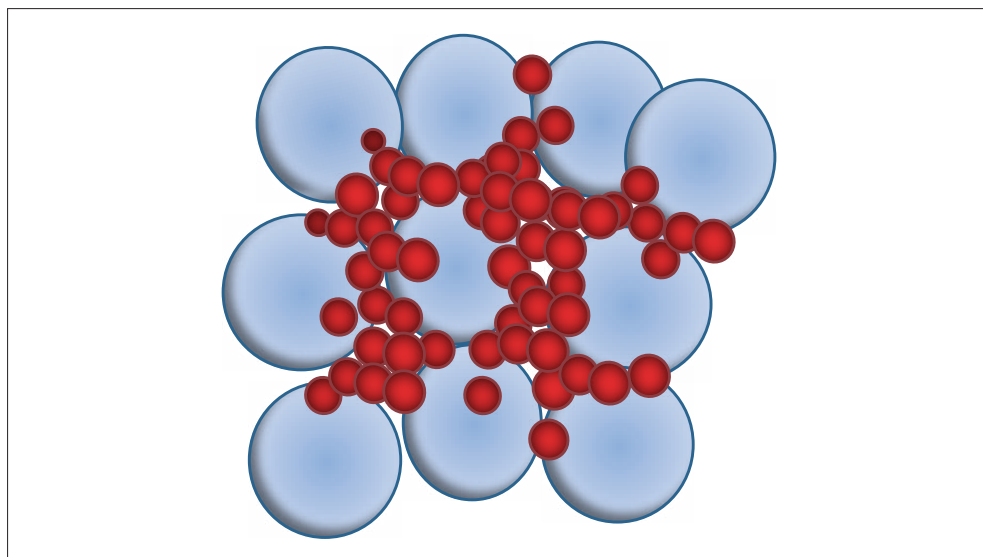
Literatura [101] podaje wyniki badań wybranych dodatków modyfikujących własności zaczynów cementowych w celu zapobiegania migracji gazu. Stwierdzono, że nagła zmiana ciśnienia hydrostatycznego w czasie przechodzenia zaczynu ze stanu płynnego do stałego powoduje powstawanie wczesnych mikrospekkań. W trakcie postępu reakcji cementu z wodą mikroszczeliny łączą się ze sobą, tworząc mikrokanaliki. Proces ten uważa się za główną przyczynę przedostawania się gazu z zacementowanych otworów przez stwardniały zaczyn cementowy.

Sposobem na ograniczenie, względnie wyeliminowanie migracji gazu przez wiążący zaczyn cementowy jest „doszczelnienie” masy zaczynu poprzez zapełnienie makroporów substancją stałą o granulacji drobniejszej od granulacji samego cementu (rys. 6.1 i 6.2) [119].

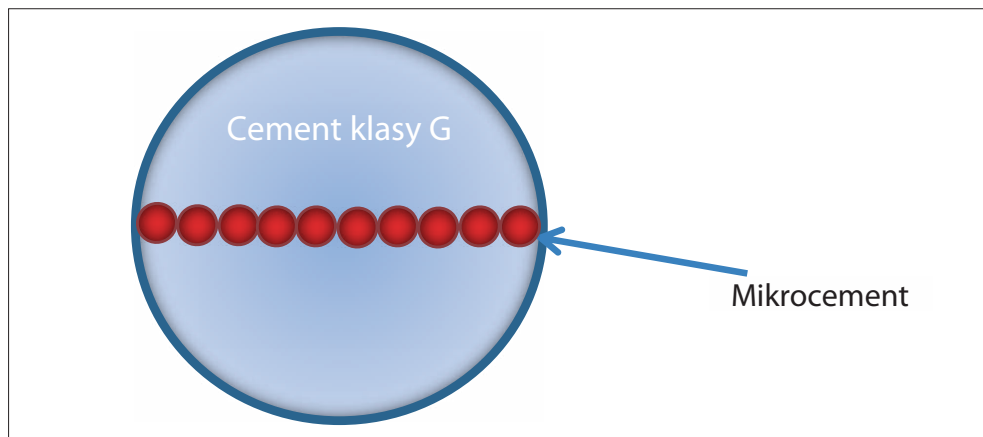
Warunki takie spełnia mikrocement, którego wielkość ziaren jest 10 razy mniejsza od wielkości ziaren cementu (rys. 6.3). Mikrocement charakteryzuje się sporą powierzchnią właściwą, produkowane w Polsce mikrocementy mają powierzchnię od 1100 do 1500 m²/kg. Jest to od 3 do 4 razy więcej od powierzchni właściwej zwykłego cementu portlandzkiego. Wysoki wskaźnik rozdrobnienia oraz korzystny wąski przedział wielkości ziaren (2–16 μm) sprawiają, że zaczyny z dodatkiem mikrocementu odznaczają się doskonałymi właściwościami penetracyjnymi [79, 119].



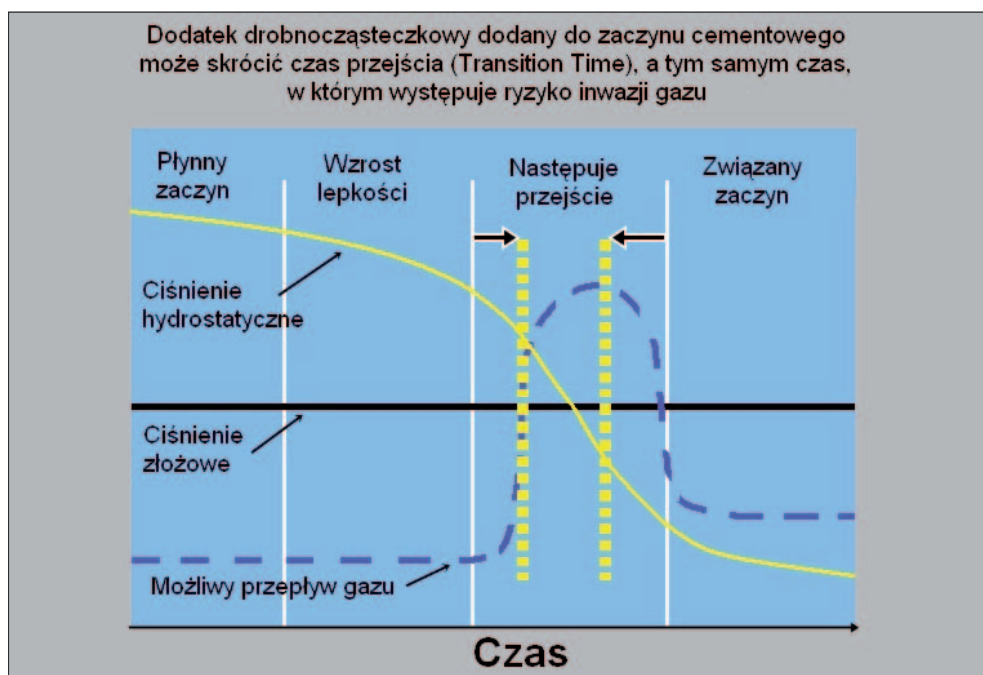
Rys. 6.1. Ułożenie ziaren cementu w zaczynie cementowym (bez dodatków). Widoczne „pustki” w przestrzeni pomiędzy ziarnami



Rys. 6.2. Ułożenie ziaren cementu i mikrocementu w zaczynie cementowym (widoczne wypełnienie makroporów przez drobne ziarna mikrocementu)



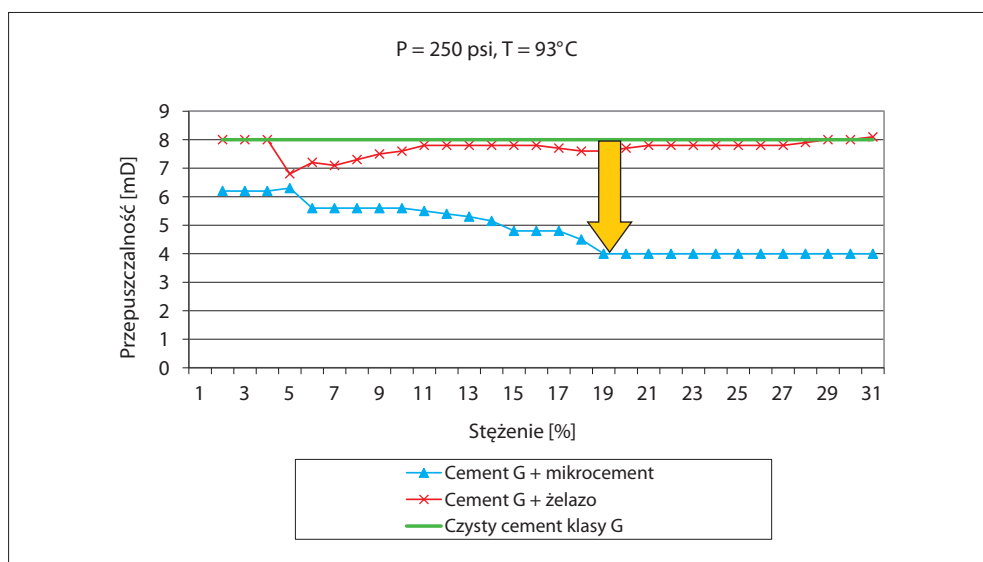
Rys. 6.3. Porównanie wielkości ziaren cementu klasy G i mikrocementu



Rys. 6.4. Schemat korzystnego działania mikrocementu na skrócenie czasu przejścia zaczynu cementowego z fazy ciekłej do fazy stałej (zmniejszenie ryzyka migracji gazu w przestrzeni pierścieniowej otworu wiertniczego)

Dodatek mikrocementu w zaczynie skraca czas przejścia zaczynu z fazy płynnej do fazy stałej oraz podnosi wczesną wytrzymałość na ściskanie. W efekcie w otworach gazowych zmniejsza się ryzyko wystąpienia zjawiska migracji gazu, a także ulega poprawie stan związania stwardniałego zaczynu cementowego z rurami i formacją skalną (rys. 6.4).

Dużą zaletą mikrocementu jest też zmniejszenie przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego. Rysunek 6.5 przedstawia dwukrotne zmniejszenie przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego w stosunku do czystego cementu klasy G (po wprowadzeniu dodatku ok. 20% mikrocementu) [101].



Rys. 6.5. Zmiany przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego po zastosowaniu różnych dodatków w stosunku do „czystego” cementu

Mikrokrzemionka

Mikrokrzemionkę otrzymuje się w procesie produkcji krzemu metalicznego lub stopów krzemu z żelazem oraz innymi metalami w elektrycznych piecach łukowych [50]. Podczas utleniania par SiO w fazie gazowej wytrąca się ona w urządzeniach do odpylania. Mikrokrzemionka posiada dużą powierzchnię właściwą, wynoszącą nawet od 13 000 do 23 000 m²/kg (licząc metodą adsorpcji azotu), szklistą budowę oraz bardzo dobre właściwości pucolanowe. Po podgrzaniu do temperatury 100°C mikrokrzemionka ulega odszkleniu,

jednocześnie ziarna tworzące pyły przyjmują kształt kuleczek szklanych o wymiarach od 0,1 do 0,2 μm . Mikrokrzemionka musi być dozowana do zaczynu wraz z upłynniaczem oraz energicznie mieszana, ponieważ łatwo ulega aglomeracji. Dodatek mikrokrzemionki bardzo dobrze wypełnia strukturę międzyziarnową świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego, rozłokowując się między ziarnami cementu, a dzięki dużej aktywności pucolanowej zachodzące w zaczynie reakcje widoczne są już po 24 godz. [75]. Optymalna ilość dodatku mikrokrzemionki zawiera się w zakresie 10–35%, a wzrost wytrzymałości stwardniałego zaczynu cementowego widoczny jest już po 10 dniach. Dodatek mikrokrzemionki znacznie zmniejsza porowatość i przepuszczalność płaszcza cementowego, a także korzystnie wpływa na jego parametry mechaniczne.

Lateks

Lateks to wodna dyspersja kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących. Stosowany jest on jako zawiesina mleczna w postaci bardzo małych sferycznych cząsteczek polimerowych (średnica od 200 do 500 μm). Dodatek lateksu do zaczynu powoduje hamowanie powstawania kanałów gazowych w trakcie wiązania poprzez łączenie mikropęknięć w twardniejącym zaczynie cementowym. Lateks wymaga stabilizacji środkami powierzchniowo czynnymi z dodatkiem koloidów ochronnych w celu polepszenia własności zamrażania i topnienia oraz ochrony przed koagulacją po dodaniu cementu portlandzkiego [80, 81]. Najczęściej stosowane stabilizatory to: stabilizator L – roztwór wodny niejonowego środka powierzchniowo czynnego o odczynie słabo alkalicznym, zapobiegający koagulacji lateksu (zakres stosowanych temperatur wynosi od ok. 3°C do ok. 150°C) oraz stabilizator S – związek nieorganiczny, sproszkowany, wykorzystywany obok stabilizatora L w temperaturach od ok. 90°C do ok. 150°C.

Dodatek lateksu do zaczynu cementowego powoduje zmniejszenie przepuszczalności, zredukowanie kurczliwości, a także zwiększoną elastyczność stwardniałego zaczynu cementowego. W systemach cementowych modyfikowanych lateksem cząsteczki lateksu tworzą rodzaj plastycznej błony otaczającej i okrywającej fazę C–S–H. Dodatkowymi, korzystnymi cechami zaczynów modyfikowanych lateksem jest ich bardzo niska filtracja, wyjątkowo dobre właściwości reologiczne oraz niska porowatość i przepuszczalność dla gazu stwardniałego zaczynu cementowego. Lateks dodatkowo łączy mikropęknięcia, wzmacniając ich propagację [80].

Polimery zapobiegające migracji gazu

Mianem polimerów określa się wielkocząsteczkowe związki powstałe w wyniku procesu polimeryzacji zwanego polireakcją. W tym procesie w obecności ośrodka aktywnego

następuje wzajemne łączenie się pewnych ilości takich samych monomerów w cząsteczkę o wielokrotnie większej masie cząsteczkowej oraz odmiennych właściwościach fizycznych i chemicznych. Ilość monomerów, jaka weszła w skład powstałego polimeru, wpływa na masę cząsteczkową oraz na długość łańcucha polimerowego. Fizyczne i chemiczne właściwości wielkocząsteczkowego polimeru syntetycznego są głównie zależne od typu i liczby grup funkcyjnych, ich ładunku elektrycznego oraz rozmieszczenia tych grup na szkielecie węglanowym makrocząsteczki [80, 81].

Grupy funkcyjne, które mogą być przyłączone do łańcucha polimerowego, można podzielić na:

- niejonowe, elektrycznie obojętne:
 - » hydroksylowe -OH ,
 - » połączenia eterowe R-O-R ,
 - » amidowe -CONH_2 ;
- anionowe, posiadające ujemny ładunek elektryczny:
 - » fenolowe $\text{OH-C}_6\text{H}_4\text{-OH-C}_6\text{H}_4\text{O}^-$,
 - » karboksylowe COOH-COO^- ,
 - » sulfonowe $\text{SO}_3\text{H-SO}_3^-$,
 - » fosforanowe $\text{PO}_3\text{H-PO}_3^-$;
- kationowe, posiadające dodatni ładunek elektryczny:
 - » aminowe $\text{-NH}_2\text{-NH}_3^+$.

Polimer kationowy GS¹

GS jest wielkocząsteczkowym polimerem kationowym rozpuszczalnym w wodzie. Z dostępnych danych uzyskano informacje o możliwości zastosowania tego dodatku w formie środka zapobiegającego powstawaniu kanałów gazowych w czasie wiązania zaczynu cementowego, a także o jego odporności na działanie chlorku sodu [78]. Jest to środek, który:

- nie wymaga dodatków antykoagulacyjnych;
- może być stosowany z cementem portlandzkim, żuźlowym i pucolanowym;
- może być stosowany w zaczynie cementowym zarabianym solanką;
- może być stosowany razem z przyspieszaczem CaCl_2 .

Środek ten zamarza w temperaturze -10°C , która może zostać obniżona przez dodatek metanolu. Wartość pH roztworu wynosi ok. 7.

1 GS* – wielkocząsteczkowy polimer kationowy

Według karty charakterystyki produktu oraz na podstawie przykładów stosowania przemysłowego zalecana koncentracja tego polimeru w zaczynach zapobiegających migracji gazu wynosi od 5 do 20 l na 100 kg cementu, w zależności od typu, gatunku i jakości materiału wiążącego. W wyniku badań laboratoryjnych i zastosowań przemysłowych dodatku tego środka w Holandii, Indonezji, Francji i Norwegii stwierdzono, że wystarczająca ilość jest zazwyczaj mniejsza niż 10% bwoc (*by weight of cement*). W Norwegii oraz Indonezji był stosowany w kombinacji z mikrokrzemionką, której dodatek w wielkości od 3% do 10% zapobiega sedymentacji fazy stałej i jednocześnie nie wpływa na wzrost lepkości zaczynu cementowego. Optymalne ilości tego środka i pozostałych dodatków ustalono na podstawie wyników badań czasu gęstnienia, filtracji i odstoju wody [78].

W katalogach produktów posiadających między innymi charakterystykę mikrokrzemionki przytoczono składy i cechy zaczynów wykorzystywanych w przemyśle. Zaczyn uszczelniający o gęstości 1900 kg/m³ poddano modyfikacji za pomocą dodatku GS w ilości 7%. Również od dystrybutora dla Polski zaczerpnięto informacje o stosowaniu tego dodatku w otworach wierconych w Czechach. Opracowane tam receptury zaczynów były przeznaczone dla temperatury 40°C, ich gęstość wynosiła 1800 kg/m³, a dodatek tego środka był równy 7,5% (bwoc).

W latach 90. XX w. w Poszukiwaniach Nafty i Gazu w Krakowie podejmowano próby stosowania polimeru zapobiegającego migracji gazu poprzez obniżanie filtracji i wydłużenie czasu do początku żelowania, czego dokonywano na otworach B.5 i B.5AK. Omawiany środek zapobiegający migracji gazu użyto w ilości 7% [78].

6.2. Metodyka prowadzenia prac badawczych

6.2.1. Sporządzenie próbek świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych

Zaczyny cementowe wykonano zgodnie z normą PN-EN 10426 pkt 3.3.2 według poniższego schematu.

- Przygotowanie „normowych”² zaczynów z wytypowanych rodzajów spoiw wiążących.

2 Pod pojęciem „normowego” zaczynu rozumie się zaczyn sporządzony zgodnie z normą przy użyciu określonych w niej ilości cementu i wody oraz zmieszany mikserem.

- Sporządzenie bazowej³ receptury zaczynu uszczelniającego oraz oznaczenie jego gęstości, rozlewności, parametrów reologicznych, filtracji, czasu gęstnienia oraz odporności na migrację gazu w trakcie wiązania.
- Przeprowadzenie modyfikacji danego składu w celu uzyskania parametrów umożliwiających zastosowanie go w warunkach podwyższonego ryzyka wystąpienia ekshalacji gazu (blokowanie migracji gazu w trakcie wiązania).
- Wytypowanie składu zaczynu umożliwiającego zastosowanie go w warunkach podwyższonego ryzyka wystąpienia ekshalacji gazu.
- Przeprowadzenie testu narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla wytypowanego zaczynu przeciwdziałającego migracji i ekshalacji gazu.
 - » Sporządzenie próbek stwardniałych zaczynów cementowych w celu wykonania badań parametrów mechanicznych (wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, przyczepność do rur stalowych).
 - » Sporządzenie próbek stwardniałych zaczynów uszczelniających w celu wykonania badań: przepuszczalności dla gazu, struktury porowej określanej za pomocą porozymetru rtęciowego, wizualizacji struktury porowej badanej za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej.
 - » Sporządzenie próbek do oznaczenia mikrostruktury oraz składu fazowego stwardniałych zaczynów cementowych.
 - » Przeprowadzenie badań parametrów stwardniałych zaczynów cementowych po upływie określonego czasu hydratacji próbek.

6.2.2. Przeprowadzenie modyfikacji receptur zaczynów

Wykonywane modyfikacje receptur zaczynów uszczelniających miały na celu otrzymanie składu zaczynu charakteryzującego się parametrami wymaganymi w danych warunkach

3 Podczas sporządzania receptury „bazowej”, jej modyfikacji, a także kolejnych zaczynów używano wody słodkiej. Środek odpieniający, antyfiltracyjny, upłynniacz, przyspieszacz, opóźniacz wiązania dodawano do wody zarobowej, następnie wprowadzano lateks i stabilizator lateksu. Dodatki sypkie, takie jak mikrocement, mikrosfera, mikrosilika, mieszano na sucho z cementem, by później dodawać je do wody zarobowej. Zaczyn ujednorodniano przy użyciu mieszadła o geometrii łopatek i prędkości obrotowej dobranej do mieszadła bathmikserów stosowanych podczas przygotowywania zaczynów na wiertni. W celu odwzorowania warunków przygotowywania zaczynu przyjęto 30-minutowy czas mieszania.

otworowych oraz odpornego na ekshalację gazu. Struktura powstałego stwardniałego zaczynu cementowego wykazywała wówczas odporność na migrację gazu. W trakcie realizacji cyklu badań wykonywane były najpierw wstępne badania, które miały na celu określenie takich parametrów jak:

- gęstość zaczynu;
- właściwości reologiczne.

Następnie zbadane zostały właściwości decydujące o efektywności uszczelnienia rur okładzinowych oraz wpływające na wyeliminowanie przepływu gazu przez stwardniały zaczyn cementowy. Największe znaczenie w tym zakresie miały:

- czas gęstnienia;
- odstój wody;
- filtracja zaczynu.

Badania rozpoczęto od sporządzenia zaczynu bazowego, składającego się z wody wodociągowej i spoiw:

- cementu portlandzkiego CEM I 32,5R;
- cementu wiertniczego G HSR.

Stosunek wodno-cementowy (w/c) dla receptur zaczynów „normowych” ustalono na poziomie 0,44 (cement G HSR) oraz 0,50 (CEM I 32,5R). Wodą zarobową była woda wodociągowa. Temperatura badania wynosiła 52°C, a ciśnienie 36,5 MPa (w kolejnych recepturach przyjęto temperaturę badania 60°C). Badanie wykonano w celach porównawczych (odstój wody, czas gęstnienia, filtracja). Zaczyn taki przygotowano zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-1:2006 *Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych*. Następnie z takiej (bazowej) receptury (dla cementu portlandzkiego oraz wiertniczego) sporządzone zostały próbki stwardniałych zaczynów cementowych w celu przeprowadzenia badań przepuszczalności dla gazu. Próbki utwardzane były w temperaturach: 25°C, 40°C, 60°C oraz 80°C, natomiast ciśnienia utwardzania wynosiły odpowiednio: 3 MPa, 15 MPa, 35 MPa i 42 MPa.

Następne składy zaczynów wykonywano, przyjmując za podstawową recepturę zaczyn bazowy. W kolejnych etapach wprowadzane były dodatki modyfikujące w celu otrzymania wymaganych parametrów technologicznych zaczynu w danych warunkach otworowych (temperatura i ciśnienie). Jednocześnie starano się wyeliminować zjawisko migracji gazu

w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz osiągnąć maksymalnie skompaktowaną i nieprzepuszczalną dla gazu strukturę płaszczu cementowego.

Po otrzymaniu takiego zaczynu modyfikowano go pod kątem uzyskania dodatkowych receptur o obniżonej gęstości. Kolejne badania miały na celu opracowanie lekkiego zaczynu odpornego na migrację gazu (obniżano gęstość za pomocą dodatku mikrosfery). Tym sposobem otrzymano zaczyny odporne na migrację gazu dla temperatur: 25°C, 40°C, 60°C i 80°C i odpowiadających im ciśnień: 3 MPa, 15 MPa, 35 MPa oraz 42 MPa. Zaczyny różniły się ilością dodatku mikrosfery (0%, 10%, 20%). Powyższe ilości dodatku ustalone zostały w celu porównania struktury stwardniałych zaczynów w zależności od gęstości.

Dodatkowo wytypowano receptury z dodatkiem środka antymigracyjnego GS. W końcowym etapie przeprowadzono badania wytworzonej mikrostruktury powstałych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w zadanym przedziale czasowym w warunkach otworopodobnych. Receptury zaczynów oraz wykonywane modyfikacje dla danych warunków otworowych przedstawiono w tabelach od 6.3 do 6.7, natomiast w tabelach 6.8 i 6.9 zestawiono wytypowane na podstawie przeprowadzonych badań skład.

6.2.3. Badania parametrów świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych

Podczas realizacji projektu wykonane zostały badania wstępne na świeżych zaczynach uszczelniających, następnie przeprowadzono badania decydujące o efektywności uszczelnienia przestrzeni pierścieniowej, a w kolejnym etapie – badania mające na celu określenie przydatności zaczynu uszczelniającego do zastosowania w warunkach podwyższonego ryzyka wystąpienia migracji i ekshalacji gazu.

Po wytypowaniu składów zaczynów spełniających warunki umożliwiające wykorzystanie podczas cementowania otworów gazowych sporządzone zostały próbki stwardniałych zaczynów uszczelniających w celu przeprowadzenia badań struktury mikroporowej. Stwardniałe zaczyny cementowe otrzymane z wytypowanych składów (tabele 6.7 i 6.8) hydratyzowały w cieplarkach oraz autoklawach w określonej temperaturze i ciśnieniu dla danej grupy składów. Próbki były sezonowane w wodzie wodociągowej. Po określonym czasie hydratyzowania próbki zostały poddane badaniom zgodnie z założonym harmonogramem.

**Tabela 6.3. Modyfikacje składu zacinu cementowego dla warunków otworowych: temp. 60°C, ciśn. 35 MPa.
Składniki stałe: woda, cement G HSR – 100% (* – cement CEM 32,5R)**

Lp.	Skład (nr) współczynnik (w/c)	Dodatek odpieniający	Bentonit	Dodatek opóźniający 1	Dodatek opóźniający 2	Dodatek upłynniający 1	Dodatek upłynniający 2	Dodatek antyfiltracyjny 1	Dodatek antyfiltracyjny 2	Dodatek antymigracyjny	Dodatek antymigracyjny GS	Lateks WR	Lateks	Stabilizator lateksu	Mikrocement	Mikrosfera	Dodatek spęczniający
1	Nr 1 w/c = 0,44**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Nr 2 w/c = 0,44	0,50	-	0,10	-	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	Nr 3 w/c = 0,58	0,50	-	0,25	-	0,30	-	0,30	-	0,20	-	-	10,0	2,0	20,0	-	0,30
4	Nr 4 w/c = 0,58	0,50	-	-	-	-	0,25	-	0,30	0,20	-	-	10,0	2,0	20,0	-	0,30
5	Nr 5 w/c = 0,48	0,50	-	-	-	-	0,20	-	0,40	0,20	-	-	10,0	2,0	20,0	-	0,30
6	Nr 6 w/c = 0,48	0,50	-	-	-	-	0,15	-	0,40	0,20	-	10,0	-	2,0	20,0	-	0,30
7	Nr 7 w/c = 0,65	0,50	0,30	-	-	-	0,20	-	0,30	0,20	-	-	10,0	2,0	10,0	10,0	0,30
8	Nr 8 w/c = 0,50	0,50	0,30	-	-	-	0,20	-	0,30	0,20	-	-	10,0	2,0	10,0	10,0	0,30
9	Nr 9 w/c = 0,50	0,50	0,30	-	-	0,30	0,20	0,30	-	0,20	-	-	10,0	2,0	10,0	10,0	0,30
10	Nr 10 w/c = 0,50	0,50	0,30	-	-	-	0,20	-	0,20	0,20	-	-	10,0	2,0	15,0	10,0	0,30

Skład zacinu Nr 1 w/c = 0,44* (zaczyn „normowy”, temperatura badania 52°C)

**Tabela 6.4. Modyfikacje składu zaczynu cementowego dla warunków otworowych: temp. 60°C, ciśn. 35 MPa.
Składniki stałe: woda, cement G HSR – 100% (* – cement CEM 32,5R)**

Lp.	Skład (nr) współczynnik (w/c)	Dodatek odpieniający	Bentonit	Dodatek opóźniający 1	Dodatek opóźniający 2	Dodatek upłynniający 1	Dodatek upłynniający 2	Dodatek antyfiltracyjny 1	Dodatek antyfiltracyjny 2	Dodatek antymigracyjny	Dodatek antymigracyjny GS	Lateks WR	Lateks	Stabilizator lateksu	Mikrocement	Mikrosfera	Dodatek spęczniający
1	Nr 11 w/c = 0,50	0,50	0,30	0,10	-	-	0,20	-	0,20	0,20	-	-	10,0	2,0	15,0	10,0	0,30
2	Nr 12 w/c = 0,45	0,50	0,30	0,10	-	-	0,20	-	0,30	0,20	-	-	10,0	2,0	15,0	20,0	0,30
3	Nr 13 w/c = 0,45	0,50	-	0,10	-	-	0,20	-	0,20	0,20	-	-	10,0	2,0	15,0	-	0,30
4	Nr 36* w/c = 0,50	0,20	-	0,20	-	0,20	-	-	-	-	7,0	-	-	-	5,0	-	0,10
5	Nr 37* w/c = 0,50	0,20	-	0,50	-	0,15	-	-	-	-	7,0	-	-	-	5,0	-	0,10
6	Nr 38* w/c = 0,50	0,20	-	-	0,25	0,15	-	-	-	-	7,0	-	-	-	5,0	-	0,10
7	Nr 39* w/c = 0,50	0,20	-	-	0,40	0,30	-	-	-	-	7,0	-	-	-	5,0	-	0,10
8	Nr 40* w/c = 0,50	0,20	-	-	0,30	0,30	-	-	-	-	7,0	-	-	-	5,0	-	0,10

**Tabela 6.5. Modyfikacje składu zacinu cementowego dla warunków otworowych: temp. 40°C, ciśn. 15 MPa.
Składniki stałe: woda, cement CEM 32,5R – 100%**

Lp.	Skład (nr) współczynnik (w/c)	Bentonit (bwow) *	Dodatek odpieniający	Dodatek opóźniający	Dodatek przyspieszający	Dodatek upłynniający 1	Dodatek upłynniający 2	Dodatek antyfiltracyjny 1	Dodatek antyfiltracyjny 2	Dodatek antymigracyjny GS	Lateks WR	Lateks	Stabilizator lateksu	Mikrocement	Mikrosfera	Dodatek spęczniający
1	Nr 14 w/c = 0,52	-	1,0	-	1,50	0,10	-	0,20	-	-	-	10,0	2,0	20,0	-	0,30
2	Nr 15 w/c = 0,50	-	1,0	-	1,0	-	-	-	0,20	-	-	10,0	2,0	20,0	-	0,30
3	Nr 16 w/c = 0,48	-	1,0	-	-	-	0,10	-	0,30	-	-	10,0	2,0	20,0	-	0,30
4	Nr 17 w/c = 0,44	-	1,0	-	-	0,10	-	-	0,25	-	-	10,0	2,0	20,0	-	0,30
5	Nr 18 w/c = 0,51	0,30	1,0	-	-	0,10	-	-	0,25	-	-	10,0	2,0	20,0	10,0	0,30
6	Nr 19 w/c = 0,53	0,30	0,50	-	-	-	0,10	-	0,25	-	-	10,0	2,0	20,0	10,0	0,30
7	Nr 20 w/c = 0,57	0,30	0,50	-	-	-	0,10	-	0,25	-	-	10,0	2,0	20,0	20,0	0,30
8	Nr 21 w/c = 0,60	0,30	0,50	-	-	-	0,15	-	0,25	-	-	10,0	2,0	20,0	20,0	0,30
9	Nr 22 w/c = 0,60	0,30	0,50	0,10	-	-	0,15	-	0,25	-	-	10,0	2,0	20,0	20,0	0,30
10	Nr 34 w/c = 0,50	-	0,20	-	1,0	0,40	-	-	-	7,0	-	-	-	5,0	-	0,10
11	Nr 35 w/c = 0,50	-	0,20	-	-	0,40	-	-	-	7,0	-	-	-	5,0	-	0,10

*bwow – (by weight of water) w stosunku do masy wody

Tabela 6.6. Modyfikacje składu zaczynu cementowego dla warunków otworowych: temp. 20°C, ciśn. 3 MPa.

Składniki stałe: woda, cement CEM 32,5R – 100%

Lp.	Skład (nr) współczynnik (w/c)	Bentonit (bwow)	Dodatek odpieniający	Dodatek przyspieszający	Dodatek upłynniający 1	Dodatek upłynniający 2	Dodatek antyfiltracyjny 1	Dodatek antyfiltracyjny 2	GS	Lateks	Stabilizator lateksu	Mikrocement	Mikrosfera	Dodatek spęczniający
1	Nr 23a w/c = 0,52	-	1,0	3,0	0,30	-	0,10	-	-	10,0	2,0	20,0	-	0,30
2	Nr 23 w/c = 0,52	-	1,0	4,0	0,30	-	0,10	-	-	10,0	2,0	20,0	-	0,30
3	Nr 24a w/c = 0,58	0,30	1,0	3,0	0,30	-	0,10	-	-	10,0	2,0	20,0	10,0	0,30
4	Nr 24 w/c = 0,58	0,30	1,0	3,0	0,30	-	0,25	-	-	10,0	2,0	20,0	10,0	0,30
5	Nr 25a w/c = 0,64	0,30	1,0	3,0	0,30	-	0,25	-	-	10,0	2,0	20,0	20,0	0,30
6	Nr 25b w/c = 0,64	0,30	1,0	3,5	0,30	-	0,25	-	-	10,0	2,0	20,0	20,0	0,30
7	Nr 25 w/c = 0,64	0,30	1,0	3,5	0,30	-	0,30	-	-	10,0	2,0	20,0	20,0	0,30
8	Nr 33 w/c = 0,50	-	0,20	1,0	0,4	-	-	-	7,0	-	-	5,0	-	0,10

**Tabela 6.7. Modyfikacje składu zacinu cementowego dla warunków otworowych: temp. 80°C, ciśn. 42 MPa.
Składniki stałe: woda, cement G HSR – 100% (* – cement CEM 32,5R)**

Lp.	Skład (nr) współczynnik (w/c)	Bentonit (bwow)	Dodatek odpieniający	Dodatek opóźniający 1	Dodatek opóźniający 2	Dodatek upłynniający 1	Dodatek upłynniający 2	Dodatek antyfiltracyjny 1	Dodatek antyfiltracyjny 2	GS	Lateks WR	Stabilizator lateksu	Mikrocement	Mikrosfera	Mikrosilika	Dodatek spęczniający
1	Nr 26 w/c = 0,52	-	1,0	-	-	0,40	-	0,20	-	-	10,0	2,0	20,0	-	-	0,30
2	Nr 27 w/c = 0,52	-	1,0	0,20	-	0,40	-	0,20	-	-	10,0	2,0	20,0	-	-	0,30
3	Nr 28 w/c = 0,52	-	1,0	-	-	0,30	-	0,20	-	-	10,0	2,0	20,0	-	-	0,30
4	Nr 29 w/c = 0,50	-	0,50	-	-	0,25	-	0,20	-	-	10,0	2,0	20,0	-	-	0,30
5	Nr 30 w/c = 0,55	0,30	0,50	-	-	0,25	-	0,20	-	-	10,0	2,0	20,0	10,0	-	0,30
6	Nr 31 w/c = 0,55	0,30	0,50	-	-	-	0,25	0,20	-	-	10,0	2,0	20,0	10,0	-	0,30
7	Nr 32 w/c = 0,58	0,30	0,50	-	-	-	0,20	-	0,15	-	10,0	2,0	20,0	20,0	-	0,30
8	Nr 41* w/c = 0,52	-	0,30	-	0,40	-	0,25	-	-	7,0	-	-	5,0	-	10,0	0,10
9	Nr 42* w/c = 0,52	-	0,30	-	0,15	-	0,25	-	-	7,0	-	-	5,0	-	15,0	0,10

Tabela 6.8. Wyttypowane receptury zaczynów

Wyttypowany skład		Wyttypowany skład		Temp. [°C] Ciśn. [MPa]	Nr zaczynu	Lp.			
woda wodociągowa	w/c = 0,52	woda wodociągowa	w/c = 0,52						
odpniacz	1,00%	odpniacz	1,00%	40°C 15 MPa	14	1			
upłynniacz	0,10%	upłynniacz	0,30%						
antyfiltrat	0,20%	antyfiltrat	0,10%						
lateks	10,00%	lateks	10,00%						
stabilizator	2,00%	stabilizator	2,00%						
przyspieszacz	1,50%	przyspieszacz	4,00%						
mikrocement	20,00%	mikrocement	20,00%						
CEM 32,5R	100,00%	CEM 32,5R	100,00%						
dod. spęczniający	0,30%	dod. spęczniający	0,30%						
							25°C 3 MPa	23	1

Lp.		Nr zaczynu		Temp. [°C] Ciśn. [MPa]		Wytypowany skład								
2	24	25°C 3 MPa				woda wodociągowa	w/c = 0,58							
						bentonit	0,30%							
						odpieniacz	1,00%							
						upłynniacz	0,30%							
						antyfiltrat	0,25%							
						lateks	10,00%							
						stabilizator	2,00%							
						przyspieszacz	3,50%							
						mikrocement	20,00%							
						mikrosfera	10,00%							
CEM 32,5R	100,00%													
						dod. spęczniający		0,30%						
		40°C 15 MPa				woda wodociągowa	w/c = 0,53							
						bentonit	0,30%							
						odpieniacz	0,50%							
						upłynniacz	0,10%							
						antyfiltrat	0,25%							
						lateks	10,00%							
						stabilizator	2,00%							
												mikrocement		20,00%
												mikrosfera		10,00%
												CEM 32,5R		100,00%
						dod. spęczniający		0,30%						

Wytypowany skład		Wytypowany skład		Temp. [°C]	Nr zacynu	Lp.	Temp. [°C]	Nr zacynu	Lp.
Wytypowany skład		Wytypowany skład		Temp. [°C]	Nr zacynu	Lp.	Temp. [°C]	Nr zacynu	Lp.
woda wodociągowa	w/c = 0,60	woda wodociągowa	w/c = 0,64	40°C 15 MPa	22	3	25°C 3 MPa	24	3
bentonit	0,30%	bentonit	0,30%						
odpiniacz	0,50%	odpiniacz	1,00%						
upłynniacz	0,15%	upłynniacz	0,30%						
antyfiltrat	0,25%	antyfiltrat	0,30%						
opóźniacz	0,10%	lateks	10,00%						
lateks	10,00%	stabilizator	2,00%						
stabilizator	2,00%	przyspieszacz	3,50%						
mikrocement	20,00%	mikrocement	20,00%						
mikrosfera	20,00%	mikrosfera	20,00%						
CEM 32,5R	100,00%	CEM 32,5R	100,00%						
dod. spęczniający	0,30%	dod. spęczniający	0,30%						

Wytypowany skład		Wytypowany skład		Temp. [°C]	Ciśn. [MPa]	Nr zacyznu	Lp.
woda wodociągowa	w/c = 0,50	woda wodociągowa	w/c = 0,50	40°C	15 MPa	35	4
odpiniacz	0,20%	odpiniacz	0,20%				
upłynniacz	0,40%	upłynniacz	0,40%				
GS	7,00%	GS	7,00%				
mikroement	5,00%	przyspieszacz	1,00%				
CEM 32,5R	100,00%	mikroement	5,00%				
dod. spęczniający	0,10%	CEM 32,5R	100,00%				
		dod. spęczniający	0,10%				
				25°C	3 MPa	33	4

Tabela 6.9. Wyttypowane receptury zaczynów (ciąg dalszy)

Lp.		Nr zaczynu		Temp. [°C] Ciśn. [MPa]		Wyttypowany skład		Lp.		Nr zaczynu		Temp. [°C] Ciśn. [MPa]		Wyttypowany skład	
1		13		60°C	35 MPa	woda wodociągowa	w/c = 0,45	1		29		80°C	42 MPa	woda wodociągowa	w/c = 0,50
						odpniacz	0,50%							odpniacz	0,50%
						opóźniacz	0,10%							upłynniacz	0,25%
						upłynniacz	0,20%							antyfiltrat	0,20%
						antyfiltrat	0,20%							lateks WR	10,00%
						dod. antymigracyjny	0,20%							stabilizator	2,00%
						lateks	10,00%							mikrocement	20,00%
						stabilizator	2,00%							CEM G HSR	100,00%
						mikrocement	15,00%							dod. spęczniający	0,30%
						CEM G HSR	100,00%								
						dod. spęczniający	0,30%								

Wytypowany skład		Temp. [°C] Ciśn. [MPa]	Nr zacinu	Lp.
woda wodociągowa	w/c = 0,55	80°C 42 MPa	31	2
bentonit	0,30%			
odpieniacz	0,50%			
upłynniacz	0,25%			
antyfiltrat	0,20%			
lateks WR	10,00%			
stabilizator	2,00%			
mikroceмент	20,00%			
mikrosfera	10,00%			
CEM G HSR	100,00%			
dod. spęczniający	0,30%			
Wytypowany skład				
woda wodociągowa	w/c = 0,50	60°C 35 MPa	8	2
bentonit	0,30%			
odpieniacz	0,50%			
upłynniacz	0,20%			
antyfiltrat	0,30%			
dod. antymigracyjny	0,20%			
lateks	10,00%			
stabilizator	2,00%			
mikroceмент	10,00%			
mikrosfery	10,00%			
CEM G HSR	100,00%			
dod. spęczniający	0,30%			

Wytypywany skład		Wytypywany skład		Temp. [°C]	Nr zaczynu	Lp.
woda wodociągowa	w/c = 0,58	woda wodociągowa	w/c = 0,55	80°C 42 MPa	32	3
bentonit	0,30%	bentonit	0,30%			
odpianiacz	0,50%	odpianiacz	0,50%			
upłynniacz	0,20%	opóźniacz	0,10%			
antyfiltrat	0,15%	upłynniacz	0,20%			
lateks WR	10,00%	antyfiltrat	0,30%			
stabilizator	2,00%	dod. antymigracyjny	0,20%			
mikroceмент	20,00%	lateks	10,00%			
mikrosfera	20,00%	stabilizator	2,00%			
CEM G HSR	100,00%	mikroceмент	15,00%			
dod. spęczniający	0,30%	mikrosfery	20,00%			
		CEM G HSR	100,00%	60°C 35 MPa	12	3
		dod. spęczniający	0,30%			

Wytypowany skład		Wytypowany skład	
woda wodociągowa	w/c = 0,52	woda wodociągowa	w/c = 0,50
odpianiacz	0,30%	odpianiacz	0,20%
upłynniacz	0,25%	upłynniacz	0,30%
opóźniacz	0,15%	opóźniacz	0,30%
GS	7,00%	GS	7,00%
mikrocement	5,00%	mikrocement	5,00%
silika	15,00%	CEM 32,5R	100,00%
CEM 32,5R	100,00%	dod. spęczniający	0,10%
dod. spęczniający	0,10%		
Temp. [°C] Ciśn. [MPa]	80°C 42 MPa		
Nr zacinu	42		
Lp.	4		
Temp. [°C] Ciśn. [MPa]	60°C 35 MPa		
Nr zacinu	40		
Lp.	4		

6.2.3.1. Badania świeżych zaczynów cementowych

Oznaczono następujące parametry:

- gęstość – zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-2 badana przy użyciu wagi Baroid;
- rozlewność – zgodnie z normą PN-85/G-02320 pkt 3.3.3.2 badana przy użyciu metalowego stożka szklanego oraz płyty szklanej;
- odstój wody – zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-1 badany przy użyciu cylindra pomiarowego 500 cm³. Oznaczenie umożliwiło określenie stabilności sedymentacyjnej zaczynu w początkowym okresie hydratacji (maks. odstój wody). Mierzona jest objętość roztworu wodnego gromadzącego się nad powierzchnią zaczynu. Pomiar wykonano w temperaturze 22°C ±3°C;
- właściwości reologiczne – zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-2 określane przy użyciu lepkościomierza obrotowego OFITE Model 900. Pomiaru wykonano zostały przy prędkościach obrotowych i odpowiadających im szybkościach ścinania:
 - » 600 obr./min = 1022 s⁻¹,
 - » 300 obr./min = 511,02 s⁻¹,
 - » 200 obr./min = 340,68 s⁻¹,
 - » 100 obr./min = 170,34 s⁻¹,
 - » 6 obr./min = 10,22 s⁻¹,
 - » 3 obr./min = 5,11 s⁻¹.

W technologiach wiertniczych do najczęściej stosowanych w praktyce modeli reologicznych zaliczyć należy [107, 108, 109, 110]:

$$\text{model Newtona} \quad \tau = \eta \left(-\frac{dv}{dr} \right) \quad (2)$$

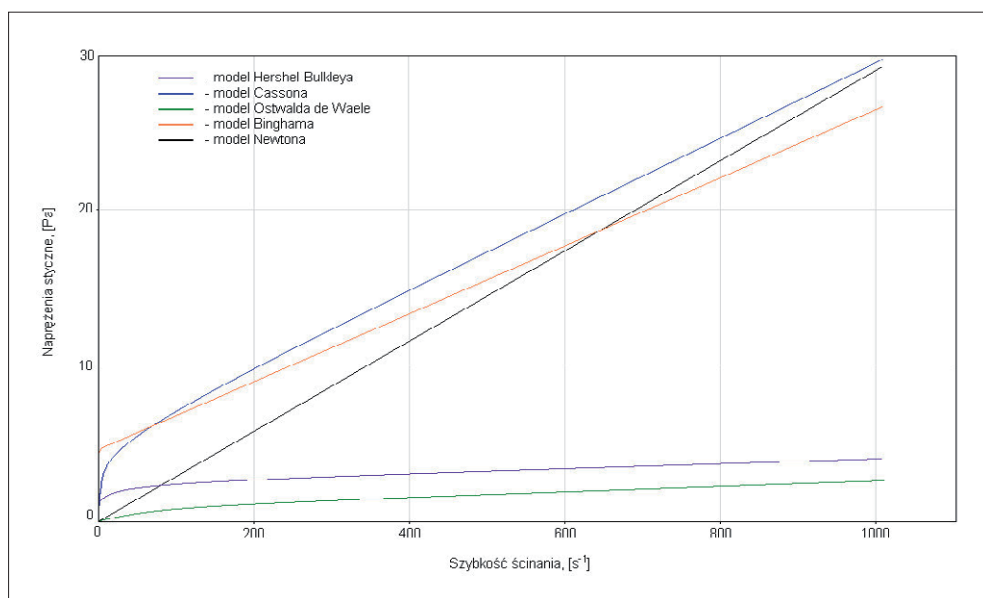
$$\text{model Bingham} \quad \tau = \tau_y + \eta_{pl} \left(-\frac{dv}{dr} \right) \quad (3)$$

$$\text{model Ostwalda-de Waele'a} \quad \tau = k \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n \quad (4)$$

model Cassona
$$\tau^{\frac{1}{2}} = \tau_y^{\frac{1}{2}} + \eta_{cas}^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{dv}{dr} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

model Herschela–Bulkleya
$$\tau = \tau_y + k \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n \quad (6)$$

Porównanie krzywych reologicznych cieczy wiertniczych zestawiono na rysunku 6.6.



Rys. 6.6. Krzywe reologiczne modeli cieczy wiertniczych

Zasady wyznaczania parametrów reologicznych dla podstawowych dwóch modeli płynów wiertniczych, tj.: uogólnionych cieczy newtonowskich (cieczy Newtona, Ostwalda–de Waele’a) oraz nienewtonowskich liniowych plastycznolepkich (cieczy binghamowskich), określa norma API Spec 10. Mówi ona o pomiarze parametrów reologicznych przy ściśle określonych szybkościach ścinania z wykorzystaniem lepkościomierzy obrotowych

typu Fann lub Chan. W Katedrze Wiertnictwa i Geoinżynierii na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie opracowano zasady wyznaczania parametrów reologicznych modeli Cassona, Herschela–Bulkleya oraz metodykę doboru optymalnego modelu reologicznego cieczy wiertniczej przy pomocy programu numerycznego Rheosolution [32, 107–110].

W celu określenia optymalnego modelu reologicznego płynu wiertniczego oraz jego parametrów reologicznych dokonuje się pomiaru zależności pomiędzy naprężeniami stycznymi (τ_i) a szybkościami ścinania ($\dot{\gamma}_i$) badanej cieczy. Badanie prowadzone jest przy użyciu sześćo- lub 12-zakresowego lepkościomierza obrotowego typu Fann poprzez pomiar kąta skręcenia cylindra wewnętrznego (boba) przy odpowiednich prędkościach obrotowych rotora. Uwzględniając zastosowaną sprężynę, wzajemny układ i rodzaj cylindrów, dokonuje się odpowiednich przeliczeń [64, 107]:

Filtracja – zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-2:2006 badana jest przy użyciu prasy filtracyjnej HTHP firmy Chandler Engineering Model 7120. Urządzenie umożliwia wykonanie badań w warunkach otworopodobnych w temperaturze do 232°C oraz ciśnieniu nieprzekraczającym 14 MPa.

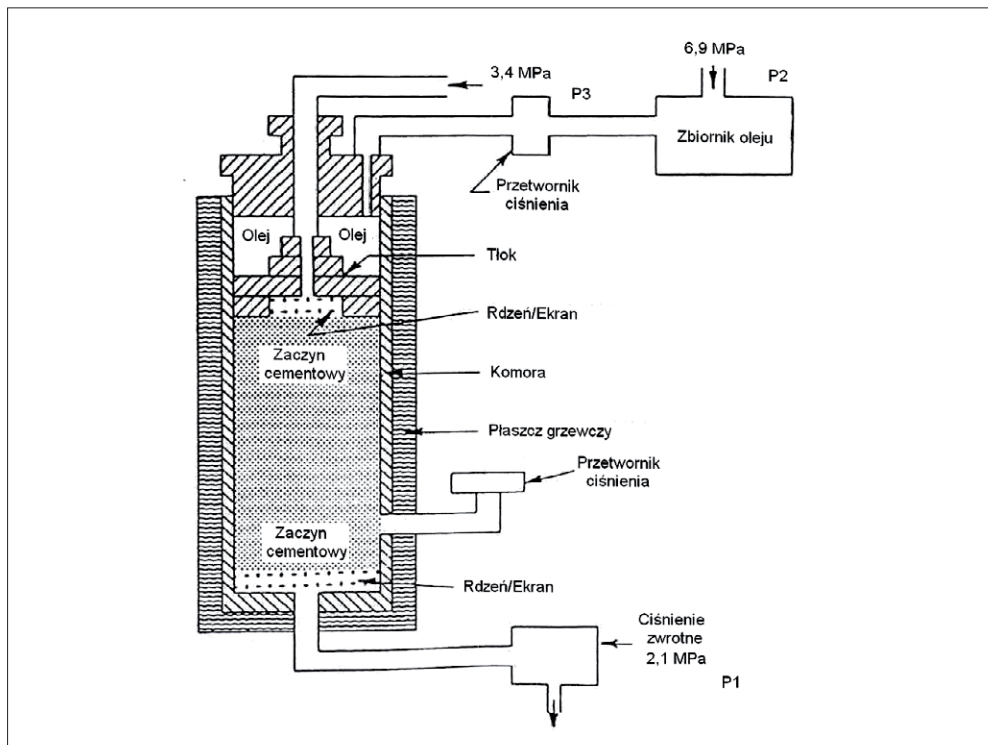
Czas wiązania zaczynu cementowego – zgodnie z normą PN-85/G-02320 pkt 3.3.6 określany przy użyciu aparatu Vicata.

Czas gęstnienia zaczynu cementowego – zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-2:2006 badany przy użyciu konsystometru HTHP firmy OFITE Model 130. Urządzenie umożliwia rejestrowanie przebiegu gęstnienia zaczynu cementowego oraz określenie początku czasu gęstnienia 30 Bc, jak również jego końca, przypadającego na wartość 100 Bc.

Test migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego w warunkach otworopodobnych – urządzenie (konstrukcja INiG – PIB) symuluje warunki otworowe i umożliwia śledzenie zjawisk zachodzących w zaczynie podczas wiązania. Przeprowadzenie badania laboratoryjnego, które symuluje cementowaną przestrzeń pierścieniową między skałą, zatłoczonym gazem pod ciśnieniem a strefą przepuszczalną o niskim ciśnieniu, możliwe jest przy użyciu aparatu (schemat, rys. 6.7) konstrukcji INiG – PIB (rys. 6.8). Rysunek 6.7 przedstawia układ otworowy, w którym zaczyn cementowy w przestrzeni pierścieniowej między rurami a skałą poddawany jest działaniu dwóch stref. Pierwsza strefa charakteryzuje się wysokim ciśnieniem gazu i przepuszczalnością, natomiast druga niskim ciśnieniem. Ciśnienie hydrostatyczne wywierane na kolumnę zapobiega przedostaniu się gazu, dopóki zaczyn cementowy jest w stanie ciekłym. Kiedy ciśnienie złożowe w cemencie spada wskutek dehydratacji chemicznej poniżej ciśnienia gazu w zbiorniku, wówczas gaz ma możliwość wtargnięcia w strukturę wiążącego zaczynu cementowego, a następnie przechodzenia do powierzchni lub innej strefy o niskim ciśnieniu (rys. 6.9). Badanie umożliwia zapoznanie

się ze zjawiskiem inwazji gazu w strukturę wiążącego zaczynu cementowego, podobnie jak w przypadku styku zaczynu cementowego ze skałą złożową lub w pobliżu tego styku. Dzięki temu w pewnym sensie istnieje większa możliwość dopracowania składu zaczynu umożliwiającego zastosowanie go do uszczelnienia otworów o podwyższonym ryzyku wystąpienia ekshalacji gazu.

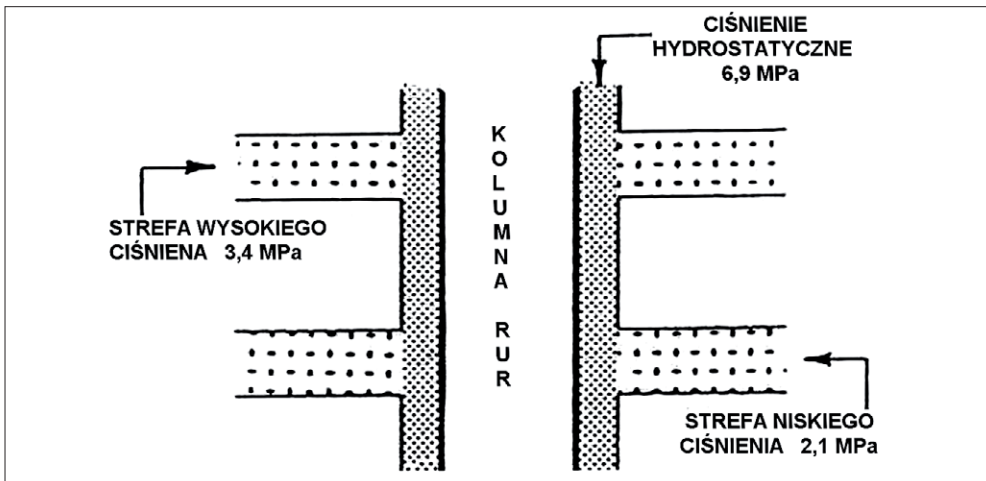
Aparat składa się z cylindra ze stali nierdzewnej, w którym dno cylindra stanowi sito lub rdzeń o znanej przepuszczalności połączone z regulatorem ciśnienia odwrotnego, reprezentujące strefę niskiego ciśnienia. Górę cylindra stanowi głowica umożliwiająca ruch tłoka z sitem o znanej przepuszczalności, reprezentująca strefę wysokiego ciśnienia złożowego. Układ sprzężony jest z czujnikami położenia tłoka i czujnikami ciśnienia. Cylinder posiada płaszcz grzewczy umożliwiający dogrzanie i utrzymanie wymaganej temperatury.



Rys. 6.7. Schemat aparatu do badania migracji gazu przez wiążący zaczyn cementowy w warunkach otworopodobnych [40]



Rys. 6.8. Aparat do badania migracji gazu przez wiązcy zaczyn cementowy w warunkach otworopodobnych

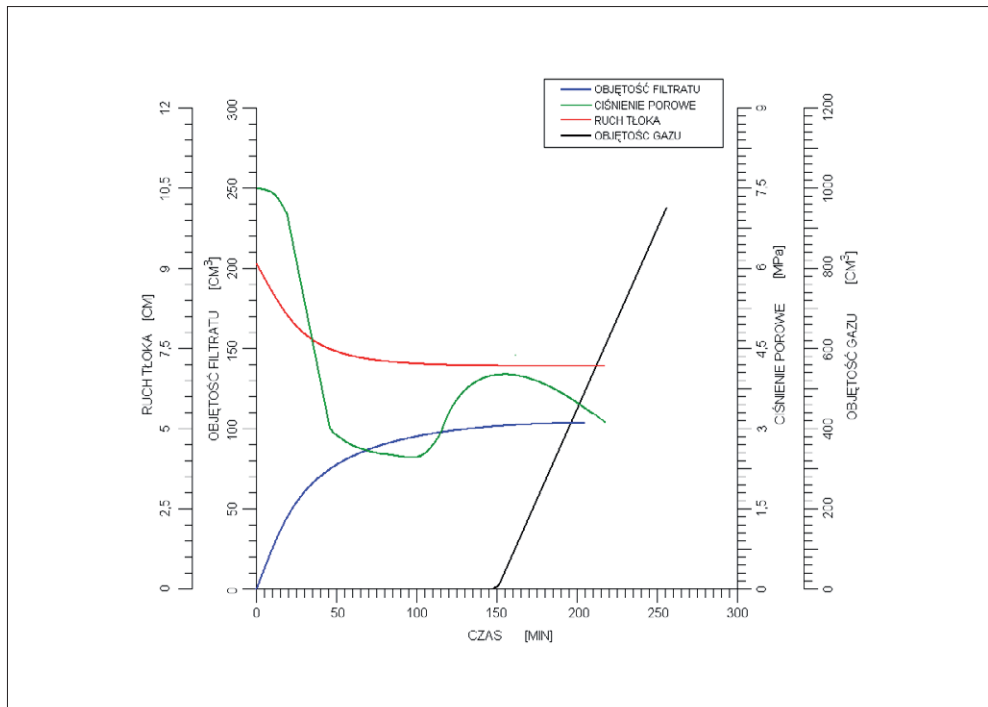


Rys. 6.9. Układ otworowy z dwiema strefami ciśnienia (niskie i wysokie) [40]

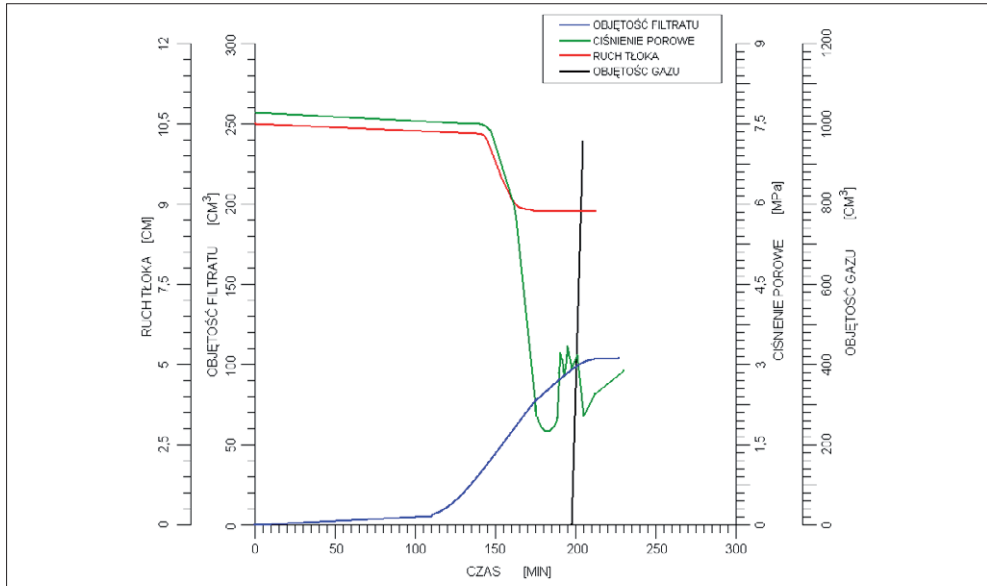
Omówienie przykładowych wyników testów

Dla lepszego zrozumienia mechanizmu migracji gazu na granicy gaz–zaczyn cementowy przeprowadzono wiele testów przy pomocy aparatu do badania migracji gazu. Na rysunkach od 6.10 do 6.13 objaśniono uzyskane wyniki oraz przedstawiono ich interpretację. Liczne badania potwierdziły dokładność i powtarzalność wyników.

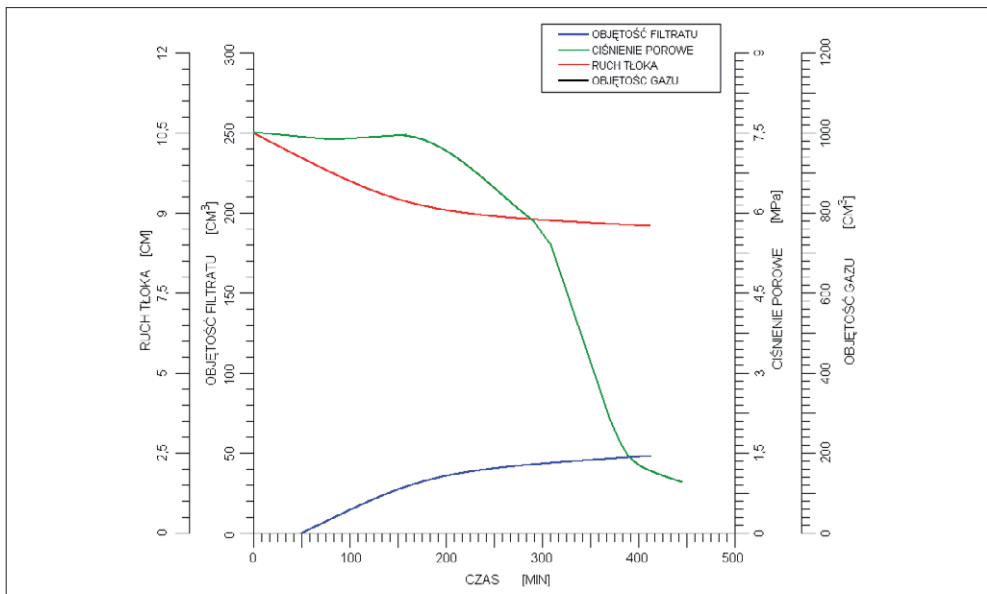
Rysunek 6.10 prezentuje wyniki zaczynu o dobrej konsystencji, odpowiednim czasie tłoczenia, jednak tylko o umiarkowanej filtracji. Z tego powodu po około 50 min testu odwodniona kolumna cementowa staje się sztywna, co jest widoczne poprzez nagły spadek ciśnienia porowego. Po 1 godz. 40 min trwania badania ciśnienie porowe spadło do 2,1 MPa, a następnie wzrosło nagle do 3,5 MPa, wskazując tym samym inwazję gazu w cemente. Ponadto potwierdzeniem wejścia gazu był ciągły odpływ filtratu już po związaniu kolumny. Przepływ gazu wykryto po 2 godz. 30 min, a szybkość jego przepływu wzrastała aż do zakończenia badania. Po rozebraniu aparatu stwardniały zaczyn cementowy okazał się niezwiązany i pokruszony [39].



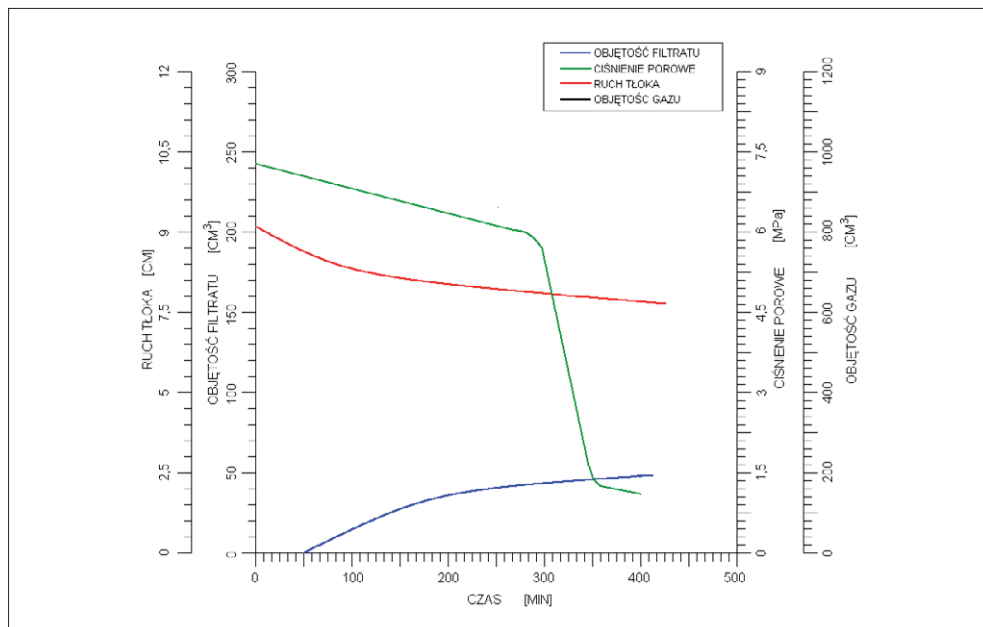
Rys. 6.10. Przykładowy test migracji gazu



Rys. 6.11. Przykładowy test migracji gazu



Rys. 6.12. Przykładowy test migracji gazu



Rys. 6.13. Przykładowy test migracji gazu

Na rysunku 6.11 przedstawione są wyniki badania zaczynu, który spełniał wszystkie założone warunki w zakresie zapobiegania migracji gazu. Filtracja wynosiła 12 cm³/30 min, czas gęstnienia – 3 godz. 35 min, a odstój wody był zerowy. Takie właściwości zaczynu znalazły swoje odzwierciedlenie przez pierwsze 2 godz. 30 min trwania testu. Ciśnieniu porowemu przy wartości 7 MPa towarzyszył niewielki odpływ filtratu i przesunięcie tłoka. Gdy zaczyn cementowy rozpoczął fazę przemiany ze stanu płynnego w stały, przepuszczalność żelującego zaczynu była bardzo duża. W wyniku tego nastąpił gwałtowny odpływ wody niezwiązanej i dopływ gazu. Po rozebraniu aparatu stwardniały zaczyn cementowy był całkowicie związany, ale dalsze badania potwierdziły obecność krętych kanalików gazowych. Wyniki te wykazały potrzebę stosowania dodatku, który mógłby zapobiec pojawieniu się migracji gazu przez zaczyn [39].

Rysunki 6.12 i 6.13 prezentują wyniki badań zaczynów cementowych zawierających specjalne dodatki. Właściwości adhezyjne i kohezyjne dodatków zapobiegają dopływowi gazu do zaczynu cementowego. W obydwu badaniach ciśnienie porowe utrzymywało się na poziomie 7 MPa do ponad 4 godz. trwania testu. Po tym czasie ciśnienie nagle spadło przy równoczesnym ustaniu ruchu tłoka, co świadczy, że zaczyn cementowy

związał i stał się sztywny. Nie stwierdzono też dopływu gazu, co oznaczało, iż stwardniały zaczyn cementowy nie przepuszczał gazu. Zaczyn był twardy i dobrze związany; nie zawierał kanalików, tak jak miało to miejsce w przypadku poprzedniego składu. Obydwa badania (rys. 30 i 31) przeprowadzono niezależnie od siebie w celu wykazania powtarzalności wyników.

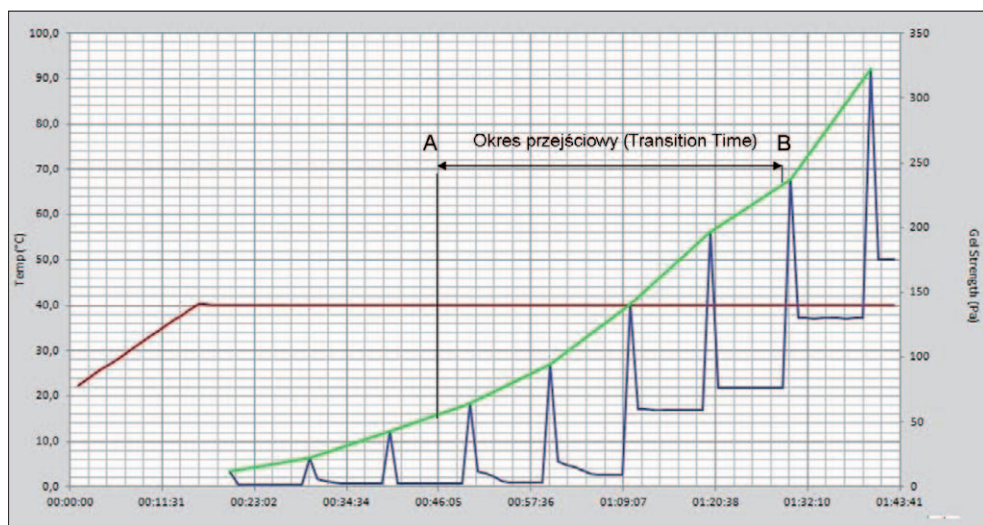
Statyczna wytrzymałość strukturalna zaczynu cementowego – zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-6:2012 badana przy użyciu analizatora SGSM firmy OFITE model 120-53 (fot. 6.1). Urządzenie umożliwia wykonanie badań narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynu w warunkach otworopodobnych.



Fot. 6.1. Dwukomorowy analizator UCA SGSM OFITE model 120-53

Mianem *transition time*, czyli okresu przejściowego, lub inaczej czasem przejścia określa się odstęp czasowy od pierwszego wykonanego pomiaru SWS (statycznej wytrzymałości strukturalnej) do czasu, w którym zaczyn cementowy uzyskał konsystencję uniemożliwiającą powstawanie nowych kanałów gazowych (rys. 6.14) [58, 76, 100]. Zaczyn przechodzi ze stanu ciekłego poprzez żelowy i kończy na stanie stałym. Proces ten zach-

dzi po wytlóczeniu zaczynu poza rury okładzinowe. W tym czasie zaczyn nie zachowuje się ani jak ciecz, ani jak faza stała, jednak posiada cechy możliwe do przypisania obu tym stanom jednocześnie. Podczas transformacji statyczna wytrzymałość strukturalna zaczynu ulega wzrostowi, co wynika z hydratacji zaczynu cementowego. Odczyt pierwszej wartości statycznej wytrzymałości strukturalnej odbywa się w punkcie, w którym zaczyn rozpoczyna przechodzenie ze stanu ciekłego (kiedy jeszcze może w pełni przekazywać ciśnienie hydrostatyczne) do stanu, w którym następuje początek spadku ciśnienia hydrostatycznego (punkt A na rys. 6.14) [6, 10, 52]. Doświadczalnie określona wartość odpowiadająca temu punktowi wynosi 48 Pa (100 funtów/100 stóp²). Kolejne punkty pomiarowe wyznaczone są w dalszym ciągu w określonych interwałach czasowych, aż do punktu charakterystycznego, w którym zaczyn cementowy traci sposobność przekazywania ciśnienia hydrostatycznego. Punkt ten jest nazywany początkiem okresu przejściowego wiązania [26, 28, 68] (punkt B na rys. 6.14), a jego wartość wyznaczona doświadczalnie wynosi 240 Pa (500 funtów/100 stóp²).



Fot. 6.1. Dwukomorowy analizator UCA SGSM OFITE model 120-53

6.2.3.2. Badania stwardniałych zaczynów cementowych

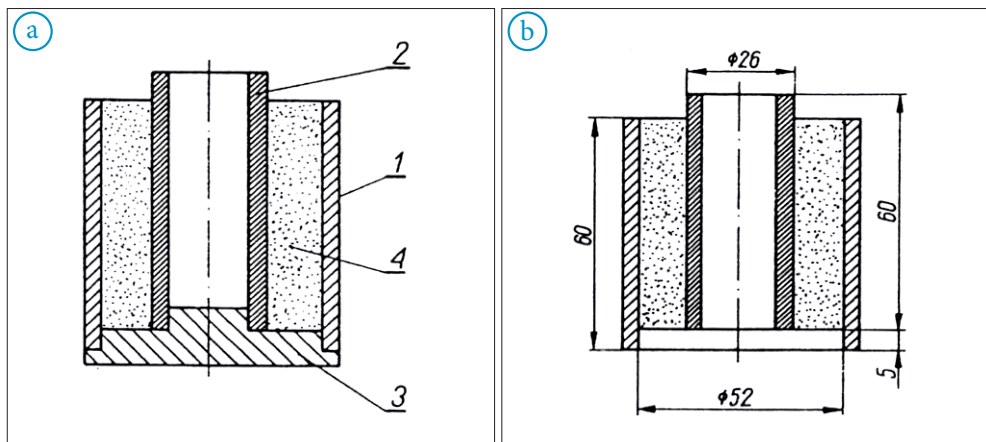
Po wykonaniu próbek stwardniałych zaczynów cementowych z wytypowanych na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań – dla 16 składów przeprowadzone zostały przedstawione poniżej badania.

Wytrzymałość na zginanie i ściskanie

Badania wykonano na belkach zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-2:2006. Przeprowadzono je przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Chandler Engineering Model 4207.

Przyczepność do rur stalowych

Badania wykonano zgodnie z normą PN-85/G-02320 pkt 3.4.5. Użyto do nich zestawu pomiarowego przedstawionego na fotografiach 6.2a–6.2d. Po przygotowaniu pierścieni stalowych o chropowatości powierzchni wynoszącej $R_z = 10 \mu\text{m}$ według PN-58/M-04251 – formy z umieszczonym współśrodkowo rdzeniem (rys. 6.15a i 6.15b) wypełniano sporządzonym zaczynem cementowym i przechowywano w wannie termostatycznej w wodzie wodociągowej w warunkach otworopodobnych (temperatura i ciśnienie) w założonym przedziale czasu.



Rys. 6.15. Schemat próbki do oznaczania przyczepności stwardniałych zaczynów cementowych do stali: 1 – pierścień zewnętrzny, 2 – rdzeń wewnętrzny, 3 – podstawka powodująca „dystans”, 4 – stwardniały zaczyn cementowy

Po wymaganym czasie hydratacji zaczynu cementowego próbkę (fot. 6.2d) umieszczano między dwiema płytami maszyny wytrzymałościowej (fot. 6.3), gdzie pod wpływem płynnie przykładanego obciążenia mierzono siłę zerwania przyczepności na kontakcie stwardniałego zaczynu cementowego z rurą. Każdorazowo po wykonanym badaniu obliczano przyczepność stwardniałego zaczynu cementowego w MPa według wzoru 7.

$$\sigma_p = \frac{p}{s} \cdot 10^{-3} \quad (7)$$

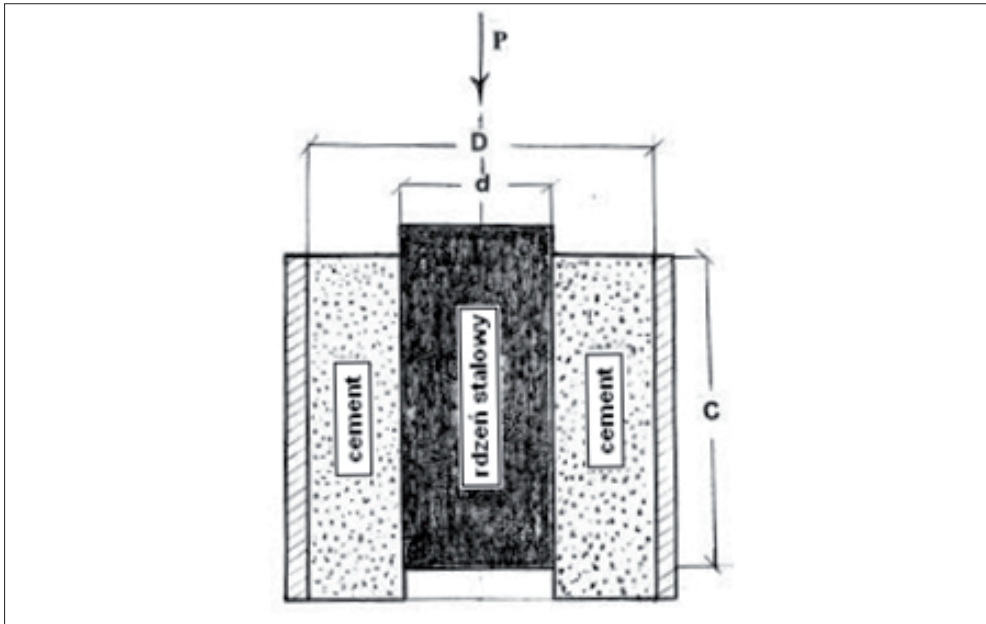
gdzie:

p – siła nacisku powodująca zerwanie połączenia stwardniałego zaczynu cementowego z rurą stalową [MPa],

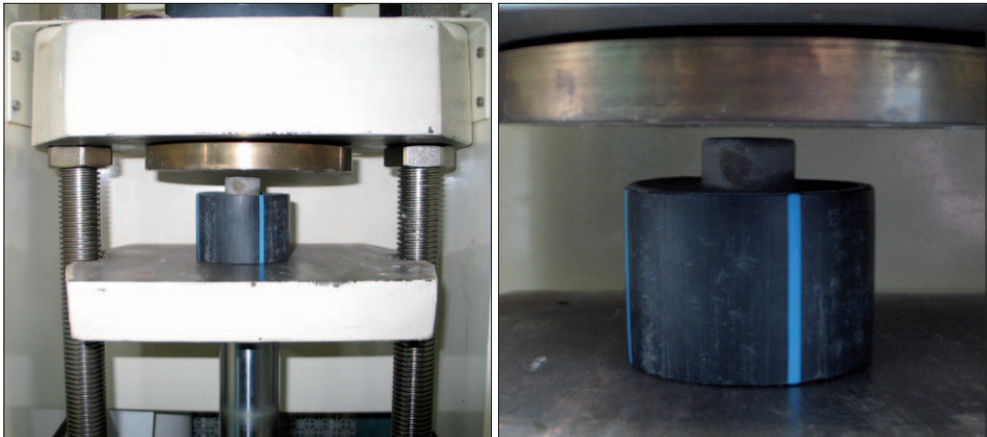
s – powierzchnia styku próbki skały ze stwardniałym zaczynem cementowym [m²].



Fot. 6.2. Próbką do oznaczania przyczepności stwardniałego zaczynu cementowego na kontakcie rura okładzinowa–stwardniały zaczyn cementowy: a) próbka zdemontowana, b) próbka gotowa do użycia, c) próbka z zaczynem cementowym, d) próbka gotowa do wykonania pomiaru (ze stwardniałym zaczynem cementowym)



Rys. 6.15c. Schemat formy do oznaczania przyczepności na kontakcie stwardniały zaczyn cementowy–rura okładzinowa: C – wysokość próbki wypełnionej zaczynem cementowym, d – średnica rdzenia stalowego, D – średnica wewnętrzna pierścienia cementowego



Fot. 6.3. Badanie przyczepności próbki za pomocą maszyny wytrzymałościowej na kontakcie stwardniały zaczyn cementowy–rdzeń stalowy

Przepuszczalność dla gazu przez stwardniały zaczyn cementowy

Badania zostały przeprowadzone zgodnie z normą EN ISO 10426-2:2006 rozdział 11. Procedura badań umożliwia określenie przepuszczalności względnej próbek stwardniałego zaczynu cementowego dla cieczy i gazów. Stosowany podczas prowadzenia badań przepuszczalnościomierz gazowy (fot. 6.4) wykorzystywany jest do pomiaru przepuszczalności próbek rdzeniowych lub próbek stwardniałego zaczynu cementowego o średnicy i długości jednego cala (fot. 6.5). Próbkę osadza się w tulei (fot. 6.6), która następnie zostaje umieszczona w cylindrze testowym według wzoru „zmodyfikowany Hassler” (fot. 6.7) [117]. Później doprowadzany jest azot i przy uzyskanej stałej prędkości przepływu mierzy się ciśnienie różnicowe. Prędkość przepływu zostaje ustalona za pomocą skalibrowanego przepływomierza. Lepkość medium roboczego (azotu) określa się przy użyciu tablic własności. Zmienne po podstawieniu do prawa Darcy’ego (8) umożliwiają obliczenie przepuszczalności próbki stwardniałego zaczynu cementowego.

$$K = \frac{2000 \cdot P_o \cdot Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot (P_1^2 - P_o^2)} \quad (8)$$

gdzie:

K – przepuszczalność [mD],

P_o – ciśnienie wyjściowe [atm] (ciśnienie atmosferyczne),

P_1 – ciśnienie wejściowe [atm],

Q – prędkość przepływu czynnika (pływu) [cc/s],

μ – lepkość [cP] (lepkość azotu = 0,1756 cP w warunkach otaczających),

L – długość próbki [cm],

A – pole przekroju poprzecznego próbki [cm²].

Badanie struktury porowej

Badanie to zostało przeprowadzone za pomocą porozymetru rtęciowego Auto Pore IV 9500 firmy Micrometrics z USA. Badania oraz parametryzację przestrzeni porowych uzyskano na podstawie pomiarów krzywych ciśnień kapilarnych. Prowadzone testy opierają się na pomiarze zależności pomiędzy wielkością ciśnienia kapilarnego oraz wielkością promienia [70]. Porozymetr umożliwia nakreślenie dwóch krzywych kumulacyjnych. Kształt krzywej ciśnień malejących jest podstawowym źródłem informacji o wielkości odstępstwa realnej przestrzeni porowej od modelu walcowego [2]. Na podstawie analizy oraz interpretacji wyników badań porozymetrycznych, głównie wielkości liczonych na podstawie krzywych ciśnień kapilarnych, otrzymuje się następujące parametry próbek:



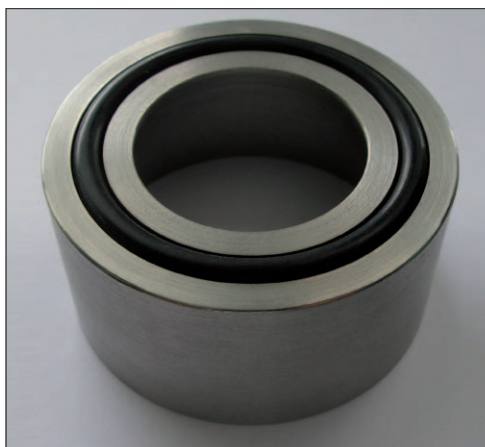
Fot. 6.4. Przepuszczalnościomierz gazowy OFITE



Fot. 6.5. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego do badania przepuszczalności gazu



Fot. 6.6. Gumowa tuleja uszczelniająca próbkę



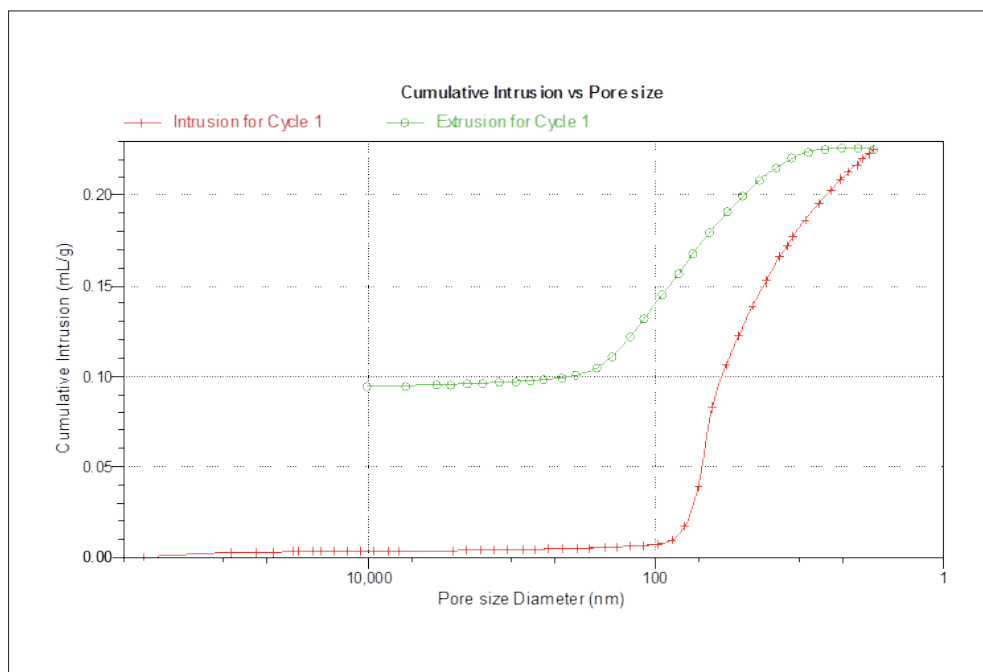
Fot. 6.7. Cylinder testowy

- całkowitą objętość porów;
- porowatość zliczoną z porozymetru;
- wielkość średniej kapilary;
- powierzchnię właściwą;
- gęstość próbek (łącznie i szkieletową);
- procentowy udział porów o poszczególnych średnicach.

Omówienie przykładowych wyników badań

Na podstawie pomiaru objętości rtęci wnikałej do przestrzeni porowej badanego materiału program umożliwia przedstawienie objętości porów otwartych w zależności od przyłożonego ciśnienia. Rozmiar porów (promień, objętość) odpowiada określonym wartościom ciśnień i obliczany jest na podstawie wzoru Washburna [3]. Rozkład porów w zależności od ich rozmiarów (ciśnienia) prezentuje rysunek 6.16.

Ze względu na duży rozrzut wielkości ciśnienia (rozmiaru porów) wyniki przedstawia się w układzie logarytmicznym w skali odwróconej.



Rys. 6.16. Rozkład porów w zależności od rozmiarów (przyłożonego ciśnienia)

Objętość właściwa (PV) i gęstość to podstawowe właściwości określane w analizie, mierzone bezpośrednio na podstawie obniżenia poziomu rtęci w penetrometrze. Penetrację rtęci wykorzystuje się do obliczania różnych parametrów materiału.

W metodzie porozymetrycznej gęstość pozorna lub gęstość ziaren jest uzależniona od sposobu wypełniania przestrzeni porowej. Wartość tę wyznacza się na podstawie masy próbki i zajmowanej przez nią objętości. Penetrometr z próbką napełniany jest rtęcią pod próżnią, tzn. w warunkach, w których rtęć nie ma możliwości wypełnienia przestrzeni międzyziarnowej; oznaczona gęstość odpowiada gęstości nasypowej. Napełnianie penetrometru do określonego poziomu przy ciśnieniu atmosferycznym powoduje wypełnienie przestrzeni między ziarnami – oznaczona w ten sposób gęstość to gęstość ziaren [7].

Objętość zajmowana przez próbkę w penetrometrze liczona jest na podstawie różnicy objętości rtęci w penetrometrze wypełnionym rtęcią (V_1) i wypełnionym próbką i rtęcią (V_2). Po wprowadzeniu masy i gęstości rtęci otrzymujemy zależność:

$$V_s = \frac{W_1 - (W_2 - W_s)}{\rho_{Hg}} \quad (9)$$

Stąd:

$$\rho_b = \rho_{Hg} \frac{W_s}{(W_1 - W_2 + W_s)} \quad (10)$$

gdzie:

V_s – objętość próbki,

ρ_{Hg} – gęstość rtęci w temperaturze pomiaru,

ρ_b – gęstość nasypowa,

W_s – masa próbki,

W_1 – masa penetrometru z rtęcią,

W_2 – masa penetrometru z rtęcią i próbką.

Gęstość pozorną przy maksymalnym ciśnieniu (*apparent density*) oblicza się ze wzoru:

$$\rho_a = \rho_{lg} \frac{1}{\frac{1}{\rho_b} - PV} \quad (11)$$

gdzie:

PV – całkowita objętość właściwa porów [cm^3/g],

ρ_a – gęstość pozorna.

Obliczona wartość jest różna od gęstości rzeczywistej materiału (jest zaniżona) wprost proporcjonalnie do wielkości mikroporów, ewentualnie zawartości porów zamkniętych, w związku z tym większa jest podatność materiału na odkształcenia pod wpływem przyłożonego ciśnienia.

Porowatość [%] wyraża się jako stosunek objętości porów do zewnętrznej objętości próbki.

$$POR\% = \frac{PV}{\frac{1}{\rho_b}} \cdot 100\% \quad (12)$$

Widoczny po wykonanym badaniu raport przedstawia, oprócz danych czysto technicznych dotyczących samego przebiegu badania, również informacje charakteryzujące badany materiał porowy [61]. Najważniejsze z nich to:

<i>Total Intrusion Volume</i>	całkowita objętość napełniania
<i>Total Pore Area</i>	całkowita powierzchnia porów
<i>Median Pore Diameter (Volume)</i>	średkowa średnica porów (po objętości)
<i>Median Pore Diameter (Area)</i>	średkowa średnica porów (po powierzchni)
<i>Average Pore Diameter</i>	średnia średnica porów
<i>Bulk Density at</i>	gęstość (nasypowa) przy ciśnieniu
<i>Apparent (skeletal) Density</i>	pozorna gęstość (szkieletowa)
<i>Porosity</i>	porowatość
<i>Stem Volume Used</i>	użycie objętości stema
<i>Pore Structure Summary</i>	podsumowanie struktury porów
<i>Characteristic length</i>	długość charakterystyczna
<i>Permeability constant</i>	stała przepuszczalności
<i>Permeability</i>	przepuszczalność

Wizualizacja struktury porowej

Badanie prowadzone za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej. Obecnie jest to jedna z najnowocześniejszych metod badawczych, umożliwiająca prześwietlenie stwardniałego zaczynu cementowego za pomocą promieni X i pozwalająca na trójwymiarowe przedstawienie obrazu przestrzeni porowej wnętrza badanej próbki [27, 55, 56]. Po przetworzeniu obrazu 3D możliwe jest uzyskanie różnego rodzaju informacji dotyczących porowatości, ilości i jakości niepołączonych obiektów, współczynnika krętości oraz wpływu tych cech na przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego. Podczas badań przy użyciu mikrotomografii rentgenowskiej mierzony jest głównie współczynnik tłumienia liniowego μ . Definiowany jest on przez prawo Bouguera (Lamberta):

$$I/I_0 = \exp(-\mu h) \quad (13)$$

gdzie:

I_0 – natężenie promieniowania padającego,

I – natężenie promieniowania X po przejściu przez ośrodek,

h – grubość próbki,

μ – współczynnik tłumienia liniowego.

Prawo Bouguera (Lamberta) zakłada, że wiązka jest dobrze skoligowana (o równoległych promieniach) i występuje monochromatyczne (jednej częstotliwości, długości fali) źródło promieni X. Jednak stosowana w skanerach micro-CT lampa rentgenowska emituje widmo energii promieniowania X, dlatego też konieczne jest zastosowanie całki μ po drodze optycznej promieniowania. Ponadto podczas badań stwardniałych zaczynów cementowych za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej należy przyjąć, że są to materiały niejednorodne [11, 12, 84]. W wersji opisującej rzeczywistą absorpcję promieniowania podczas badania za pomocą mikrotomografu prawo Bouguera (Lamberta) przyjmuje formę:

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) \cdot e^{-\sum \mu_i(\lambda, x) \cdot h_i} d\lambda \quad (14)$$

gdzie:

λ_1 i λ_2 – dolna i górna granica widma użytego promieniowania rentgenowskiego,

$I_0(\lambda)$ – początkowa intensywność promieniowania,

$\mu_i(\lambda, x)$ – liniowy współczynnik atenuacji dla materiału i i długości fali λ ,

h_i – droga optyczna promieniowania przez materiał i .

Współczynnik tłumienia liniowego μ uzależniony jest zarówno od gęstości elektronowej (gęstości średniej) r , jak i od liczby atomowej Z i ma postać:

$$\mu = \rho \left(a + \frac{b \cdot Z^{3,8}}{E^{3,2}} \right) \quad (15)$$

gdzie:

a – niezależny od energii współczynnik Kleina–Nishiny,

b – stała ($9,8 \cdot 10^{-24}$).

Pierwszy człon w równaniu 15 przedstawia rozpraszanie Comptona, które jest przeważające przy energiach promieniowania X powyżej 100 keV, czyli w zakresie pracy skanerów mikrotomograficznych, natomiast drugi człon równania 14 uwzględnia absorpcję fotoelektryczną, która ma większe znaczenie przy energiach promieniowania X znacznie poniżej 100 keV.

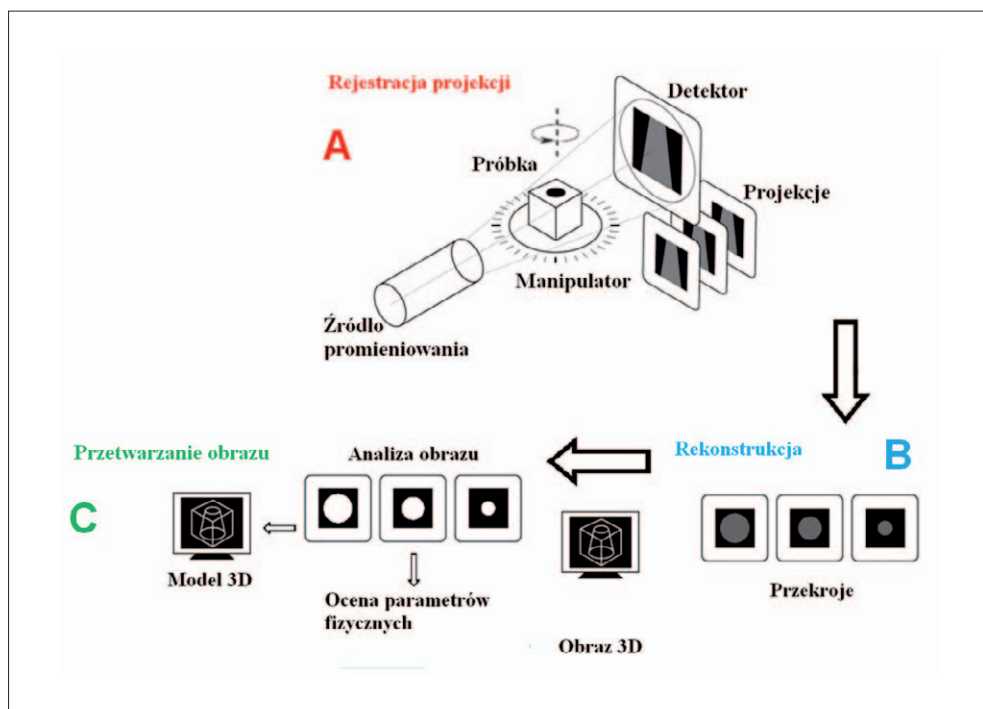
Komputerowa mikrotomografia rentgenowska polega na zapisywaniu projekcji promieniowania X przechodzącego przez badany obiekt przy kolejnych pozycjach kątowych w zakresie 0–360°. Następnie wykorzystywany jest algorytm projekcji wstecznej w celu utworzenia rekonstrukcji wirtualnego przekroju przez obiekt, w wyniku czego otrzymuje się zobrazowanie zmienności współczynnika pochłaniania liniowego. W miarę przesuwania badanej próbki rekonstruowane są obrazy 3D uzyskane z sekwencyjnych warstw przekrojowych. Po zebraniu kompletnych danych 3D możliwe jest przeglądanie dowolnej płaszczyzny badanego obiektu [55, 84, 113].

Zasada działania mikrotomografu

Tworzenie obrazu przestrzennego 3D za pomocą badań mikrotomografii rentgenowskiej można podzielić na trzy etapy: rejestracja projekcji, rekonstrukcja obrazu oraz przetwarzanie danych. Schemat poszczególnych etapów przedstawia rysunek 6.17.

Pierwszy etap – rejestracja projekcji (rys. 6.17a) polega na emisji wiązki promieniowania X za pomocą lampy rentgenowskiej prześwietlającej badaną próbkę. Promienie docierające do detektora są w różnym stopniu absorbowane (osłabiane) przez badany obiekt. Im większa

gęstość obiektu bądź któregoś jego fragmentu, tym bardziej wiązka promieniowania jest osłabiona. Prześwietlona próbka tworzy dwuwymiarową projekcję na detektorze. Następnie projekcje tworzone są co zadany kąt obrotu rejestrowany przez detektor i zostają zapisane w pamięci komputera. Dokładność pomiaru uzależniona jest od kąta obrotu próbki oraz liczby projekcji, które są wykonywane pomiędzy kolejnymi pozycjami. W przypadku kilku projekcji w danej ekspozycji próbki – komputer uśrednia otrzymane wartości, w wyniku czego uzyskuje się lepszy stosunek sygnału do szumu (kontrast) [15, 41, 55].

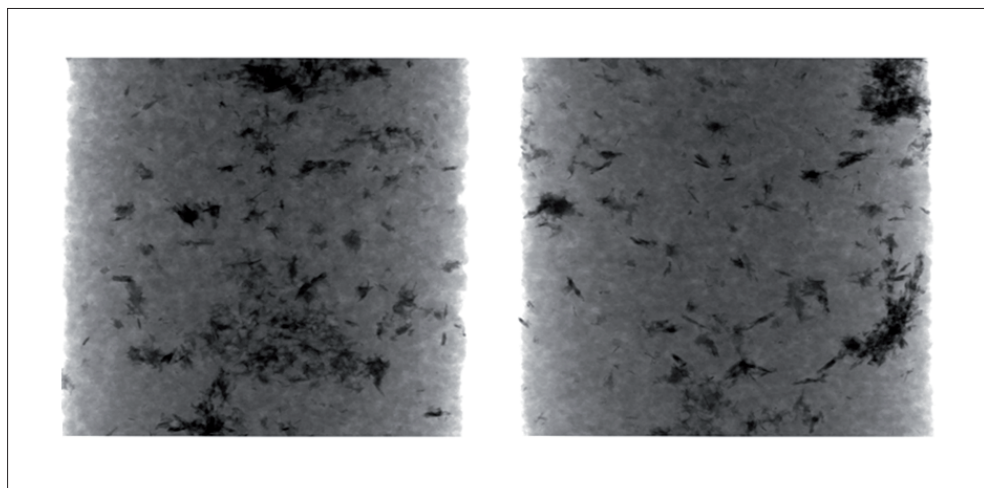


Rys. 6.17. Zasada działania komputerowej mikrotomografii rentgenowskiej

W celu uzyskania dokładniejszego obrazu zmniejsza się kąt obrotu, jednak działanie takie wpływa na wydłużenie czasu pomiaru, np. (czas ekspozycji 0,708 s):

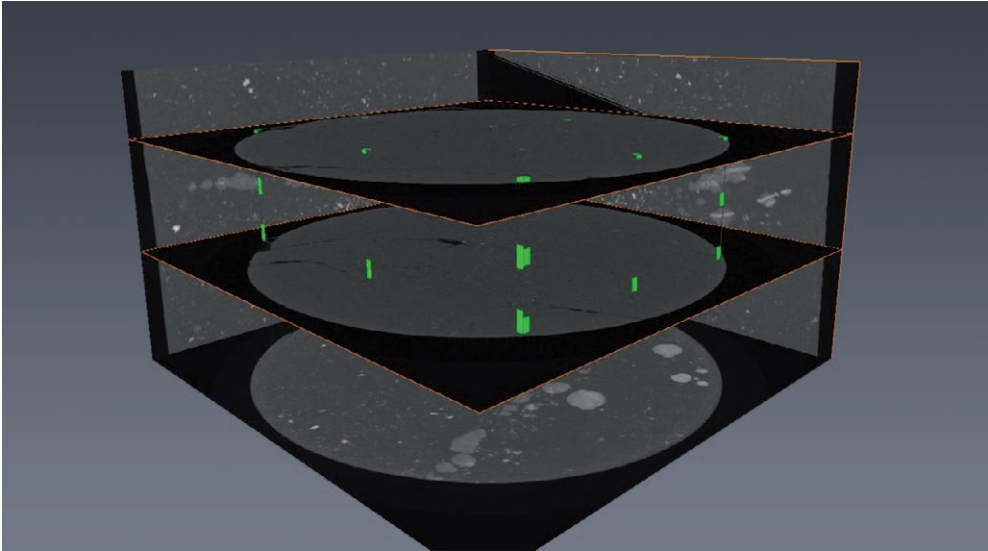
- przy ekspozycji co $0,50^\circ$, 720 projekcji – czas badania 8,5 min;
- przy ekspozycji co $0,15^\circ$, 2400 projekcji – czas badania 28 min;
- przy ekspozycji co $0,05^\circ$, 7200 projekcji – czas badania 85 min.

Podczas pełnego pomiaru badana próbka wykonuje obrót o 360° . W wyniku przeprowadzonej rejestracji projekcji (etap pierwszy) otrzymuje się obraz cieni (fot. 6.8), który jest dwuwymiarowym rzutem przestrzennym obiektu na płaszczyznę detektora. W zależności od wymiarów próbki uzyskuje się od kilkuset do kilku tysięcy takich obrazów. Widoczne na nich zaczerwienienia korelują z ilościowym współczynnikiem absorpcji: im mocniejsza (ciemniejsza) skala szarości, tym słabsze tłumienie współczynnika absorpcji oraz mniejsza gęstość próbki. Natomiast im większa gęstość (brak pustych przestrzeni), tym bardziej wiązka promieniowana jest osłabiona (jaśniejsza) [41, 55].



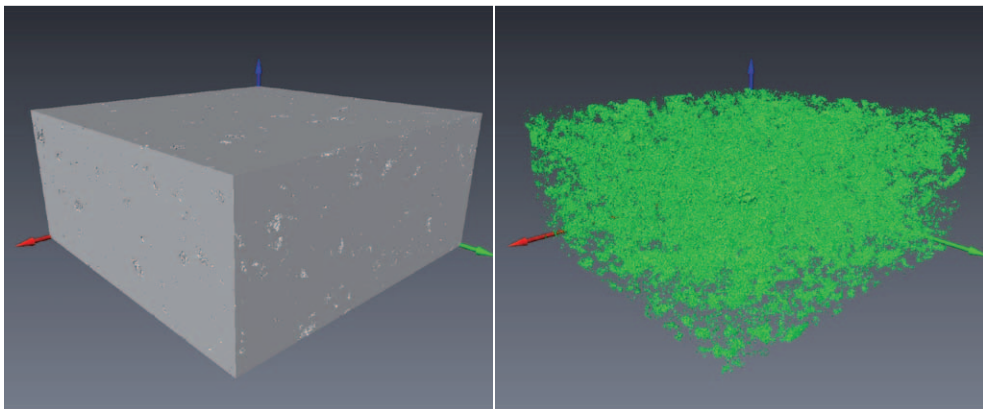
Fot. 6.8. Przykładowe projekcje próbki skały w różnych pozycjach kątowych

Drugi etap – rekonstrukcja (rys. 6.17b) pozwala na pozyskiwanie obrazów, przechodząc od projekcji do przestrzennego obrazu badanej próbki, oraz umożliwia wgląd w wewnętrzną strukturę badanego materiału. Po wczytaniu danych do programu Avizo lub ImageJ możliwe jest przeglądanie w dowolnym kierunku wygenerowanych przekrojów próbki. W obrazach tych kolor czarny odpowiada obiektom o niskiej absorpcji promieniowania X, jasne odcienie szarości reprezentują obiekty o wyższej absorpcji promieniowania (elementy matrycy cementowej i zawarte w niej domieszki), tzw. szkielet skalny, zaś widoczne wytrącenia w kolorze zielonym przedstawiają strukturę porową badanej próbki [37, 41, 55]. Ilościowa ocena informacji o danej próbce prowadzona jest za pomocą oprogramowania MAVI, a wyniki przedstawione są w formie tabelarycznej oraz graficznej (rys. 6.19a, b).



Fot. 6.9. Przekroje poprzeczne wewnętrznej struktury próbki skały

Kolejnym, trzecim etapem jest przetwarzanie obrazu (rys. 6.17c). W celu uzyskania informacji o badanej próbce obraz zostaje poddany procesowi binaryzacji, w którym to następuje wydzielenie wokseli obrazu przedstawiających przestrzeń porową stwardniałego zaczynu cementowego (fot. 6.10).



Fot. 6.10. Wizualizacja szkieletu stwardniałego zaczynu cementowego oraz struktury porowej

Obrazy zostają przefiltrowane przy użyciu maski wyostrzającej oraz zbinaryzowane metodą progowania wzdłuż granic. Do wygenerowania histogramu obrazu używa się programu ImageJ, natomiast do segmentacji obrazu i wizualizacji wykorzystywany jest program Avizo 6.3. Do analizy przestrzeni porowej i ekstrakcji porów służy program MAVI 1.3.1.

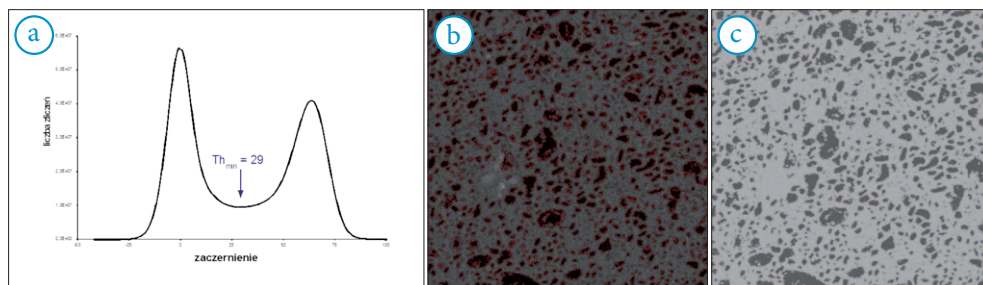
Na histogramie obrazu widoczna jest wartość zaczerwienienia (rys. 6.18), której odpowiadała minimalna liczba zliczeń (Th_{min}). Zaznaczone zostały widoczne na obrazie woksele o zaczerwienieniu $Th_{min} \pm 5$ (dzięki czemu uzyskano granicę pomiędzy porami a stwardniałym zacyzom cementowym) [25, 55]. W sąsiedztwie dziesięciu takich punktów oznaczono punkty o zaczerwienieniu przybliżonym do wartości $Th_{min} + 20$. Przyjęto średnią zaczerwienień wszystkich wybranych punktów jako wartość progową (Th). Z obrazu usunięte zostały wyspy (obiekty 3D, rozmiar do 5 wokseli) i obliczona została porowatość próbki, zgodnie ze wzorem:

$$\phi = \frac{n_p}{n_i} = \frac{n_p}{n_p + n_s} \quad (16)$$

gdzie:

n_p – liczba wokseli przypisanych do warstwy porów,

n_s – liczba wokseli przypisanych do warstwy szkieletu skalnego.



Rys. 6.18. (a) histogram obrazu mikrotomograficznego z zaznaczoną wartością Th_{min} , (b) obraz w skali szarości z zaznaczonymi granicami pomiędzy porami a skałą, (c) obraz zbinaryzowany

Następnie przeprowadzana jest analiza struktury porowej na podstawie obliczeń w programie MAVI 1.3.1. Na tym etapie badania dokonano podziału struktury porowej

ze względu na objętość według tabeli 6.10, sprawdzono występowanie połączeń w trzech prostopadłych względem siebie kierunkach X, Y i Z oraz wyliczono współczynnik krętości. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.11. Wartość współczynnika krętości jest widoczna w programie MAVI, gdy struktura porowa posiada połączenie pomiędzy dwiema przeciwległymi ścianami obrazu, w przeciwnym przypadku wyświetlany jest komunikat „brak połączenia kanalików porowych” [24, 31, 37, 55].

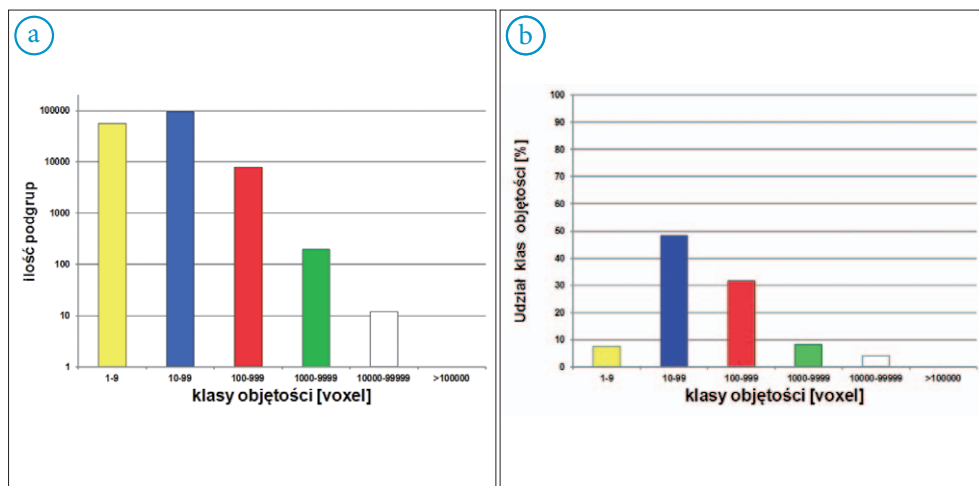
Tabela 6.10. Podział struktury porowej ze względu na objętość izolowanych obiektów

Objętość [woksel]	1-9	10-99	100-999	1000-9999	10000-99999	>100000
Objętość [μm^3]	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	$> 2 \cdot 10^7$
Klasa	I	II	III	IV	V	VI
Kolor	żółty	niebieski	czerwony	zielony	biały	fioletowy

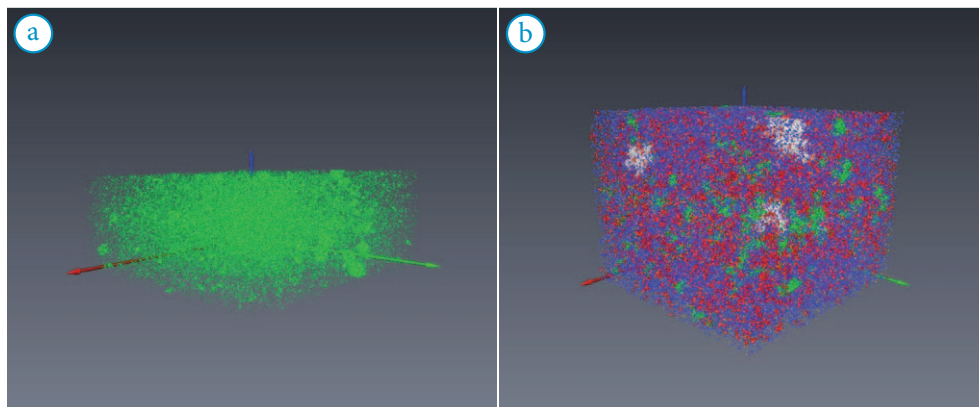
Tabela 6.11. Wynik analizy krętości struktury porowej

Kierunek analizy krętości	Bezwzględna liczba wokseli z tunelu	Względna ilość wokseli z tunelu	Średnia krętość	Maksymalna krętość	Minimalna krętość	Odchylenie standardowe
X	Brak połączenia kanalików porowych					
Y	39160	0,196	1,217	1,409	1,115	0,045
Z	27261	0,109	1,244	1,578	1,147	0,051

Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 6.11 zestawiane jest porównanie graficzne w formie wykresów ilościowego oraz objętościowego udziału poszczególnych klas w strukturze porowej (rys. 6.19a i b). W końcowym etapie powstaje wizualizacja struktury porowej z podziałem na klasy objętościowe (fot. 6.11a i b).



Rys. 6.19. Histogram ilościowy (a) i objętościowy (b) udziału klas w strukturze porowej



Fot. 6.11. Obraz struktury porowej: a) przed podziałem na klasy, b) podzielony na klasy

Prowadzenie badania przestrzeni porowej za pomocą mikrotomografu rentgenowskiego

W trakcie realizacji działania przygotowane zostały próbki stwardniałych zaczynów cementowych w kształcie rdzenia walcowego o średnicy 1 cm. Pomiar przeprowadzono za pomocą mikrotomografu Benchtop CT 160Xi (fot. 6.12). Wykorzystano lampę rentgenowską z anodą wolframową, średnica plamki promieniowania rentgenowskiego wynosiła do $3 \mu\text{m}$. Za pomocą detektora Varian PaxScan 2520V o powierzchni piksela $127 \times 127 \mu\text{m}^2$ (wymiar detektora: 1916×1535 pikseli) rejestrowano intensywność promieniowania X. Podczas pomiaru próbek stwardniałych zaczynów cementowych zastosowano napięcie przyspieszające na lampie rentgenowskiej 130 kV oraz natężenie prądu $59 \mu\text{A}$ (moc 7 W).



Fot. 6.12. Mikrotomograf rentgenowski Benchtop CT 160Xi

W celu zmniejszenia artefaktu twardnienia wiązki użyto filtru miedzianego o grubości 0,4 mm. Uzyskano obrazy o rozdzielczości $8 \mu\text{m}^3$. W przypadku każdej próbki wykonano

ok. 2400 projekcji (czas ekspozycji: 0,708 s), co 0,15° każda. Struktura wewnętrzna badanych próbek stwardniałych zaczynów cementowych została poddana rekonstrukcji za pomocą programu X-Tek CT-Pro. Zastosowano algorytm Feldkampa dla wiązki stożkowej. Woksel zrekonstruowanego obrazu to sześciąt o boku 5,7 μm .

Na próbkach stwardniałych zaczynów cementowych wykonano standardowe badanie współczynnika porowatości mikrotomograficznej. W celu wychwycenia zmiany porowatości w czasie badania przeprowadzono po wyznaczonych czasach hydratacji. Struktura porowa została podzielona na 6 klas objętości (według tabeli 6.10). Przestrzeń porową próbek zilustrowano w formie graficznej.

Ocena mikrostruktury, analiza składu fazowego i wykonanie fotografii stwardniałych zaczynów cementowych

Mikrostruktura przełamów stwardniałych zaczynów cementowych została zbadana za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Nova NanoSEM 200 wraz z przystawką do analizy chemicznej w mikroobszarach EDX (*energy dispersive X-ray spectroscopy*). W celu przeprowadzenia obserwacji z próbek wykonano przełamy, które następnie przyklejono do stolików mikroskopowych za pomocą srebrnego lakieru przewodzącego i pokryto węglową warstwą przewodzącą. Analizę chemiczną wraz z obserwacjami wykonano przy użyciu detektora niskiej próżni (LVD), przy prężności pary wodnej wynoszącej 60 Pa, napięciu przyspieszającym wynoszącym 18 kV oraz wielkości spotu równej 4. Obserwacje przeprowadzono w systemie detekcji elektronów wtórnych. Analizy chemiczne wykonano metodą bezwzorcową, a wyniki otrzymane na ich podstawie wygenerowano w postaci widm. Obserwacji dokonano przy powiększeniach 500 \times , 2000 \times oraz 5000 \times , natomiast punktowa analiza chemiczna została przeprowadzona przy powiększeniu 2000 \times .

6.2.4. Rodzaj badań wykonanych na próbkach stwardniałych zaczynów cementowych

Ze względu na rozbudowany zakres realizowanego projektu najbardziej kosztowne i skomplikowane badania zostały wykonane z mniejszą częstotliwością. Dotyczy to głównie badań porowatości porozymetrycznej, wizualizacji przestrzennej mikrostruktury za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej, fotografii mikrostruktury za pomocą mikroskopii skaningowej oraz określenia składu fazowego stwardniałych zaczynów. Tabela 6.12 przedstawia rodzaj wykonanych badań oraz czas hydratyzywania próbek, po którym badania te zostały przeprowadzone.

Tabela 6.12. Rodzaje badań oraz czas, po jakim zostały wykonane, dla wytypowanych próbek stwardniałych zaczynów cementowych

Rodzaj wykonanego badania	Wytypowane na podstawie wcześniejszych badań składy od 1 do 16							
	Czas hydratacji, po jakim wykonano badanie [dni]							
	2	7	14	28	90	180	365	730
Wytrzymałość na ściskanie	+	+	+	+	+	+	+	+
Wytrzymałość na zginanie	+	+	+	+	+	+	+	+
Przyczepność do rur stalowych	+	+	+	+	+	+	+	+
Przepuszczalność dla gazu przez stwardniały zaczyn	+	+	+	+	-	+	-	+
Badanie struktury porowej za pomocą porozymetru rtęciowego	-	-	-	+	-	+	-	+
Wizualizacja przestrzenna struktury przy użyciu mikrotomografii rentgenowskiej	-	-	-	+	-	+	-	-
Badanie mikrostruktury przy użyciu mikroskopu skaningowego oraz określenie składu fazowego	-	-	-	+	-	-	-	+

6.3. Wyniki badań uzyskane podczas prowadzenia modyfikacji świeżych zaczynów cementowych

Cykl badawczy rozpoczęto od sporządzenia zaczynu podstawowego (bazowego), składającego się z wody wodociągowej i cementu G HSR o stosunku $w/c = 0,44$. Wodą za-

robową była woda wodociągowa. Temperatura badania wynosiła 52°C, a ciśnienie 36,5 MPa. Badanie przeprowadzono w celach porównawczych (odstój wody, czas gęstnienia, filtracja). Zaczyn taki sporządza się zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-1:2010 *Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych*.

Następne składy zaczynów wykonywano, wychodząc z przyjętego zaczynu bazowego (tabela 6.3) i poddając go obróbce za pomocą dostępnych środków modyfikujących. Ustalono temperaturę badania 60°C. Cały cykl badań w tej temperaturze prowadzony był przy użyciu stosowanego w przemyśle cementu wiertniczego G HSR.

Realizując zagadnienie, starano się uzyskać odpowiedni zaczyn zapobiegający występowaniu zjawiska migracji gazu w danej temperaturze, ciśnieniu i przy właściwej jego gęstości. Po otrzymaniu takiego zaczynu modyfikowano go pod kątem gęstości. Kolejne badania miały na celu opracowanie lekkiego zaczynu odpornego na migrację gazu (gęstość obniżano za pomocą dodatku mikrosfery). Gdy uzyskano optymalne składy zaczynów zapobiegających migracji i ekshalacji gazu (w danej temperaturze i przy określonej ilości dodatku mikrosfery: 0%, 10%, 20%), wówczas kolejnym etapem było opracowanie zaczynu dla następnych przyjętych warunków temperaturowych (badanie rozpoczęto od temp. 52°C zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-1:2010). Tym sposobem sporządzono zaczyny odporne na migrację gazu dla temperatur: 25°C, 40°C, 60°C i 80°C. Zaczyny różniły się wyżej wymienionym składem mikrosfery (0%, 10%, 20%). W końcowym etapie przeprowadzone zostały badania zaczynów poddanych modyfikacji za pomocą dodatku mającego wyeliminować migrację gazu GS. Wykonano również badania zaczynów sporządzonych dla określonych temperatur, tj.: 25°C, 40°C, 60°C i 80°C. Tabele od 6.13 do 6.17 przedstawiają wyniki badań podczas prowadzonych modyfikacji dla warunków otworowych z temperaturą od 25°C do 80°C i ciśnieniem od 3 MPa do 42 MPa.

Pierwszy cykl badań umożliwiał wstępne określenie zarówno ilości, jak i rodzaju środków modyfikujących zaczyn pod kątem zapobiegania migracji gazu dla temperatury 60°C.

Zaczyny dla temp. 60°C, ciśn. 35 MPa (52°C dla próbki wzorcowej CEM „G”)

Tabele 6.13 oraz 6.14 przedstawiają rezultaty modyfikacji zaczynów przygotowanych przy użyciu wody wodociągowej i cementu G HSR. Recepturą wyjściową był zaczyn nr 1, sporządzony z „czystego” cementu G HSR, bez udziału środków modyfikujących. Jest to skład identyczny jak podczas badań cementu według normy PN-EN ISO 10426-1:2010 *Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych*. Podczas badań określono właściwości reologiczne, gęstość zaczynu, czas gęstnienia, odstój wody i filtrację. Wszystkie cechy były zgodne z normą dla cementu wiertniczego, jednak zupełnie nie odpowiadały wymaganiom stawianym zaczynowi odpornemu na migrację gazu. Filtracja zaczynu wynosiła

1294 cm³/30 min (wartość krytyczna), wystąpiła także duża wartość odstoju wody (3,4% przy wymaganej 0%).

Zaczyn wykazał gęstość 1900 kg/m³, rozlewność wynosiła 230 mm, czas gęstnienia w temperaturze 52°C i przy ciśnieniu 36,5 MPa był równy 1 godz. 21 min (30 Bc) oraz 1 godz. 58 min (100 Bc).

W tym przypadku zarówno czasy gęstnienia, jak i właściwości reologiczne nie spełniały narzuconych wymagań (lepkość plastyczna: ok. 25–95 mPa·s, granica płynięcia: 0,05–6 Pa, współczynnik konsystencji: 0,05–0,40 Pa·sⁿ).

Jako zaczyn nr 2 oznaczono skład, który jest modyfikacją poprzedniego. W celu obniżenia filtracji zaczynu dodano 0,5% środka obniżającego filtrację, skład został również obrobiony dodatkiem odmieniającym. Stosunek w/c pozostawiono na poziomie 0,44, jednak z uwagi na właściwości zagęszczające dodatku antyfiltracyjnego dodano także upłynniacz, w ilości 0,1%. Tak sporządzony zaczyn posiadał gęstość 1920 kg/m³, a rozlewność miała o 30 mm większą wartość niż w zaczynie poprzednim (260 mm). Czas gęstnienia tego oraz następných zaczynów był badany w temperaturze 60°C. Jego wartości to: 2 godz. 40 min (30 Bc) i 4 godz. 10 min (100 Bc). Odstój wody zmniejszył się i wynosił 2%. Wartość filtracji pod wpływem dodatku antyfiltracyjnego uległa znacznemu obniżeniu (z wartości 1294 cm³/30 min) do 64 cm³/30 min. W tym przypadku parametry reologiczne nie odpowiadały jednak wymaganiom technologicznym.

Zaczyn nr 3 to kolejna modyfikacja poprzedniego zaczynu. Zwiększono stosunek w/c do 0,58, natomiast ilość dodatku odpinającego w dalszym ciągu wynosiła 0,5%. W tym przypadku została zwiększona ilość upłynniacza z 0,1% do 0,25%. Działanie takie podjęto w celu obniżenia parametrów reologicznych, co skutkowało uzyskaniem wartości: lepkości plastycznej 72 mPa·s, granicy płynięcia 3,4 Pa oraz wytrzymałości strukturalnej 2,9 Pa. Zmniejszono o 0,2% ilość dodatku antyfiltracyjnego i dodano 10% lateksu oraz 2% stabilizatora lateksu. Na podstawie doświadczeń z innych badań zastosowano drugi regulator filtracji, w ilości 0,2%. W celu doszczelnienia przestrzeni międzyziarnistej cementu zastosowano dodatek 20% mikrocementu. Badanie przeprowadzono – podobnie jak wcześniej – przy użyciu cementu wiertniczego G HSR, jednak tym razem dodano 0,3% środka spęczniającego w celu wyeliminowania negatywnego skutku kurczliwości zaczynu podczas wiązania.

Tak sporządzony zaczyn charakteryzował się poprawnymi (wcześniej wspomnianymi) wartościami parametrów reologicznych. Uzyskano gęstość 1760 kg/m³, zadowalającą wartość filtracji, równą 27 cm³/30 min, oraz zerowy odstój wody. Czas gęstnienia zaczynu wynosił: 3 godz. 18 min (30 Bc), 3 godz. 46 min (100 Bc). Zaczyn spełniał wymagania stawiane zaczynowi do otworów o podwyższonym ryzyku wystąpienia ekshalacji gazu i został

wytypowany do dalszych badań (test na aparacie do badań migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz badanie narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej).

Zaczyn nr 4 jest prawie identyczny z poprzednim, jedyną różnicę stanowi rodzaj dodatku upłynniającego i zmniejszającego filtrację. Filtrację obrobiono dodatkiem innym niż zastosowany poprzednio. Ilości wszystkich składników były stałe. Badanie takie wykonano w celu porównania skuteczności działania składów. Na podstawie prowadzonych prac badawczych wiadomo, że inny rodzaj dodatku antyfiltracyjnego w niektórych przypadkach skuteczniej obniża filtrację, jednak w takiej sytuacji należy stosować kompatybilny z nim upłynniacz. W testach zaczynu nr 4 uzyskano nieco niższą gęstość zaczynu, równą 1740 kg/m^3 , i taką samą jak w poprzednim przypadku rozlewność, czyli o wartości 300 mm. Wystąpił odstój wody wolnej w ilości 1%, natomiast filtracja, jak się spodziewano, uległa obniżeniu o około połowę i wynosiła $14,4 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Zaczynu nie uwzględniono do testu na migrację. Czas gęstnienia zaczynu to: 3 godz. 21 min (30 Bc) i 3 godz. 41 min (100 Bc).

Zaczyn nr 5 to skład, w którym obniżono poziom dodatku upłynniającego ze względu na złe parametry reologiczne poprzedniego zaczynu oraz zwiększono dodatek antyfiltracyjny, który także wpływa na zagęszczenie zaczynu. Pozostałe dodatki, jak również ich ilości pozostały bez zmian. Dzięki temu uzyskano lepsze parametry reologiczne oraz rozlewność 290 mm, gęstość zaczynu 1840 kg/m^3 , lepkość plastyczną_{Cassona} 71,5 mPa·s, granicę płynięcia_{HB} 0,33 Pa, współczynnik konsystencji_{HB} 0,15 Pa·sⁿ. Filtracja zaczynu wynosiła $16,4 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$, natomiast woda wolna widoczna była w ilości 0,5%. Czas gęstnienia zaczynu wynosił: 2 godz. 57 min (30 Bc) i 3 godz. 15 min (100 Bc). Również ten zaczyn spełniał wymagania stawiane zaczynom przeznaczonym do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku wystąpienia ekshalacji gazu. Zaczyn został wytypowany do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

Kolejny zaczyn – oznaczony numerem 6 – to receptura z dodatkiem lateksu WR. Na podstawie badań stwierdzono, że należy zmniejszyć stosunek w/c, który wynosił w tym przypadku 0,48. Dodatek odpieniający, spęczniający, lateks, mikrocement oraz drugi środek antyfiltracyjny pozostały w niezmiennych ilościach. Zmniejszono do 0,15% poziom użytego upłynniacza, a lateks stosowano w ilości takiej jak poprzednio, czyli 10%. Działanie powyższe miało na celu nieznaczne zwiększenie lepkości. Uzyskano filtrację $52 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$, co nie jest zadowalającym wynikiem, zerowy odstój wody, gęstość zaczynu 1840 kg/m^3 , wartości parametrów reologicznych na odpowiednim poziomie. Czas gęstnienia wynosił: 3 godz. 14 min (30 Bc) i 4 godz. 12 min (100 Bc).

Podczas badania czasu gęstnienia widoczne było nierównomierne gęstnienie zaczynu (stwardniały zaczyn powstawał przy łopatkach konsystometru, natomiast po bokach widoczne były znaczne ilości oddzielającej się wody). Nie uzyskano również mniejszej

wartości filtracji. W związku z tymi obserwacjami oraz doświadczeniem optymalnego działania lateksu w przypadku zaczynów zasolonych badanie to pokazało, że skład ten nie nadaje się do zastosowania w praktyce przemysłowej (wylimitowano ten skład zaczynu).

Zaczyn oznaczony numerem 7 to całkowita modyfikacja składu nr 5. Jak wcześniej wspomniano, lateks użyty w tym badaniu zupełnie nie spełniał oczekiwań, dlatego powrócono do poprzednio stosowanego. W tym przypadku założeniem było opracowanie zaczynu dla tych samych warunków co poprzednio, tj.: temperatura 60°C, ciśnienie 35 MPa, czas dojścia 40 min, jednak różnicą miała być gęstość zaczynu. Zastosowano więc w tym składzie 10-procentowy dodatek mikrosfer w celu obniżenia gęstości. Stosunek w/c musiał ulec zwiększeniu do 0,65. Dodatek 0,3% (w stosunku do wody) bentonitu miał na celu wytworzenie zawiesiny w wodzie zarobowej. Dzięki temu podwyższona została wiskoza, wytrzymałość strukturalna, co wiąże się z możliwością utrzymywania fazy stałej (frakcje o różnych gęstościach utrzymują się w zaczynie). Dodatek odpieniający zastosowano w ilości 0,5%, upłynniacz 0,2%, antyfiltrat 0,3%, środek wspomagający obniżenie filtracji 0,2%. Zmniejszono ilość mikrocementu do 10%. Po modyfikacjach gęstość zaczynu wynosiła 1530 kg/m³. Tak sporządzony zaczyn posiadał niezadowalające parametry reologiczne (współczynnik konsystencji_{HB}: 0,0584 Pa·sⁿ), z tego powodu w kolejnych badaniach przystąpiono do poprawy parametrów zaczynu nr 7.

W zaczynie nr 8 zmniejszony został stosunek wodno-cementowy z 0,65 w poprzednim składzie do 0,50. Działanie takie pozwoliło na uzyskanie składu o poprawnych parametrach reologicznych: lepkość plastyczna_{Cassona}: 66,8 mPa·s, granica płynięcia_{HB}: 0,68 Pa. Zaczyn charakteryzował się wymaganym zerowym odstożem wody, gęstością 1600 kg/m³, rozlewnością 300 mm. Filtracja tak sporządzonego zaczynu wynosiła 19 cm³/30 min, a czas gęstnienia: 4 godz. 54 min (30 Bc) i 5 godz. 43 min (100 Bc). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zaczyn spełniał wymagania związane z uszczelnianiem otworów o podwyższonym ryzyku wystąpienia ekshalacji gazu. Skład zaczynu został wytypowany do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

Zaczyn nr 9 nawiązywał do poprzednio badanej receptury – jedyną różnicą było użycie w nim stosowanego na początku badań dodatku regulującego filtrację. Wykorzystano identyczną ilość dodatku jak w poprzednim badaniu, czyli 0,3%. Działanie takie miało na celu sprawdzenie wpływu na zmianę filtracji plastyfikatora z innej grupy. Wyniki badań potwierdziły minimalną skuteczność działania, jednak tylko w przypadku filtracji, która została obniżona z 19 cm³/30 min (przy zastosowaniu środka p2) do 13,6 cm³/30 min (w przypadku użycia środka p1); parametry reologiczne uległy natomiast znacznemu pogorszeniu: lepkość plastyczna_{Cassona}: 1387 mPa·s, rozlewność: 250 mm, gęstość zaczynu: 1,61,

odstój wody: 0,1%. Podczas badania w konsystometrze w warunkach HTHP zaczyn nie zgęstniał (wyłączony po czasie 5 godz. 26 min, posiadał wartość konsystencji 13 Bc), co spowodowało wycofanie go z dalszych badań.

W recepturze zaczynu nr 10 powrócono do stosowania dodatku regulującego filtrację, którego ilość zmniejszono do 0,2% w porównaniu z 0,3% w zaczynie nr 8. Receptura tego zaczynu jest podobna do składu nr 8, jednak zastosowano większą (15%) ilość mikro-cementu, co poprawiło uzyskany wynik filtracji zaczynu do 4,6 cm³/30 min. Poprawne były również parametry reologiczne, jednak czas gęstnienia był stanowczo za krótki, co mogłoby skutkować związaniem zaczynu w trakcie zatłaczania (2 godz. 44 min (30 Bc) i 3 godz. 15 min (100 Bc)).

Zaczyn nr 11 nawiązuje do poprzedniego, lecz został wydłużony czas jego gęstnienia poprzez dodanie 0,1% dodatku opóźniającego, co wpłynęło na osiągnięcie początku gęstnienia 30 Bc po 4 godz. 23 min i końca czasu gęstnienia 100 Bc po 5 godz. Zaczyn miał gęstość 1660 kg/m³, rozlewność 300 mm, zerowy odstój wody, filtrację 15,2 cm³/30 min oraz wymagane właściwości reologiczne: lepkość plastyczna_{Cassona}: 87 mPa·s, granica płynięcia_{HB}: 0,26 Pa, współczynnik konsystencji_{HB}: 0,21 Pa·sⁿ. Powyższe badania potwierdziły celowość dalszego testu na migrację gazu oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej dla tego zaczynu, ponieważ spełniał on wymagania stawiane zaczynom do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku wystąpienia ekshalacji gazu.

Zaczyn nr 12 zawiera dodatek 20% mikrosfer, w związku z tym zwiększony został stosunek wodno-cementowy, do 0,55. Pozostałe dodatki się nie zmieniły, zarówno pod względem ilościowym, jak i jakościowym. Otrzymano zaczyn o parametrach: gęstość: 1480 kg/m³, rozlewność: 295 mm, zerowy odstój wody i filtracja: 15,0 cm³/30 min. Parametry reologiczne posiadały odpowiednie wartości: granica płynięcia_{HB}: 0,26 Pa, współczynnik konsystencji_{HB}: 0,24 Pa·sⁿ. Także czas gęstnienia okazał się odpowiedni do zatłoczenia zaczynu przy określonych parametrach: 4 godz. 26 min (30 Bc) i 5 godz. 11 min (100 Bc). Zaczyn ten także spełniał wymagania stawiane zaczynom do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku wystąpienia ekshalacji gazu, dlatego też skład został wytypowany do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

Skład zaczynu nr 13 był podobny do zaczynu nr 5, który posiadał dobre parametry, jednak czas gęstnienia zaczynu był krótki (30 Bc po 2 godz. 57 min, 100 Bc po 3 godz. 15 min). W związku z tym w tej recepturze zmniejszono o 5% ilość mikro-cementu w porównaniu do składu nr 5, stosunek w/c został obniżony do 0,45 oraz zmniejszono ilość dodatku antyfiltracyjnego (z 0,4% do 0,2%). Otrzymany zaczyn charakteryzował się następującymi parametrami: rozlewność: 310 mm, gęstość: 1840 kg/m³, zerowy odstój wody i filtracja

na poziomie $18 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Właściwości reologiczne miały odpowiednie wartości oraz zadowalający był czas gęstnienia: 4 godz. 35 min (30 Bc), 5 godz. 5 min (100 Bc). Skład ten spełniał wymagania stawiane zaczynom do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku wystąpienia ekshalacji gazu, zatem zaczyn wytypowano do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

W ostatnim z planowanych do wykonania etapów przebadane zostały zaczyny uszczelniające z dodatkiem środka zapobiegającego migracji gazu GS. Na podstawie literatury oraz kart informacyjnych dystrybutora stwierdza się, że skuteczne ilości tego środka to od 5% do 10%. Do badań zastosowano GS w ilości 7% – uznano, że jest to ilość optymalna do wyeliminowania migracji gazu, a jednocześnie pożądana ze względów ekonomicznych.

Skład nr 36 został dostosowany do następujących warunków: temperatura 60°C , ciśnienie 35 MPa (czas dochodzenia do ww. temperatury 40 min). Materiałem wiążącym w tej recepturze był cement portlandzki CEM I 32,5R. Zastosowano dodatek opóźniający gęstnienie oraz upłynniacz w ilości 0,2%, a dodatkowo użyto 7% dodatku zapobiegającego migracji gazu GS, co pozwoliło na zrezygnowanie z lateksu oraz na wykorzystanie dodatku mikrocementu w ilości jedynie 5%. W wyniku tak przeprowadzonych modyfikacji uzyskano rozlewność 256 mm, gęstość wynosiła 1800 kg/m^3 , odstój wody był na zerowym poziomie, a filtracja miała wartość $32 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Parametry reologiczne posiadały odpowiednie wartości, jednak czas gęstnienia zaczynu (30 Bc po 1 godz. 33 min, 100 Bc po 2 godz. 27 min) był zbyt krótki i postanowiono go wydłużyć w kolejnym badaniu.

Zaczyn nr 37 to modyfikacja poprzedniego składu (nr 36), w którym postanowiono wydłużyć czas gęstnienia poprzez zwiększenie dodatku opóźniającego; zmniejszono również ilość plastyfikatora do 0,15%. Uzyskano skład, w którym rozlewność wynosiła 230 mm, gęstość nieznacznie wzrosła i osiągnęła 1810 kg/m^3 , odstój wody w dalszym ciągu był na zerowym poziomie, a filtracja tak jak w poprzednim składzie wynosiła $32 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Wartości parametrów reologicznych były poprawne (lepkość plastyczna_{Cassona}: 77,6 mPa·s, granica płynięcia_{HB}: 4,60 Pa, współczynnik konsystencji_{HB}: 0,33 Pa·sⁿ). Jednak czas gęstnienia w dalszym ciągu nie pozwalał na zastosowanie tego zaczynu (30 Bc po 1 godz. 35 min, 100 Bc po 2 godz. 9 min).

Kolejna receptura, oznaczona numerem 38, to skład, w którym zmieniony został jedynie rodzaj opóźniacza – zastosowano go w ilości 0,25%. Zmiana ta spowodowana była słabym działaniem poprzedniego dodatku opóźniającego, który powodował zagęszczenie zaczynu, co podwyższało właściwości reologiczne. W obecnym składzie oprócz dodatku wydłużającego czas gęstnienia nie wprowadzano dodatkowych zmian. Osiągnięto następujące właściwości zaczynu: rozlewność: 235 mm, gęstość: 1800 kg/m^3 , zerowy odstój wody, filtracja bez zmian,

czyli 32 cm³/30 min. Nieznacznie podwyższone zostały wartości parametrów reologicznych, tj. lepkość plastyczna_{Cassona}: 91,3 mPa·s, współczynnik konsystencji_{HB}: 0,42 Pa·sⁿ. Uzyskano identyczny początek czasu gęstnienia 30 Bc jak w poprzednim składzie, czyli 1 godz. 35 min, natomiast koniec czasu gęstnienia nieznacznie się wydłużył i wynosił w tym przypadku 2 godz. 37 min. Zaczyn w dalszym ciągu nie spełniał wymagań odpowiednich do jego stosowania, w związku z tym nie przeprowadzono dla niego testu na migrację.

W zaczynie nr 39 w porównaniu do poprzedniego dokonano zmian, zwiększając ilość dodatku upłynniającego z 0,15% do 0,3%. Dodano również więcej środka opóźniającego gęstnienie, tj. 0,4% (poprzedni skład: 0,25%). Pozostałe składniki, jak również ich proporcje pozostały bez zmian. Zaczyn sporządzony w ten sposób posiadał rozlewność 285 mm, gęstość 1800 kg/m³, odstój wody 0%. Parametry reologiczne uległy poprawie. Czas gęstnienia został wydłużony i osiągnięto wartości: 5 godz. 15 min (30 Bc) oraz 6 godz. (100 Bc). Stwierdzono, że czas ten jest tym razem za długi, więc zaczyn w dalszym ciągu nie odpowiadał wymaganiom.

Zaczyn nr 40 to kontynuacja zmian w recepturze przeznaczony do danych warunków temperatury i ciśnienia. Tym razem modyfikacja polegała na dodaniu mniejszej ilości opóźniacza czasu gęstnienia, która wynosiła teraz 0,3%. Pozostałe wartości składników i rodzaje dodatków nie uległy zmianie. Sporządzony zaczyn posiadał rozlewność 300 mm, gęstość 1790 kg/m³, odstój wody wynosił 0%, a filtracja zaczynu 14 cm³/30 min. Również parametry reologiczne zaczynu charakteryzowały się odpowiednimi wartościami: lepkość plastyczna_{Cassona}: 87,3 mPa·s, granica płynięcia_{HB}: 0,32 Pa, współczynnik konsystencji_{HB}: 0,31 Pa·sⁿ. Uzyskano również wymagany czas gęstnienia zaczynu: 3 godz. 30 min (30 Bc) i 4 godz. 24 min (100 Bc). Na podstawie przeprowadzonych badań skład ten został wytypowany do dalszego testu na migrację w trakcie wiązania oraz do badania narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej. Zaczyn posiada właściwości pozwalające na stosowanie go do uszczelniania otworów gazowych.

Zaczyny dla temp. 40°C

W kolejnym cyklu przeprowadzone zostały badania dla zaczynów ograniczających ekshalację gazu stosowanych w temperaturze 40°C i przy ciśnieniu 15 MPa. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6.15.

Zaczyn nr 14 sporządzono przy wykorzystaniu wodociągowej wody zarobowej. Stosunek wodno-cementowy wynosił 0,52, dodatek środka odpinającego 1%, upłynniacza 0,1%, zaś środka antyfiltracyjnego 0,2%. Użyto standardowych ilości lateksu i stabilizatora, czyli odpowiednio 10% oraz 2%. Jako środek przyspieszający czas gęstnienia zastosowano chlorek wapnia w ilości 1,5%. W celu wypełnienia matrycy cementowej dodano 20% mi-

krocementu. Zaczyn powstał na bazie cementu portlandzkiego CEM I 32,5R. Zastosowano dodatek 0,3% środka spęczniającego w celu uniknięcia skurczu cementu podczas wiązania. Podczas przygotowywania zaczynu wzorowano się na składach stosowanych w warunkach przemysłowych dla zadanych parametrów ciśnienia i temperatury.

Sporządzony w ten sposób zaczyn posiadał dobre wartości reologiczne: lepkość plastyczna $_{\text{Cassona}}$: 62,4 mPa·s, granica płynięcia $_{\text{HB}}$: 0,99 Pa, współczynnik konsystencji $_{\text{HB}}$: 0,14 Pa·sⁿ. Gęstość zaczynu wynosiła 1790 kg/m³, wystąpił odstój wody w ilości 0,4%, a filtracja była równa 48 cm³/30 min. Początek gęstnienia uzyskano po czasie 2 godz. 14 min, natomiast jego zakończenie nastąpiło po 2 godz. 37 min. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zaczyn spełniał wymagania stawiane zaczynom do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku występowania migracji gazu, dlatego też skład został wytypowany do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

W zaczynie nr 15 postanowiono zmniejszyć wartość filtracji z poprzedniej receptury. Zmieniono stosunek w/c, który teraz wynosił 0,5. Zastosowano inny rodzaj dodatku antyfiltracyjnego w takiej samej ilości 0,2%. Nie dodano plastyfikatora, ze względu na fakt, że obecnie stosowany lateks należy do dodatków typu LV (niska lepkość). Zmniejszona została ilość dodatku przyspieszającego czas gęstnienia CaCl₂ (wynosiła ona w tym badaniu 1%). Tak sporządzony skład posiadał gęstość 1800 kg/m³ i rozlewność 265 mm. Nie uzyskano zamierzonego efektu obniżenia wartości filtracji, która wyniosła w tym przypadku 260 cm³/30 min, natomiast odstój wody wolnej osiągnął aż 1,5%. Pomimo mniejszej ilości dodatku przyspieszającego (w porównaniu z poprzednim składem) czas gęstnienia był równy: 1 godz. 55 min (30 Bc) i 2 godz. 17 min (100 Bc). Ze względu na uzyskane nieodpowiednie wartości parametrów postanowiono zmodyfikować skład w następnym badaniu.

Modyfikacją składu nr 15 jest zaczyn nr 16. W tym przypadku został ponownie zmniejszony stosunek wodno-cementowy – do wartości 0,48. Do 0,3% zwiększono dodatek antyfiltracyjny oraz zastosowano upłynniacz w ilości 0,1%. Działanie takie podjęto ze względu na wystąpienie bardzo dużej wartości filtracji w poprzednim badaniu. Stwierdzono, że przy zastosowaniu upłynniacza wraz dodatkiem antyfiltracyjnym uzyskuje się o wiele lepsze efekty w przypadku obniżania filtracji. Pozostałe ilości dodatków pozostały bez zmian, tj.: lateks w ilości 10%, stabilizator lateksu 2%, dodatek mikrocementu 20%, dodatek spęczniający zaczyn 0,3% oraz 100% cementu portlandzkiego CEM I 32,5R. W tak sporządzonym zaczynie osiągnięto bardzo niską wartość filtracji, wynoszącą 3,6 cm³/30 min, co jest związane z wyżej wspomnianym wpływem plastyfikatora. Rozlewność zaczynu wynosiła 300 mm, gęstość 1830 kg/m³, wystąpił jednak odstój wody w ilości 1%, co wyeliminowało

wytypowanie tego składu do testu na migrację. Czas gęstnienia wynosił: 2 godz. 38 min (30 Bc) i 2 godz. 55 min (100 Bc).

W składzie nr 17 zmniejszona została ilość wody w stosunku do poprzedniej receptury, $w/c = 0,44$, zmniejszono również zawartość dodatku antyfiltracyjnego i ponownie zastosowano upłynniacz w ilości 0,1%. Kroki te podjęto w celu zwiększenia lepkości zaczynu. Zaczyn charakteryzował się następującymi parametrami: rozlewność: 300 mm, gęstość: 1860 kg/m^3 . Filtracja zaczynu wynosiła tak jak w poprzednim składzie $3,6 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$, a zaczyn nie posiadał wody wolnej. Wartość czasu gęstnienia to: 2 godz. 27 min (30 Bc) i 2 godz. 44 min (100 Bc). Parametry reologiczne miały wymagane, poprawne wartości (lepkość plastyczna_{Cassona}: $65,7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, granica płynięcia_{HB}: $0,52 \text{ Pa}$). Przeprowadzone badania pozwoliły na wytypowanie zaczynu do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

Zaczyn nr 18 został sporządzony na bazie poprzedniego, którego receptura była odpowiednio przygotowana pod kątem ograniczenia migracji gazu. Skład ten opracowywany był w celu obniżenia gęstości zaczynu. Dzięki dodatkowi 10% mikrosfery uzyskano gęstość 1650 kg/m^3 . W związku z tym dodatkiem podniesiono współczynnik wodno-cementowy do 0,51. Dodano również 0,3% bentonitu (w stosunku do masy wody) w celu zwiększenia wiskozy i utrzymania cząstek lekkiej mikrosfery w całej objętości zaczynu. Pozostałe dodatki nie uległy zmianie. Dodano 1% odpieniacza, 0,1% upłynniacza, dodatek regulujący filtrację w ilości 0,25% oraz lateks, stabilizator, mikrocement i cement. Powstały zaczyn posiadał odpowiednie właściwości reologiczne, rozlewność 240 mm, brak odstoju wody oraz filtrację na poziomie $3,6 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Czas gęstnienia wynosił: 1 godz. 40 min (30 Bc), 2 godz. 25 min (100 Bc). Zaczyn mógłby spełniać warunki stawiane otworom o podwyższonym ryzyku występowania migracji gazu, gdyby nie czas gęstnienia, który okazał się za krótki.

Kolejną modyfikacją był zaczyn nr 19, w którym w celu wydłużenia czasu gęstnienia wprowadzono szereg zmian. Zwiększony został stosunek wodno-cementowy do 0,53, obniżono poziom dodatku odpieniającego do wartości 0,5%. Zastosowano inny rodzaj plastyfikatora, w ilości jak poprzednio (nr 18). Tak sporządzony zaczyn posiadał rozlewność 275 mm, gęstość 1640 kg/m^3 , zerowy odstój wody oraz filtrację o wartości identycznej jak w przypadku składu nr 18, czyli $3,6 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Zadowolające właściwości reologiczne oraz wymagany wydłużony czas gęstnienia (30 Bc po 2 godz. 2 min, 100 Bc po 2 godz. 44 min) pozwoliły stwierdzić, że zaczyn spełniał wymagania stawiane zaczynom stosowanym do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku występowania migracji gazu, a skład został wytypowany do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

Zaczyn nr 20 to kolejny skład, w którym starano się jeszcze bardziej zmniejszyć gęstość. W tym celu zastosowano dodatek 20% mikrosfery, a także zwiększono współczynnik w/c do 0,57. Pozostałe ilości i dodatki utrzymano w proporcjach identycznych jak w składzie nr 19. Otrzymano zaczyn o gęstości 1530 kg/m^3 , rozlewności 200 mm, odstoju wody 0% oraz filtracji o wartości $4 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Parametry, które dyskwalifikowały zaczyn do dalszych testów, to reologia (granica płynięcia_{HB} 10,37 Pa, współczynnik konsystencji_{HB} $0,87 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$) oraz zbyt krótki czas gęstnienia (30 Bc po 1 godz. 33 min, 100 Bc po 2 godz. 24 min).

Receptura nr 21 była modyfikacją składu poprzedniego zaczynu, w której przyjęto za cel wydłużenie czasu gęstnienia oraz poprawienie parametrów reologicznych. Aby to osiągnąć, zwiększono stosunek wodno-cementowy do wartości 0,60. Zastosowano także większą ilość upłynniacza, czyli 0,15%. Tak sporządzony zaczyn posiadał odpowiednie parametry reologiczne: lepkość plastyczna_{Cassona}: 75,5 mPa·s, granica płynięcia_{HB}: 1,15 Pa, współczynnik konsystencji_{HB}: $0,13 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$. Pomimo zwiększenia ilości wody w składzie filtracja w dalszym ciągu wynosiła $4 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$, a odstój wody 0%. Rozlewność zaczynu była równa 220 mm, a gęstość 1540 kg/m^3 . Drugie założenie, czyli wydłużenie czasu gęstnienia, również zostało osiągnięte, jednak nie w stopniu pozwalającym przyjąć zaczyn do dalszego testu (30 Bc po 1 godz. 58 min, 100 Bc po 2 godz. 38 min).

W zaczynie nr 22 dodano 0,1% środka opóźniającego gęstnienie. Wszystkie pozostałe składniki oraz ich miary nie uległy zmianie i były zgodne z użytymi w składzie nr 21. Zaczyn nr 22 posiadał odpowiednie parametry reologiczne, filtrację na stałym poziomie $4 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$, zerowy odstój wody, gęstość 1490 kg/m^3 , rozlewność 280 mm. Czas gęstnienia zaczynu został wydłużony do wymaganych wartości i wynosił: 2 godz. 45 min (30 Bc) i 3 godz. 3 min (100 Bc). Badanie to pozwoliło stwierdzić, że zaczyn spełniał wymagania stawiane zaczynom przeznaczonym do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku występowania migracji gazu i skład został wytypowany do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

Zaczyn nr 34 to skład z dodatkiem 7% środka zapobiegającego migracji gazu GS. W recepturze zrezygnowano z użycia lateksu, zastosowano 0,4% dodatku upłynniającego oraz 5% mikrocementu w celu doszczelnienia matrycy cementowej. Skład posiadał gęstość 1800 kg/m^3 . Filtracja wynosiła $32 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$, a czas gęstnienia: 1 godz. 36 min (30 Bc) i 2 godz. 50 min (100 Bc). Stwierdzono, że czas gęstnienia jest za krótki, w związku z czym skład nie kwalifikował się do dalszego testu.

Zaczyn nr 35 miał skład zgodny z opracowanym dla nr 34, jednak z tą różnicą, że w celu wydłużenia czasu gęstnienia nie zastosowano przyspieszacza wiązania CaCl_2 . Dzięki temu uzyskano zaczyn o rozlewności 260 mm, gęstości 1800 kg/m^3 , zerowym odstoju wody oraz mniejszej filtracji, która w tym przypadku wynosiła $11 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Stwierdzono również,

że parametry reologiczne spełniają wymagania wobec danego zaczynu, a wartości czasu gęstnienia wynosiły: 2 godz. 24 min (30 Bc) i 4 godz. 24 min (100 Bc). Dzięki temu zaczyn wytypowano do dalszego testu na migrację w trakcie wiązania oraz badania narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej w danej temperaturze. Istnieje możliwość stosowania tego zaczynu w celu uszczelniania otworów gazowych.

Zaczyny dla temp. 25°C

W następnym etapie prac przeprowadzono badania na zaczynach pod kątem zapobiegania ekshalacji gazu w temperaturze 25°C i ciśnieniu 3 MPa. Wyniki badań zestawiono w tabeli 6.16.

Receptura nr 23 to zaczyn odporny na migrację gazu dla temperatury 25°C i ciśnienia 3 MPa. Czas dochodzenia do temperatury wynosił w tym badaniu 10 min. Zaczyn sporządzono na bazie cementu portlandzkiego CEM I 32,5R. Wodą zarobową była woda wodociągowa. Stosunek wodno-cementowy wynosił 0,52. Zastosowano 1% środka odpeniającego i 0,3% upłynniacza. Filtracja obrobiona została dodatkiem antyfiltracyjnym w ilości 0,1%. Lateks i stabilizator lateksu dodano w standardowych dla tego rodzaju zaczynów ilościach – odpowiednio 10% oraz 2%. Ze względu na niską temperaturę dodano chlorek wapnia w ilości 4%, który miał za zadanie przyspieszyć czas gęstnienia zaczynu. W celu wypełnienia przestrzeni międzyziarnistej cementu zastosowano dodatek 20% mikrocementu. Dla wyeliminowania skurczu cementu podczas wiązania – dodano 0,3% środka spęczniającego. Podczas przygotowywania zaczynu wzorowano się na składach stosowanych w warunkach przemysłowych dla zadanych parametrów ciśnienia i temperatury. Zaczyn posiadał gęstość 1750 kg/m³, rozlewność 240 mm oraz akceptowalne wartości parametrów reologicznych (lepkość plastyczna_{Cassona}: 40,5 mPa·s, granica płynięcia_{HB}: 5,1 Pa, współczynnik konsystencji_{HB}: 0,12 Pa·sⁿ). Odstój wody wynosił 0,2%, a wartość filtracji 56 cm³/30 min. Wynik ten też można by poprawić, stosując większe ilości dodatku antyfiltracyjnego – najpierw jednak przeprowadzono test na migrację gazu w trakcie wiązania. Czas gęstnienia zaczynu był odpowiedni do danych warunków. Początek czasu gęstnienia 30 Bc uzyskano po 2 godz. 13 min, a koniec czasu gęstnienia 100 Bc po 2 godz. 40 min. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że zaczyn może spełniać wymagania stawiane zaczynom stosowanym do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku występowania migracji gazu, jednak aby to potwierdzić, należy go poddać testowi na migrację w trakcie wiązania oraz testowi narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej.

Zaczyn nr 24 to skład, który był modyfikacją poprzedniego: zwiększono w nim poziom w/c do 0,58. Z uwagi na fakt, że zaczyn miał charakteryzować się obniżoną gęstością, dodano 0,3% bentonitu w celu utworzenia zawiesiny oraz 10% mikrosfery. Poprzedni zaczyn

posiadał dość dużą filtrację, dlatego też w tym badaniu – dla jej obniżenia – zwiększono ilość dodatku antyfiltratu do 0,25%. W związku z większą zawartością wody obniżony do 3% został poziom dodatku przyspieszającego CaCl_2 . Sporządzony w ten sposób zaczyn charakteryzował się niższą gęstością, wynoszącą 1610 kg/m^3 , a jego rozlewność była równa 260 mm. Zaczyn posiadał zerowy odstój wody oraz niską filtrację, wynoszącą $10,8 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Także jego właściwości reologiczne były odpowiednie: lepkość plastyczna $_{\text{Cassona}}$: 74,9 mPa·s, granica płynięcia $_{\text{Cassona}}$: 2,08 Pa, współczynnik konsystencji $_{\text{HB}}$: $0,26 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$. Gęstnienie zaczynu osiągnięto po czasie: 2 godz. 50 min (30 Bc) i 3 godz. 20 min (100 Bc). Wstępne badania potwierdziły możliwość stosowania zaczynu do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku występowania migracji gazu, a skład został wytypowany do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

W skład receptury zaczynu nr 25 wchodziło 20% mikrosfery. W związku ze wzrostem poziomu mikrosfer został zwiększony do 0,64 stosunek wodno-cementowy oraz zastosowano więcej dodatku antyfiltracyjnego, tzn. 0,30% zamiast 0,25%, jak również zwiększono do 3,5% poziom chlorku wapnia. Pozostałe dodatki pozostawiono bez zmian. Tak sporządzony zaczyn cechowała gęstość 1510 kg/m^3 i rozlewność 270 mm. Wartość filtracji uległa nieznacznemu obniżeniu do $10,4 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$, natomiast odstój wody wynosił 0%. Parametry reologiczne były na odpowiednim poziomie, tj.: granica płynięcia $_{\text{HB}}$ 0,91 Pa, współczynnik konsystencji $_{\text{HB}}$ $0,33 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$. Również czas gęstnienia okazał się odpowiedni do danych warunków: 3 godz. 12 min (30 Bc) i 3 godz. 48 min (100 Bc). Na podstawie przeprowadzonych badań również ten skład został wytypowany do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej). Istnieje możliwość stosowania tego zaczynu w celu uszczelniania otworów gazowych.

Kolejna receptura to zaczyn nr 33. Jest to skład sporządzony na bazie cementu portlandzkiego CEM I 32,5R. Zastosowano dodatek odpieniacza na poziomie 0,2% oraz upłynniacz w ilości 0,4%. W celu skrócenia czasu gęstnienia zaczynu użyto 1% chlorku wapnia; dodatek środka zapobiegającego migracji gazu GS wynosił 7%. Dla uszczelnienia przestrzeni międzyziarnowej cementu zastosowano dodatek 5% mikrocementu, natomiast aby wyeliminować skurcz zaczynu podczas wiązania dodano 0,1% środka spęczniającego. Zaczyn charakteryzował się następującymi parametrami: rozlewność: 240 mm, gęstość: 1800 kg/m^3 , odstój wody był na wymaganym zerowym poziomie, a filtracja wynosiła $30 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Zaczyn posiadał także niskie wartości parametrów reologicznych: lepkość plastyczna $_{\text{Cassona}}$: 66,3 mPa·s, granica płynięcia $_{\text{HB}}$: 4,06 Pa, współczynnik konsystencji $_{\text{HB}}$: $0,35 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$. Czas gęstnienia zaczynu (30 Bc po 2 godz. 8 min, 100 Bc po 4 godz. 20 min) można nieco skorygować (zwłaszcza odstępy czasowy od 30 Bc do 100 Bc), jednak w tych

warunkach jest on wystarczający i umożliwia zastosowanie składu w warunkach otworowych. Ze względu na możliwość użycia tego zacyzynu do uszczelniania otworów gazowych skład ten wytypowano do dalszego testu na migrację gazu w trakcie wiązania oraz do badania statycznej wytrzymałości strukturalnej.

Zacyzyny dla temp. 80°C

W celu skompletowania opracowanych receptur na tym etapie realizowanego projektu przedstawione zostały wyniki badań zacyzynów uszczelniających przeznaczonych do zapobiegania ekshalacji gazu w temperaturze 80°C i przy ciśnieniu 42 MPa (tabela 6.17).

Zacyzyn nr 26 sporządzono na bazie cementu wiertniczego G HSR; wodą zarobową była woda wodociągowa, w/c = 0,52. Dodano 1% środka odpieniającego, 0,4% upłynniacza, dodatek regulujący filtrację zacyzynu w ilości 0,2%. Dla opóźnienia czasu gęstnienia dodano 0,5% środka opóźniającego. Zastosowano lateks w ilości 10% oraz 2% stabilizatora lateksu. W celu uszczelnienia matrycy cementowej dodano 20% mikrocementu, natomiast dodatek 0,3% środka spęczniającego zastosowano dla zniwelowania skurczu cementu podczas wiązania. Zacyzyn sporządzono na podstawie składów stosowanych w warunkach przemysłowych, a modyfikacje miały na celu wykorzystanie go do cementowania otworów o podwyższonym ryzyku wystąpienia ekshalacji gazu. Temperatura badania wynosiła 80°C, natomiast ciśnienie było równe 42 MPa. Tak sporządzony zacyzyn posiadał rozlewność 290 mm i gęstość 1810 kg/m³. Osiągnięto wymagany zerowy odstęp wody oraz niską filtrację, na poziomie 11,2 cm³/30 min. Parametry reologiczne zacyzynu były następujące: lepkość plastyczna_{Cassona}: 65,0 mPa·s, granica płynięcia_{HB}: 0,81 Pa, współczynnik konsystencji_{HB}: 0,17 Pa·sⁿ.

Ze względu na długi czas gęstnienia zacyzynu badanie konsystencji zostało przerwane po 6 godz. 12 min (zacyzyn osiągnął wówczas wartość 11 Bc). Skład nie spełniał wymagań z uwagi na długi czas gęstnienia.

Skład zacyzynu nr 27 prawie nie różnił się od poprzedniego – jedyną wprowadzoną zmianą było zmniejszenie ilości opóźniacza czasu gęstnienia do 0,2%. Pozostałe ilości i składniki pozostawiono bez zmian. Zacyzyn posiadał rozlewność 300 mm, gęstość 1810 kg/m³ oraz zerowy odstęp wody. Filtracja zacyzynu zmniejszyła się i wynosiła w tym przypadku 7,4 cm³/30 min, parametry reologiczne charakteryzowały się odpowiednimi wartościami, jednak czas gęstnienia nadal był za długi. Po 4 godz. 10 min badanie konsystencji zacyzynu przerwano z wynikiem 8 Bc. Skład zacyzynu nadal nie spełniał stawianych wymagań.

Modyfikacją poprzedniej receptury był zacyzyn nr 28, z którego składu wyeliminowano opóźniacz czasu gęstnienia. Zmniejszona została również ilość upłynniacza, która w tym przypadku wynosiła 0,3%. Zacyzyn posiadał gęstość 1810 kg/m³, rozlewność 300 mm, zerowy odstęp wody oraz filtrację taką jak w poprzednim składzie: 7,4 cm³/30 min. Wła-

ściwości reologiczne były odpowiednie. W tym przypadku uzyskano gęstnienie zaczynu po czasie: 6 godz. 15 min (30 Bc) i 6 godz. 50 min (100 Bc). Skład można zaakceptować do dalszych testów.

Następny skład, nr 29, sporządzono na bazie poprzedniego zaczynu, w którym postanowiono skrócić czas gęstnienia. Zmianie uległ tutaj stosunek wodno-cementowy – z 0,52 poprzednio do 0,50 obecnie. Zmniejszono również dodatek środka odpinającego do 0,5%, a także plastyfikatora – do 0,25%. Pozostałe składniki pozostawiono bez zmian, tj.: dodatek regulujący filtrację zaczynu w ilości 0,2%, lateks i stabilizator w ilościach odpowiednio 10% oraz 2%. Zawartość mikrocementu wynosiła 20%, środka spęczniającego 0,3% oraz cementu G HSR 100%.

Tak sporządzony skład posiadał rozlewność 300 mm, gęstość nieznacznie zwiększyła się i wynosiła teraz 1830 kg/m³, co było związane z mniejszą ilością wody. Odstój wody w dalszym ciągu pozostał na zerowym poziomie, filtracja zaczynu wynosiła 7,2 cm³/30 min. Parametry reologiczne były zadowalające, lepkość plastyczna_{Cassona}: 60,3 mPa·s, granica płynięcia_{HB}: 0,87 Pa, współczynnik konsystencji_{HB}: 0,15 Pa·sⁿ. Osiągnięto również oczekiwany krótszy czas gęstnienia: 5 godz. 8 min (30 Bc) i 5 godz. 35 min (100 Bc). W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że zaczyn spełniał wymagania stawiane zaczynom stosowanym do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku występowania migracji gazu i skład został wytypowany do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

Zaczyn nr 30 to skład, w którym – wzorując się na poprzedniej recepturze – postanowiono zmniejszyć gęstość poprzez dodanie 10% mikrosfery oraz 0,3% bentonitu w celu stworzenia zawiesiny i zapobiegnięcia sedymentacji. Zwiększeniu musiał ulec stosunek wodno-cementowy – do 0,55. Pozostałe składniki i ich ilości pozostały bez zmian w porównaniu ze składem poprzednim (nr 29). Tak sporządzony zaczyn posiadał gęstość 1660 kg/m³, rozlewność 260 mm oraz zerową wartość odstoju wody. Parametry reologiczne zaczynu były odpowiednie. Czas gęstnienia wynosił: 4 godz. (30 Bc) i 4 godz. 46 min (100 Bc). Pomimo że dodatek środka regulującego filtrację zaczynu pozostał na poziomie niezmiennym w porównaniu do zaczynu poprzedniego, a ilość wody w/c zwiększona została tylko nieznacznie, to filtracja zaczynu wzrosła do 156 cm³/30 min. W związku z tym, iż jest to wartość nieakceptowalna, postanowiono poprawić ten parametr w kolejnym badaniu.

W zaczynie nr 31 zastosowano odmienne rodzaje dwóch środków. Wprowadzono innego rodzaju upłynniacz, w ilości takiej jak we wcześniejszym składzie (0,25%), oraz dodatek regulujący filtrację zaczynu zamiast poprzednio zastosowanego, również w ilości 0,2%. W tak sporządzonym zaczynie wartość filtracji, którą najbardziej należało obniżyć, zmniejszyła się do 5,2 cm³/30 min. Gęstość zaczynu wynosiła 1660 kg/m³, rozlewność 280 mm,

a odstój wody 0%. Właściwości reologiczne były odpowiednie. Również czas gęstnienia zaczynu uległ poprawie (nieznaczne wydłużenie) w stosunku do poprzedniego i wynosił: 4 godz. 32 min (30 Bc) i 4 godz. 52 min (100 Bc). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono możliwość stosowania zaczynu do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku występowania migracji gazu. Skład został wytypowany do dalszych badań (test migracji w trakcie wiązania zaczynu cementowego oraz narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej).

Receptura nr 32 służyła jako „dodatkowa”, dla celów porównawczych, do kompletu badań. Wynika to z faktu, że przy danych warunkach ciśnienia (42 MPa) i temperatury (80°C) cząsteczki mikrosfery często ulegają zniszczeniu (ciśnienie powoduje zginięcie mikrosfer). Przy mniejszej ilości mikrosfery – do 10% – efekt ten tak często nie występuje; cząsteczki mikrosfery są otoczone większą objętością innych mediów (cząsteczkami cementu i innych środków). Znane są przypadki stosowania w przemyśle zaczynów lekkich o zawartości do 10% mikrosfer (w tych warunkach ciśnienia i temperatury). Dodatek mikrosfery rzędu 20% oznacza zwiększone ryzyko niepowodzenia zabiegu. Mimo tego sporządzono zaczyn z dodatkiem 20% mikrosfery, w którym stosunek w/c wynosił 0,58. Ilość bentonitu w celu utrzymania zawiesiny wynosiła 0,3%, dodano 0,5% środka odpieniającego, upłynniacz w ilości 0,2% oraz dodatek regulujący filtrację zaczynu – 0,15%. Zastosowano także lateks w standardowej ilości 10% oraz 2% stabilizatora lateksu. W celu uszczelnienia przestrzeni międzyziarnistej cementu wprowadzono 20-procentową ilość dodatku mikrocementu. Zaczyn sporządzono na bazie cementu G HSR, zastosowano dodatek 0,3% środka spęczniającego w celu uniknięcia skurczu cementu podczas wiązania. Sporządzony w ten sposób zaczyn posiadał rozlewność 230 mm i gęstość 1540 kg/m³. Wystąpił odstój wody o wartości 0,4%, a filtracja wyniosła 39 cm³/30 min. Zaczyn miał dobre właściwości reologiczne, czas gęstnienia był na poziomie: 3 godz. 49 min (30 Bc) i 4 godz. 30 min (100 Bc). Stwierdzono, iż zaczyn posiada parametry odpowiednie do przeprowadzenia testu na migrację gazu podczas wiązania, jednak zastosowanie takiego zaczynu jest kwestią dyskusyjną, a wnioski będzie można wysnuć po przeprowadzeniu dodatkowych testów.

Zaczyn nr 41 był kolejnym składem opracowanym dla temperatury 80°C oraz ciśnienia 42 MPa. Stosunek wodno-cementowy wynosił w nim 0,52, ilość dodatku odpieniającego – 0,3%, zastosowano również 0,25% dodatku upłynniacza; środek opóźniający gęstnienie zaczynu użyto w ilości 0,4%. Wprowadzono także 7% dodatku zapobiegającego migracji gazu GS. Ilość mikrocementu w celu doszczelnienia matrycy cementowej wynosiła 5%. Ze względu na wyższą temperaturę skład zaczynu został wzbogacony o silikę, której ilość wynosiła 10%. W tych warunkach temperatury i ciśnienia zastosowano cement G HSR oraz niezmienną ilość dodatku spęczniającego. Otrzymany w ten sposób zaczyn posiadał

rozlewność równą 290 mm i gęstość 1830 kg/m³. Odstój wody wynosił wymagane 0%, a filtracja 24 cm³/30 min. Parametry reologiczne miały odpowiednie wartości, jedynie lepkość plastyczna_{Cassona} była zawyżona (106,6 mPa·s). Badanie konsystencji w warunkach HTHP nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. Po czasie 5 godz. 10 min uzyskano wartość 10 Bc, więc badanie zostało przerwane i postanowiono poprawić skład zaczynu.

W składzie nr 42 przedstawiono modyfikację poprzedniej receptury. Ze względu na długi czas gęstnienia zmniejszono ilość środka opóźniającego gęstnienie z 0,4% do 0,15%. Zwiększona została natomiast ilość siliki w celu poprawy parametrów zaczynu w wysokiej temperaturze (wcześniej wynosiła ona 15%). Pozostałe ilości, jak również rodzaje dodatków nie uległy zmianie. Uzyskany zaczyn posiadał rozlewność 275 mm i gęstość 1840 kg/m³. Zarówno odstój wody, jak i filtracja zaczynu nie uległy zmianie w porównaniu do poprzedniego składu (nr 41), co sprawiło, że parametry reologiczne znalazły się na odpowiednim poziomie. Otrzymano optymalny w danych warunkach czas gęstnienia, wynoszący 5 godz. 20 min (30 Bc) i 5 godz. 41 min (100 Bc). Dzięki wynikom uzyskanym po przeprowadzeniu badań również ten skład został wytypowany do dalszego testu na migrację w trakcie wiązania oraz do badania statycznej wytrzymałości strukturalnej. Istnieje możliwość stosowania tego zaczynu do uszczelniania otworów gazowych.

6.3.1. Wyniki badań gęstości zaczynów cementowych

Zaczyny przeznaczone do cementowania kolumn rur eksploatacyjnych w warunkach podwyższonego ryzyka ekshalacji gazu charakteryzują się gęstościami uzależnionymi od ilości środka regulującej gęstość zaczynu. Gęstość zaczynu jest ściśle dobierana do warunków geologiczno-złożowych, jednak podczas prowadzonych badań modyfikowanych receptur stosowano różne ilości dodatków: 10% mikrosfery, 20% mikrosfery oraz zaczyny „czyste” – bez dodatku mikrosfery, by zobrazować zmiany zachodzące w strukturze stwardniałych zaczynów cementowych pod kątem regulowania ich gęstości.

Gęstości badanych składów zaczynów zawierały się w przedziałach:

- 1750 kg/m³ (zaczyn nr 23) do 1860 kg/m³ (zaczyn nr 22) – składy bez dodatku mikrosfery;
- 1600 kg/m³ (zaczyn nr 8) do 1660 kg/m³ (zaczyny nr 11 i 31) – składy z dodatkiem 10% mikrosfery;
- 1480 kg/m³ (zaczyn nr 12) do 1540 kg/m³ (zaczyn nr 32) – składy z dodatkiem 20% mikrosfery.

6.3.2. Wyniki badań rozlewności zaczynów cementowych

Uzyskane wartości rozlewności zaczynów cementowych uzależnione były od stosunku wodno-cementowego, ilości dodatku upłynniającego oraz drugiego dodatku mającego na celu doszczelnienie przestrzeni międzyziarnowych cementu. W grupie przebadanych zaczynów otrzymano rozlewności w zakresie od minimalnej 200 mm (składy nr 20 i 40) do maksymalnej 310 mm (skład nr 13).

6.3.3. Wyniki badań parametrów reologicznych zaczynów cementowych

W tabelach od 6.18 do 6.23 zestawione zostały wyniki badań parametrów reologicznych zaczynów uszczelniających. Pomiarów wykonywano przy użyciu wiskozymetru obrotowego przy układzie boba i rotora R1-B1. Obliczenia parametrów przeprowadzone zostały z wykorzystaniem najczęściej stosowanych w praktyce modeli reologicznych, tj.:

- **modelu Newtona** (lepkość dynamiczna [Pa·s]) (*tylko w celach porównawczych*);
- **modelu Bingham** (lepkość plastyczna [Pa·s], granica płynięcia [Pa]);
- **modelu Ostwalda–de Waele’a** (współczynnik konsystencji [Pa·sⁿ], wykładnik potęgowy [n]);
- **modelu Cassona** (lepkość Cassona [Pa·s], granica płynięcia [Pa]);
- **modelu Herschela–Bulkleya** (granica płynięcia [Pa], współczynnik konsystencji [Pa·sⁿ], wykładnik potęgowy [n]).

W przypadku wszystkich modeli określone były współczynniki korelacji Pearsona „R”. Badane zaczyny posiadały najwyższe współczynniki przy zastosowaniu modelu Herschela–Bulkleya oraz modelu Cassona. W tabelach od 6.18 do 6.23 wyróżnione zostały wartości badanych parametrów reologicznych, dla których współczynnik Pearsona był najbardziej zbliżony do 1. Poniżej zestawiono zaczyny odpowiadające danemu modelowi reologicznemu.

- Model Herschela–Bulkleya (modelowi temu odpowiadają prawie wszystkie z badanych receptur zaczynów oprócz składów nr: 2, 4, 24, 30, 31).
- Model Cassona (zgodność wykazują zaczyny nr: 4, 7, 14, 16, 17, 18, 24, 27, 28, 30, 31, 37).
- Model Bingham (modelowi odpowiada tylko zaczyn nr 20).
- Model Ostwalda–de Waele’a (modelowi odpowiada tylko jeden zaczyn: nr 2).

Tabela 6.13. Wyniki badań wybranych parametrów zaczynów cementowych dla temp. 60°C i ciśnienia 35 MPa

Lp.	Nr zaczynu	Rodzaj cementu	Temp. [°C] Ciśn. hydratacji [MPa]	Gęstość [kg/m ³]	Rozlewność [mm]	Odstój wody [%]	Filtracja [cm ³ /30 min]	Czas gęstnienia* [godz.-min]		Odczyty z aparatu Fann [obrot./min]					
								30 Bc	100 Bc	600	300	200	100	6	3
1	1			1900	230	3,4	1294	1-21	1-58	84	64	55	44	26	18
2	2			1920	260	2,0	64,0	2-48	4-10	>300	>300	230	132	11	7
3	3			1760	300	0,0	27,0	3-18	3-46	145	79	56	31	4	2
4	4		52°C	1740	300	1,0	14,4	1-58	2-47	67	34	24	13	1	1
5	5	Cement G HSR	35 MPa (zaczyn 1) 60°C	1840	290	0,5	16,4	2-57	3-15	155	83	58	31	3	2
6	6		35 MPa	1840	300	0,0	52,0	3-14	4-12	166	92	64	35	4	2
7	7			1530	**	**	**	**	**	68	34	27	14	2	1
8	8			1600	300	0,0	19,0	4-54	6-22	155	89	62	37	5	3
9	9			1610	250	0,1	13,6	5,26	***	>300	207	150	87	12	8

* Czas dochodzenia do temperatury 60°C wynosił 40 min (w przypadku zaczynu „normowego” czas dochodzenia do temp. 52°C wynosił 28 min)

** Ze względu na zły parametry reologiczne nie wykonano dalszych pomiarów

*** Badanie przerwano

Tabela 6.14. Wyniki badań wybranych parametrów zaczynów cementowych dla temp. 60°C i ciśnienia 35 MPa

Lp.	Nr zaczynu	Rodzaj cementu	Temp. [°C] Ciśnienie hydratacji [MPa]	Gęstość [kg/m ³]	Rozlewność [mm]	Odstój wody [%]	Filtracja [cm ³ /30 min]	Czas gęstnienia* [godz.–min]		Odczyty z aparatu Fann [obr./min]					
								30 Bc	100 Bc	600	300	200	100	6	3
10	10	Ce- ment G HSR	60°C 35 MPa	1660	300	0,0	4,6	2–44	3–15	163	87	60	32	3	2
11	11			1660	300	0,0	15,2	4–23	5–00	187	102	71	39	4	2
12	12			1480	295	0,0	15,0	4–26	5–11	237	128	89	48	4	3
13	13			1840	310	0,0	18,0	4–35	5–05	146	77	54	29	3	2
14	36	Ce- ment G HSR	60°C 35 MPa	1800	265	0,0	32,0	1–33	2–27	228	129	94	54	7	5
15	37			1810	230	0,0	32,0	1–35	2–09	222	128	94	57	14	11
16	38			1800	235	0,0	32,0	1–35	2–37	243	141	103	61	12	10
17	39			1800	285	0,0	30,0	5–15	6–00	218	117	84	47	6	4
18	40			1790	200	0,0	14,0	3–30	4–24	194	110	78	44	5	3

* Czas dochodzenia do temperatury 60°C wynosił 40 min

Tabela 6.15. Wyniki badań wybranych parametrów zaczynów cementowych dla temp. 40°C i ciśnienia 15 MPa

Lp.	Nr zaczynu	Rodzaj cementu	Temp. [°C] Ciśn. hydratacji [MPa]	Gęstość [kg/m ³]	Rozlewność [mm]	Odstój wody [%]	Filtracja [cm ³ /30 min]	Czas gęstnienia* [godz.-min]		Odczyty z aparatu Fann [obr./min]					
								30 Bc	100 Bc	600	300	200	100	6	3
1	14	Ce- ment CEM I 32,5R	40°C 15 MPa	1790	290	0,4	48,0	2-14	2-37	146	78	55	31	4	3
2	15			1800	265	1,5	1167	1-55	2-17	96	52	36	21	7	6
3	16			1830	300	1,0	3,6	2-38	2-55	114	59	40	21	2	1
4	17			1860	300	0,0	3,6	2-27	2-44	145	76	53	28	3	2
5	18			1650	240	0,0	3,6	1-40	2-25	166	91	65	37	9	8
6	19			1640	275	0,0	3,6	2-02	2-44	144	77	55	31	4	3
7	20			1530	200	0,0	4,0	1-33	2-24	205	111	82	51	22	21
8	21			1540	220	0,0	3,6	1-58	2-38	175	92	64	34	5	3
9	22			1490	280	0,0	4,0	2-45	3-03	149	82	57	30	3	2
10	34			1800	240	0,0	32,0	1-36	2-50	192	113	84	51	13	10
11	35			1800	260	0,0	11,0	2-42	4-24	230	130	95	55	8	6

* Czas dochożenia do temperatury 40°C wynosił 25 min

Tabela 6.16. Wyniki badań wybranych parametrów zaczynów cementowych dla temp. 25°C i ciśnienia 3 MPa

Lp.	Nr zaczynu	Rodzaj cementu	Temp. [°C] Ciśn. hydratacji [MPa]	Gęstość [kg/m ³]	Rozlewność [mm]	Odstój wody [%]	Filtracja [cm ³ /30 min]	Czas gęstnienia* [godz.-min]		Odczyty z aparatu Fann [obr./min]					
								30 Bc	100 Bc	600	300	200	100	6	3
1	23	Cement CEM I 32,5R	25°C 3 MPa	1750	240	0,2	56,0	2-13	2-40	148	78	66	35	13	10
2	24			1610	260	0,0	10,8	2-50	3-20	202	111	84	50	10	8
3	25			1510	270	0,0	10,4	3-12	3-48	226	128	90	51	7	4
4	33			1800	240	0,0	30,0	2-08	4-20	192	113	84	51	13	10

* Czas dochodzenia do temperatury 25°C wynosił 10 min

Tabela 6.17. Wyniki badań wybranych parametrów zaczynów cementowych dla temp. 80°C i ciśnienia 42 MPa

Lp.	Nr zaczynu	Rodzaj cementu	Temp. [°C] Ciśn. hydratacji [MPa]	Gęstość [kg/m ³]	Rozlewność [mm]	Odstój wody [%]	Filtracja [cm ³ / 30 min]	Czas gęstnienia* [godz.–min]		Odczyty z aparatu Fann [obr./min]					
								30 Bc	100 Bc	600	300	200	100	6	3
1	26	Ce- ment GHSR	80°C 42 MPa	1810	290	0,0	11,2	6–12	**	150	82	58	33	4	3
2	27			1810	300	0,0	7,4	4–10	**	139	74	52	29	4	3
3	28			1810	300	0,0	7,4	6–10		134	72	51	28	4	3
4	29			1830	300	0,0	7,2	5–08		141	77	54	30	4	3
5	30			1660	260	0,0	156	4–00		182	98	69	40	6	5
6	31			1660	280	0,0	5,2	4–32		104	55	39	22	3	2
7	32			1540	230	0,4	39,0	3–49		143	77	56	33	12	11
8	41			1830	290	0,0	24,0	5–10		231	129	91	51	5	3
9	42			1840	275	0,0	24,0	5–20		238	131	93	51	6	4

* Czas dochodzenia do temperatury 80°C wyniósł 80 min

** Badanie przerwano ze względu na długi czas trwania

Tabela 6.18. Parametry reologiczne zacyznow cementowych dla temp. 60°C i ciśnienia 35 MPa

Model reologiczny	Parametry reologiczne	Modyfikacja zacyznu – zacyzn nr:								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Model Newtona	Lepkość dynamiczna [Pa·s]	0,0511	0,3554	0,0750	0,0339	0,0976	0,0861	0,0347	0,0815	0,2161
	Współczynnik korelacji [–]	0,3682	0,9962	0,9959	0,9990	0,9977	0,9958	0,9960	0,9912	0,9927
Model Bingham	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,0311	0,3431	0,0715	0,0331	0,0769	0,0823	0,0332	0,0762	0,2021
	Granica płynięcia [Pa]	14,1133	3,4039	2,4421	0,5603	1,8840	2,6532	1,0323	3,7485	5,4851
	Współczynnik korelacji [–]	0,9582	0,9976	0,9983	0,9996	0,9990	0,9979	0,9980	0,9962	0,9973
	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	6,3946	0,8458	0,2980	0,1001	0,2420	0,2816	0,1539	0,4552	1,2318
Model Ostwalda–de Waele’a	Wykładnik potęgowy [–]	0,2623	0,8475	0,7875	0,8280	0,8271	0,8189	0,7680	0,7359	0,7076
	Współczynnik korelacji [–]	0,9860	0,9998	0,9974	0,9936	0,9974	0,9991	0,9924	0,9971	0,9986
	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,0127	0,3150	0,0646	0,0307	0,0715	0,0762	0,0294	0,0668	1,3876
Model Cassona	Granica płynięcia [Pa]	9,6928	0,4129	0,3319	0,0627	0,1899	0,2830	0,1708	0,6373	0,1666
	Współczynnik korelacji [–]	0,9906	0,9984	0,9994	0,9999	0,9996	0,9990	0,9987	0,9985	0,9993
	Granica płynięcia [Pa]	7,9695	0,0589	0,5525	0,2606	0,3313	0,2762	0,4701	0,6870	1,6524
Model Herschela–Bulkleya	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	1,1920	0,7376	0,1667	0,0452	0,1493	0,2055	0,0584	0,2571	0,6708
	Wykładnik potęgowy [–]	0,4869	0,8705	0,2787	0,9551	0,9047	0,8688	0,9190	0,8258	0,8089
	Współczynnik korelacji [–]	0,9970	0,9992	1,0000	0,9998	1,0000	1,0000	0,9987	0,9999	1,0000

Tabela 6.19. Parametry reologiczne zaczynów cementowych dla temp. 60°C i ciśnienia 35 MPa

Model reologiczny	Parametry reologiczne	Modyfikacja zaczynu – zaczyn nr:										
		10	11	12	13	36	37	38	39	40		
Model Newtona	Lepkość dynamiczna [Pa·s]	0,0835	0,0965	0,1219	0,0746	0,1198	0,1177	0,1289	0,1125	0,1017		
	Współczynnik korelacji [–]	0,9982	0,9967	0,9974	0,9981	0,9909	0,9830	0,9853	0,9960	0,9929		
Model Binghama	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,0810	0,0928	0,1178	0,0722	0,1118	0,1056	0,1170	0,1071	0,0959		
	Granica płynięcia [Pa]	1,7651	2,6417	2,9274	1,6890	5,6517	8,5679	8,3725	3,7851	4,0412		
	Współczynnik korelacji [–]	0,9992	0,9984	0,9987	0,9993	0,9961	0,9967	0,9959	0,9986	0,9965		
Model Ostwalda–de Waele’a	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	0,2372	0,2693	0,3344	0,2483	0,7139	2,0442	1,6599	0,5582	0,4156		
	Wykładnik potęgowy [–]	0,8371	0,8439	0,8440	0,8118	0,7252	0,5539	0,6018	0,7503	0,7852		
	Współczynnik korelacji [–]	0,9974	0,9995	0,9986	0,9995	0,9964	0,9762	0,9844	0,9933	0,9991		
Model Cassona	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,0756	0,0870	0,1109	0,0663	0,0976	0,0776	0,0913	0,0944	0,0873		
	Granica płynięcia [Pa]	0,1668	0,2375	0,2461	0,2002	0,9952	3,1259	2,5305	0,6368	0,5115		
	Współczynnik korelacji [–]	0,9997	0,9991	0,9994	0,9999	0,9985	1,0000	0,9996	0,9998	0,9982		
Model Herschela–Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	0,3204	0,2582	0,2656	0,4922	1,0563	4,5967	3,4104	1,2592	0,3272		
	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	0,1464	0,2117	0,2457	0,1256	0,3862	0,3335	0,4175	0,2300	0,3117		
	Wykładnik potęgowy [–]	0,9149	0,8817	0,8945	0,9206	0,8225	0,8352	0,8179	0,8903	0,8312		
	Współczynnik korelacji [–]	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000		

Tabela 6.20. Parametry reologiczne zacyznów cementowych dla temp. 40°C i ciśnienia 15 MPa

Model reologiczny	Parametry reologiczne	Modyfikacja zacyznu – zacyzn nr:					
		14	15	16	17	18	19
Model Newtona	Lepkość dynamiczna [Pa·s]	0,0751	0,0495	0,0577	0,0739	0,0862	0,0742
	Współczynnik korelacji [–]	0,9967	0,9904	0,9995	0,9986	0,9918	0,9962
Model Bingham	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,0717	0,0452	0,0567	0,0718	0,0794	0,0706
	Granica płynięcia [Pa]	2,4007	3,0538	0,7263	1,5065	4,7327	2,5048
	Współczynnik korelacji [–]	0,9990	0,9999	0,9998	0,9995	0,9993	0,9988
Model Ostwalda–de Waele’a	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	0,4068	1,1608	0,1248	0,2489	1,3616	0,4091
	Wykładnik potęgowy [–]	0,7346	0,4969	0,8792	0,8088	0,5626	0,7324
	Współczynnik korelacji [–]	0,9897	0,9363	0,9979	0,9941	0,9617	0,9905
Model Cassona	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,0624	0,0306	0,0538	0,0657	0,0588	0,0615
	Granica płynięcia [Pa]	0,4504	1,5054	0,0561	0,1891	1,8243	0,4681
	Współczynnik korelacji [–]	1,0000	0,9961	1,0000	1,0000	0,9993	0,9999
Model Herschela–Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	0,9999	2,9058	0,2343	0,5255	3,4121	0,9865
	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	0,1365	0,0508	0,0765	0,01140	0,1395	0,1426
	Wykładnik potęgowy [–]	0,9075	0,9833	0,9569	0,9336	0,9192	0,8991
	Współczynnik korelacji [–]	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999

Tabela 6.21. Parametry reologiczne zaczynów cementowych dla temp. 40°C i ciśnienia 15 MPa

Model reologiczny	Parametry reologiczne	Modyfikacja zaczynu – zaczyn nr:				
		20	21	22	34	35
Model Newtona	Lepkość dynamiczna [Pa·s]	0,1068	0,0893	0,0770	0,1027	0,1209
	Współczynnik korelacji [–]	0,9742	0,9983	0,9967	0,9786	0,9903
Model Bingham	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,0923	0,0862	0,0741	0,0910	0,1123
	Granica płynięcia [Pa]	10,2381	2,1822	2,0757	8,1872	6,0879
	Współczynnik korelacji [–]	1,0000	0,9996	0,9983	0,9954	0,9964
	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	4,6423	0,4346	0,2447	1,9166	0,8903
Model Ostwalda–de Waele’a	Wykładnik potęgowy [–]	0,4011	0,7494	0,8211	0,5441	0,6909
	Współczynnik korelacji [–]	0,9135	0,9875	0,9980	0,9789	0,9934
	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,0532	0,0755	0,0689	0,0663	0,0952
Model Cassona	Granica płynięcia [Pa]	6,1355	0,4174	0,2073	3,0225	1,2775
	Współczynnik korelacji [–]	0,9922	0,9999	0,9992	0,9998	0,9990
	Granica płynięcia [Pa]	10,3728	1,1480	0,1696	4,0607	1,6194
Model Herschela–Bulkleya	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	0,0875	0,1297	0,1692	0,3492	0,3752
	Wykładnik potęgowy [–]	1,0076	0,9413	0,8816	0,8076	0,8272
	Współczynnik korelacji [–]	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000
	Współczynnik korelacji [–]	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000

Tabela 6.22. Parametry reologiczne zacyznow cementowych dla temp. 80°C i ciśnienia 45 MPa

Model reologiczny	Parametry reologiczne	Modyfikacja zacyznu – zacyzn nr:										
		26	27	28	29	30	31	32	41	42		
Model Newtona	Lepkość dynamiczna [Pa·s]	0,0777	0,0714	0,0690	0,0729	0,0939	0,0533	0,0741	0,1204	0,1235		
	Współczynnik korelacji [–]	0,9952	0,9970	0,9965	0,9959	0,9955	0,9969	0,9853	0,9945	0,9953		
Model Bingham	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,0737	0,0682	0,0657	0,0693	0,0887	0,0510	0,0662	0,1145	0,1175		
	Granica płynięcia [Pa]	2,7930	2,2330	2,3043	2,5177	3,6098	1,6609	5,5456	4,1351	4,2024		
	Współczynnik korelacji [–]	0,9982	0,9992	0,9990	0,9986	0,9990	0,9991	0,9999	0,9972	0,9980		
Model Ostwalda–de Waele’a	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	0,4017	0,4146	0,4197	0,4109	0,7124	0,2849	2,2195	0,3884	0,5366		
	Wykładnik potęgowy [–]	0,7441	0,7225	0,7157	0,7289	0,6806	0,7370	0,4592	0,8223	0,7724		
	Współczynnik korelacji [–]	0,9936	0,9870	0,9872	0,9905	0,9833	0,9897	0,9298	0,9997	0,9963		
Model Cassona	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,0650	0,0588	0,0565	0,0603	0,0740	0,0444	0,0423	0,1066	0,1058		
	Granica płynięcia [Pa]	0,4704	0,4559	0,4755	0,4695	0,8783	0,3162	2,9422	0,4117	0,5926		
	Współczynnik korelacji [–]	0,9996	1,0000	1,0000	0,9998	1,0000	1,0000	0,9953	0,9983	0,9993		
Model Herschela–Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	0,8086	1,0596	1,0073	0,8771	1,8493	0,7572	5,3250	0,1796	0,8189		
	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	0,1742	0,1209	0,1259	0,1492	0,1705	0,0919	0,0745	0,3337	0,2928		
	Wykładnik potęgowy [–]	0,8767	0,9177	0,9067	0,8901	0,9062	0,9155	0,9830	0,8467	0,8691		
	Współczynnik korelacji [–]	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000		

Tabela 6.23. Parametry reologiczne zaczynów cementowych dla temp. 25°C i ciśnienia 3 MPa

Model reologiczny	Parametry reologiczne	Modyfikacja zaczynu – zaczyn nr:			
		23	24	25	33
Model Newtona	Lepkość dynamiczna [Pa·s]	0,7774	0,1058	0,1183	0,1027
	Współczynnik korelacji [–]	0,9791	0,9882	0,9930	0,9786
Model Binghama	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,0684	0,0967	0,1114	0,0910
	Granica płynięcia [Pa]	6,3253	6,4009	4,8701	8,1871
Model Ostwalda–de Waele’a	Współczynnik korelacji [–]	0,9969	0,9973	0,9970	0,9954
	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	2,1348	1,3522	0,6028	1,9166
Model Cassona	Wykładnik potęgowy [–]	0,4766	0,6018	0,7492	0,5441
	Współczynnik korelacji [–]	0,9472	0,9804	0,9968	0,9789
Model Herschela–Bulkleya	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,0405	0,0749	0,0986	0,0663
	Granica płynięcia [Pa]	3,0473	2,0172	0,7803	3,0225
Model Herschela–Bulkleya	Współczynnik korelacji [–]	0,9962	0,9998	0,9989	0,9998
	Granica płynięcia [Pa]	5,0958	3,2833	0,9070	4,0607
Model Herschela–Bulkleya	Współczynnik konsystencji [Pa·sn]	0,1242	0,2650	0,3336	0,3492
	Wykładnik potęgowy [–]	0,9144	0,8555	0,8428	0,8076
Model Herschela–Bulkleya	Współczynnik korelacji [–]	0,9977	0,9997	1,0000	1,0000

6.3.4. Wyniki badań odstoju wody w zaczynach cementowych

Uzyskane wyniki odstoju wody dla grupy przebadanych zaczynów zawierały się w zakresie od 0% do 3,4%. Jednak ze względu na wymagania dotyczące modyfikacji zaczynów pod kątem wyeliminowania możliwości powstawania mikronieszczelności na kontakcie stwardniały zaczyn cementowy–formacja skalna (bądź) rura okładzinowa zaczyny były modyfikowane, a do dalszych badań wytypowano składy nieposiadające odstoju wody wolnej.

6.3.5. Wyniki badań filtracji zaczynów cementowych

Filtracja w zaczynie cementowym uzależniona jest od współczynnika wodno-cementowego oraz od wielkości dodatku antyfiltracyjnego, a także dodatku lateksu oraz polimerów mających za zadanie powstrzymać migrację gazu. W tabelach od 6.13 do 6.17 widnieją wartości filtracji rzeczywistej (poziom centymetrów sześciennych filtratu po czasie, w którym filtrat się wydzielił) oraz filtracji przeliczonej w $\text{cm}^3/30 \text{ min}$.

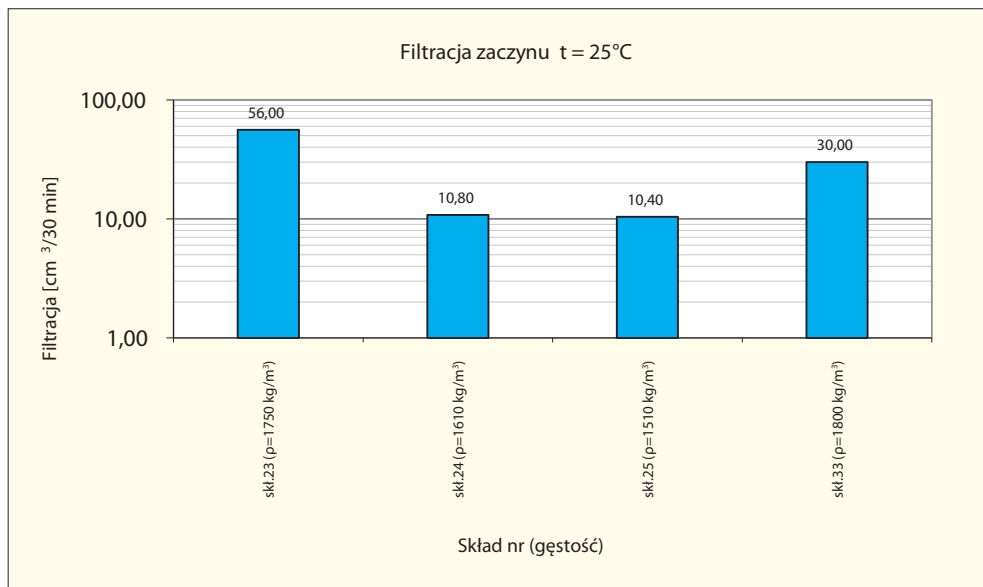
$$F = \frac{\sqrt{30}}{\sqrt{t}} \cdot F_{rz} [\text{cm}^3/30 \text{ min}] \quad (17)$$

gdzie:

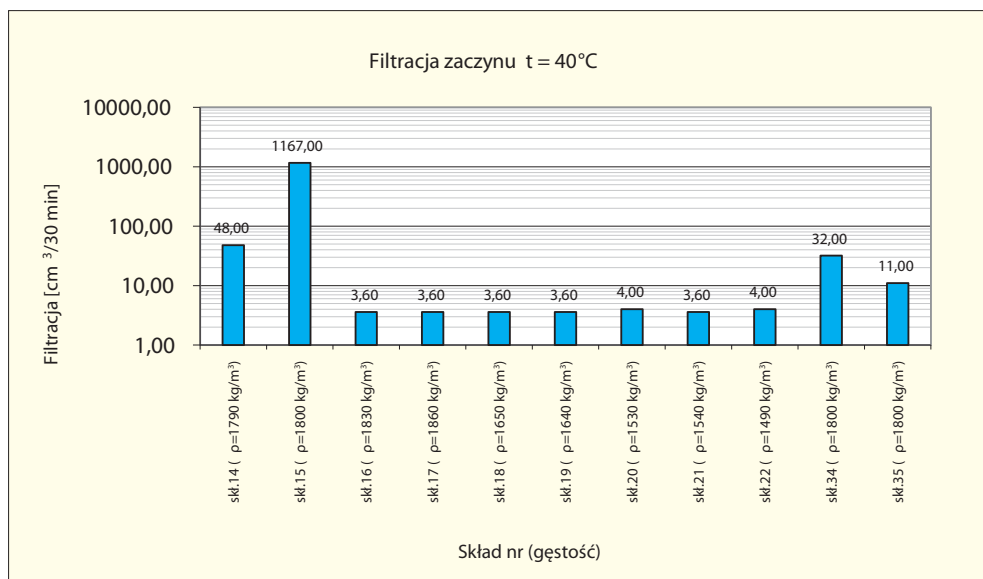
F_{rz} – filtracja rzeczywista [cm^3],

t – czas trwania filtracji [min].

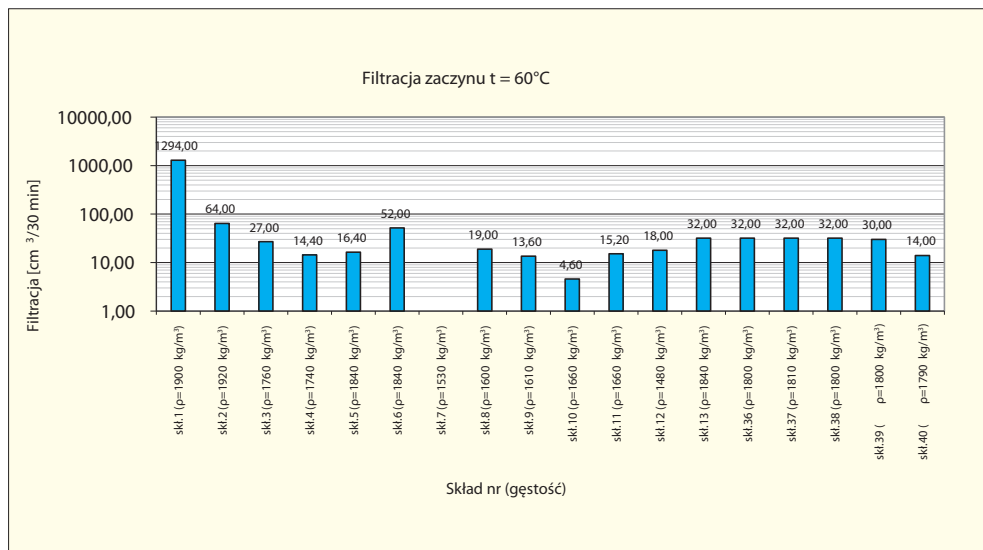
Filtracja zaczynów oznaczana była w temperaturach od 25°C do 80°C. Podczas modyfikacji receptur zaczynów kierowano się założeniem, by uzyskać jak najniższe jej wartości. Filtracja wytypowanych zaczynów dla temperatury 25°C zawierała się w zakresie od 10,4 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$ do 56,0 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$, filtracja zaczynów dla temperatury 40°C wynosiła od 3,6 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$ do 1167 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$, natomiast wśród receptur wytypowanych nie przekraczała wartości 48 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$. Filtracja zaczynów dla temperatury 60°C wynosiła od minimum 4,5 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$ do nawet 1254 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$, jednak po wprowadzeniu modyfikacji receptury wytypowane do dalszych badań posiadały filtrację od minimum 14 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$ do maksymalnie 27 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$. Filtracja wytypowanych zaczynów dla temperatury 80°C zawierała się natomiast w zakresie od 5,2 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$ do 39 $\text{cm}^3/30 \text{ min}$. Wartości te odpowiadały wymaganiom stawianym zaczynom mającym ograniczać występowanie ekshalacji gazu. Graficzne zestawienie wartości filtracji badanych zaczynów przedstawiono na rysunkach od 6.20 do 6.23.



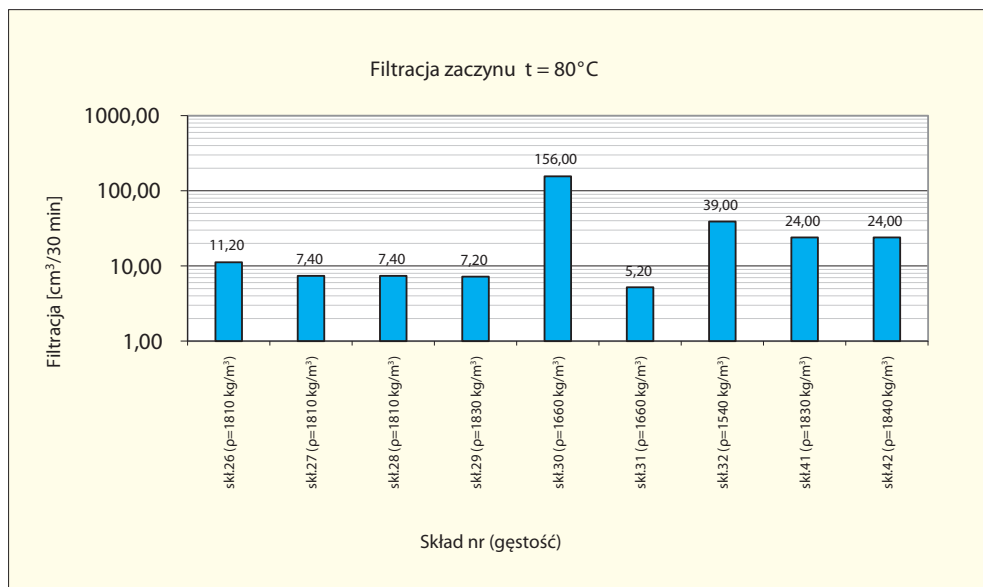
Rys. 6.20. Zestawienie filtracji zaczynów badanych w temp. 25°C



Rys. 6.21. Zestawienie filtracji zaczynów badanych w temp. 40°C



Rys. 6.22. Zestawienie filtracji zaczynów badanych w temp. 60°C



Rys. 6.23. Zestawienie filtracji zaczynów badanych w temp. 80°C

6.3.6. Wyniki badań czasu gęstnienia zaczynów cementowych

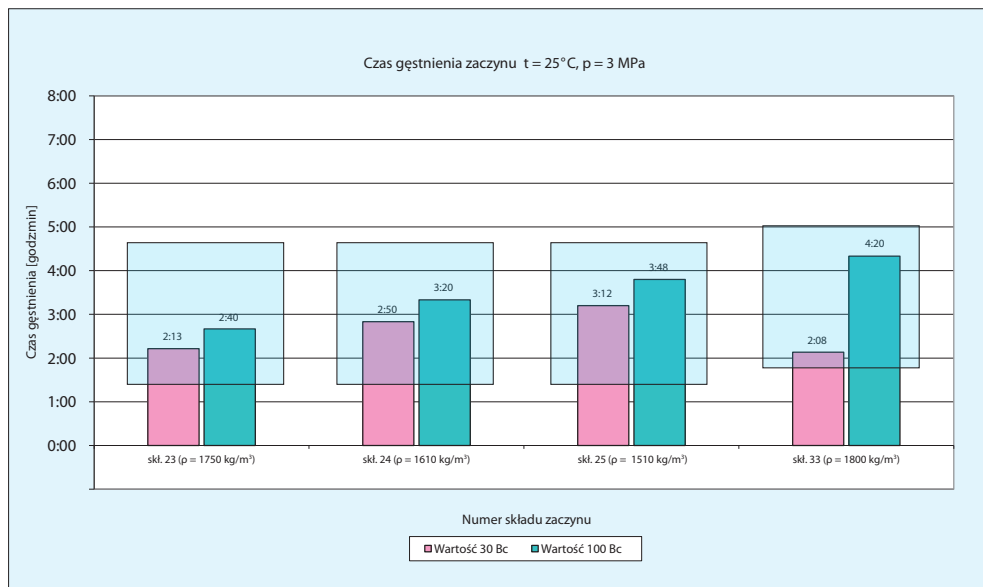
Badania czasu gęstnienia zaczynów cementowych prowadzono w zakresie temperatury od 25°C do 80°C i przy ciśnieniu od 3 MPa do 42 MPa. Czas gęstnienia danego zaczynu cementowego dobierany był w zależności od panujących warunków otworowych.

Zaczyny badane w temperaturze 25°C oraz ciśnieniu 3 MPa osiągały konsystencję 30 Bc po czasie od 2 godz. 8 min do maksymalnie 3 godz. i 12 min, natomiast koniec czasu gęstnienia 100 Bc zawierał się w przedziale od 3 godz. 20 min do 4 godz. 20 min. Wartości te są odpowiednie do danych warunków otworowych, więc wyróżnione w tabeli 6.16 oraz na rysunku 6.24 receptury zostały wytypowane do dalszych badań migracji w trakcie wiązania oraz narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej.

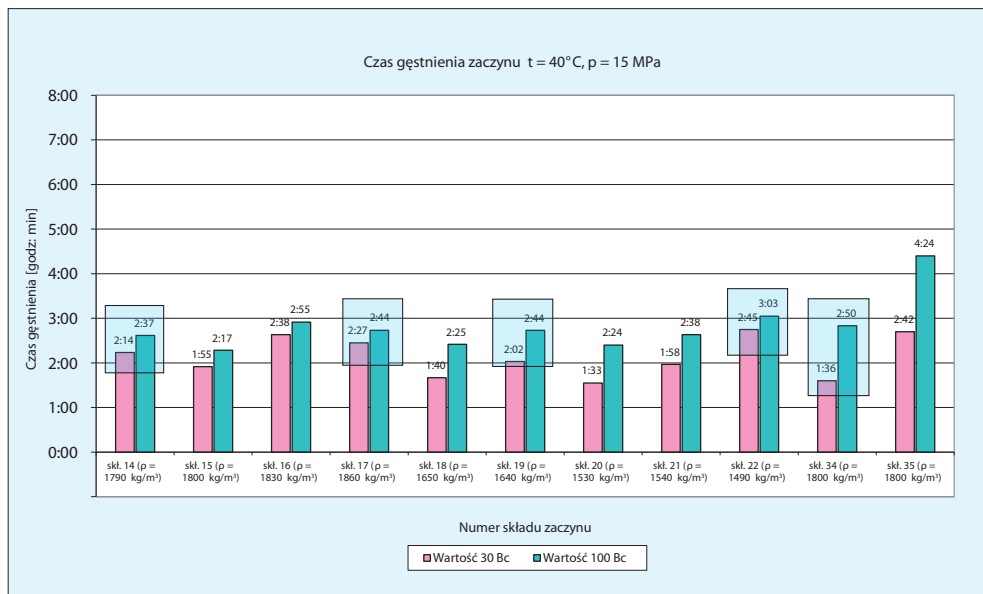
Wyróżnione w tabeli 6.15 oraz na rysunku 6.25 zaczyny cementowe badane w temperaturze 40°C oraz ciśnieniu 15 MPa wykazywały czas początku gęstnienia (30 Bc) od minimalnego, wynoszącego 1 godz. 36 min, do 2 godz. 27 min, natomiast czas końca gęstnienia (100 Bc) zawierał się pomiędzy 2 godz. 25 min a 3 godz. 3 min.

W tabelach 6.13 oraz 6.14 i na rysunkach 6.26 i 6.27 przedstawiono wytypowane zaczyny, których czas gęstnienia badany był w temperaturze 60°C i ciśnieniu 35 MPa. Wyróżnione do dalszych badań składy zaczynów charakteryzowały się odpowiednimi do danych warunków czasami gęstnienia, zawierającymi się w przedziale od ok. 3 do 4 godz. czasu początku gęstnienia oraz do wynoszącego 4–6 godz. czasu końca gęstnienia.

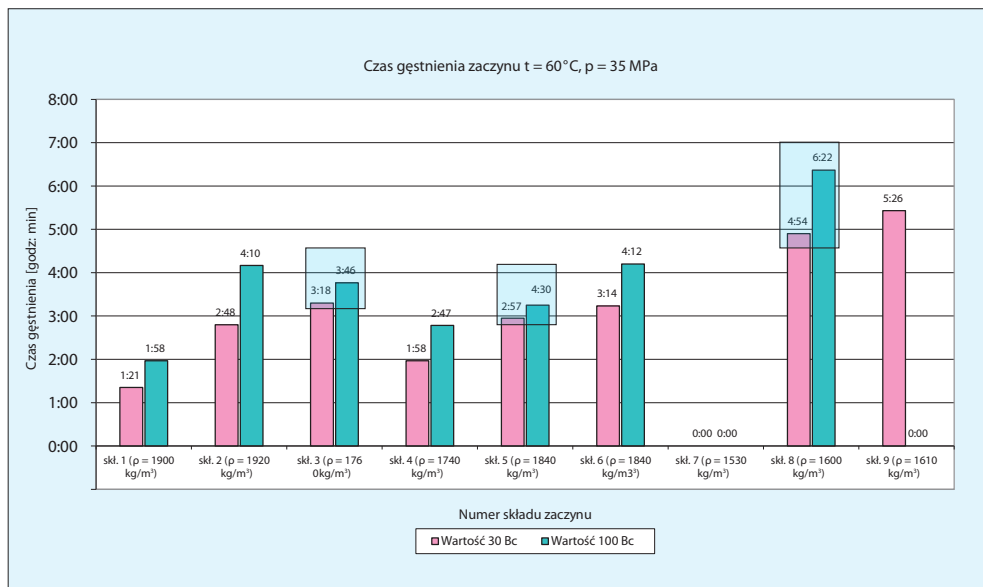
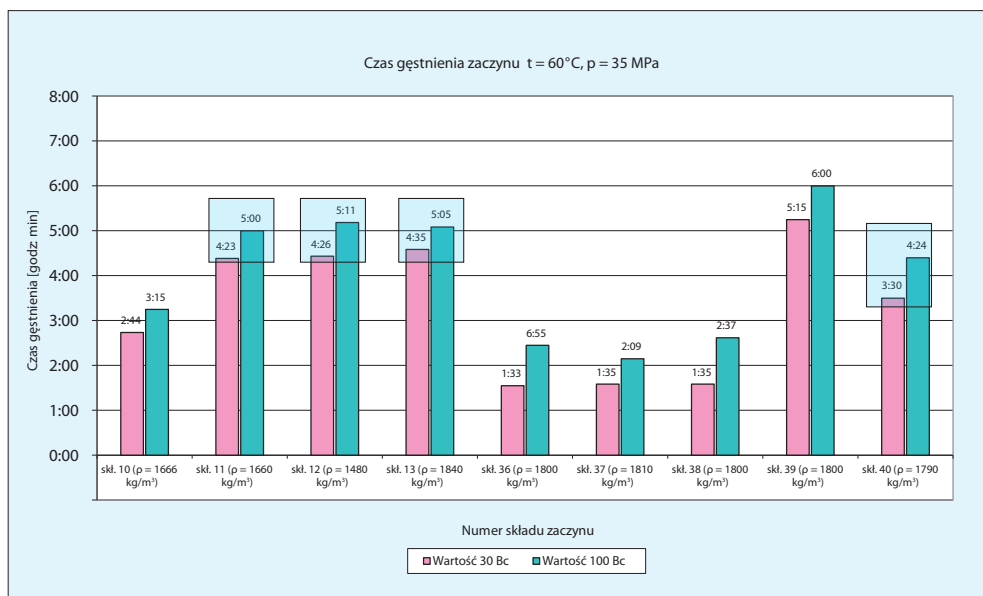
Zaczyny opracowane do zastosowania w warunkach otworowych odpowiadających temperaturze 80°C oraz ciśnieniu 42 MPa przedstawiono w tabeli 6.17 oraz na rysunku 6.28. Składy charakteryzowały się osiągnięciem czasu początku gęstnienia od niespełna 4 godz. do ponad 6 godz., natomiast czas końca gęstnienia (100 Bc) widoczny był po upływie od 4 godz. 30 min do prawie 7 godz. Na wykresach (rys. 6.25–6.28) zaznaczone zostały składy wytypowane do dalszych badań.

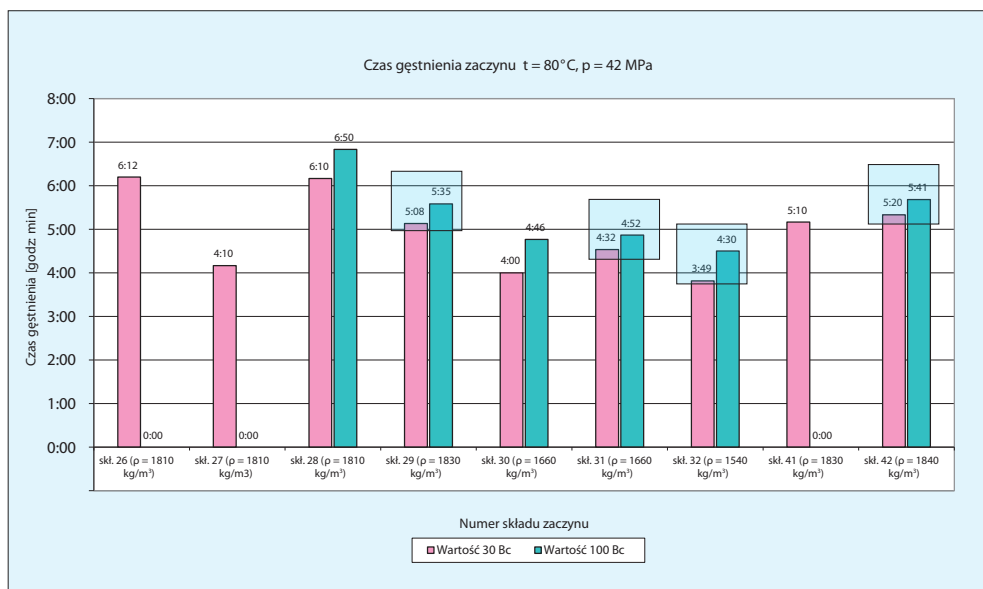


Rys. 6.24. Zestawienie czasów gęstnienia zaczynów badanych w temp. 25°C i ciśnieniu 3 MPa



Rys. 6.25. Zestawienie czasów gęstnienia zaczynów badanych w temp. 40°C i ciśnieniu 15 MPa

Rys. 6.26. Zestawienie czasów gęstnienia zaczynów badanych w temp. 60°C i ciśnieniu 35 MPaRys. 6.27. Zestawienie czasów gęstnienia zaczynów badanych w temp. 60°C i ciśnieniu 35 MPa (ciąg dalszy)

Rys. 6.28. Zestawienie czasów gęstnienia zacinów badanych w temp. 80°C i ciśnieniu 42 MPa

6.3.7. Wyniki testów na migrację gazu w trakcie wiązania zacinów cementowych

Po dokonaniu analizy wyników wcześniej przeprowadzonych badań parametrów decydujących o efektywności uszczelniania przestrzeni pierścieniowej wytypowano receptury spełniające wymagania odnośnie do zastosowania ich w warunkach podwyższonego ryzyka wystąpienia ekshalacji gazu. Następnie receptury te zastosowano w badaniach migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego w warunkach otworopodobnych. W niniejszym rozdziale przedstawione zostały wyniki tylko pozytywnych testów na migrację gazu, tj. po trzy wyniki badań migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu (dla trzech gęstości, uzależnionych od dodatku mikrosfery) w każdej temperaturze, tj. 25°C , 40°C , 60°C oraz 80°C .

W tabelach 6.24, 6.26, 6.28 i na rysunkach 6.29–6.31 przedstawiono wyniki testów zacinów badanych w temperaturze 25°C .

Tabela 6.24 przedstawia wyniki testu na migrację gazu dla zaczynu nr 23, o składzie podanym w tablicy 6.1. Jest to zaczyn bez dodatku mikrosfery, czyli tzw. czysty, o gęstości

1750 kg/m³. W trakcie badania zaczynu przez pierwsze 2 godz. ciśnienie hydrostatyczne utrzymywało się na zadanym poziomie – ok. 5,9–6,0 MPa. Po wskazanym czasie wartość ta zaczęła spadać, aż przy końcu trwania badania, po 6 godz. 30 min, zanotowano wartość 2,62 MPa. Zmiana położenia tłoka była zauważalna już od samego początku i na końcu badania odczytano spadek o 2,07 cm w porównaniu do położenia pierwotnego. Wydzielanie się filtratu występowało tylko z górnej części kolumny, a jego wartość na końcu badania wynosiła 9,51 cm³. Z dolnej części kolumny filtrat nie wydzieliał się, co miało pozytywny wpływ na właściwości zaczynu zapobiegającego migracji gazu. Początek wiązania zaczynu odnotowano po czasie 3 godz., natomiast koniec wiązania 30 min później. W tym czasie zaczyn w kolumnie pomiarowej posiadał wartość ciśnienia hydrostatycznego równą 4,38 MPa, czyli nie mniejszą niż zadane ciśnienie porowe (3,5 MPa), co w przeciwnym razie mogłoby skutkować przedostaniem się gazu do przestrzeni uszczelniającej. Po czasie 6 godz. 30 min nie stwierdzono przechodzenia gazu przez zaczyn po zamknięciu przeciwcisnienia.

W tabeli 6.25 zamieszczone są wyniki badań zaczynu nr 24, o składzie podanym w tablicy 6.2. Jest to skład o zawartości 10% mikrosfery i gęstości 1610 kg/m³. Zaczyn ten utrzymywał zadane ciśnienie hydrostatyczne (ok. 6,0 MPa) przez pierwsze 6 godz. trwania badania. Następnie od tego momentu aż do zakończenia badania (10 godz.) ciśnienie zmniejszało się, osiągając w końcu wartość 3,0 MPa. Początek wiązania zaczynu stwierdzono po 7 godz. badania, natomiast koniec wiązania – godzinę później, gdy ciśnienie hydrostatyczne zaczynu wynosiło 4,57 MPa; wartość ta przewyższała ciśnienie porowe, uniemożliwiając migrację gazu. Z zaczynu nie wydzieliał się filtrat – zarówno z górnej, jak i z dolnej części kolumny, a ruch tłoka był niewielki i systematyczny, osiągając wartość 1,13 cm po 10 godz. trwania badania (rys. 6.30). Również w tym badaniu nie stwierdzono przechodzenia gazu przez zaczyn podczas końcowej próby ciśnieniowej.

Tabela 6.26 opisuje zaczyn nr 25, o składzie przedstawionym w tablicy 6.3. Charakteryzuje się on zawartością 20% mikrosfery i gęstością 1510 kg/m³. Ciśnienie hydrostatyczne tego zaczynu pozostawało na poziomie ok. 6,3–6,4 MPa przez prawie cały okres badania. Jedynie w końcowych 2 godz. ciśnienie nieznacznie spadało i doszło do wartości 5,7 MPa po 8 godz. 45 min (rys. 6.31). Filtrat w badanym zaczynie wydzieliał się jedynie z górnej części cylindra, osiągając wartość 1,01 cm³ w końcowym etapie badania. Również ruch tłoka następował powoli i równomiernie, aż do wartości 1,27 cm na końcu badania. Czasy początku wiązania oraz końca wiązania zanotowano odpowiednio po 6 godz. oraz 7 godz. W tym momencie ciśnienie hydrostatyczne wynosiło 6,15 MPa, co przewyższało wartość ciśnienia porowego. Podczas próby ciśnieniowej

wykonanej po zakończeniu głównego etapu badania zacin blokował przechodzenie gazu po zamknięciu zaworu ciśnienia.

Tabele 6.27, 6.28 i 6.29 przedstawiają wyniki testów migracji gazu dla zacinów badanych w temperaturze 40°C; na rysunkach 6.32–6.34 migrację zobrazowano graficznie.

W tabeli 6.27 zamieszczono dane dotyczące zacinu nr 14 (gęstość 1790 kg/m³), o składzie przedstawionym w tablicy 6.4. Ciśnienie hydrostatyczne w trakcie badania tego zacinu utrzymywało się na stałym, zadanym poziomie (6,2 MPa) przez pierwsze 4 godz., a następnie zaczęło systematycznie spadać, aż do 8 godz. 30 min czasu trwania badania, gdy osiągnęło wartość ok. 3,6 MPa, która utrzymywała się do zakończenia testu (rys. 6.32). Ruch tłoka był także nieznaczny i systematyczny, gwałtowniejsze spadki obserwowano dopiero po 4 godz. oraz po 8 godz., a wartość końcowa spadku tłoka wynosiła 0,75 cm. Filtrat wydzielał się tylko z górnej części kolumny (wartość 1,1 cm³ po czasie 8 godz. 45 min), co przedstawiało pozytywne właściwości zacinu w zakresie zapobiegania migracji gazu. Początek wiązania zanotowano po 5 godz. 30 min, a koniec godzinę później. Wartość ciśnienia hydrostatycznego wynosiła w tym czasie 5,71 MPa i uniemożliwiała przejście ciśnienia porowego do zacinu. Nie stwierdzono przechodzenia gazu w próbie ciśnieniowej po zakończeniu badania.

Tabela 6.28 prezentuje wyniki badania migracji gazu dla zacinu nr 19, którego skład znajduje się w tablicy 6.5. Jest to zacin o zawartości 10% mikrosfery i gęstości 1640 kg/m³. Podczas trwania badania ciśnienie hydrostatyczne utrzymywało się na zadanej wartości (6,2 MPa) przez 2 godz., a następnie spadało, by ulec wyrównaniu przy wartości ok. 3,6 MPa, co wystąpiło po czasie 3 godz. 30 min. Filtrat wydzielał się zarówno z górnej, jak i z dolnej części cylindra, jednak z tej pierwszej w znacznie większym stopniu, osiągając wartość 8,58 cm³ przy końcu badania. Z dolnej części cylindra wydzieliło się jedynie 7,8 cm³ filtratu. Ruch tłoka widoczny był do czasu 3 godz. 45 min, po czym ustał. Wartości początku i końca wiązania zanotowano odpowiednio po 3 godz. 30 min oraz po 4 godz. badania. W tym czasie ciśnienie hydrostatyczne – pomimo że minimalnie – to jednak przewyższało ciśnienie porowe, a w związku z tym uniemożliwiała migrację gazu ze strefy porowej. Nie stwierdzono przechodzenia gazu przez zacin po zakończeniu badania.

W tabeli 6.29 zamieszczono wyniki badania migracji gazu dla zacinu nr 22, przedstawionego w tablicy 6.6. Zacin miał gęstość 1490 kg/m³ i zastosowano w nim dodatek 20% mikrosfery. W trakcie badania ciśnienie hydrostatyczne w zacinie utrzymywało się na stałym poziomie ok. 6,2 MPa przez 5 godz. 45 min, zaś po tym czasie zaczęło systematycznie spadać, aż do osiągnięcia wartości 2,0 MPa po 9 godz. 15 min – wartość

ta utrzymywała się jeszcze przez 45 min (rys. 6.34). W badaniu tym filtrat wydzieliał się nieznacznie jedynie z dolnej części cylindra w czasie od 0 do 5 godz., a następnie objętości wydzielanego filtratu wzrastały. W sumie odebrano 1,84 cm³ filtratu. Tłok opadał w sposób ciągły do wartości 1,25 cm po 10 godz. badania. Początek wiązania widoczny był po 4 godz. 15 min, a koniec po 5 godz. W tym czasie ciśnienie hydrostatyczne wynosiło 6,31 MPa, co uniemożliwiało przejście medium gazowego w strukturę zaczynu. Nie stwierdzono zatem przechodzenia gazu przez zaczyn.

W tabelach 6.30, 6.31 i 6.32 oraz na rysunkach 6.35–6.37 przedstawiono wyniki testów zaczynów badanych w temperaturze 60°C.

Tabela 6.30 opisuje zaczyn nr 13, którego skład i wyniki badań wstępnych opisane są w tablicy 6.7 oraz przedstawione na rysunku 6.35. Jest to zaczyn o normalnej gęstości wynoszącej 1840 kg/m³. Test przeprowadzony został w temperaturze 60°C. W trakcie pomiaru ciśnienie hydrostatyczne zaczynu utrzymywało się na poziomie zadanego na tłok (ok. 6,2 MPa) przez pierwsze 3 godz. 30 min. Po tym czasie wartość nieznacznie spadła i znajdowała się na poziomie 6,0 MPa. W początkowym etapie (do 1 godz. 45 min trwania testu) tłok podnosił się, co skutkowało ujemnymi wartościami odczytu, a następnie opadał, uzyskując wartość 0,13 cm po 10 godz. testu. Filtrat wydzieliał się powoli, w małych ilościach tylko z górnej części cylindra i po 10 godz. uzyskano wartość 0,27 cm³. Po 10 godz. badanie przerwano – nie stwierdzono przechodzenia gazu przez zaczyn.

Tabela 6.31 przedstawia zaczyn nr 8, którego skład zamieszczono w tablicy 6.8 oraz na rysunku 6.36. Jest to zaczyn o zawartości 10% dodatku mikrosfery i o gęstości wynoszącej 1605 kg/m³. Test przeprowadzony został w temperaturze 60°C. W trakcie pomiaru ciśnienie hydrostatyczne zaczynu utrzymywało się na poziomie zadanego na tłok (ok. 6,2 MPa). Tłok przez cały pomiar nieznacznie się przesunął, do wartości 0,52 cm na końcu pomiaru. Podczas badania z dolnej części cylindra nie wydzieliał się filtrat, natomiast z górnej wydzielilo się go 0,09 cm³ i wartość ta nie zmieniła się do końca trwania testu. Początek wiązania (pw) zaczynu nastąpił po 5 godz. 45 min, natomiast koniec (kw) po 6 godz. 20 min. Badanie zakończono po 7 godz. 45 min i nie stwierdzono przechodzenia gazu przez zaczyn po zamknięciu przeciwcisnienia.

W tabeli 6.32 opisano zaczyn nr 12, o składzie zamieszczonym w tablicy 9. Jest to zaczyn o zawartości 20% mikrosfery i gęstości 1480 kg/m³ – trzeci z grupy zaczynów dla temperatury 60°C. Również ciśnienie hydrostatyczne tego zaczynu utrzymywało się na poziomie 6,2–6,3 MPa przez cały okres badania. Zmiana położenia tłoka w przypadku tego zaczynu była bardziej widoczna niż w poprzednich. Już na samym początku tłok

zmienił położenie o 0,4 cm, a następnie w czasie badania przesuwiał się powoli jeszcze 0,1 cm i po 10 godz. uzyskał wartość 1,41 cm spadku. Filtrat wydzieliał się zarówno z dolnej, jak i górnej części cylindra, przy czym z dolnej pochodziła znacznie większa jego ilość i po 10 godz. badania uzyskano wartość 1,95 cm³, natomiast z górnej części przez pierwsze 2 godz. 15 min filtrat się nie wydzieliał, a później wydzieliał się systematycznie w niewielkich ilościach i na końcu badania wartość wynosiła 0,59 cm³. Po zakończeniu badania (10 godz.) wykonano próbę na przechodzenie gazu i pomimo stosunkowo dużej ilości filtratu z dolnej części cylindra po zamknięciu przeciwcisnienia gaz nie przechodził przez zaczyn.

Tabele 6.33, 6.34 i 6.35 przedstawiają badania składów zaczynów dla temperatury 80°C, a na rysunkach 6.38–6.40 zaprezentowano wyniki testów wytypowanych zaczynów.

Tabela 6.33 zawiera wyniki zaczynu nr 29, o składzie zamieszczonym w tablicy 6.10. Jego gęstość wynosi 1830 kg/m³. Ciśnienie hydrostatyczne w trakcie badania tego zaczynu utrzymywało się na stałym, zadanym poziomie (6,2 MPa) przez pierwsze 3 godz. 30 min, a następnie zaczęło systematycznie spadać, aż do osiągnięcia wartości 4,16 MPa na końcu badania (rys. 6.38). Ruch tłoka był także nieznaczny i systematyczny, a wartość końcowa spadku tłoka wynosiła 0,41 cm. Filtrat wydzieliał się tylko z górnej części kolumny, osiągając 1,3 cm³ po czasie 3 godz. 15 min – do końca trwania badania wartość ta nie uległa już zmianie. Początek wiązania zanotowano po 6 godz., a koniec 30 min później. Wartość ciśnienia hydrostatycznego wynosiła w tym czasie 4,68 MPa, co uniemożliwiało wtargnięcie gazu do zaczynu. Nie stwierdzono zatem przechodzenia gazu w próbie ciśnieniowej po zakończeniu badania.

Tabela 6.34 przedstawia zaczyn nr 31, o składzie widocznym w tablicy 6.11. Zawierał on 10% dodatku mikrosfery, a jego gęstość wynosiła 1660 kg/m³. Zaczyn ten utrzymywał zadane ciśnienie hydrostatyczne (ok. 6,1 MPa) przez 2 godz. 30 min. Następnie ciśnienie zaczęło równomiernie spadać, aż do wartości 1,06 MPa na koniec (5 godz.) badania. Skok tłoka przebiegał w sposób łagodny i systematyczny. Filtrat wydzieliał się tylko z górnej części cylindra. Początkowo, po 15 min badania, wydzielilo się 2,5 cm³ filtratu, w dalszej kolejności – do 4 godz. filtrat nie wydzieliał się i dopiero po tym czasie ponownie zanotowano 1,2 cm³ filtratu, a później: 0,8 cm³, 0,6 cm³, 0,3 cm³ – następnie nie notowano już wystąpienia filtratu. Sytuacja taka może być spowodowana zniszczeniem struktury mikrosfery w danych warunkach. Początek wiązania (pw) uzyskano po 4 godz., zaś koniec (kw) – 45 min później. W tym czasie wartość ciśnienia hydrostatycznego wynosiła 3,0 MPa dla pw oraz 1,06 MPa dla kw. Obydwie wartości są mniejsze niż zadane ciśnienie porowe (3,5 MPa), co wiąże się

z przedostaniem się gazu z symulowanej strefy złożowej do struktury zaczynu, zanim nastąpiło jego związanie. Już na tym etapie badania można było stwierdzić, że przez zaczyn gaz będzie przechodził. Po wykonaniu próby ciśnieniowej na końcu badania potwierdzono przechodzenie gazu przez zaczyn po zamknięciu przeciwcisnienia. Zaczyn nie był odporny na działanie medium gazowego.

Tabela 6.35 przedstawia zaczyn nr 32, o składzie zaprezentowanym w tablicy 6.12; zawiera on 20-procentowy dodatek mikrosfery i ma gęstość równą 1540 kg/m^3 . W trakcie testów w zaczynie tym nie utrzymywało się zadane ciśnienie (6,2 MPa) – spadło ono do wartości 5,7 MPa. Filtrat wydzielał się tylko z górnej części cylindra, lecz w bardzo dużych ilościach (od 3,6 do $8,3 \text{ cm}^3$ /odczyt). Skok tłoka był nieprzewidywalny: na początku badania przesunął się 1,3 cm, następnie powoli przemieszczał się do momentu, gdy po czasie 1 godz. 30 min nastąpił jego gwałtowny spadek o 2,4 cm, co w sumie dało 4,05 cm skoku tłoka w ciągu całego badania. W tym samym czasie (1 godz. 30 min) uzyskano wcześniej wspomnianą dużą ilość filtratu, wynoszącą $8,3 \text{ cm}^3$. Fakt taki można tłumaczyć zniszczeniem struktury mikrosfer. Literatura podaje zakres stosowalności dodatku mikrosfery do ok. 45 MPa przy ilości do 10% dla temperatury 80°C . W tym badaniu w zaczynie znajdowało się 20% mikrosfery. Działająca na zaczyn wysoka temperatura oraz ciśnienie w warunkach statycznych mogły mieć działanie destrukcyjne, co widoczne jest na rysunku 6.40. Badanie przerwano po czasie, gdy przez zaczyn zaczął przechodzić gaz.

Tabele 6.36, 6.37 i 6.38 oraz 6.39 przedstawiają badania migracji gazu w temperaturach 25°C , 40°C , 60°C oraz 80°C w odniesieniu do zaczynów z dodatkiem środka zapobiegającego migracji gazu GS. Na rysunkach 6.41–6.44 przedstawiono wyniki testów wytypowanych zaczynów.

W tabeli 6.36 zamieszczono dane dotyczące zaczynu nr 33 (o składzie przedstawionym w tablicy 13), który został wzbogacony o 7% dodatku GS w celu wyeliminowania zjawiska migracji gazu. Badanie tego zaczynu przeprowadzono w temperaturze 25°C ; jego gęstość wynosiła 1800 kg/m^3 . Ciśnienie hydrostatyczne w trakcie badania utrzymywało się przez początkowe 2 godz. 45 min na zadanym poziomie 6,2 MPa, a następnie zaczęło powoli spadać do wartości 5,68 MPa na końcu badania (rys. 59). Ruch tłoka był minimalny i po 9 godz. 30 min (koniec badania) doszedł do poziomu 0,4 mm. Filtrat wydzielał się tylko z górnej części cylindra, jego wartość była niewielka i po zakończeniu badania wynosiła $0,22 \text{ cm}^3$. Początek wiązania zanotowano po 6 godz. 15 min, a koniec po 7 godz. 30 min. Wartość ciśnienia hydrostatycznego wynosiła w trakcie analiz 5,86 MPa i tym samym uniemożliwiła przejście gazu do zaczynu cementowego. Nie stwierdzono przechodzenia gazu w próbie ciśnieniowej po zakończeniu badania.

W tabeli 6.37 przedstawiony jest zacyzyn nr 35, którego skład opisano w tablicy 6.14. Również ten zacyzyn zawierał dodatek 7% GS w celu wyeliminowania zjawiska migracji gazu. Gęstość wynosiła 1800 kg/m^3 , a temperatura badania 40°C . Ciśnienie hydrostatyczne utrzymywało zadana wartość ok. 6,2 MPa przez 2 godz. 45 min, by następnie spadać (rys. 6.42) do końcowej wartości 4,8 MPa. Ruch tłoka był jednolity i powolny, filtrat wydzielał się tylko z górnej części cylindra ($1,71 \text{ cm}^3$ na koniec badania), co potwierdzało właściwości antimigracyjne zacyzynu. Wartości początku i końca wiązania uzyskano odpowiednio po 4 godz. 30 min oraz 5 godz. 30 min. Wartość ciśnienia hydrostatycznego wynosiła w tym czasie 5,8 MPa, co uniemożliwiało przejście gazu ze strefy ciśnienia porowego. Próba ciśnieniowa po zakończeniu badania potwierdza brak przechodzenia gazu.

Tabela 6.38 prezentuje zacyzyn nr 40 (skład w tablicy 6.15). Jego gęstość wynosiła 1790 kg/m^3 ; został poddany testowi w temperaturze 60°C . Podczas badania ciśnienie hydrostatyczne utrzymywało się na stałym poziomie przez 5 godz. 45 min, a później zaczęło gwałtownie spadać do wartości 2,3 MPa na końcu badania (rys. 6.43). Skok tłoka był minimalny, a objętość filtratu z górnej części cylindra wynosiła $2,51 \text{ cm}^3$ w momencie zakończenia badania. Z dolnej części cylindra nie wydzielał się filtrat, co potwierdzało działanie przeciwmigracyjne zacyzynu. Początek wiązania zanotowano po 5 godz. 30 min, natomiast koniec po 6 godz. W tym czasie wartość ciśnienia hydrostatycznego wynosiła 4,6 MPa i była wyższa niż ciśnienie porowe (3,5 MPa), co zapobiegało przechodzeniu gazu w masę zacyzynu. Również w tym przypadku po zakończeniu badania nie stwierdzono przechodzenia gazu w próbie ciśnieniowej.

Tabela 6.39 przedstawia zacyzyn nr 42, o składzie widocznym w tablicy 6.16, z dodatkiem 7% GS i o gęstości 1840 kg/m^3 . Badanie tego zacyzynu przeprowadzone zostało w temperaturze 80°C . W przypadku zacyzynu nr 42 ciśnienie hydrostatyczne utrzymywało się na poziomie 6,0–6,2 MPa przez okres 3 godz. 45 min, by kolejno spaść do 3,62 MPa po 6 godz., wzrosnąć do wartości 5,15 MPa (7 godz.) i ponownie obniżyć się. Zachowanie takie można powiązać z osiągniętym czasem końca wiązania, uzyskanym po 6 godz. badania, gdy ciśnienie hydrostatyczne prawie zrównało się z ciśnieniem porowym (rys. 6.44), co mogłoby skutkować przejściem gazu z przestrzeni o ciśnieniu porowym (3,5 MPa) do strefy zacyzynu. Odnotowane zostało to przez czujnik ciśnienia hydrostatycznego jako ponowny wzrost ciśnienia. Pomimo tego stanu po zakończeniu badania wykonano próbę ciśnieniową, na której podstawie nie stwierdzono przechodzenia gazu przez zacyzyn. Zauważono, że skład nr 42 jest odporny na działanie migracji gazu. Należy zaznaczyć, że czas końca wiązania powinien być nieco przyspieszony. Filtrat wydzielał się jedynie z górnej części cylindra, a jego wartość po zakończeniu badania wynosiła $7,6 \text{ cm}^3$.

Tablica 1. Skład zaczynu nr 23

woda wodociągowa	w/c = 0,52
Odpieniacz	1,00%
Uplynniciarz	0,30%
Antyfiltrat	0,10%
Lateks	10,0%
Stabilizator	2,00%
przyspieszacz	4,00%
mikrocement	20,0%
CEM 32,5R	100,0%
dod. spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann:

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	148	78	66	35	26	22	13	10	49

Parametry zaczynu cementowego:

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,12
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	5,09
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	23,5

Gęstość	[kg/m ³]	1750
Rozlewność	[mm]	240
Odstój wody	[%]	0,2
Filtracja	[cm ³ /30 min]	56,0

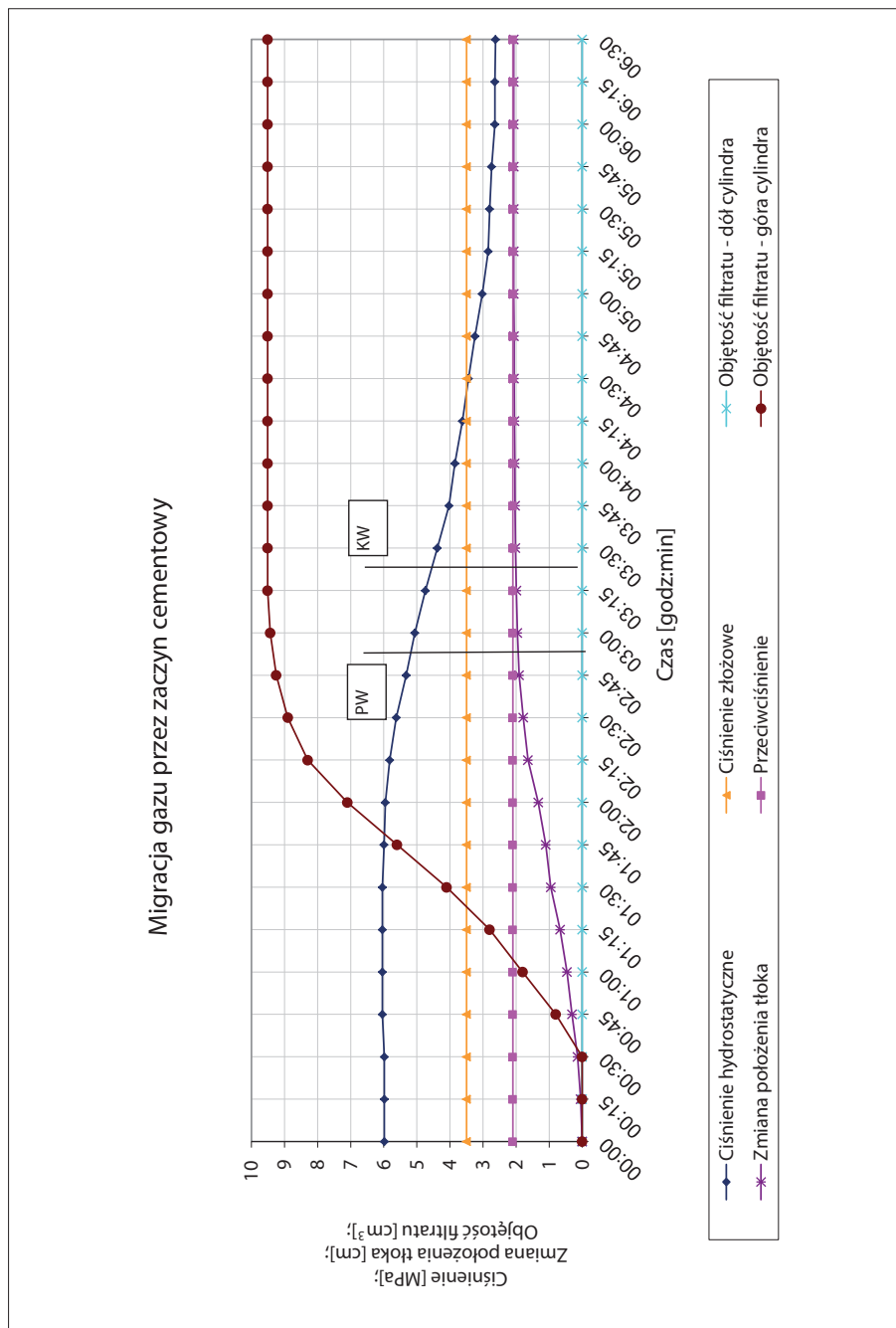
Czas gęstnienia [godz.:min]*	25°C 3 MPa	30 Bc:	2:13
		100 Bc:	2:40

* Czas dochodzenia do temperatury 25°C wynosił 10 min.

Tabela 6.24. Zaczyn nr 23 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (naraśnianie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwnociśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (naraśnianie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (naraśnianie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	5,98	0,00	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
0:15	5,98	0,05	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,05	0,00
0:30	5,98	0,14	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,09	0,00
0:45	6,04	0,31	0,00	2,10	0,80	3,50	0,00	0,17	0,80
1:00	6,04	0,46	0,00	2,10	1,80	3,50	0,00	0,15	1,00
1:15	6,04	0,67	0,00	2,10	2,80	3,50	0,00	0,21	1,00
1:30	6,04	0,95	0,00	2,10	4,10	3,50	0,00	0,28	1,30
1:45	5,99	1,10	0,00	2,10	5,60	3,50	0,00	0,15	1,50

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
2:00	5,95	1,33	0,00	2,10	7,10	3,50	0,00	0,23	1,50
2:15	5,82	1,64	0,00	2,10	8,30	3,50	0,00	0,31	1,20
2:30	5,62	1,78	0,00	2,10	8,90	3,50	0,00	0,14	0,60
2:45	5,32	1,91	0,00	2,10	9,25	3,50	0,00	0,13	0,35
3:00	5,06	1,96	0,00	2,10	9,43	3,50	0,00	0,05	0,18
3:15	4,74	1,99	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,04	0,08
3:30	4,38	2,02	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,03	0,00
3:45	4,03	2,03	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,01	0,00
4:00	3,85	2,04	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,01	0,00
4:15	3,62	2,05	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,01	0,00
4:30	3,44	2,06	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,01	0,00
4:45	3,24	2,06	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,01	0,00
5:00	3,02	2,07	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,01	0,00
5:15	2,84	2,07	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,00	0,00
5:30	2,80	2,07	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,00	0,00
5:45	2,74	2,07	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,00	0,00
6:00	2,64	2,07	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,00	0,00
6:15	2,64	2,07	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,00	0,00
6:30	2,62	2,07	0,00	2,10	9,51	3,50	0,00	0,00	0,00



Rys. 6.29. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 23 (temp. 25°C, ciśn. 3 MPa, 0,0% mikrosfery)

Tablica 2. Skład zaczynu nr 24

woda wodociągowa	w/c = 0,58
bentonit	0,30%
odpianiacz	1,00%
upłynniacz	0,30%
antyfiltrat	0,25%
lateks	10,0%
stabilizator	2,00%
przyspieszacz	3,50%
mikrocement	20,0%
mikrosfera	10,0%
CEM 32,5R	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	202	111	84	50	26	16	10	8	17

Parametry zaczynu cementowego

Lepkość Cassona	[mPa·s]	74,9
Granica płynięcia _{CSS}	[Pa]	2,02
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	8,2

Gęstość	[kg/m³]	1610
Rozlewność	[mm]	260
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	10,8

Czas gęstnienia [godz.:min]*	25°C 3 MPa	30 Bc:	2:50
		100 Bc:	3:20

* Czas dochodzenia do temperatury 25°C wynosił 10 min.

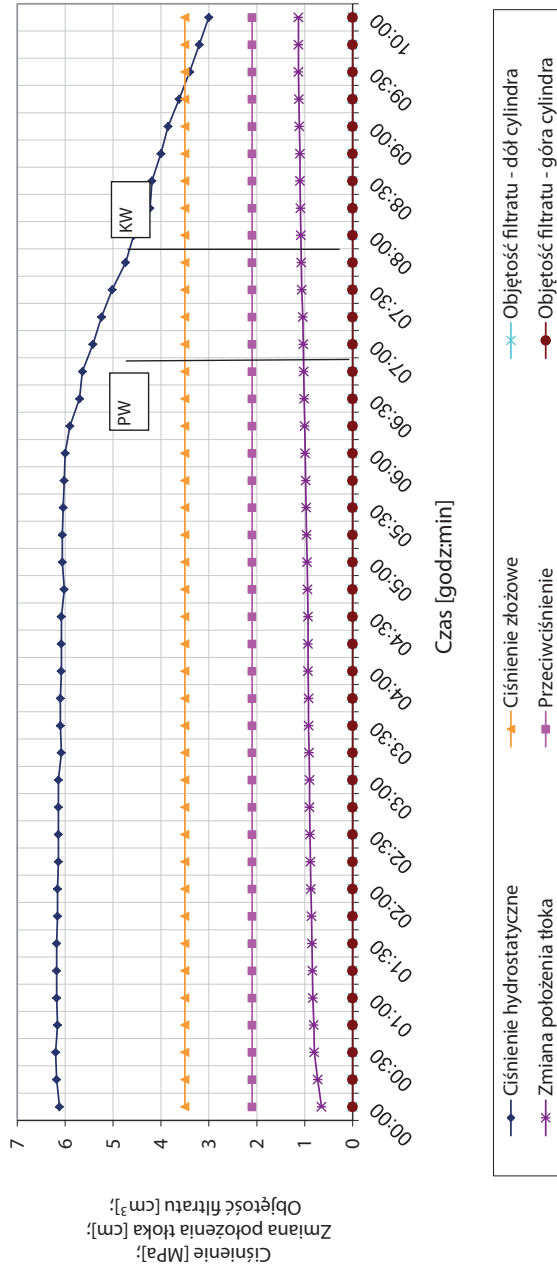
Tabela 6.25. Zaczyn nr 24 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,12	0,65	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,65	0,00
0:15	6,18	0,73	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,08	0,00
0:30	6,20	0,80	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,07	0,00
0:45	6,16	0,81	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,02	0,00
1:00	6,18	0,83	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,02	0,00
1:15	6,18	0,84	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
1:30	6,18	0,85	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
1:45	6,16	0,86	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
2:00	6,16	0,87	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
2:15	6,14	0,88	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
2:30	6,14	0,89	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
2:45	6,14	0,90	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
3:00	6,14	0,90	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
3:15	6,08	0,91	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
3:30	6,10	0,92	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
3:45	6,10	0,92	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
4:00	6,08	0,93	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
4:15	6,08	0,93	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
4:30	6,08	0,93	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
4:45	6,02	0,94	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
5:00	6,06	0,95	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
5:15	6,06	0,96	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
5:30	6,04	0,97	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
5:45	6,02	0,98	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
6:00	6,00	0,99	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
6:15	5,90	1,00	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
6:30	5,70	1,01	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
6:45	5,64	1,02	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
7:00	5,42	1,03	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
7:15	5,24	1,04	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
7:30	5,02	1,06	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
7:45	4,74	1,07	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
8:00	4,57	1,08	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
8:15	4,23	1,09	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
8:30	4,19	1,10	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
8:45	4,00	1,10	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
9:00	3,85	1,11	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
9:15	3,62	1,12	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
9:30	3,40	1,13	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
9:45	3,20	1,13	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
10:00	3,00	1,13	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00

Migracja gazu przez zaczyn cementowy



Rys. 6.30. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 24 (temp. 25°C, ciśn. 3 MPa, 10,0% mikrosfery)

Tablica 3. Skład zaczynu nr 25

woda wodociągowa	w/c = 0,64
bentonit	0,30%
odpniacz	1,00%
upłynniacz	0,30%
antyfiltrat	0,30%
lateks	10,0%
stabilizator	2,00%
przyspieszacz	3,50%
mikrocement	20,0%
mikrosfera	20,0%
CEM 32,5R	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	226	128	90	51	34	19	7	4	18

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,33
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	0,91
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	8,6

Gęstość	[kg/m ³]	1510
Rozlewność	[mm]	270
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	10,4

Czas gęstnienia [godz.:min]*	25°C 3 MPa	30 Bc:	3:12
		100 Bc:	3:48

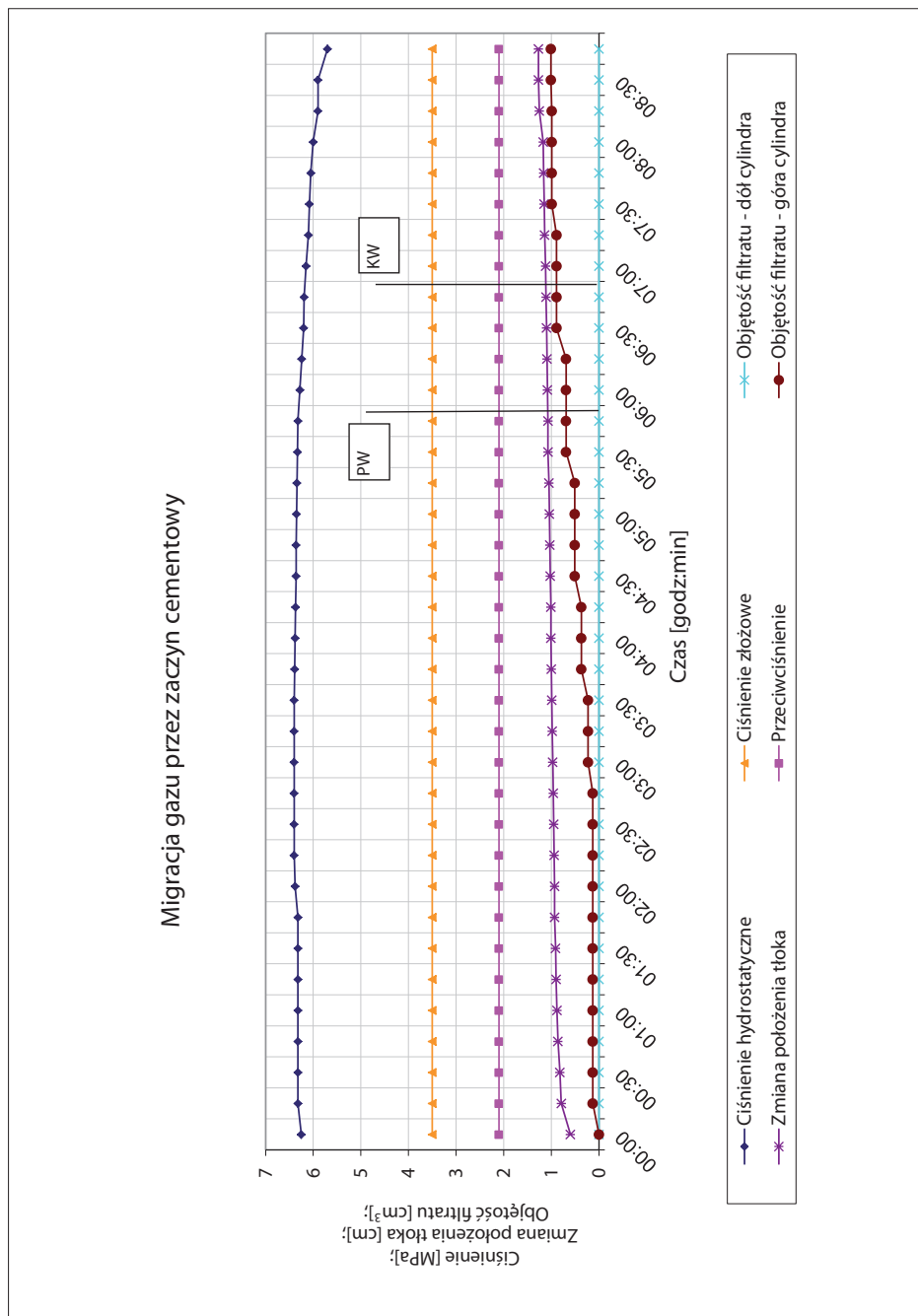
* Czas dochodzenia do temperatury 25°C wynosił 10 min.

Tabela 6.26. Zaczyn nr 25 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,25	0,60	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,60	0,00
0:15	6,32	0,79	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,19	0,13
0:30	6,32	0,82	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,03	0,00
0:45	6,32	0,86	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,04	0,00
1:00	6,32	0,88	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,02	0,00
1:15	6,32	0,90	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,02	0,00
1:30	6,32	0,91	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,01	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwnie ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:45	6,32	0,93	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,01	0,00
2:00	6,38	0,93	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,01	0,00
2:15	6,40	0,94	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,01	0,00
2:30	6,40	0,95	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,01	0,00
2:45	6,40	0,96	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,01	0,00
3:00	6,40	0,97	0,00	2,10	0,23	3,50	0,00	0,01	0,10
3:15	6,40	0,98	0,00	2,10	0,23	3,50	0,00	0,01	0,00
3:30	6,40	0,99	0,00	2,10	0,23	3,50	0,00	0,01	0,00
3:45	6,39	1,00	0,00	2,10	0,37	3,50	0,00	0,01	0,14
4:00	6,38	1,01	0,00	2,10	0,37	3,50	0,00	0,01	0,00
4:15	6,37	1,01	0,00	2,10	0,37	3,50	0,00	0,01	0,00
4:30	6,36	1,02	0,00	2,10	0,51	3,50	0,00	0,01	0,14
4:45	6,36	1,03	0,00	2,10	0,51	3,50	0,00	0,01	0,00
5:00	6,35	1,04	0,00	2,10	0,51	3,50	0,00	0,01	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
5:15	6,34	1,05	0,00	2,10	0,51	3,50	0,00	0,01	0,00
5:30	6,33	1,07	0,00	2,10	0,69	3,50	0,00	0,02	0,18
5:45	6,32	1,07	0,00	2,10	0,69	3,50	0,00	0,01	0,00
6:00	6,28	1,08	0,00	2,10	0,69	3,50	0,00	0,01	0,00
6:15	6,24	1,09	0,00	2,10	0,69	3,50	0,00	0,01	0,00
6:30	6,20	1,10	0,00	2,10	0,89	3,50	0,00	0,01	0,20
6:45	6,19	1,11	0,00	2,10	0,89	3,50	0,00	0,01	0,00
7:00	6,15	1,12	0,00	2,10	0,89	3,50	0,00	0,01	0,00
7:15	6,10	1,14	0,00	2,10	0,89	3,50	0,00	0,01	0,00
7:30	6,08	1,15	0,00	2,10	0,99	3,50	0,00	0,01	0,10
7:45	6,05	1,16	0,00	2,10	0,99	3,50	0,00	0,01	0,00
8:00	6,00	1,17	0,00	2,10	0,99	3,50	0,00	0,01	0,00
8:15	5,90	1,25	0,00	2,10	0,99	3,50	0,00	0,08	0,00
8:30	5,90	1,27	0,00	2,10	1,01	3,50	0,00	0,02	0,02
8:45	5,70	1,27	0,00	2,10	1,01	3,50	0,00	0,00	0,00



Rys. 6.31. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 25 (temp. 25°C, ciśn. 3 MPa, 20,0% mikrosfery)

Tablica 4. Skład zaczynu nr 14

woda wodociągowa	w/c = 0,52
odpianiacz	1,00%
upłynniacz	0,10%
antyfiltrat	0,20%
lateks	10,0%
stabilizator	2,00%
przyspieszacz	1,50%
mikrocement	20,0%
CEM 32,5R	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	146	78	55	31	20	11	4	3	11

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,14
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	1,0
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	5,3

Gęstość	[kg/m ³]	1790
Rozlewność	[mm]	290
Odstój wody	[%]	0,4
Filtracja	[cm ³ /30 min]	48,0

Czas gęstnienia [godz.:min]*	40°C 15 MPa	30 Bc:	2:14
		100 Bc:	2:37

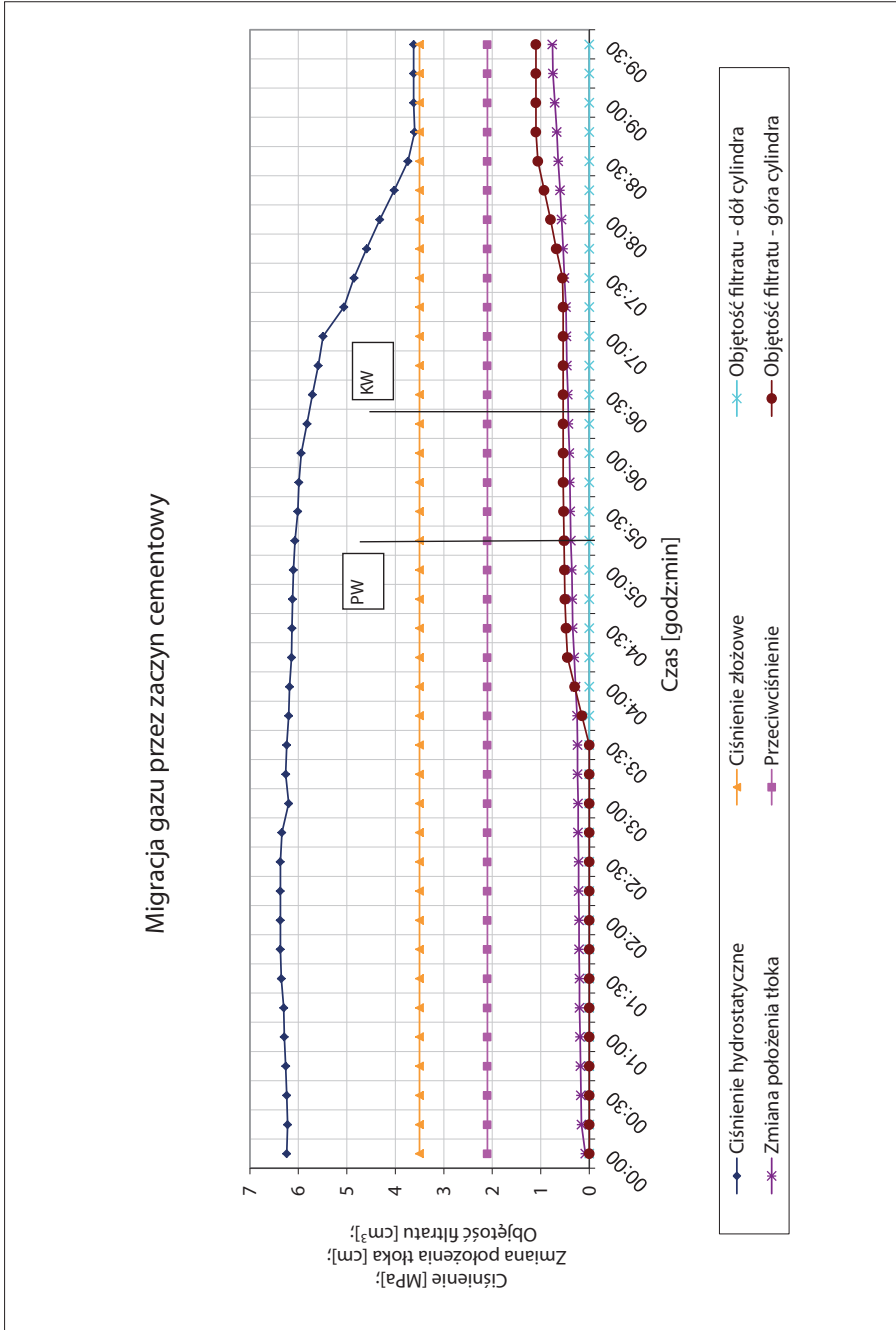
* Czas dochodzenia do temperatury 40°C wyniósł 25 min.

Tabela 6.27. Zaczyn nr 14 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (naraśnianie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (naraśnianie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (naraśnianie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,24	0,08	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,08	0,00
0:15	6,22	0,16	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
0:30	6,24	0,17	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
0:45	6,26	0,18	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
1:00	6,29	0,19	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
1:15	6,30	0,20	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
1:30	6,35	0,20	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwnie ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:45	6,37	0,21	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
2:00	6,37	0,21	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
2:15	6,37	0,22	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
2:30	6,37	0,22	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
2:45	6,34	0,23	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
3:00	6,20	0,23	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
3:15	6,26	0,24	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
3:30	6,24	0,24	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
3:45	6,20	0,25	0,00	2,10	0,15	3,50	0,00	0,03	0,15
4:00	6,18	0,28	0,00	2,10	0,30	3,50	0,00	0,03	0,15
4:15	6,14	0,31	0,00	2,10	0,45	3,50	0,00	0,03	0,15
4:30	6,13	0,34	0,00	2,10	0,48	3,50	0,00	0,01	0,03
4:45	6,12	0,35	0,00	2,10	0,50	3,50	0,00	0,01	0,02
5:00	6,10	0,36	0,00	2,10	0,51	3,50	0,00	0,01	0,01
5:15	6,07	0,38	0,00	2,10	0,52	3,50	0,00	0,01	0,01
5:30	6,01	0,39	0,00	2,10	0,53	3,50	0,00	0,01	0,01
5:45	5,99	0,40	0,00	2,10	0,54	3,50	0,00	0,01	0,01

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwno ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
6:00	5,94	0,41	0,00	2,10	0,54	3,50	0,00	0,01	0,00
6:15	5,82	0,43	0,00	2,10	0,54	3,50	0,00	0,02	0,00
6:30	5,71	0,44	0,00	2,10	0,54	3,50	0,00	0,02	0,00
6:45	5,59	0,46	0,00	2,10	0,54	3,50	0,00	0,01	0,00
7:00	5,49	0,47	0,00	2,10	0,54	3,50	0,00	0,01	0,00
7:15	5,06	0,48	0,00	2,10	0,54	3,50	0,00	0,03	0,00
7:30	4,85	0,51	0,00	2,10	0,55	3,50	0,00	0,03	0,01
7:45	4,59	0,54	0,00	2,10	0,68	3,50	0,00	0,03	0,13
8:00	4,32	0,57	0,00	2,10	0,80	3,50	0,00	0,03	0,12
8:15	4,02	0,60	0,00	2,10	0,93	3,50	0,00	0,03	0,13
8:30	3,74	0,64	0,00	2,10	1,06	3,50	0,00	0,03	0,13
8:45	3,60	0,67	0,00	2,10	1,10	3,50	0,00	0,04	0,04
9:00	3,62	0,71	0,00	2,10	1,10	3,50	0,00	0,04	0,00
9:15	3,62	0,75	0,00	2,10	1,10	3,50	0,00	0,01	0,00
9:30	3,62	0,76	0,00	2,10	1,10	3,50	0,00	0,00	0,00



Rys. 6.32. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 14 (temp. 40°C, ciśn. 15 MPa, 0,0% mikrosfery)

Tablica 5. Skład zaczynu nr 19

woda wodociągowa	w/c = 0,53
bentonit	0,30%
odpniacz	0,50%
upłynniacz	0,10%
antyfiltrat	0,25%
lateks	10,0%
stabilizator	2,00%
mikrocement	20,0%
mikrosfera	10,0%
CEM 32,5R	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	144	77	55	31	19	11	4	3	19

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,14
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	0,99
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	4,3

Gęstość	[kg/m ³]	1640
Rozlewność	[mm]	275
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	3,6

Czas gęstnienia [godz.:min]*	40°C 15 MPa	30 Bc:	2:02
		100 Bc:	2:44

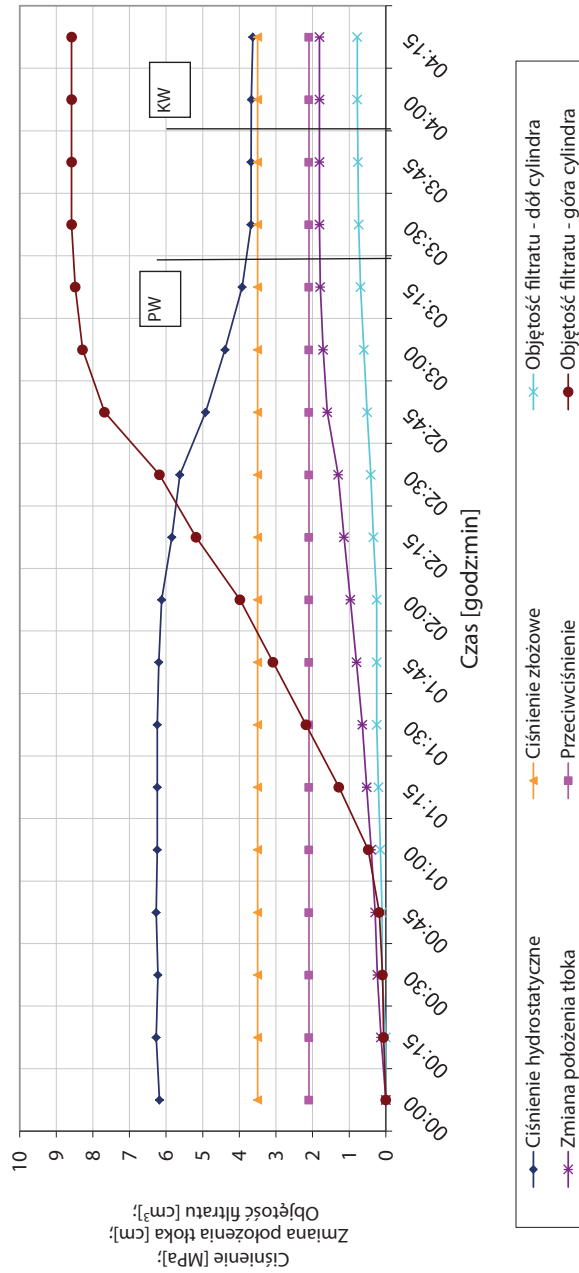
* Czas dochodzenia do temperatury 40°C wyniósł 25 min.

Tabela 6.28. Zaczyn nr 19 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,18	0,00	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
0:15	6,27	0,13	0,00	2,10	0,06	3,50	0,00	0,13	0,06
0:30	6,22	0,23	0,10	2,10	0,09	3,50	0,10	0,10	0,03
0:45	6,27	0,29	0,00	2,10	0,18	3,50	0,10	0,06	0,09
1:00	6,24	0,40	0,05	2,10	0,48	3,50	0,15	0,11	0,30
1:15	6,24	0,52	0,05	2,10	1,28	3,50	0,20	0,12	0,80

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:30	6,24	0,64	0,05	2,10	2,18	3,50	0,25	0,12	0,90
1:45	6,20	0,80	0,00	2,10	3,08	3,50	0,25	0,17	0,90
2:00	6,12	0,97	0,00	2,10	3,98	3,50	0,25	0,17	0,90
2:15	5,84	1,14	0,09	2,10	5,18	3,50	0,34	0,17	1,20
2:30	5,62	1,30	0,07	2,10	6,18	3,50	0,41	0,16	1,00
2:45	4,92	1,60	0,10	2,10	7,68	3,50	0,51	0,30	1,50
3:00	4,39	1,71	0,09	2,10	8,28	3,50	0,60	0,12	0,60
3:15	3,92	1,79	0,09	2,10	8,48	3,50	0,69	0,08	0,20
3:30	3,68	1,81	0,05	2,10	8,58	3,50	0,74	0,02	0,10
3:45	3,68	1,81	0,02	2,10	8,58	3,50	0,76	0,00	0,00
4:00	3,67	1,81	0,02	2,10	8,58	3,50	0,78	0,00	0,00
4:15	3,63	1,81	0,00	2,10	8,58	3,50	0,78	0,00	0,00

Migracja gazu przez zaczyn cementowy



Rys. 6.33. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 19 (temp. 40°C, ciśn. 15 MPa, 10,0% mikrosfery)

Tablica 6. Skład zaczynu nr 22

woda wodociągowa	w/c = 0,60
bentonit	0,30%
odpniacz	0,50%
upłynniacz	0,15%
antyfiltrat	0,25%
opóźniacz	0,10%
lateks	10,0%
stabilizator	2,00%
mikrocement	20,0%
mikrosfera	20,0%
CEM 32,5R	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	149	82	57	30	19	10	3	2	8

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,17
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	0,17
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	3,8

Gęstość	[kg/m ³]	1490
Rozlewność	[mm]	280
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	4,0

Czas gęstnienia [godz.:min]*	40°C 15 MPa	30 Bc:	2:45
		100 Bc:	3:03

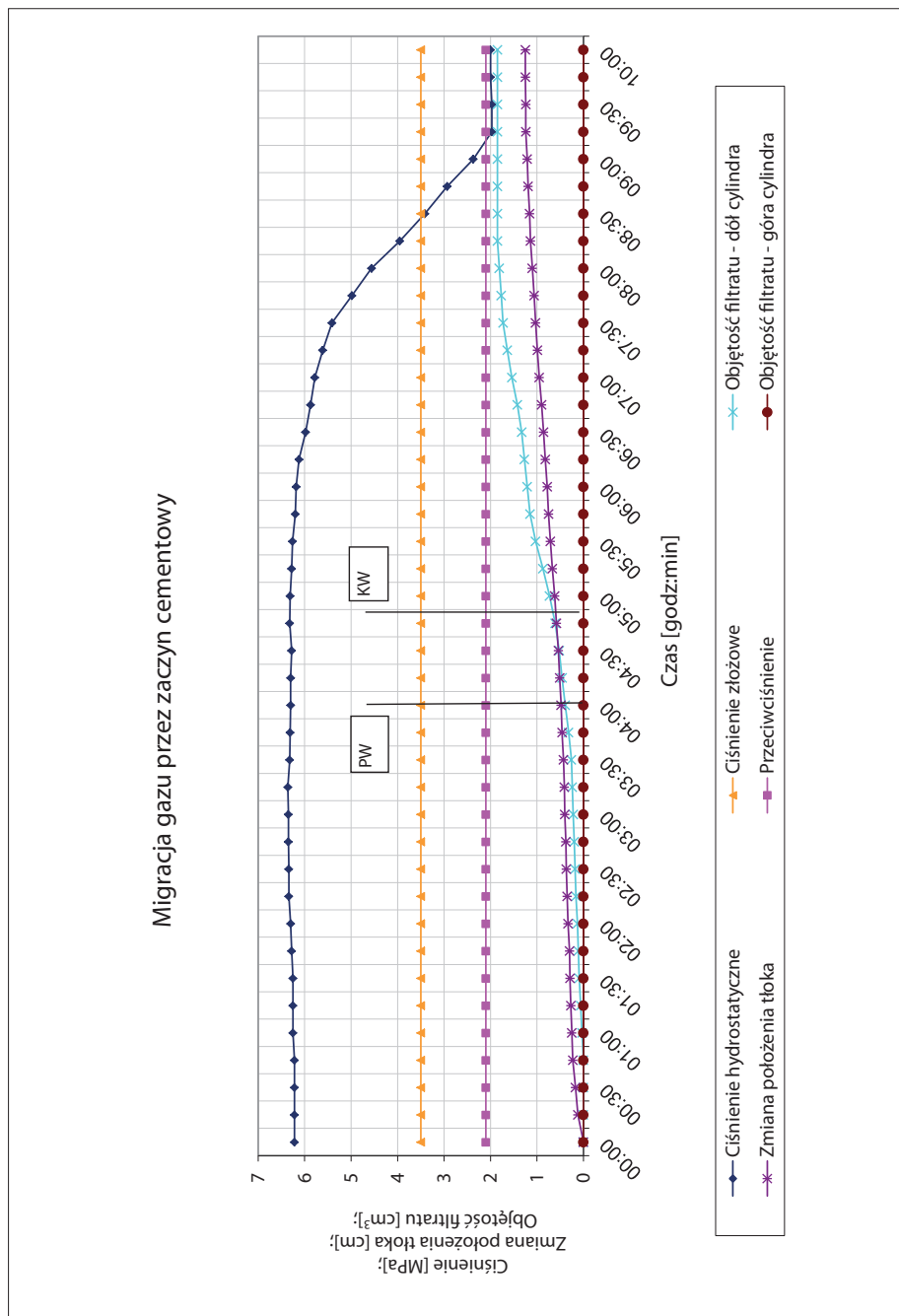
* Czas dochodzenia do temperatury 40°C wynosił 25 min.

Tabela 6.29. Zaczyn nr 22 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (naraśnianie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (naraśnianie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (naraśnianie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,22	0,00	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
0:15	6,22	0,12	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,12	0,00
0:30	6,22	0,17	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,05	0,00
0:45	6,22	0,23	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,05	0,00
1:00	6,25	0,25	0,03	2,10	0,00	3,50	0,03	0,02	0,00
1:15	6,25	0,27	0,03	2,10	0,00	3,50	0,06	0,02	0,00
1:30	6,25	0,29	0,03	2,10	0,00	3,50	0,09	0,02	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:45	6,28	0,30	0,02	2,10	0,00	3,50	0,11	0,01	0,00
2:00	6,30	0,33	0,02	2,10	0,00	3,50	0,13	0,02	0,00
2:15	6,34	0,35	0,03	2,10	0,00	3,50	0,16	0,03	0,00
2:30	6,34	0,37	0,02	2,10	0,00	3,50	0,18	0,02	0,00
2:45	6,35	0,38	0,02	2,10	0,00	3,50	0,20	0,02	0,00
3:00	6,35	0,40	0,02	2,10	0,00	3,50	0,22	0,02	0,00
3:15	6,36	0,41	0,02	2,10	0,00	3,50	0,24	0,02	0,00
3:30	6,32	0,43	0,02	2,10	0,00	3,50	0,26	0,02	0,00
3:45	6,31	0,46	0,06	2,10	0,00	3,50	0,32	0,02	0,00
4:00	6,30	0,48	0,07	2,10	0,00	3,50	0,39	0,03	0,00
4:15	6,30	0,51	0,07	2,10	0,00	3,50	0,46	0,03	0,00
4:30	6,28	0,54	0,06	2,10	0,00	3,50	0,52	0,03	0,00
4:45	6,32	0,58	0,09	2,10	0,00	3,50	0,61	0,05	0,00
5:00	6,31	0,62	0,12	2,10	0,00	3,50	0,73	0,04	0,00
5:15	6,28	0,67	0,14	2,10	0,00	3,50	0,87	0,05	0,00
5:30	6,26	0,71	0,16	2,10	0,00	3,50	1,03	0,04	0,00
5:45	6,20	0,75	0,12	2,10	0,00	3,50	1,15	0,04	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
6:00	6,18	0,78	0,06	2,10	0,00	3,50	1,21	0,04	0,00
6:15	6,12	0,82	0,06	2,10	0,00	3,50	1,27	0,04	0,00
6:30	5,98	0,86	0,06	2,10	0,00	3,50	1,33	0,04	0,00
6:45	5,87	0,90	0,09	2,10	0,00	3,50	1,42	0,05	0,00
7:00	5,78	0,95	0,12	2,10	0,00	3,50	1,54	0,05	0,00
7:15	5,61	0,99	0,10	2,10	0,00	3,50	1,64	0,04	0,00
7:30	5,41	1,03	0,09	2,10	0,00	3,50	1,73	0,04	0,00
7:45	4,98	1,06	0,04	2,10	0,00	3,50	1,77	0,04	0,00
8:00	4,56	1,10	0,04	2,10	0,00	3,50	1,81	0,04	0,00
8:15	3,95	1,14	0,04	2,10	0,00	3,50	1,85	0,04	0,00
8:30	3,41	1,16	0,00	2,10	0,00	3,50	1,85	0,03	0,00
8:45	2,93	1,19	0,00	2,10	0,00	3,50	1,85	0,03	0,00
9:00	2,37	1,21	0,00	2,10	0,00	3,50	1,85	0,03	0,00
9:15	1,97	1,24	0,00	2,10	0,00	3,50	1,85	0,03	0,00
9:30	1,97	1,24	0,00	2,10	0,00	3,50	1,85	0,01	0,00
9:45	2,00	1,25	0,00	2,10	0,00	3,50	1,85	0,00	0,00
10:00	2,00	1,25	0,00	2,10	0,00	3,50	1,85	0,00	0,00



Rys. 6.34. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 22 (temp. 40°C, ciśn. 15 MPa, 20,0% mikrosfery)

Tablica 7. Skład zaczynu nr 13

woda wodociągowa	w/c = 0,45
odpianiacz	0,50%
opóźniacz	0,10%
upłynniacz	0,20%
antyfiltrat	0,20%
dod. antimigracyjny	0,20%
lateks	10,0%
stabilizator	2,00%
mikrocement	15,0%
cement G HSR	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	146	77	54	29	19	10	3	2	8

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,12
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	0,49
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	3,8

Gęstość	[kg/m³]	1840
Rozlewność	[mm]	310
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	18,0

Czas gęstnienia [godz.:min]*	60°C 35 MPa	30 Bc:	4:35
		100 Bc:	5:05

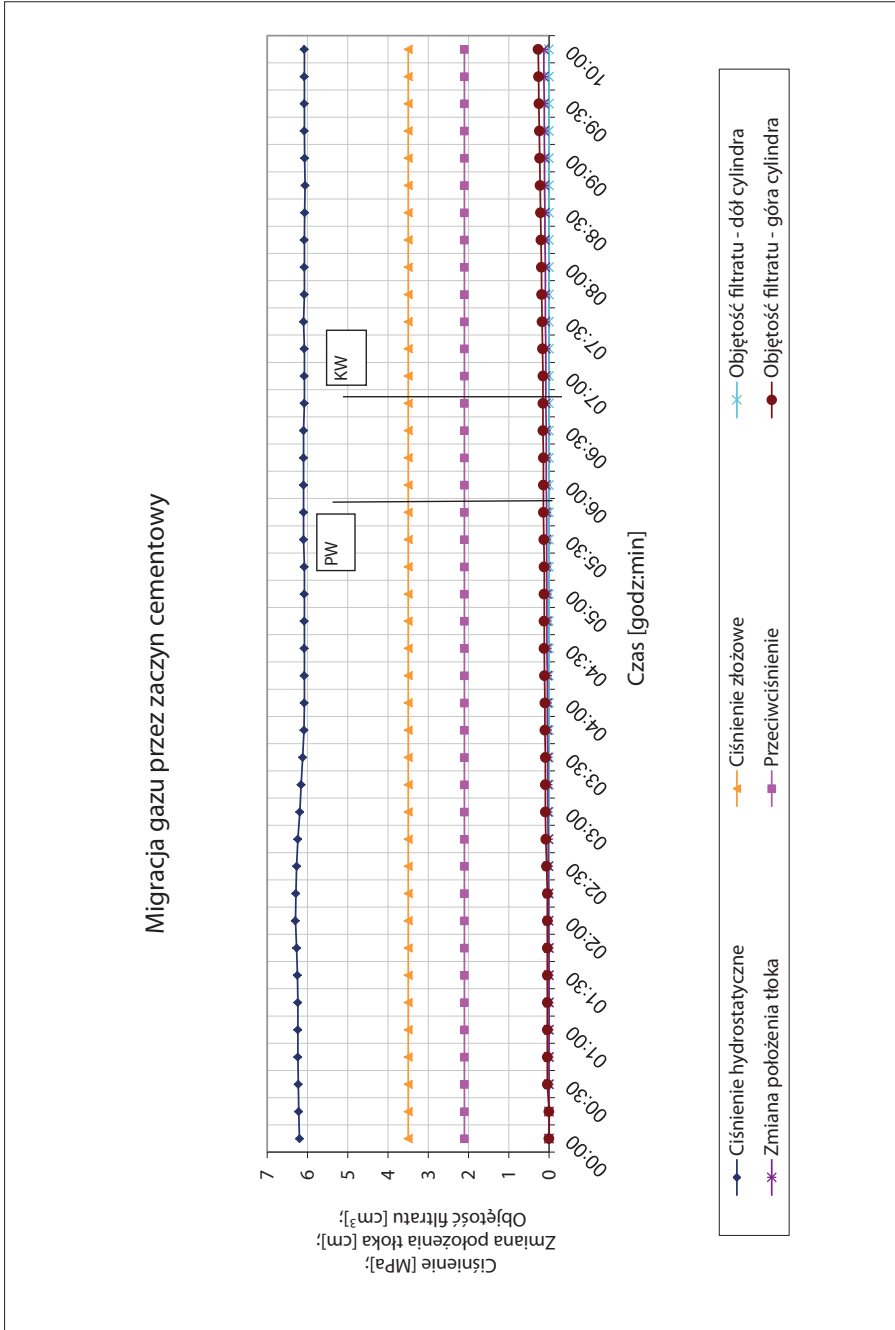
* Czas dochodzenia do temperatury 60°C wynosił 40 min.

Tabela 6.30. Zaczyn nr 13 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwnociśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,20	0,00	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
0:15	6,22	-0,01	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	-0,01	0,00
0:30	6,23	-0,01	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,00	0,04
0:45	6,24	-0,01	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,00	0,00
1:00	6,24	-0,01	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,00	0,00
1:15	6,24	-0,01	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,00	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:30	6,25	-0,01	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,00	0,00
1:45	6,27	0,00	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,01	0,00
2:00	6,30	0,01	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,01	0,00
2:15	6,29	0,01	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,01	0,00
2:30	6,27	0,02	0,00	2,10	0,06	3,50	0,00	0,01	0,02
2:45	6,24	0,02	0,00	2,10	0,08	3,50	0,00	0,01	0,02
3:00	6,19	0,03	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,01
3:15	6,16	0,03	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
3:30	6,12	0,03	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
3:45	6,09	0,04	0,00	2,10	0,10	3,50	0,00	0,00	0,01
4:00	6,08	0,04	0,00	2,10	0,10	3,50	0,00	0,00	0,00
4:15	6,08	0,04	0,00	2,10	0,11	3,50	0,00	0,00	0,01
4:30	6,08	0,05	0,00	2,10	0,12	3,50	0,00	0,00	0,01
4:45	6,08	0,05	0,00	2,10	0,12	3,50	0,00	0,00	0,00
5:00	6,08	0,05	0,00	2,10	0,12	3,50	0,00	0,00	0,00
5:15	6,08	0,06	0,00	2,10	0,12	3,50	0,00	0,00	0,00
5:30	6,10	0,06	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,00	0,01

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwno ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
5:45	6,10	0,06	0,00	2,10	0,14	3,50	0,00	0,01	0,01
6:00	6,10	0,07	0,00	2,10	0,14	3,50	0,00	0,00	0,00
6:15	6,10	0,07	0,00	2,10	0,14	3,50	0,00	0,00	0,00
6:30	6,10	0,07	0,00	2,10	0,15	3,50	0,00	0,00	0,01
6:45	6,08	0,08	0,00	2,10	0,15	3,50	0,00	0,00	0,00
7:00	6,08	0,08	0,00	2,10	0,15	3,50	0,00	0,00	0,00
7:15	6,08	0,08	0,00	2,10	0,16	3,50	0,00	0,00	0,01
7:30	6,10	0,09	0,00	2,10	0,17	3,50	0,00	0,00	0,01
7:45	6,08	0,09	0,00	2,10	0,18	3,50	0,00	0,00	0,01
8:00	6,08	0,09	0,00	2,10	0,19	3,50	0,00	0,00	0,01
8:15	6,08	0,10	0,00	2,10	0,20	3,50	0,00	0,00	0,01
8:30	6,07	0,10	0,00	2,10	0,21	3,50	0,00	0,01	0,01
8:45	6,06	0,11	0,00	2,10	0,22	3,50	0,00	0,01	0,01
9:00	6,07	0,11	0,00	2,10	0,23	3,50	0,00	0,00	0,01
9:15	6,08	0,12	0,00	2,10	0,24	3,50	0,00	0,01	0,01
9:30	6,08	0,12	0,00	2,10	0,25	3,50	0,00	0,00	0,01
9:45	6,08	0,13	0,00	2,10	0,26	3,50	0,00	0,01	0,01
10:00	6,08	0,13	0,00	2,10	0,27	3,50	0,00	0,01	0,01



Rys. 6.35. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 13 (temp. 60°C, ciśn. 35 MPa, 0,0% mikrosfery)

Tablica 8. Skład zaczynu nr 8

woda wodociągowa	w/c = 0,50
bentonit	0,30%
odpniacz	0,50%
upłynniacz	0,20%
antyfiltrat	0,30%
dod. antimigracyjny	0,20%
lateks	10,0%
stabilizator	2,00%
mikrocement	10,0%
mikrosfera	10,0%
cement G HSR	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	155	89	62	37	22	13	5	3	19

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,26
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	0,69
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	9,1

Gęstość	[kg/m³]	1605
Rozlewność	[mm]	300
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	19,0

Czas gęstnienia [godz.:min]*	60°C 35 MPa	30 Bc:	4:54
		100 Bc:	6:22

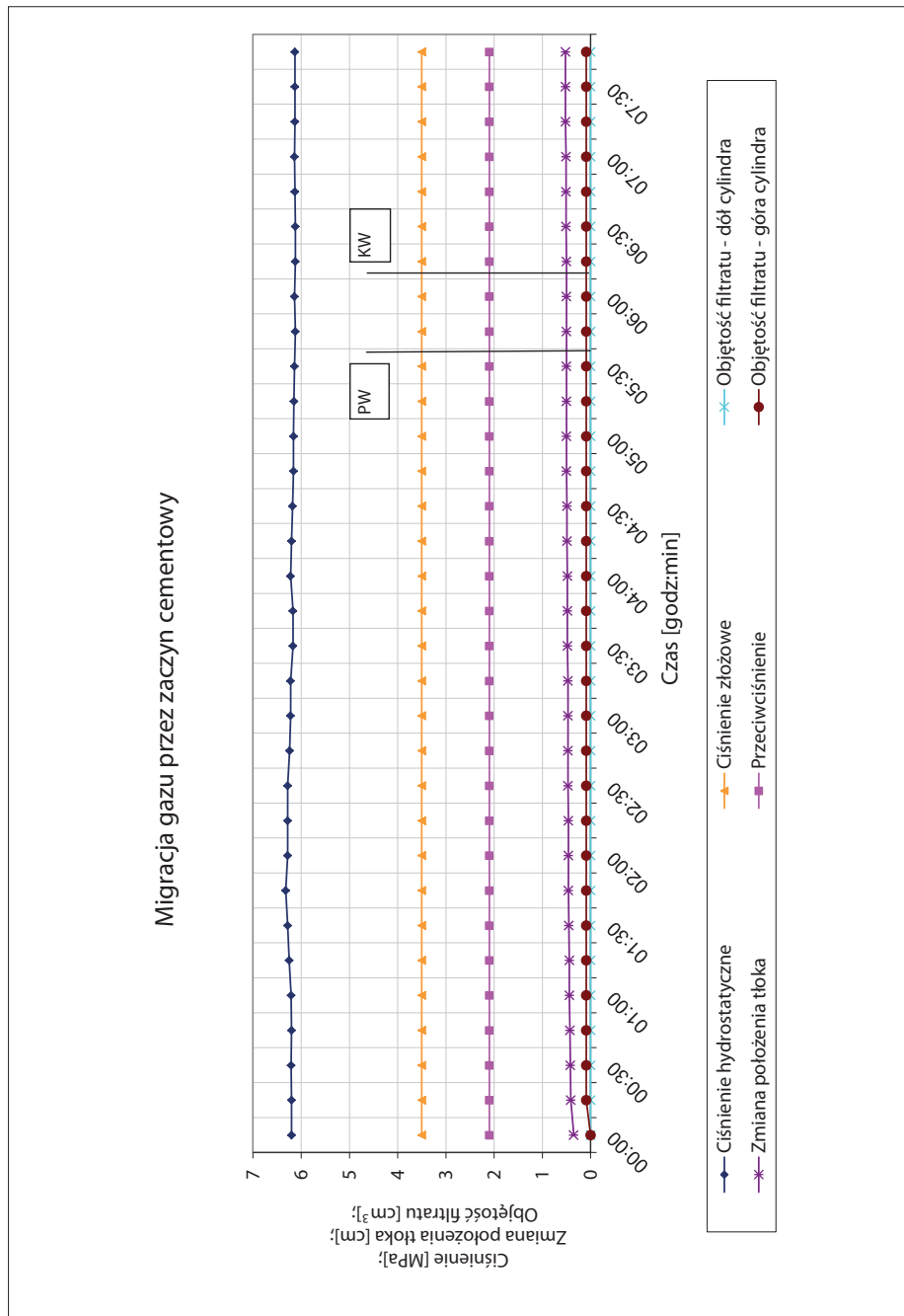
* Czas dochodzenia do temperatury 60°C wynosił 40 min.

Tabela 6.31. Zaczyn nr 8 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwno ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,20	0,35	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,35	0,00
0:15	6,20	0,41	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,06	0,90
0:30	6,21	0,42	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,00
0:45	6,20	0,43	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,00
1:00	6,21	0,44	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,00
1:15	6,25	0,44	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:30	6,28	0,45	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,00
1:45	6,32	0,46	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,00
2:00	6,28	0,46	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
2:15	6,28	0,46	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
2:30	6,28	0,47	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
2:45	6,24	0,47	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
3:00	6,22	0,47	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
3:15	6,22	0,47	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
3:30	6,17	0,48	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
3:45	6,17	0,48	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
4:00	6,22	0,48	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,00
4:15	6,20	0,49	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,00
4:30	6,18	0,49	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
4:45	6,16	0,50	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
5:00	6,16	0,50	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
5:15	6,15	0,50	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
5:30	6,14	0,50	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
5:45	6,12	0,50	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
6:00	6,14	0,50	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
6:15	6,12	0,50	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
6:30	6,12	0,51	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
6:45	6,13	0,51	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
7:00	6,14	0,51	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,00
7:15	6,13	0,52	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
7:30	6,13	0,52	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00
7:45	6,13	0,52	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,00	0,00



Rys. 6.36. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 8 (temp. 60°C, ciśn. 35 MPa, 10,0% mikrosfery)

Tablica 9. Skład zaczynu nr 12

woda wodociągowa	w/c = 0,55
bentonit	0,30%
odpniacz	0,50%
opóźniacz	0,10%
upłynniacz	0,20%
antyfiltrat	0,30%
dod. antymigracyjny	0,20%
lateks	10,0%
stabilizator	2,00%
mikrocement	15,0%
mikrosfera	20,0%
cement G HSR	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Teamp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	237	128	89	48	30	16	4	3	14

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,24
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	0,26
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	6,7

Gęstość	[kg/m³]	1480
Rozlewność	[mm]	295
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	15,0

Czas gęstnienia [godz.:min]*	60°C 35 MPa	30 Bc:	4:26
		100 Bc:	5:11

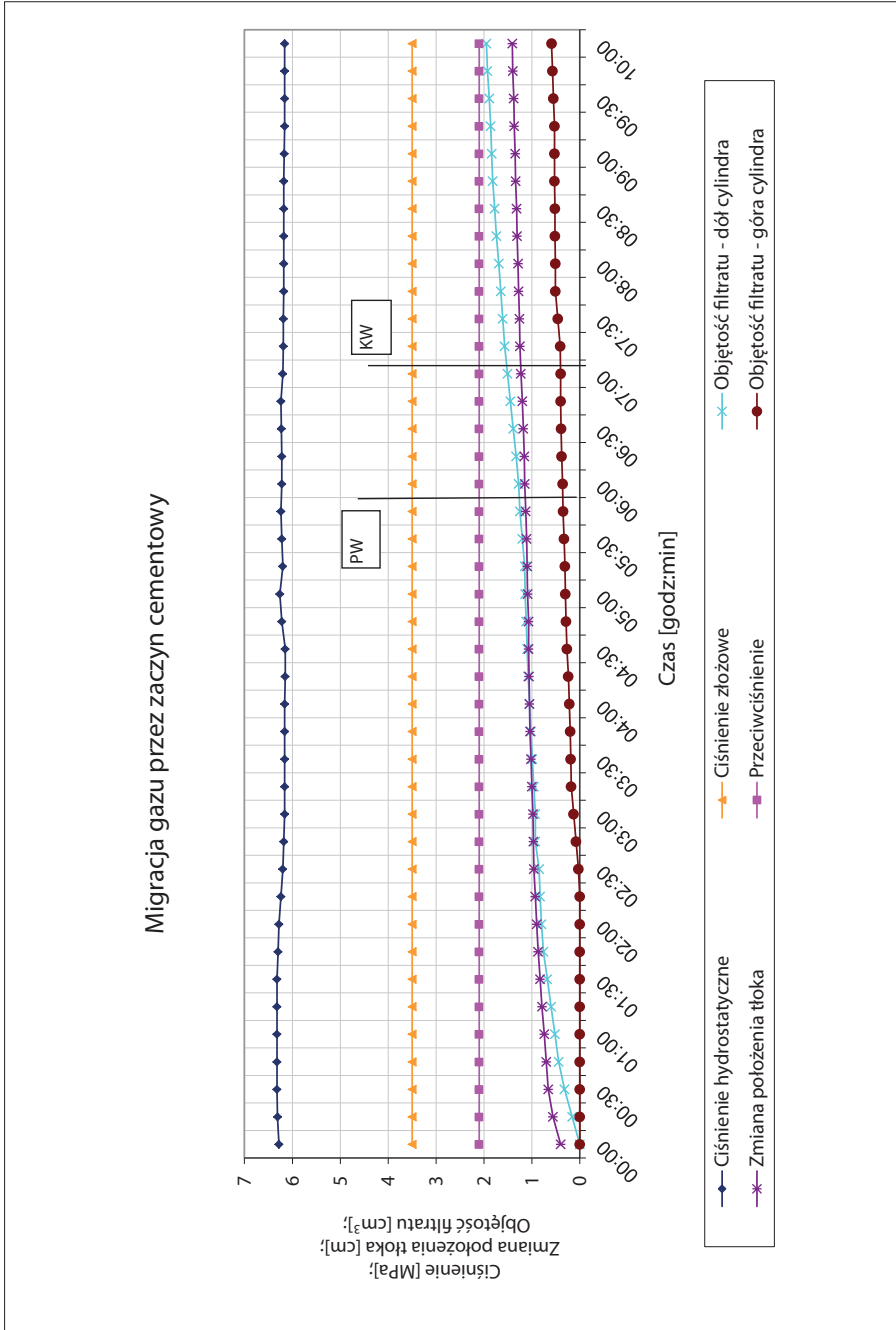
* Czas dochodzenia do temperatury 60°C wynosił 40 min.

Tabela 6.32. Zaczyn nr 12 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwno ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,28	0,40	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,40	0,00
0:15	6,31	0,56	0,16	2,10	0,00	3,50	0,16	0,16	0,00
0:30	6,32	0,66	0,16	2,10	0,00	3,50	0,32	0,10	0,00
0:45	6,32	0,70	0,12	2,10	0,00	3,50	0,44	0,05	0,00
1:00	6,32	0,74	0,08	2,10	0,00	3,50	0,52	0,04	0,00
1:15	6,32	0,79	0,08	2,10	0,00	3,50	0,60	0,05	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:30	6,32	0,83	0,08	2,10	0,00	3,50	0,68	0,05	0,00
1:45	6,30	0,87	0,08	2,10	0,00	3,50	0,76	0,04	0,00
2:00	6,28	0,90	0,04	2,10	0,00	3,50	0,80	0,03	0,00
2:15	6,24	0,93	0,03	2,10	0,00	3,50	0,83	0,03	0,00
2:30	6,20	0,96	0,02	2,10	0,03	3,50	0,85	0,03	0,03
2:45	6,18	0,97	0,08	2,10	0,08	3,50	0,93	0,02	0,05
3:00	6,16	0,98	0,00	2,10	0,13	3,50	0,93	0,01	0,05
3:15	6,16	1,00	0,03	2,10	0,18	3,50	0,96	0,02	0,05
3:30	6,16	1,02	0,03	2,10	0,19	3,50	0,99	0,02	0,01
3:45	6,16	1,04	0,03	2,10	0,20	3,50	1,02	0,02	0,01
4:00	6,16	1,05	0,03	2,10	0,22	3,50	1,05	0,01	0,02
4:15	6,15	1,06	0,03	2,10	0,24	3,50	1,08	0,01	0,02
4:30	6,15	1,07	0,02	2,10	0,27	3,50	1,10	0,01	0,03
4:45	6,22	1,07	0,02	2,10	0,29	3,50	1,12	0,00	0,02
5:00	6,26	1,09	0,02	2,10	0,30	3,50	1,14	0,01	0,01
5:15	6,20	1,10	0,01	2,10	0,31	3,50	1,15	0,01	0,01

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
5:30	6,22	1,11	0,05	2,10	0,33	3,50	1,20	0,01	0,02
5:45	6,24	1,13	0,05	2,10	0,35	3,50	1,25	0,02	0,02
6:00	6,22	1,15	0,03	2,10	0,36	3,50	1,28	0,02	0,01
6:15	6,22	1,16	0,05	2,10	0,38	3,50	1,33	0,02	0,02
6:30	6,23	1,18	0,06	2,10	0,39	3,50	1,39	0,02	0,01
6:45	6,24	1,20	0,06	2,10	0,40	3,50	1,45	0,02	0,01
7:00	6,20	1,23	0,06	2,10	0,40	3,50	1,51	0,02	0,00
7:15	6,19	1,25	0,06	2,10	0,41	3,50	1,57	0,02	0,01
7:30	6,19	1,26	0,04	2,10	0,46	3,50	1,61	0,02	0,05
7:45	6,18	1,28	0,04	2,10	0,51	3,50	1,65	0,02	0,05
8:00	6,18	1,29	0,04	2,10	0,51	3,50	1,69	0,02	0,00
8:15	6,18	1,31	0,05	2,10	0,52	3,50	1,74	0,02	0,01
8:30	6,18	1,32	0,04	2,10	0,52	3,50	1,78	0,02	0,00
8:45	6,18	1,34	0,04	2,10	0,53	3,50	1,82	0,02	0,01
9:00	6,17	1,35	0,02	2,10	0,53	3,50	1,84	0,02	0,00
9:15	6,16	1,37	0,02	2,10	0,53	3,50	1,86	0,02	0,00
9:30	6,16	1,38	0,03	2,10	0,55	3,50	1,89	0,01	0,02
9:45	6,16	1,40	0,04	2,10	0,57	3,50	1,93	0,01	0,02
10:00	6,16	1,41	0,02	2,10	0,59	3,50	1,95	0,02	0,02



Rys. 6.37. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 12 (temp. 60°C, ciśn. 35 MPa, 20,0% mikrosfery)

Tablica 10. Skład zaczynu nr 29

woda wodociągowa	w/c = 0,50
odpniacz	0,50%
upłynniacz	0,25%
antyfiltrat	0,20%
lateks WR	10,0%
stabilizator	2,00%
mikrocement	20,0%
CEM G HSR	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	141	77	54	30	20	12	4	3	10

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,15
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	0,88
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	4,8

Gęstość	[kg/m ³]	1830
Rozlewność	[mm]	300
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	7,2

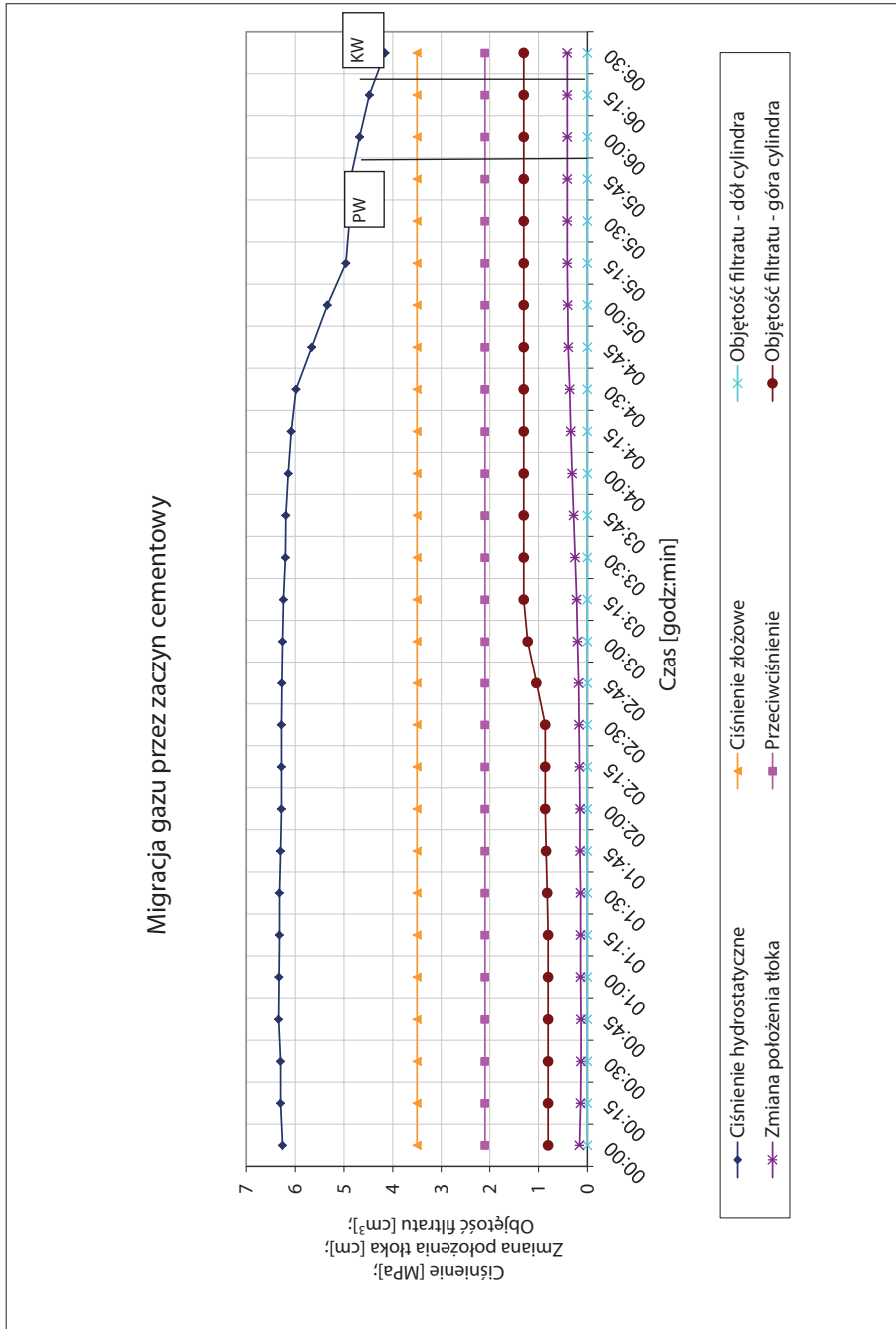
Czas gęstnienia [godz.:min]*	80°C 42 MPa	30 Bc:	5:08
		100 Bc:	5:35

* Czas dochodzenia do temperatury 80°C wyniósł 80 min.

Tabela 6.33. Zaczyn nr 29 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwno ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,26	0,16	0,00	2,10	0,80	3,50	0	0,16	0,80
0:15	6,30	0,14	0,00	2,10	0,80	3,50	0	-0,02	0,00
0:30	6,30	0,13	0,00	2,10	0,80	3,50	0	-0,01	0,00
0:45	6,34	0,13	0,00	2,10	0,80	3,50	0	0,00	0,00
1:00	6,33	0,14	0,00	2,10	0,80	3,50	0	0,00	0,00
1:15	6,32	0,14	0,00	2,10	0,80	3,50	0	0,00	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:30	6,32	0,14	0,00	2,10	0,82	3,50	0	0,00	0,02
1:45	6,30	0,15	0,00	2,10	0,84	3,50	0	0,01	0,02
2:00	6,28	0,15	0,00	2,10	0,86	3,50	0	0,01	0,02
2:15	6,28	0,16	0,00	2,10	0,86	3,50	0	0,01	0,00
2:30	6,28	0,17	0,00	2,10	0,86	3,50	0	0,01	0,00
2:45	6,27	0,18	0,00	2,10	1,04	3,50	0	0,02	0,18
3:00	6,26	0,20	0,00	2,10	1,22	3,50	0	0,02	0,18
3:15	6,24	0,22	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,02	0,08
3:30	6,20	0,25	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,04	0,00
3:45	6,19	0,28	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,02	0,00
4:00	6,14	0,31	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,03	0,00
4:15	6,08	0,34	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,03	0,00
4:30	5,98	0,36	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,02	0,00
4:45	5,66	0,39	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,03	0,00
5:00	5,34	0,40	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,01	0,00
5:15	4,96	0,41	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,01	0,00
5:30	4,89	0,41	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,00	0,00
5:45	4,87	0,41	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,00	0,00
6:00	4,68	0,41	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,00	0,00
6:15	4,48	0,41	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,00	0,00
6:30	4,16	0,41	0,00	2,10	1,30	3,50	0	0,00	0,00



Rys. 6.38. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 29 (temp. 80°C, ciśn. 42 MPa, 0,0% mikrosfer)

Tablica 11. Skład zaczynu nr 31

woda wodociągowa	w/c = 0,55
bentonit	0,30%
odpniacz	0,50%
upłynniacz	0,25%
antyfiltrat	0,20%
lateks WR	10,0%
stabilizator	2,00%
mikrocement	20,0%
mikrosfera	10,0%
cement G HSR	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	104	55	39	22	14	8	3	2	10

Parametry zaczynu cementowego

Lepkość Cassona	[mPa·s]	44,4
Granica płynięcia _{CSS}	[Pa]	0,32
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	4,8

Gęstość	[kg/m ³]	1660
Rozlewność	[mm]	280
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	5,2

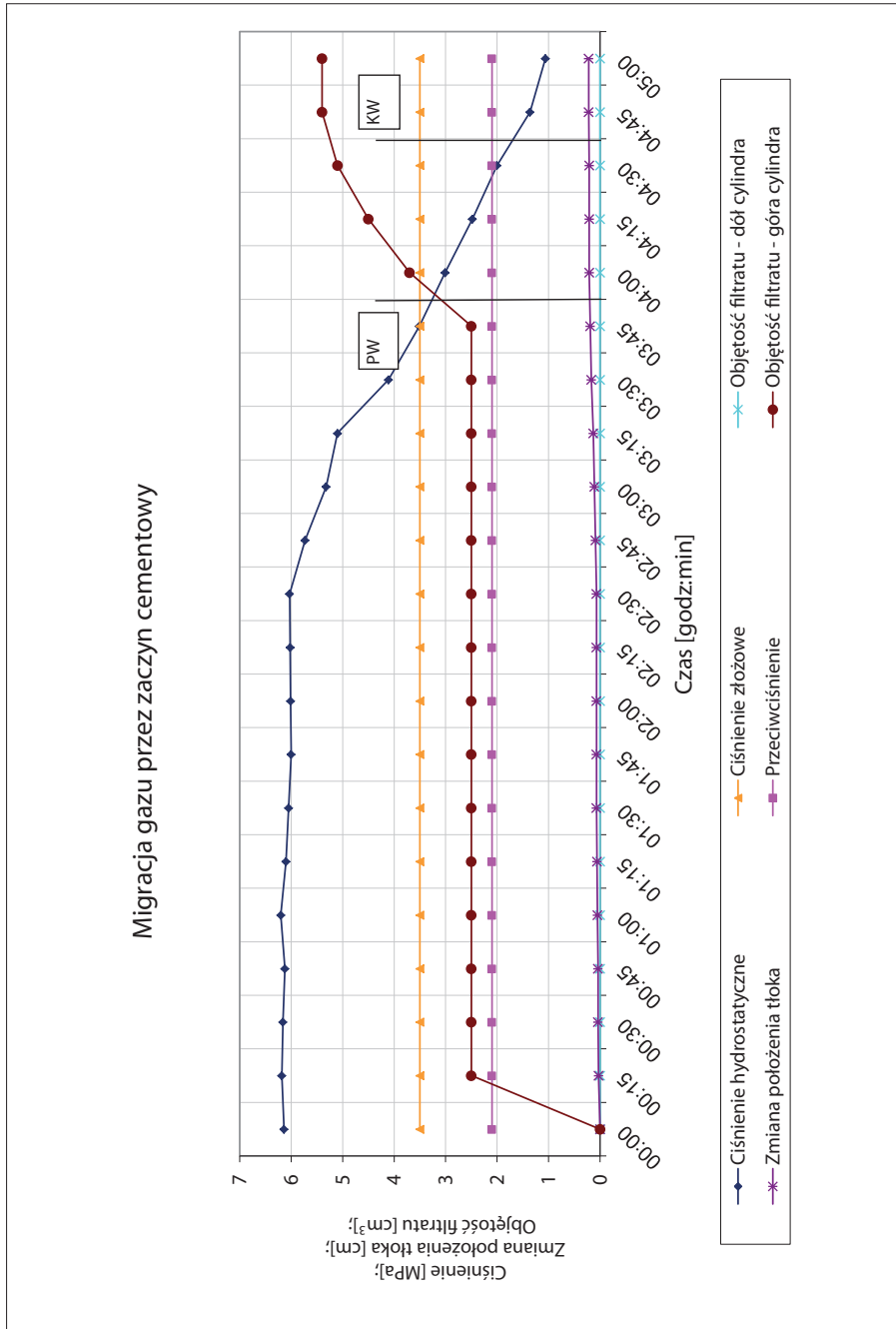
Czas gęstnienia [godz.:min]*	80°C 42 MPa	30 Bc:	4:32
		100 Bc:	4:52

* Czas dochodzenia do temperatury 80°C wynosił 80 min.

Tabela 6.34. Zaczyn nr 31 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwnie ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,14	0,00	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
0:15	6,18	0,03	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,03	2,50
0:30	6,16	0,04	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,01	0,00
0:45	6,12	0,04	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,00	0,00
1:00	6,20	0,05	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,00	0,00
1:15	6,10	0,06	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,01	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:30	6,05	0,07	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,01	0,00
1:45	6,00	0,07	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,00	0,00
2:00	6,01	0,07	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,00	0,00
2:15	6,02	0,07	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,00	0,00
2:30	6,03	0,07	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,00	0,00
2:45	5,73	0,09	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,02	0,00
3:00	5,32	0,11	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,02	0,00
3:15	5,10	0,13	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,02	0,00
3:30	4,11	0,17	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,04	0,00
3:45	3,51	0,19	0,00	2,10	2,50	3,50	0,00	0,02	0,00
4:00	3,01	0,21	0,00	2,10	3,70	3,50	0,00	0,02	1,20
4:15	2,48	0,21	0,00	2,10	4,50	3,50	0,00	0,00	0,80
4:30	2,00	0,21	0,00	2,10	5,10	3,50	0,00	0,00	0,60
4:45	1,36	0,22	0,00	2,10	5,40	3,50	0,00	0,00	0,30
5:00	1,06	0,22	0,00	2,10	5,40	3,50	0,00	0,00	0,00



Rys. 6.39. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 31 (temp. 80°C, ciśn. 42 MPa, 10,0% mikrosfer)

Tablica 12. Skład zacinu nr 32

woda wodociągowa	w/c = 0,58
bentonit	0,30%
odpieniacz	0,50%
upłynniacz	0,20%
antyfiltrat	0,15%
lateks WR	10,0%
stabilizator	2,00%
mikrocement	20,0%
mikrosfera	20,0%
cement G HSR	100,0%
dodatek spęczniający	0,30%

Reologia zacinu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	143	77	56	33	24	17	12	11	25

Parametry zacinu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,07
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	5,32
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	12

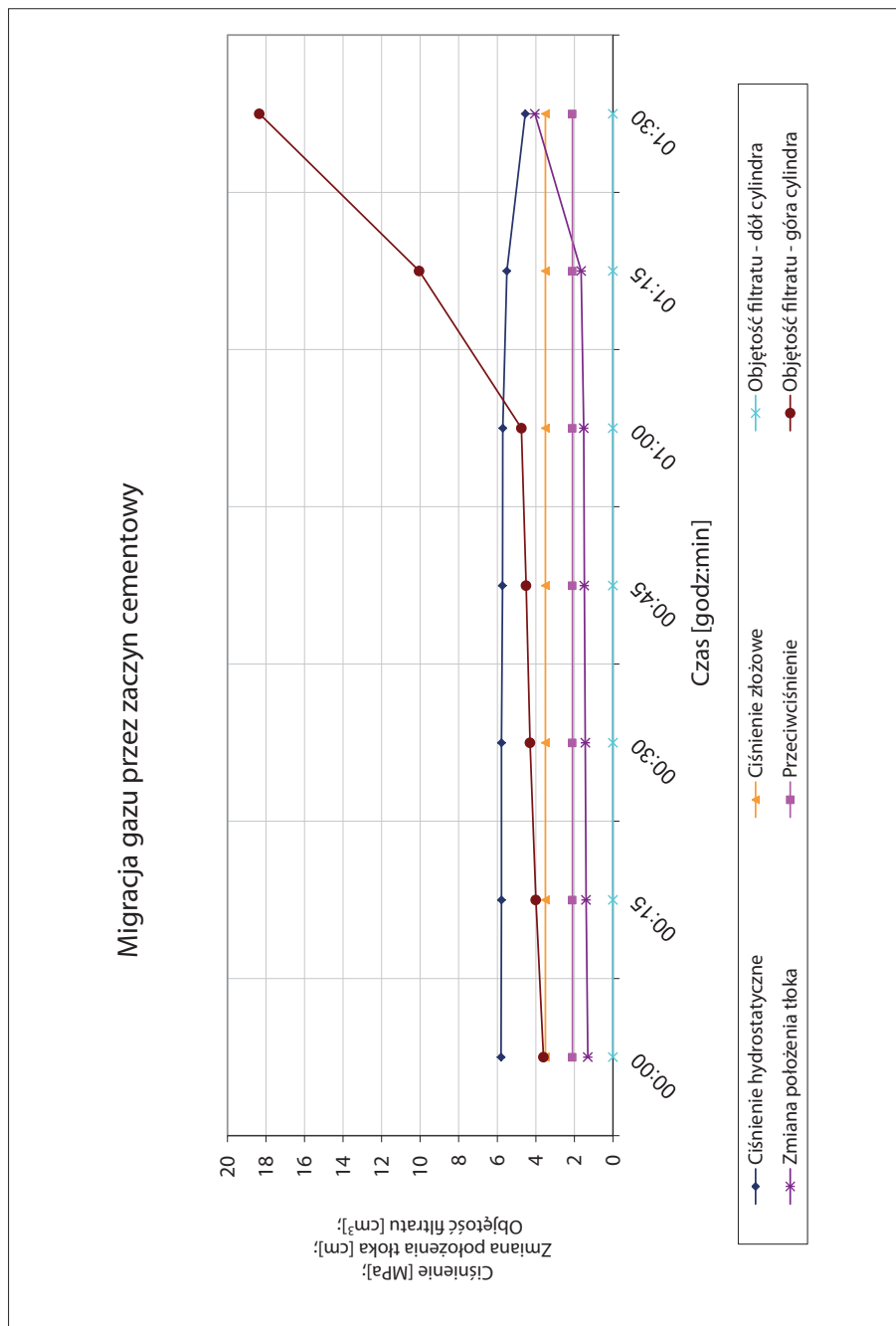
Gęstość	[kg/m ³]	1540
Rozlewność	[mm]	230
Odstój wody	[%]	0,4
Filtracja	[cm ³ /30 min]	39

Czas gęstnienia [godz.:min]*	80°C 42 MPa	30 Bc:	3:49
		100 Bc:	4:30

* Czas dochodzenia do temperatury 80°C wyniósł 80 min.

Tabela 6.35. Zaczyn nr 32 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwnie ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	5,80	1,30	0,00	2,10	3,60	3,50	0,00	1,30	3,60
0:15	5,78	1,39	0,00	2,10	4,00	3,50	0,00	0,09	0,40
0:30	5,78	1,43	0,00	2,10	4,30	3,50	0,00	0,04	0,30
0:45	5,73	1,48	0,00	2,10	4,50	3,50	0,00	0,05	0,20
1:00	5,71	1,51	0,00	2,10	4,75	3,50	0,00	0,03	0,25
1:15	5,50	1,65	0,00	2,10	10,05	3,50	0,00	0,14	5,30
1:30	4,54	4,05	0,00	2,10	18,35	3,50	0,00	2,40	8,30



Rys. 6.40. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 32 (temp. 80°C, ciśn. 42 MPa, 20,0% mikrosfer)

Tablica 13. Skład zaczynu nr 33

woda wodociągowa	w/c = 0,50
odpianiacz	0,20%
upłynniacz	0,40%
GS	7,00%
przyspieszacz	1,00%
mikrocement	5,00%
CEM 32,5R R	100,0%
dodatek spęczniający	0,10%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	192	113	84	51	38	27	13	10	16

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,35
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	4,06
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	7,7

Gęstość	[kg/m³]	1800
Rozlewność	[mm]	240
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	30,0

Czas gęstnienia [godz.:min]*	25°C 3 MPa	30 Bc:	2:08
		100 Bc:	4:20

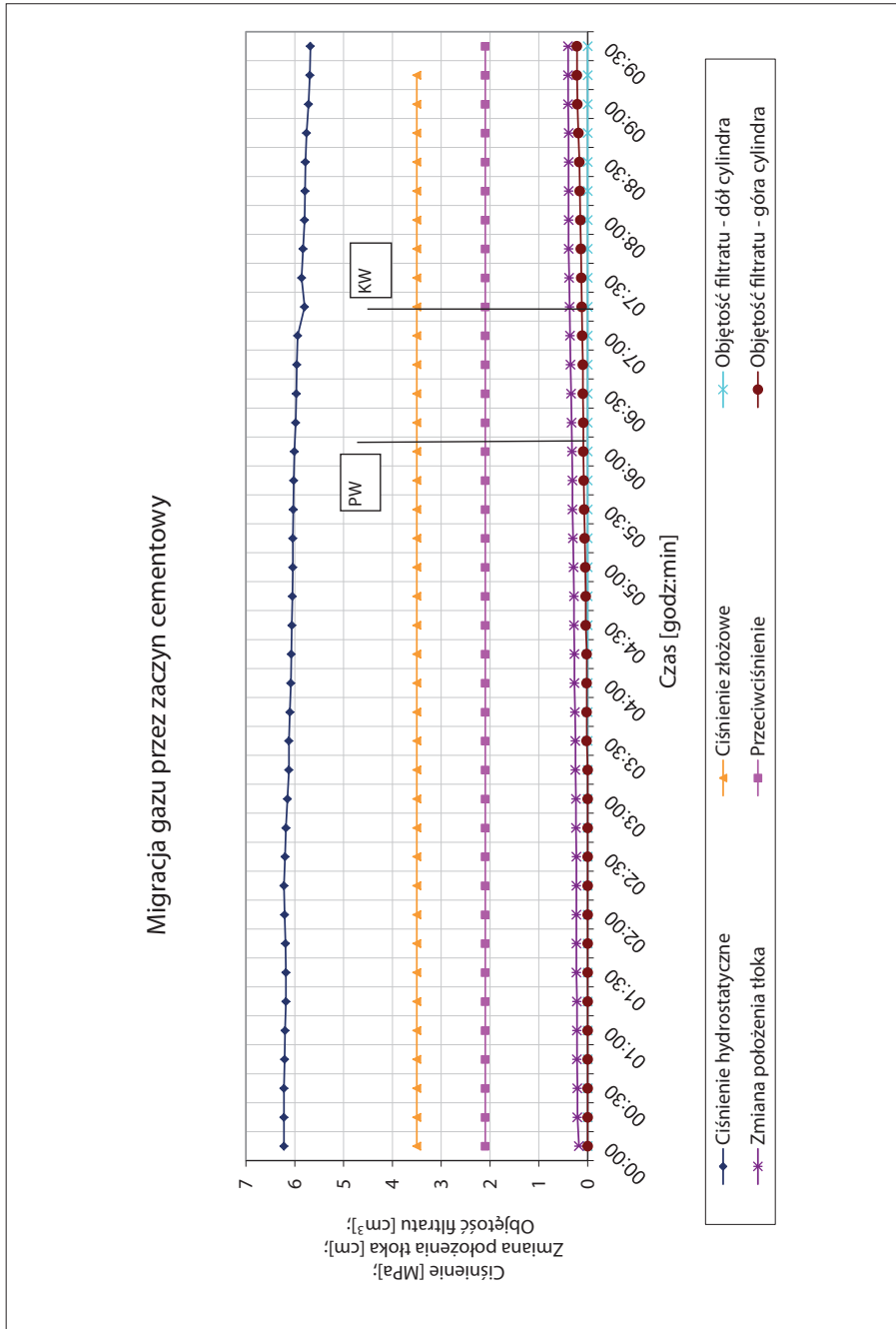
* Czas dochodzenia do temperatury 25°C wynosił 10 min.

Tabela 6.36. Zaczyn nr 33 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwnociśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,22	0,18	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,18	0,00
0:15	6,22	0,21	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,03	0,00
0:30	6,22	0,21	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
0:45	6,21	0,22	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
1:00	6,20	0,22	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
1:15	6,18	0,22	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:30	6,18	0,23	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
1:45	6,19	0,23	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
2:00	6,21	0,23	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
2:15	6,22	0,23	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
2:30	6,20	0,23	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
2:45	6,18	0,24	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
3:00	6,15	0,24	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
3:15	6,12	0,25	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,01	0,00
3:30	6,12	0,25	0,00	2,10	0,02	3,50	0,00	0,01	0,02
3:45	6,10	0,26	0,00	2,10	0,02	3,50	0,00	0,01	0,00
4:00	6,08	0,27	0,00	2,10	0,02	3,50	0,00	0,01	0,00
4:15	6,07	0,27	0,00	2,10	0,02	3,50	0,00	0,01	0,00
4:30	6,06	0,28	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,01	0,02
4:45	6,05	0,28	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,01	0,00
5:00	6,04	0,29	0,00	2,10	0,05	3,50	0,00	0,01	0,01
5:15	6,04	0,30	0,00	2,10	0,06	3,50	0,00	0,01	0,01

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
5:30	6,03	0,31	0,00	2,10	0,07	3,50	0,00	0,01	0,01
5:45	6,02	0,31	0,00	2,10	0,08	3,50	0,00	0,01	0,01
6:00	6,01	0,32	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,01
6:15	5,98	0,33	0,00	2,10	0,09	3,50	0,00	0,01	0,00
6:30	5,97	0,34	0,00	2,10	0,10	3,50	0,00	0,01	0,01
6:45	5,96	0,35	0,00	2,10	0,10	3,50	0,00	0,01	0,00
7:00	5,94	0,36	0,00	2,10	0,11	3,50	0,00	0,01	0,01
7:15	5,80	0,37	0,00	2,10	0,12	3,50	0,00	0,01	0,01
7:30	5,86	0,38	0,00	2,10	0,13	3,50	0,00	0,01	0,01
7:45	5,83	0,39	0,00	2,10	0,14	3,50	0,00	0,01	0,01
8:00	5,80	0,39	0,00	2,10	0,15	3,50	0,00	0,00	0,01
8:15	5,79	0,39	0,00	2,10	0,16	3,50	0,00	0,00	0,01
8:30	5,78	0,39	0,00	2,10	0,17	3,50	0,00	0,00	0,01
8:45	5,76	0,39	0,00	2,10	0,19	3,50	0,00	0,00	0,02
9:00	5,72	0,40	0,00	2,10	0,21	3,50	0,00	0,00	0,02
9:15	5,69	0,40	0,00	2,10	0,22	3,50	0,00	0,00	0,01
9:30	5,68	0,40	0,00	2,10	0,22	3,50	0,00	0,00	0,00



Rys. 6.41. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 33 (temp. 25°C, ciśn. 3 MPa)

Tablica 14. Skład zaczynu nr 35

woda wodociągowa	w/c = 0,50
odpniacz	0,20%
upłynniacz	0,40%
GS	7,00%
mikro cement	5,00%
CEM 32,5R R	100,0%
dodatek spęczniający	0,10%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Napężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	230	130	95	55	37	23	8	6	12

Parametry zaczynu cementowego:

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,37
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	1,62
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	5,8

Gęstość	[kg/m³]	1800
Rozlewność	[mm]	260
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	11,0

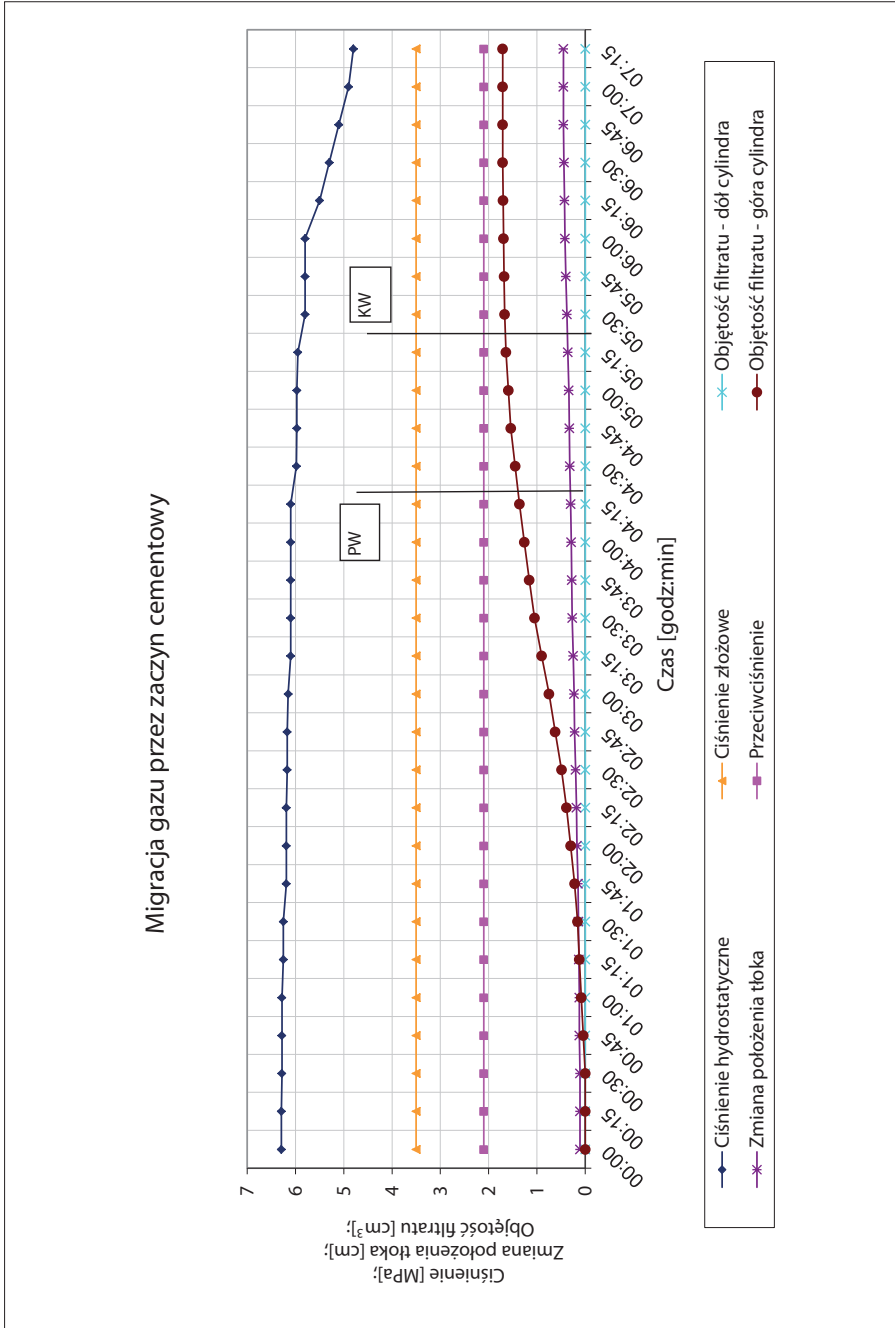
Czas gęstnienia [godz.:min]*	40°C 15 MPa	30 Bc:	2:42
		100 Bc:	4:24

* Czas dochodzenia do temperatury 40°C wyniósł 25 min.

Tabela 6.37. Zaczyn nr 35 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,29	0,11	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,11	0,00
0:15	6,29	0,11	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
0:30	6,28	0,11	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
0:45	6,28	0,12	0,00	2,10	0,04	3,50	0,00	0,00	0,04
1:00	6,28	0,12	0,00	2,10	0,08	3,50	0,00	0,01	0,04
1:15	6,25	0,13	0,00	2,10	0,12	3,50	0,00	0,01	0,04
1:30	6,25	0,14	0,00	2,10	0,16	3,50	0,00	0,01	0,04
1:45	6,19	0,15	0,00	2,10	0,22	3,50	0,00	0,02	0,06
2:00	6,19	0,17	0,00	2,10	0,30	3,50	0,00	0,02	0,08

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwno ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
2:15	6,19	0,18	0,00	2,10	0,39	3,50	0,00	0,02	0,09
2:30	6,17	0,20	0,00	2,10	0,49	3,50	0,00	0,02	0,10
2:45	6,17	0,22	0,00	2,10	0,62	3,50	0,00	0,02	0,13
3:00	6,15	0,23	0,00	2,10	0,75	3,50	0,00	0,02	0,13
3:15	6,10	0,25	0,00	2,10	0,90	3,50	0,00	0,02	0,15
3:30	6,10	0,27	0,00	2,10	1,05	3,50	0,00	0,02	0,15
3:45	6,10	0,28	0,00	2,10	1,16	3,50	0,00	0,01	0,11
4:00	6,10	0,29	0,00	2,10	1,26	3,50	0,00	0,01	0,10
4:15	6,10	0,30	0,00	2,10	1,36	3,50	0,00	0,01	0,10
4:30	5,98	0,32	0,00	2,10	1,45	3,50	0,00	0,01	0,09
4:45	5,97	0,33	0,00	2,10	1,54	3,50	0,00	0,01	0,09
5:00	5,97	0,34	0,00	2,10	1,59	3,50	0,00	0,02	0,05
5:15	5,95	0,36	0,00	2,10	1,64	3,50	0,00	0,02	0,05
5:30	5,80	0,38	0,00	2,10	1,67	3,50	0,00	0,02	0,03
5:45	5,80	0,40	0,00	2,10	1,68	3,50	0,00	0,02	0,01
6:00	5,80	0,42	0,00	2,10	1,69	3,50	0,00	0,02	0,01
6:15	5,50	0,43	0,00	2,10	1,70	3,50	0,00	0,01	0,01
6:30	5,30	0,44	0,00	2,10	1,71	3,50	0,00	0,01	0,01
6:45	5,10	0,45	0,00	2,10	1,71	3,50	0,00	0,01	0,00
7:00	4,90	0,45	0,00	2,10	1,71	3,50	0,00	0,00	0,00
7:15	4,80	0,45	0,00	2,10	1,71	3,50	0,00	0,00	0,00



Rys. 6.42. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 35 (temp. 40°C, ciśn. 15 MPa)

Tablica 15. Skład zaczynu nr 40

woda wodociągowa	w/c = 0,50
odpianiacz	0,20%
upłynniacz	0,30%
opóźniacz	0,30%
GS	7,00%
mikrocement	5,00%
CEM 32,5R R	100,0%
dodatek spęczniający	0,10%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann:

Temp. [°C]	Naprężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	194	110	78	44	30	17	5	3	10

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,31
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	0,33
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	4,8

Gęstość	[kg/m ³]	1790
Rozlewność	[mm]	200
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	14,0

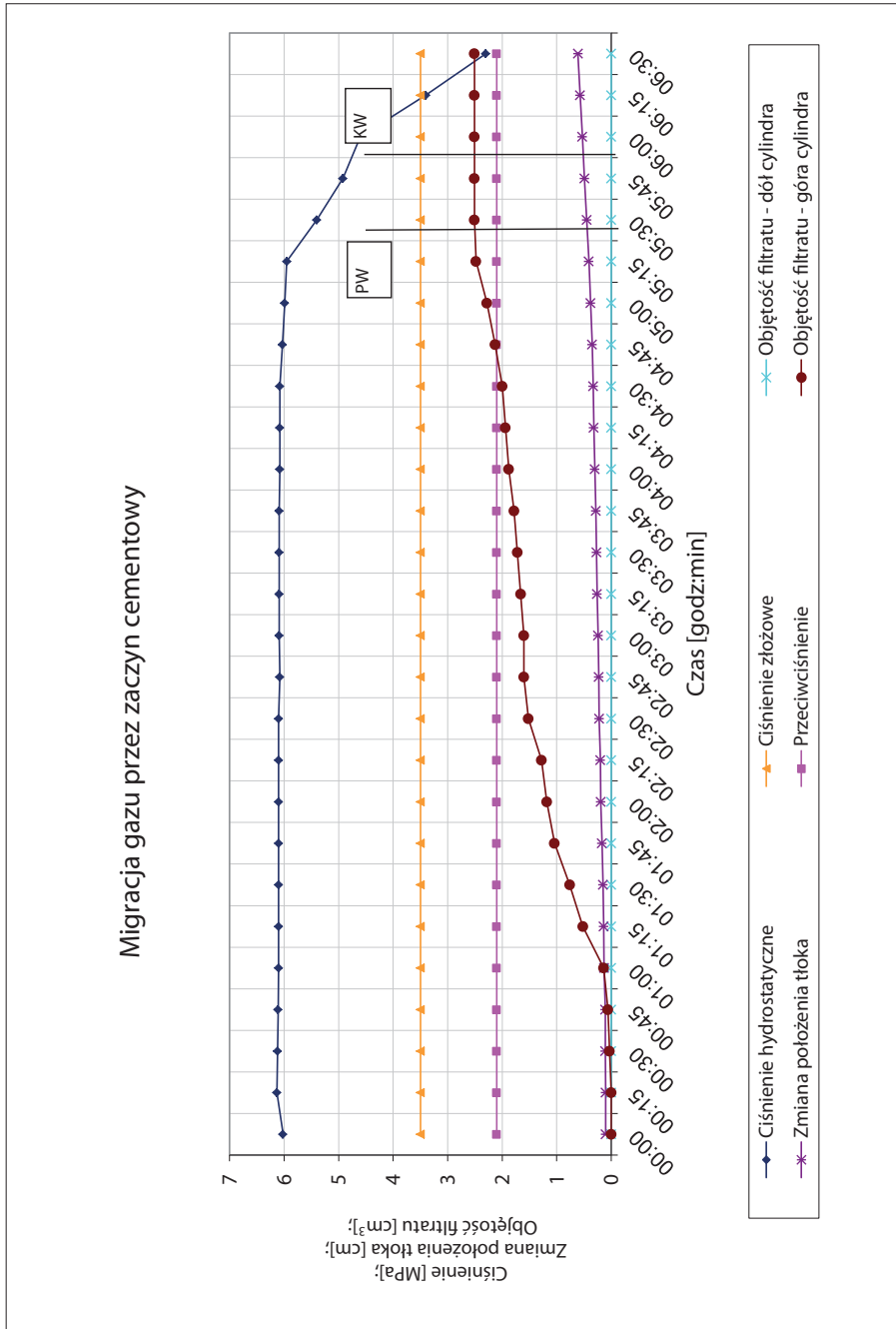
Czas gęstnienia [godz.:min]*	60°C 35 MPa	30 Bc:	3:30
		100 Bc:	4:24

* Czas dochodzenia do temperatury 60°C wynosił 40 min.

Tabela 6.38. Zaczyn nr 40 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwno ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,02	0,10	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,10	0,00
0:15	6,13	0,10	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
0:30	6,12	0,11	0,00	2,10	0,03	3,50	0,00	0,01	0,03
0:45	6,11	0,11	0,00	2,10	0,06	3,50	0,00	0,01	0,03
1:00	6,10	0,13	0,00	2,10	0,14	3,50	0,00	0,02	0,08
1:15	6,10	0,14	0,00	2,10	0,52	3,50	0,00	0,01	0,38

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwno ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
1:30	6,10	0,15	0,00	2,10	0,76	3,50	0,00	0,01	0,24
1:45	6,10	0,17	0,00	2,10	1,04	3,50	0,00	0,02	0,28
2:00	6,10	0,19	0,00	2,10	1,18	3,50	0,00	0,02	0,14
2:15	6,10	0,20	0,00	2,10	1,28	3,50	0,00	0,01	0,10
2:30	6,10	0,22	0,00	2,10	1,52	3,50	0,00	0,02	0,24
2:45	6,08	0,23	0,00	2,10	1,60	3,50	0,00	0,02	0,08
3:00	6,09	0,24	0,00	2,10	1,60	3,50	0,00	0,01	0,00
3:15	6,09	0,26	0,00	2,10	1,66	3,50	0,00	0,02	0,06
3:30	6,09	0,27	0,00	2,10	1,72	3,50	0,00	0,02	0,06
3:45	6,09	0,28	0,00	2,10	1,78	3,50	0,00	0,01	0,06
4:00	6,08	0,30	0,00	2,10	1,88	3,50	0,00	0,02	0,10
4:15	6,08	0,32	0,00	2,10	1,94	3,50	0,00	0,02	0,06
4:30	6,08	0,33	0,00	2,10	2,00	3,50	0,00	0,01	0,06
4:45	6,03	0,35	0,00	2,10	2,13	3,50	0,00	0,02	0,13
5:00	5,99	0,38	0,00	2,10	2,28	3,50	0,00	0,03	0,15
5:15	5,95	0,41	0,00	2,10	2,48	3,50	0,00	0,03	0,20
5:30	5,40	0,45	0,00	2,10	2,51	3,50	0,00	0,04	0,03
5:45	4,92	0,49	0,00	2,10	2,51	3,50	0,00	0,04	0,00
6:00	4,60	0,53	0,00	2,10	2,51	3,50	0,00	0,04	0,00
6:15	3,40	0,57	0,00	2,10	2,51	3,50	0,00	0,04	0,00
6:30	2,30	0,61	0,00	2,10	2,51	3,50	0,00	0,04	0,00



Rys. 6.43. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 40 (temp. 60°C, ciśn. 35 MPa)

Tablica 16. Skład zaczynu nr 42

woda wodociągowa	w/c = 0,52
odpieniacz	0,30%
upłynniacz	0,25%
opóźniacz	0,15%
GS	7,00%
mikrocement	5,00%
silika	15,0%
CEM 32,5R	100,0%
dodatek spęczniający	0,10%

Reologia zaczynu cementowego – odczyty z aparatu Fann

Temp. [°C]	Naprężenia ścinające w j.F. przy prędkościach ścinania [obr./min]								
	600	300	200	100	60	30	6	3	3/10 min
25	238	131	93	51	33	18	6	4	10

Parametry zaczynu cementowego

Wsp. konsystencji _{HB}	[Pa·s ⁿ]	0,29
Granica płynięcia _{HB}	[Pa]	0,82
Wytrzymałość strukturalna	[Pa]	4,8

Gęstość	[kg/m ³]	1840
Rozlewność	[mm]	275
Odstój wody	[%]	0,0
Filtracja	[cm ³ /30 min]	24,0

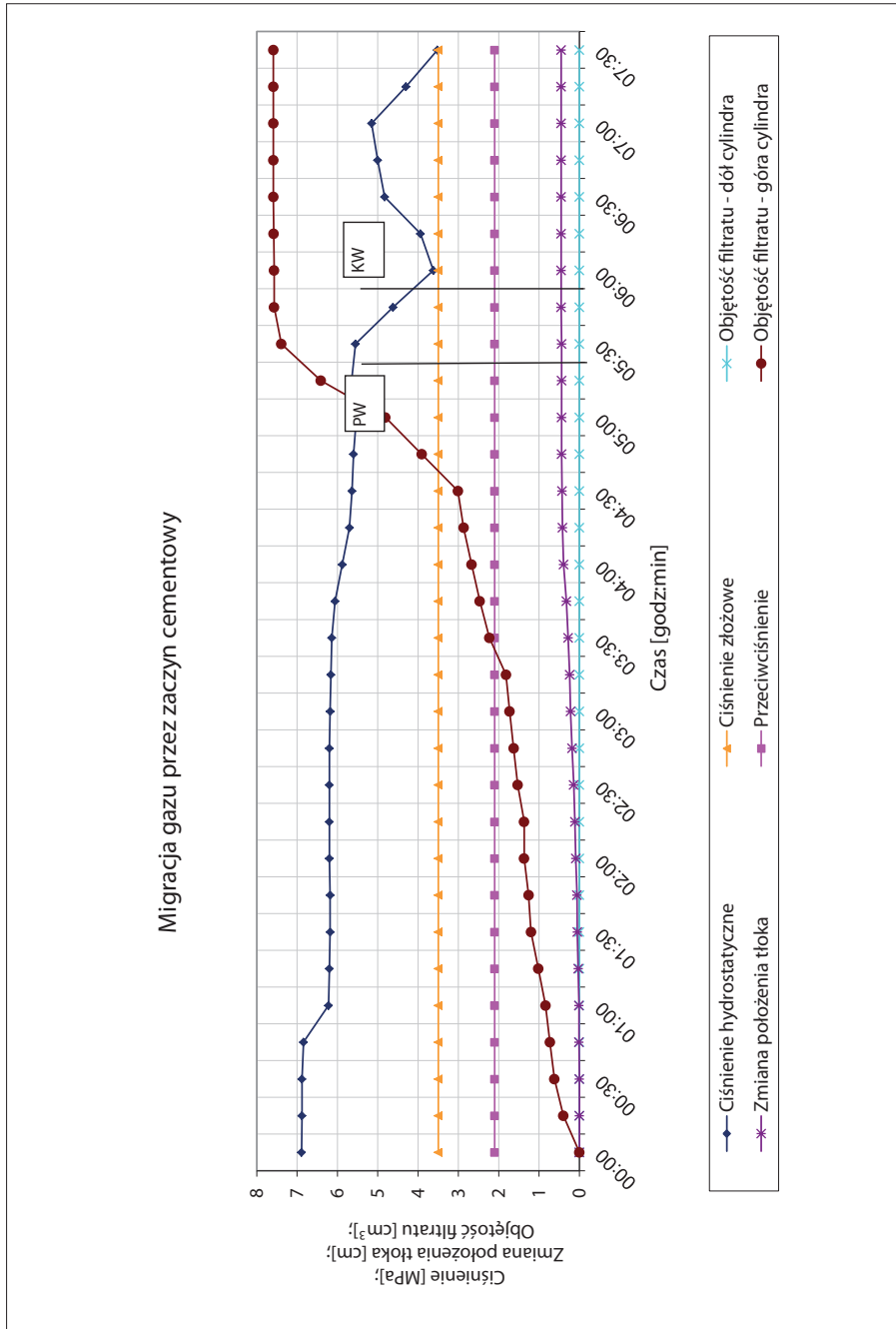
Czas gęstnienia [godz.:min]*	80°C 42 MPa	30 Bc:	5:20
		100 Bc:	5:41

* Czas dochodzenia do temperatury 80°C wynosił 80 min.

Tabela 6.39. Zaczyn nr 42 – test na migrację gazu w trakcie wiązania

Czas pomiaru [godz.:min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwcisnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
0:00	6,89	0,00	0,00	2,10	0,00	3,50	0,00	0,00	0,00
0:15	6,88	0,00	0,00	2,10	0,40	3,50	0,00	0,00	0,40
0:30	6,88	0,00	0,00	2,10	0,62	3,50	0,00	0,00	0,22
0:45	6,84	0,01	0,00	2,10	0,73	3,50	0,00	0,00	0,11
1:00	6,22	0,01	0,00	2,10	0,84	3,50	0,00	0,00	0,11
1:15	6,20	0,03	0,00	2,10	1,02	3,50	0,00	0,02	0,18
1:30	6,18	0,05	0,00	2,10	1,20	3,50	0,00	0,02	0,18
1:45	6,18	0,06	0,00	2,10	1,26	3,50	0,00	0,01	0,06
2:00	6,20	0,09	0,00	2,10	1,37	3,50	0,00	0,03	0,11

Czas pomiaru [godz.: min]	Ciśnienie hydrostatyczne [MPa]	Zmiana położenia tłoka (narastanie) [cm]	Objętość filtratu – dół cylindra (wartość) [cm ³]	Przeciwno ciśnienie [MPa]	Objętość filtratu – góra cylindra (narastanie) [cm ³]	Ciśnienie złożowe [MPa]	Objętość filtratu – dół cylindra (narastanie) [cm ³]	Skok tłoka (wartość) [cm]	Objętość filtratu – góra cylindra (wartość) [cm ³]
2:15	6,20	0,11	0,00	2,10	1,37	3,50	0,00	0,02	0,00
2:30	6,20	0,14	0,00	2,10	1,53	3,50	0,00	0,03	0,16
2:45	6,20	0,18	0,00	2,10	1,63	3,50	0,00	0,03	0,10
3:00	6,18	0,22	0,00	2,10	1,73	3,50	0,00	0,05	0,10
3:15	6,16	0,24	0,00	2,10	1,82	3,50	0,00	0,02	0,09
3:30	6,14	0,28	0,00	2,10	2,23	3,50	0,00	0,04	0,41
3:45	6,06	0,32	0,00	2,10	2,47	3,50	0,00	0,04	0,24
4:00	5,88	0,39	0,00	2,10	2,67	3,50	0,00	0,06	0,20
4:15	5,70	0,42	0,00	2,10	2,87	3,50	0,00	0,03	0,20
4:30	5,64	0,43	0,00	2,10	3,01	3,50	0,00	0,01	0,14
4:45	5,60	0,44	0,00	2,10	3,91	3,50	0,00	0,00	0,90
5:00	5,53	0,44	0,00	2,10	4,81	3,50	0,00	0,01	0,90
5:15	5,65	0,44	0,00	2,10	6,41	3,50	0,00	0,00	1,60
5:30	5,55	0,44	0,00	2,10	7,39	3,50	0,00	0,00	0,98
5:45	4,62	0,45	0,00	2,10	7,57	3,50	0,00	0,00	0,18
6:00	3,62	0,45	0,00	2,10	7,57	3,50	0,00	0,00	0,00
6:15	3,94	0,45	0,00	2,10	7,58	3,50	0,00	0,00	0,01
6:30	4,83	0,45	0,00	2,10	7,59	3,50	0,00	0,00	0,01
6:45	5,00	0,45	0,00	2,10	7,59	3,50	0,00	0,00	0,00
7:00	5,15	0,45	0,00	2,10	7,59	3,50	0,00	0,00	0,00
7:15	4,30	0,45	0,00	2,10	7,59	3,50	0,00	0,00	0,00
7:30	3,52	0,45	0,00	2,10	7,59	3,50	0,00	0,00	0,00

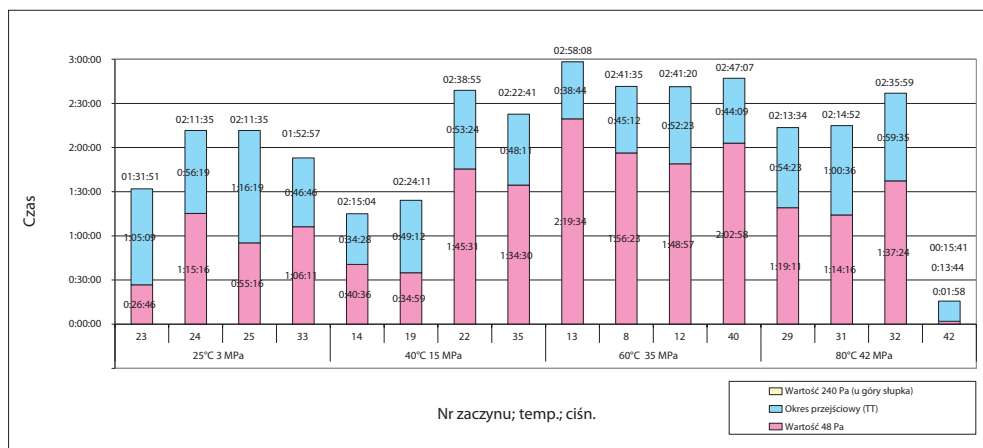


Rys. 6.44. Przebieg badania migracji gazu dla zaczynu nr 42 (temp. 80°C, ciśn. 42 MPa)

6.3.8. Wyniki badań statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynów cementowych

W celu zweryfikowania zdolności zapobiegania migracji gazu przez wytypowane receptury zaczynów uszczelniających oraz możliwości stosowania ich w otworach o podwyższonym ryzyku wystąpienia ekshalacji gazu wykonane zostały dodatkowe badania narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej.

Badania narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej prowadzono w zakresie temperatur od 25°C do 80°C i przy ciśnieniu od 3 MPa do 42 MPa. Określana była początkowa wartość statycznej wytrzymałości strukturalnej 48 Pa (punkt rozpoczęcia przechodzenia zaczynu z płynu, który może jeszcze w pełni przekazywać ciśnienie hydrostatyczne, do stanu, w którym następuje początek spadku ciśnienia hydrostatycznego). Następnie odczytywany był punkt, w którym zaczyn cementowy traci sposobność przekazywania ciśnienia hydrostatycznego (początek okresu przejściowego wiązania) 240 Pa. Na podstawie powyższych punktów charakterystycznych określano okres przejściowy (*transition time* – TT), który w zaczynach zapobiegających migracji gazu powinien być jak najkrótszy.



Rys. 6.45. Czasy budowania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla wytypowanych zaczynów w temperaturze od 25°C do 80°C i ciśnieniu od 3 MPa do 42 MPa

Wytypowane do badań w temperaturze 25°C zaczyny wykazywały okres przejściowy (TT) w zakresie od ponad 46 min (skład nr 33) do maksymalnie 1 godz. i 16 min (skład

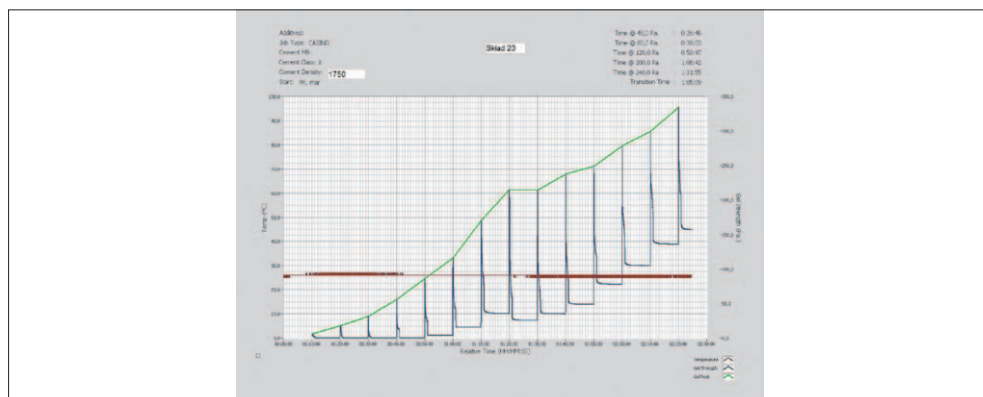
nr 25). Receptury sporządzone dla temperatury 40°C i ciśnienia 15 MPa charakteryzowały się okresem przejściowym zawierającym się w przedziale od 34,5 min do 53,5 min. Składy dla 60°C posiadały okresy przejścia od 48 Pa do 240 Pa w czasie od niespełna 39 min do ponad 52 min, natomiast receptury dla warunków $t = 80^{\circ}\text{C}$, $p = 42 \text{ MPa}$ cechowały TT w zakresie od minimalnie 16 min do maksymalnie 1 godz. Wyniki prowadzonych badań zestawiono w tabeli 6.40 oraz na rysunku 6.45. Natomiast rysunki 6.46–6.71 przedstawiają wykresy narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej.

Wszystkie wytypowane i przebadane receptury zaczynów wykazują zdolność zapobiegania migracji gazu podczas wiązania, co potwierdzają zarówno testy na migrację gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego (osiągnięcie czasu końca wiązania przed spadkiem ciśnienia hydrostatycznego poniżej ciśnienia złożowego), jak i badania narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej (osiągnięcie okresu przejściowego TT w czasie około 1 godz.).

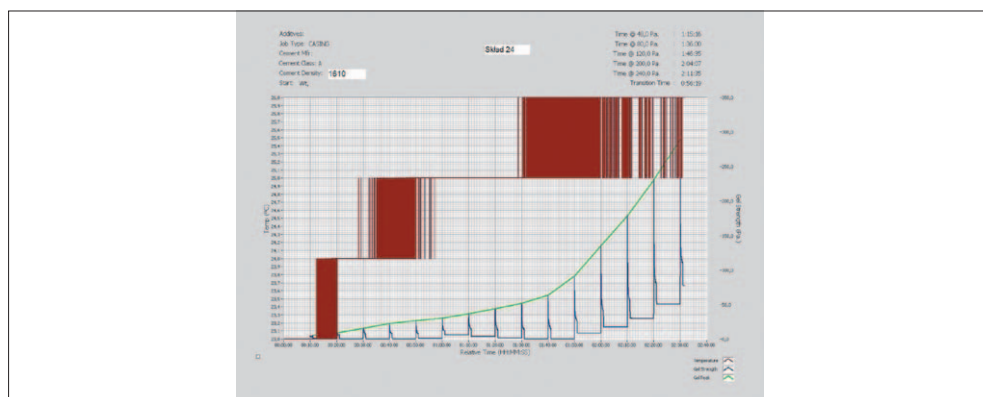
Tabela 6.40. Czasy narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla wytypowanych składów zaczynów

Lp.	Nr zaczynu	Temp./ciśnienie	Wartość 48 Pa [godz.:min:s]	Wartość 240 Pa [godz.:min:s]	Okres przejściowy (TT) [godz.:min:s]
1	23	25°C/3 MPa	00:26:46	01:31:51	01:05:09
2	24		01:15:16	02:11:35	00:56:19
3	25		00:55:16	02:11:35	01:16:19
4	33		01:06:11	01:52:57	00:46:46
5	14	40°C/15 MPa	00:40:36	01:15:04	00:34:28
6	19		00:34:59	01:24:11	00:49:12
7	22		01:45:31	02:38:55	00:53:24
8	35		01:34:30	02:22:41	00:48:11
9	13	60°C/35 MPa	02:19:34	02:58:08	00:38:44
10	8		01:56:23	02:41:35	00:45:12
11	12		01:48:57	02:41:20	00:52:23
12	40		02:02:58	02:47:20	00:44:09

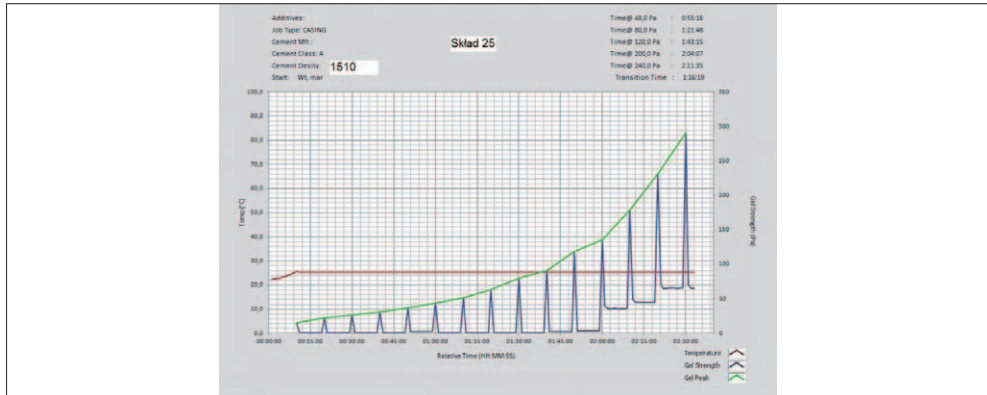
Lp.	Nr zaczynu	Temp./ciśnienie	Wartość 48 Pa [godz.:min:s]	Wartość 240 Pa [godz.:min:s]	Okres przejściowy (TT) [godz.:min:s]
13	29	80°C/42 MPa	01:19:11	02:13:34	00:54:23
14	31		01:14:16	02:14:52	01:00:36
15	32		01:37:24	02:35:59	00:59:35
16	42		00:01:58	00:13:44	00:13:44



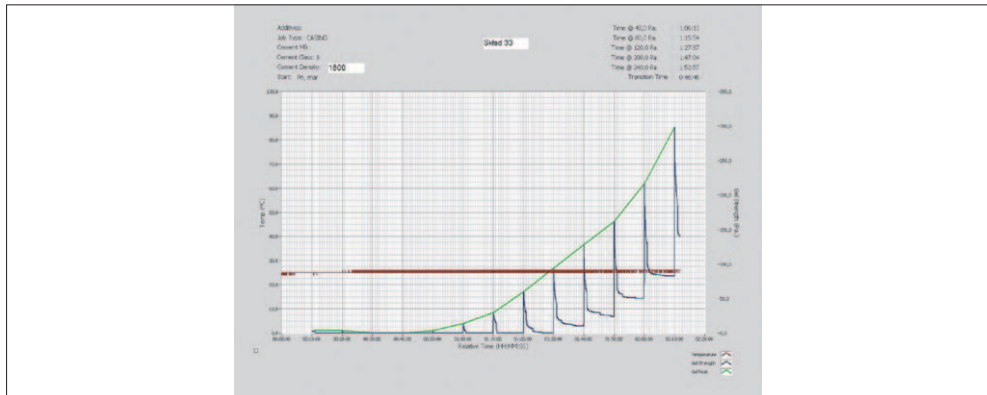
Rys. 6.46. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 23 (temp. 25°C)



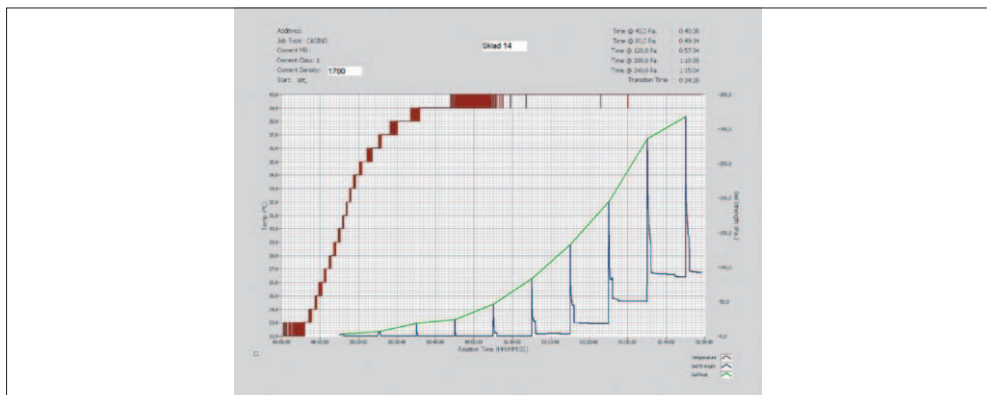
Rys. 6.47. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 24 (temp. 25°C)



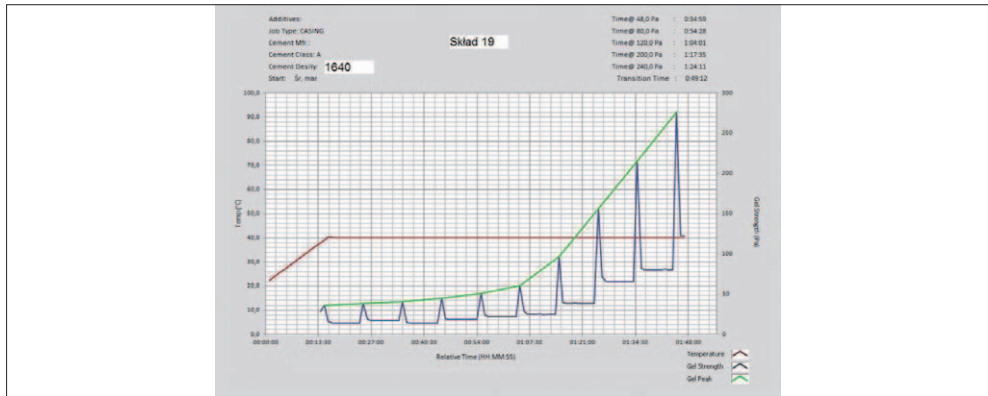
Rys. 6.48. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 25 (temp. 25°C)



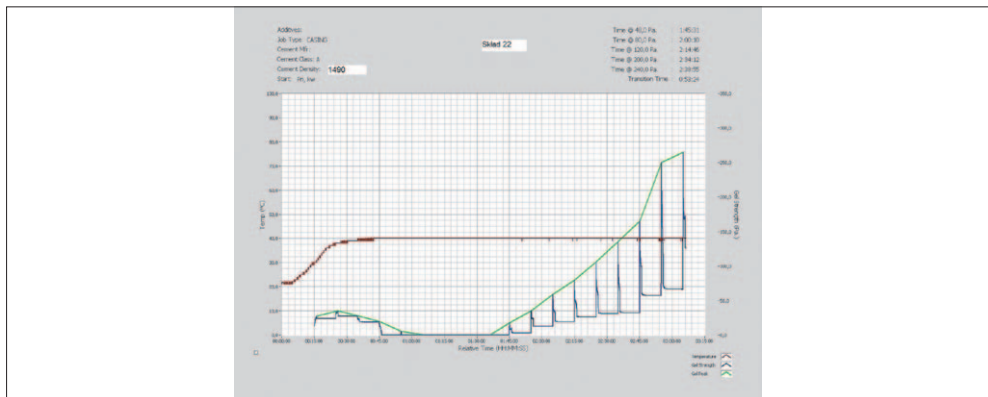
Rys. 6.49. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 33 (temp. 25°C)



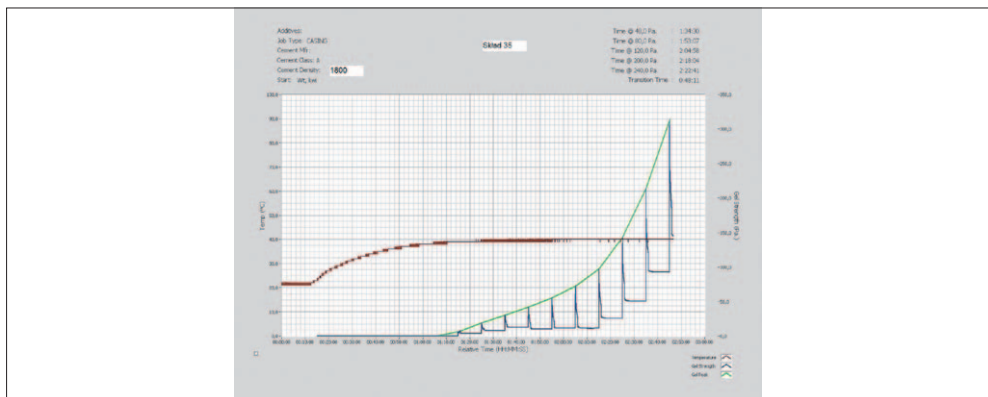
Rys. 6.50. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 14 (temp. 40°C)



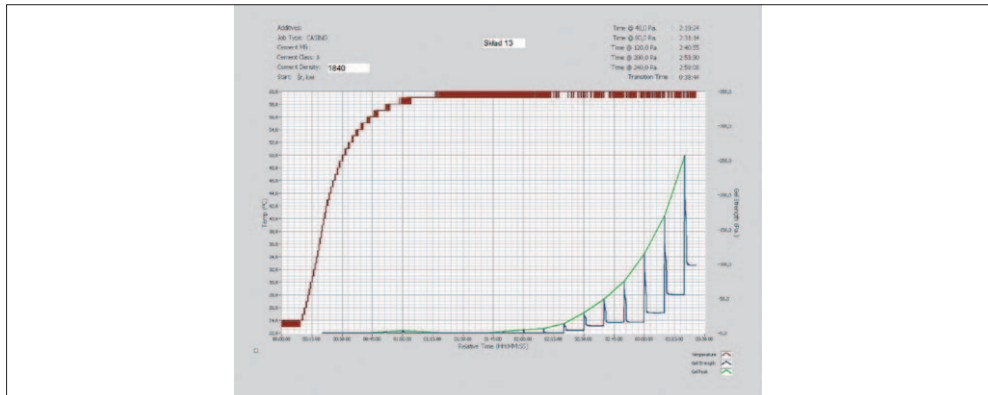
Rys. 6.51. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 19 (temp. 40°C)



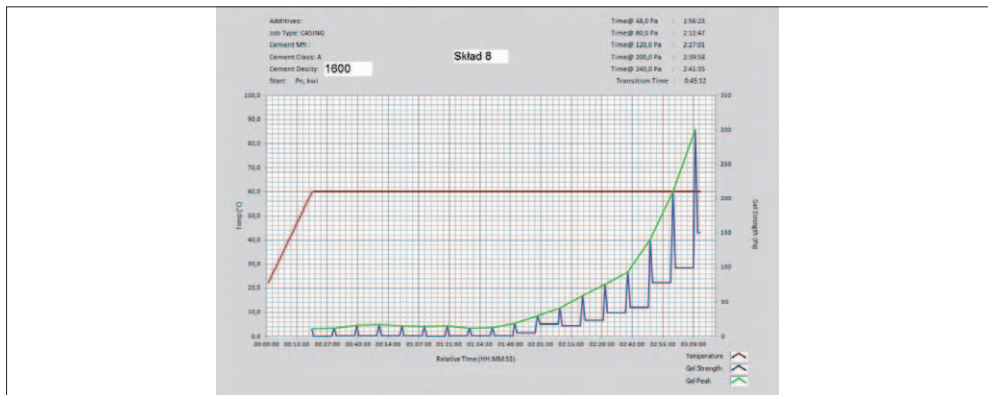
Rys. 6.52. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 22 (temp. 40°C)



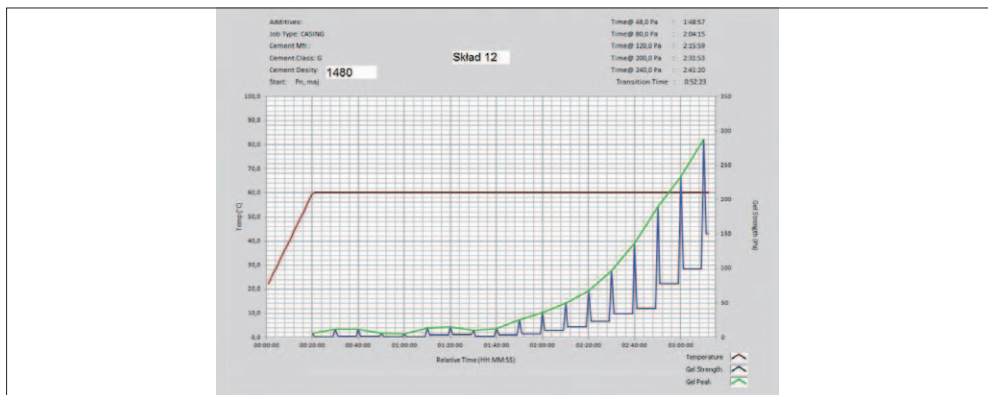
Rys. 6.53. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 35 (temp. 40°C)



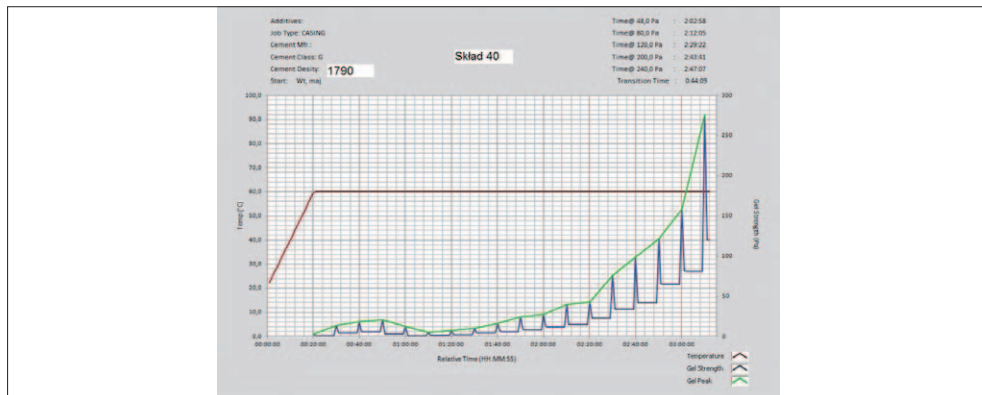
Rys. 6.54. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 13 (temp. 60°C)



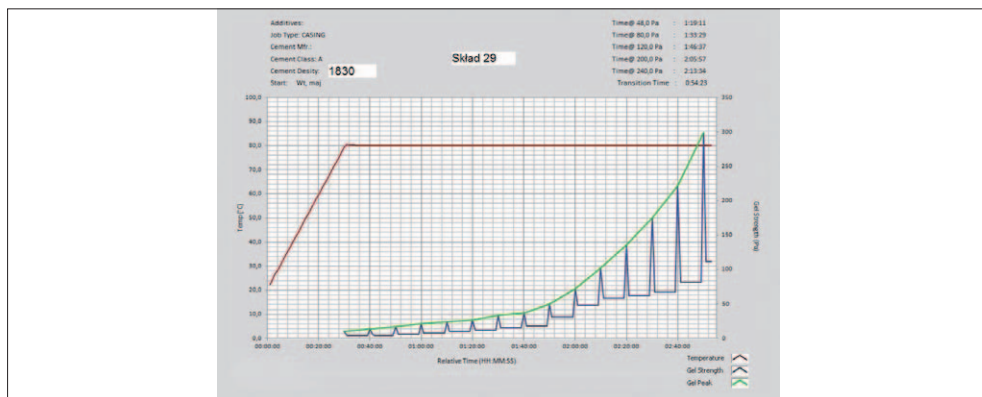
Rys. 6.55. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 8 (temp. 60°C)



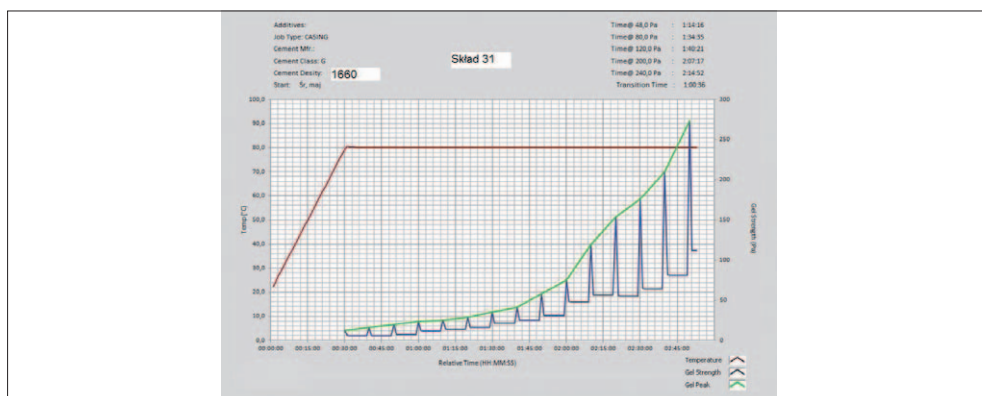
Rys. 6.56. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 12 (temp. 60°C)



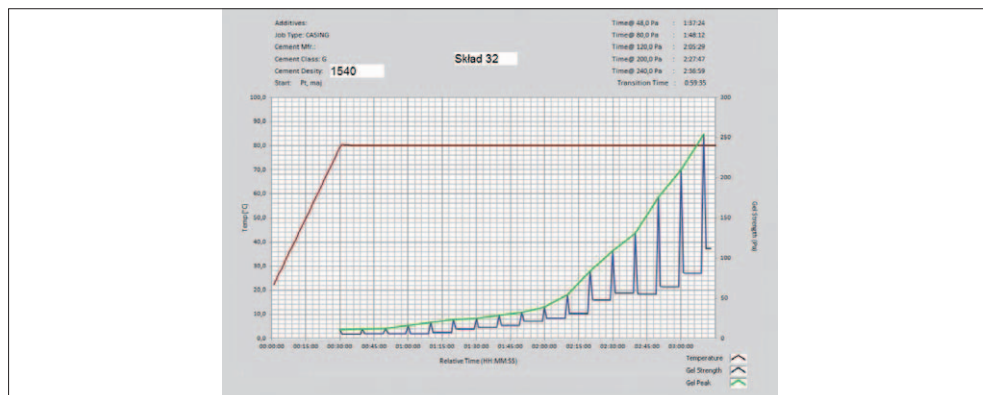
Rys. 6.57. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 40 (temp. 60°C)



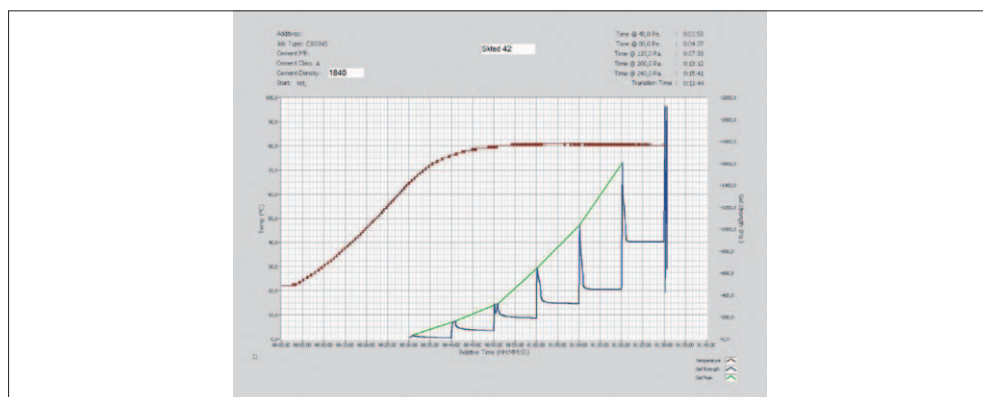
Rys. 6.58. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 29 (temp. 80°C)



Rys. 6.59. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 31 (temp. 80°C)



Rys. 6.60. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 32 (temp. 80°C)



Rys. 6.61. Wykres narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 42 (temp. 80°C)

6.4. Wyniki badań stwardniałych zaczynów cementowych po modyfikacji receptur

Po przeprowadzeniu modyfikacji receptur świeżych zaczynów uszczelniających wytypowane zostały składy mające na celu ograniczenie ekshalacji gazów w otworach wiertniczych. W kolejnej części opracowania przedstawiono wyniki badań parametrów mechanicznych oraz struktury, co umożliwi wykonanie analizy oraz opisanie kształtującej się matrycy twardniejących zaczynów uszczelniających. Pozwala to na dokładniejsze

rozpoznanie mechanizmów i przyczyn powstawania mikronieszczelności w strukturze stwardniałego zaczynu uszczelniającego, a to przekłada się na wyeliminowanie migracji gazu przez wiążący płaszcz cementowy.

Badania stwardniałych zaczynów cementowych wykonane zostały na próbkach hydratyzujących w temperaturach od 25°C do 80°C i w ciśnieniu od 3 MPa do 42 MPa. Przeprowadzono je po czasie od 2 dni hydratacji próbki do 2 lat. Przez ten okres próbki przechowywane były w autoklawach o ustalonych warunkach temperatury i ciśnienia. Poszczególne badania wykonywano w określonych interwałach czasowych (zależnie od rodzaju badania).

Próbkom z grupy wytypowanej na podstawie wcześniej prowadzonych badań nadano numery od 1 do 16. W celu ułatwienia „rozkodowania” numeru receptury pozostawiono także dotychczasowy numer próbki. Schemat numeracji przedstawia się następująco: numer nadany próbki / dotychczasowy numer zaczynu.

Jedynym rozsądnym kryterium opisującym kształtowanie się struktury stwardniałych zaczynów uszczelniających jest ich czas hydratacji oraz warunki hydratacji (temperatura oraz ciśnienie). Jednak rozpatrując temperaturę i ciśnienie hydratacji, należy pamiętać, że receptury zaczynów są zróżnicowane dla różnych warunków otworowych. W celu dobrania odpowiednich parametrów zaczynu uszczelniającego do konkretnego otworu zaczyn jest projektowany z uwzględnieniem wielu zmiennych, np. czasu gęstnienia, ograniczenia migracji gazu przez wiążący zaczyn uszczelniający, wymaganej filtracji, gęstości, parametrów reologicznych itd. Z tego powodu nie ma możliwości opisanie kształtującej się struktury tego samego stwardniałego zaczynu uszczelniającego dla różnych warunków otworowych, ponieważ dla każdego zaczynu warunki te będą inne. Receptura zaczynu dla temperatury 20°C zdecydowanie różni się zawartością dodatków i domieszek od receptury przeznaczonej do uszczelniania kolumny rur w temperaturze np. 80°C.

Bardzo duży wpływ na kształtowanie się struktury ma też rodzaj i ilość zastosowanych dodatków modyfikujących, choćby zawartość mikrosfery.

W związku powyższym istnieje jeszcze możliwość interpretacji kształtowania się struktury stwardniałego zaczynu cementowego pod kątem zawartości np. dodatku mikrosfery, jednak należy to czynić z dużą ostrożnością. Spowodowane jest to faktem, iż zróżnicowanie zawartości mikrosfery uzależnione od wymaganej gęstości zaczynu uszczelniającego wymusza zastosowanie innych dodatków w celu modyfikacji lub pozostawienia na niezmiennym, wymaganym poziomie pozostałych parametrów zaczynu. W związku z tym wpływ dodatku mikrosfery na kształtowanie się struktury stwardniałego zaczynu uszczelniającego może być interpretowany jedynie przy uwzględnieniu pozostałych dodatków, które muszą być zastosowane w danej recepturze. Dlatego też do opisu kształtowania się struktury stward-

niałych zaczynów uszczelniających optymalną zmienną jest czas hydratacji badanych próbek, co zostało przedstawione w dalszej części książki.

6.4.1. Wyniki badań parametrów mechanicznych (wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, przyczepność do rur stalowych)

Próbki do badań wytrzymałości na ściskanie, wytrzymałości na zginanie oraz przyczepności do rur stalowych zostały sporządzone z wytypowanych receptur zaczynów mających za zadanie przeciwdziałać ekshalacji gazu. Stwardniałe zaczyny cementowe hydratyzowały od 2 dni do 730 dni. Badania wykonywane były po czasie 2, 7, 14, 28, 90, 180, 360 i 730 dni. Ich wyniki przedstawiono na rysunkach 6.62–6.65.

Wyniki badań parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 3 MPa

Próbka 1, sporządzona z zaczynu nr 23 (1/23), nie zawierała dodatku mikrosfery i sporządzona została na bazie cementu portlandzkiego. Po 2 dniach hydratacji uzyskano wytrzymałość na ściskanie 15,1 MPa (rys. 6.62). Wartość tego parametru narastała, osiągając 41,5 MPa po 2 latach hydratacji próbki, przy czym największy przyrost wytrzymałości zauważalny był pomiędzy 14. a 90. dniem hydratacji. Wytrzymałość na zginanie również wzrastała proporcjonalnie do przyrostu czasu: od wartości 5 MPa po 2 dniach hydratacji próbki do 13,5 MPa po 2 latach hydratacji stwardniałego zaczynu cementowego, z największym przyrostem wytrzymałości na zginanie obserwowanym pomiędzy 2. a 14. dniem hydratacji. Wartość przyczepności do rur stalowych wynosiła 2,8 MPa po dwóch dniach hydratacji i wzrosła do 6,6 MPa po 2 latach sezonowania próbki w warunkach otworopodobnych.

Próbkę 2 przygotowano z zaczynu nr 24 (2/24) – zawierała dodatek 10% mikrosfery i sporządzona została na bazie cementu portlandzkiego. Wartość wytrzymałości na ściskanie po 2 dniach hydratacji wynosiła 15 MPa i wzrastała, uzyskując 31,9 MPa po 2 latach hydratacji (rys. 6.62). Przyrost wytrzymałości widoczny był pomiędzy 2. a 90. dniem hydratacji próbki (15 MPa do 27 MPa), natomiast później, do czasu 2 lat hydratacji próbki, wytrzymałość narastała nieznacznie – od 27 MPa do 32 MPa. Wartość wytrzymałości na zginanie po 2 dniach wynosiła 5 MPa i w początkowym okresie hydratacji próbki, do 14 dni, mocno wzrastała, osiągając wartość 7,5 MPa. Później próbka zwiększała wytrzymałość na zginanie w wolniejszym tempie, uzyskując 11 MPa po 2 latach trwania hydratacji. Przyczepność do rur stalowych wynosiła 0,8 MPa po 2 dniach hydratacji i uległa znacznie poprawie już

po 14 dniach, osiągając poziom 3,2 MPa. Finalnie, po 2 latach hydratacji, próbka uzyskała przyczepność do rur równą 7 MPa. Wyniki zestawiono na rysunku 6.62.

Próbka 3 powstała z zaczynu nr 25 (3/25), zawierała dodatek 20% mikrosfery, a sporządzona została podobnie jak poprzednie receptury na bazie cementu portlandzkiego. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego narastała niemal liniowo i wynosiła od 16 MPa po 2 dniach do 26 MPa po 2 latach hydratacji próbki. Wytrzymałość na zginanie zmieniała się od 5 MPa po 2 dniach hydratacji do 12 MPa po 2 latach sezonowania próbki. Przyczepność do rur stalowych po 2 dniach hydratacji była równa 0,7 MPa, a w końcowym czasie sezonowania próbki wynosiła 6,2 MPa, przy czym największy przyrost przyczepności zaobserwowano w pierwszych 14 dniach hydratacji (rys. 6.62). Próbka charakteryzowała się najniższymi wartościami parametrów mechanicznych spośród wszystkich badanych receptur.

Próbka sporządzona z zaczynu nr 4 (4/4) nie zawierała dodatku mikrosfery, natomiast w recepturze zaczynu zastosowano środek zapobiegający migracji gazu o nazwie GS w ilości 7%, zaś bazą receptury był cement portlandzki. Wartości wytrzymałości na ściskanie wynosiły od 14 MPa po 2 dniach do 34 MPa po 2 latach hydratacji. Wytrzymałość na zginanie stwardniałego zaczynu cementowego po 2 dniach była równa 5 MPa, a w końcowym czasie hydratacji wynosiła 12 MPa, natomiast przyczepność do rur stalowych zmieniała się od 3,2 MPa po 2 dniach hydratacji do 6,8 MPa po 2 latach sezonowania próbki. Wyniki badań parametrów mechanicznych badanej grupy próbek zestawiono na rysunku 6.62.

Wyniki badań parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 15 MPa

Próbka 5, sporządzona z zaczynu nr 14 (5/14), nie posiadała dodatku mikrosfery – materiałem wiążącym był w tym przypadku cement portlandzki. Wytrzymałość na ściskanie wynosiła 15 MPa po 2 dniach hydratacji i narastała niemal liniowo, uzyskując w finalnym okresie hydratacji wartość 47 MPa. Wytrzymałość na zginanie badanego stwardniałego zaczynu cementowego była równa 5 MPa po 2 dniach hydratacji, a wyraźny jej przyrost zaobserwowano w pierwszych 14 dniach, po których próbka osiągnęła wartość 9 MPa. Po okresie 2 lat hydratacji wytrzymałość na zginanie wynosiła 14 MPa. Przyczepność do rur stalowych wzrastała systematycznie od 2,8 MPa po 2 dniach do 7,6 MPa po 24 miesiącach sezonowania próbki. Wyniki zestawiono na rysunku 6.63.

Próbka 6 została sporządzona z zaczynu oznaczonego nr 19 (6/19). Wykonano ją również na bazie cementu portlandzkiego, zawartość dodatku mikrosfery wynosiła 10%. Próbka osiągnęła wytrzymałość na ściskanie od 15 MPa do 34 MPa w czasie od 2 dni do 24 miesięcy hydratyzowania w zadanych warunkach ($t = 40^{\circ}\text{C}$, $p = 15 \text{ MPa}$). Wytrzymałość na zginanie wynosiła 5 MPa po 2 dniach, 7,5 MPa w okresie od 7 dni do 28 dni, a po tym

czasie nastąpił wzrost, skutkujący osiągnięciem wytrzymałości na zginanie na poziomie 11 MPa po okresie 2 lat. Przyczepność do rur stalowych zawierała się w zakresie od 2,5 MPa po 2 dniach do 7,2 MPa po 24 miesiącach sezonowania próbki (rys. 6.63).

Próbka 7, przygotowana z zaczynu nr 22 (7/22), zawierała dodatek 20% mikrosfery; jako materiału wiążącego użyto cementu portlandzkiego. Wytrzymałość na ściskanie narastała w sposób liniowy od 17 MPa po 2 dniach do 31 MPa po 24 miesiącach. Wytrzymałość na zginanie po 2 dniach wynosiła 5 MPa i wzrastała, osiągając wartość 12 MPa po 2 latach hydratywania próbki. Przyczepność do rur stalowych była równa 2,4 MPa po 2 dniach i zwiększyła się do 6,5 MPa po 2 latach sezonowania próbki, przy czym największe przyrosty występowały w początkowym (2–7 dni) oraz końcowym (360–720 dni) okresie hydratacji stwardniałego zaczynu cementowego. Wyniki zestawiono na rysunku 6.63.

Próbka 8, sporządzona na bazie cementu portlandzkiego z zaczynu nr 35 (8/35), nie zawierała mikrosfery, natomiast w jej recepturze znajdował się dodatek 7% środka zapobiegającego migracji gazu GS. Wytrzymałość na ściskanie narastała w sposób prawie liniowy od 15 MPa po 2 dniach hydratacji do 38 MPa po 2 latach. Wytrzymałość na zginanie wynosiła 5 MPa po 2 dniach, a następnie wzrastała, uzyskując w końcowym okresie hydratacji 12 MPa. Próbka osiągnęła najwyższe z badanej grupy wartości przyczepności do rur stalowych. W początkowym okresie procesu uwodnienia (2 dni) przyczepność wynosiła 3,4 MPa i narastała do 8,1 MPa po 2 latach sezonowania próbki (rys. 6.63).

Wyniki badań parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 35 MPa

Próbka 9, sporządzona z zaczynu nr 13 (9/13), nie zawierała dodatku mikrosfery i powstała na bazie cementu wiertniczego. Po 2 dniach hydratacji uzyskano wytrzymałość na ściskanie 16 MPa (rys. 6.64). Wartość tego parametru narastała do 50 MPa po 2 latach hydratacji próbki. Wytrzymałość na zginanie rosła proporcjonalnie do przyrostu czasu, od wartości 5 MPa po 2 dniach hydratacji próbki do 14 MPa po 2 latach hydratacji stwardniałego zaczynu cementowego, przy czym największy przyrost wytrzymałości na zginanie obserwowany był pomiędzy 2. a 14. dniem hydratacji. Wartość przyczepności do rur stalowych zmieniała się od 3,0 MPa po 2 dniach hydratacji do 8,4 MPa po 2 latach sezonowania próbki w warunkach otworopodobnych (rys. 6.64).

Próbka 10, sporządzona z zaczynu nr 8 (10/8), zawierała dodatek 10% mikrosfery i przygotowana była na bazie cementu wiertniczego. Wytrzymałość na ściskanie po 2 dniach hydratacji wynosiła 16 MPa i wzrastała do wartości 34 MPa po 2 latach hydratacji (rys. 6.64). Wartość wytrzymałości na zginanie po czasie 2 dni była równa 5 MPa i mocno wzrastała, osiągając maksimum 11 MPa już po 6 miesiącach – poziom ten utrzymał się do końca

czasu hydratacji próbki (24 miesiące). Przyczepność do rur stalowych wynosiła 2,7 MPa po 2 dniach hydratacji i wzrastała do poziomu 7,8 MPa po 2 latach hydratacji. Wyniki zestawiono na rysunku 6.64.

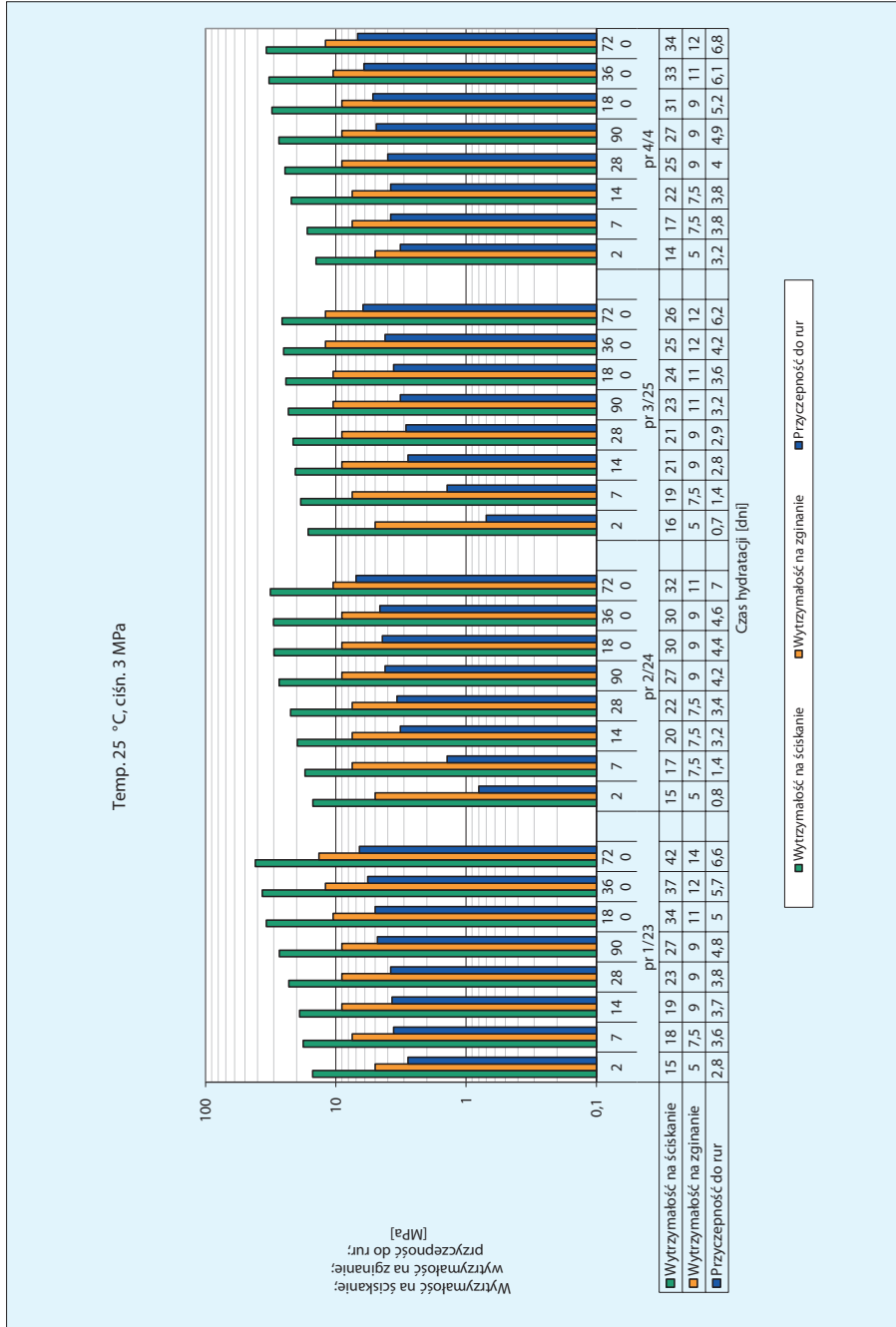
Próbka 11 została przygotowana z zaczynu oznaczonego nr 12 (11/12). Wykonano ją również na bazie cementu wiertniczego, lecz w tym przypadku zawartość dodatku mikrosfery wynosiła 20%. Wytrzymałość na ściskanie próbki zmieniała się od 17 MPa do 34 MPa w czasie od 2 dni do 24 miesięcy hydratacji w zadanych warunkach ($t = 60^{\circ}\text{C}$, $p = 35 \text{ MPa}$). Wytrzymałość na zginanie wynosiła od 5 MPa po 2 dniach do 14 MPa po okresie 2 lat. Przyczepność do rur stalowych zawierała się w zakresie od 2,6 MPa po 2 dniach do 7,1 MPa po 24 miesiącach sezonowania próbki (rys. 6.64).

Próbka 12 powstała z zaczynu nr 40 (12/40), a materiałem wiążącym był cement portlandzki. Próbka nie zawierała mikrosfery, natomiast w recepturze użyto 7% środka GS. Wytrzymałość na ściskanie narastała w sposób liniowy od 16 MPa po 2 dniach do 40 MPa po 24 miesiącach. Wytrzymałość na zginanie po 2 dniach była równa 5 MPa i wzrastała do wartości 14 MPa po 2 latach hydratyzyzowania próbki, natomiast przyczepność do rur stalowych zmieniała się od 3,6 MPa po 2 dniach do 8,7 MPa po 2 latach sezonowania próbki. Wyniki zestawiono na rysunku 6.64.

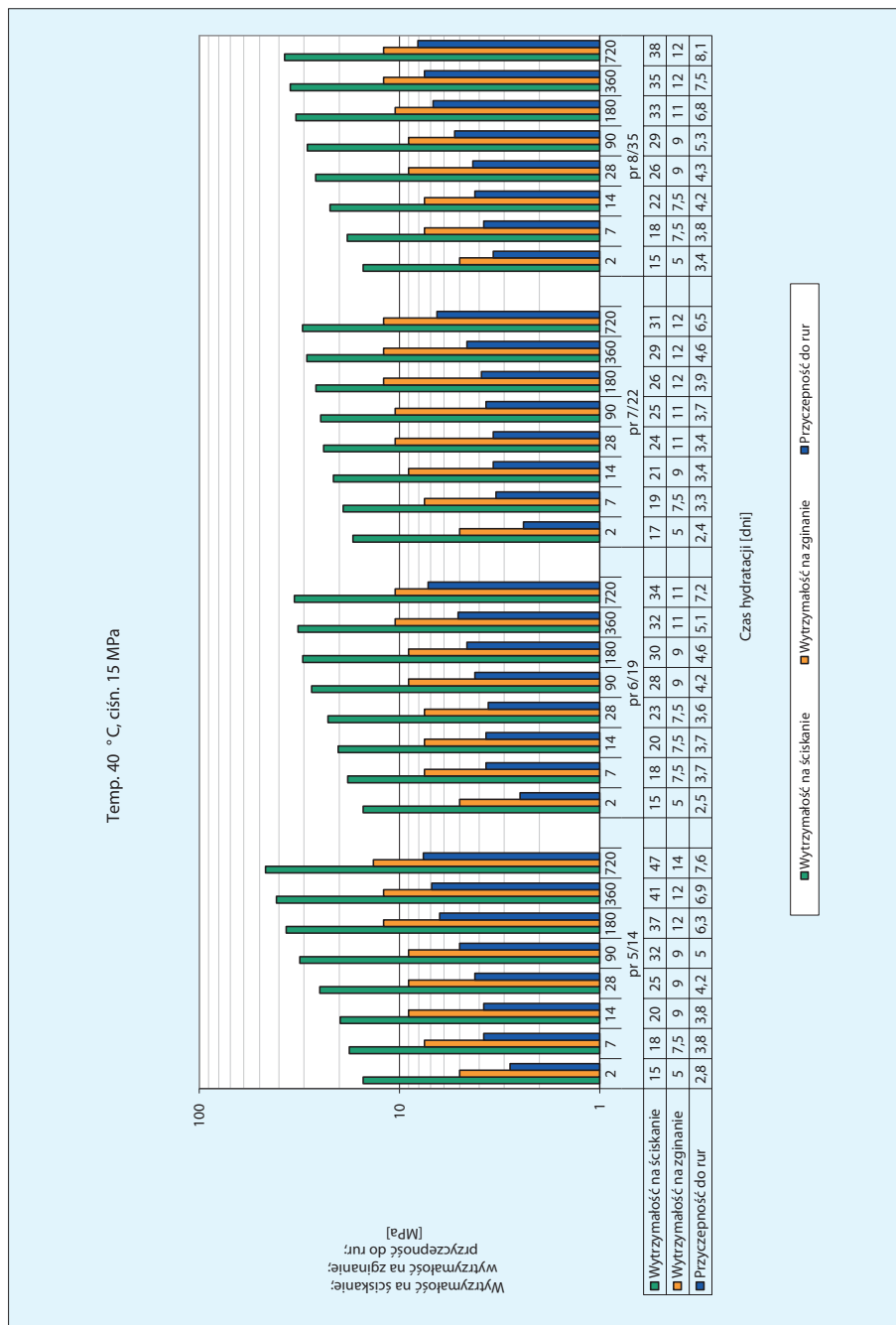
Wyniki badań parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 42 MPa

Próbka nr 13, sporządzona z zaczynu nr 29 (13/29), w którym materiałem wiążącym był cement wiertniczy, nie posiadała dodatku mikrosfery. Wytrzymałość na ściskanie w przypadku tej próbki wynosiła 17 MPa po 2 dniach hydratacji i narastała, uzyskując w finalnym okresie hydratacji wartość 54 MPa. Wytrzymałość na zginanie badanego stwardniałego zaczynu cementowego była równa 7,5 MPa po 2 dniach hydratacji, a w końcowym czasie sezonowania, po okresie 2 lat, osiągnęła wartość 14 MPa. Przyczepność do rur stalowych wzrastała systematycznie od 3,0 MPa po 2 dniach do 8,9 MPa po 24 miesiącach sezonowania próbki. Wyniki zestawiono na rysunku 6.65.

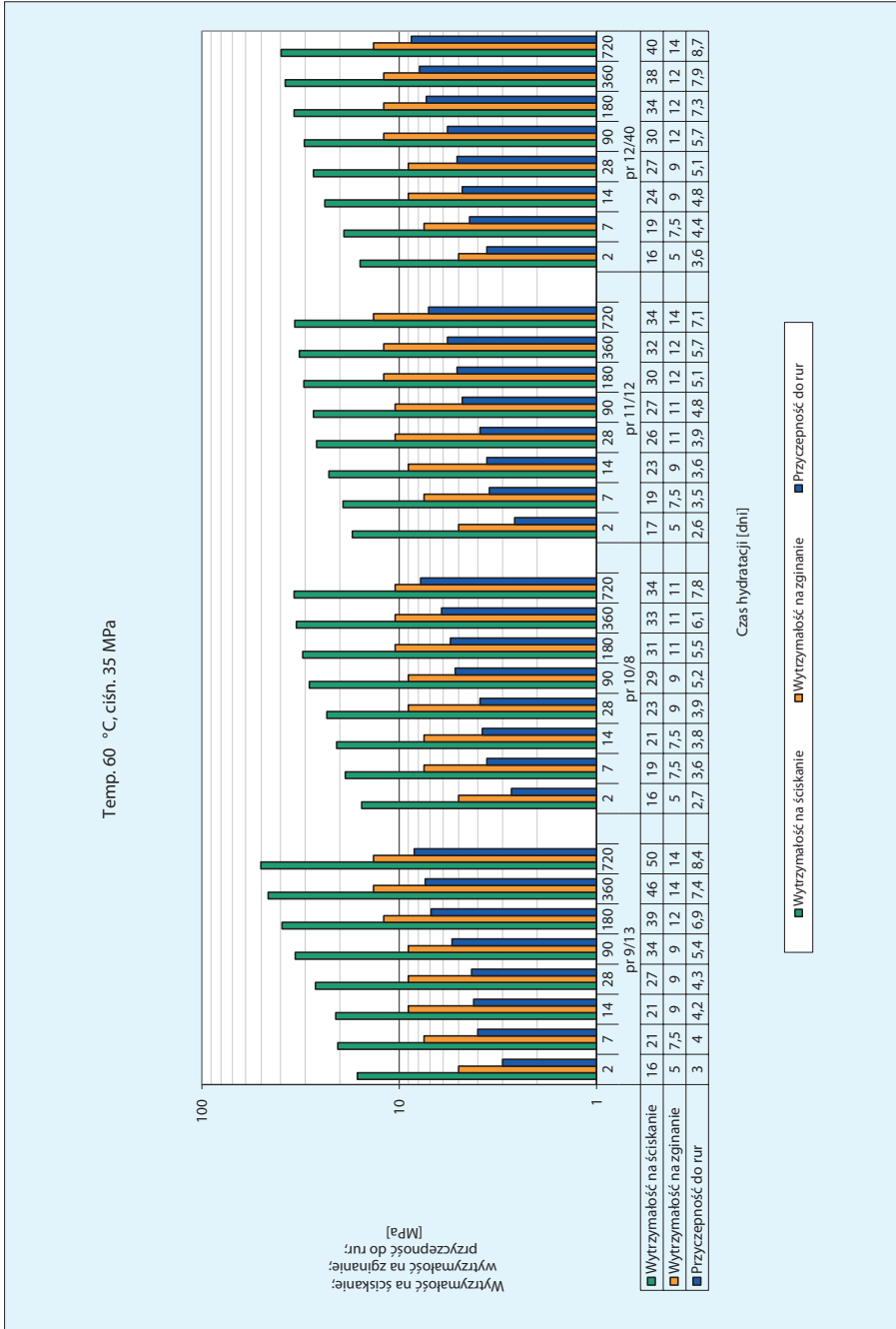
Próbka nr 14 została przygotowana z zaczynu oznaczonego nr 31 (14/31); również ją wykonano na bazie cementu wiertniczego. Zawartość dodatku mikrosfery wynosiła 10%. Próbka posiadała wytrzymałość na ściskanie od 16 MPa do 37 MPa w czasie od 2 dni do 24 miesięcy hydratacji w temperaturze 80°C i ciśnieniu 42 MPa. Wytrzymałość na zginanie po 2 dniach wynosiła 5 MPa, a po 14 dniach – 7,5 MPa. W okresie od 14 dni do 90 dni wytrzymałość na zginanie wynosiła 9 MPa; po tym czasie nastąpił wzrost, skutkujący osiągnięciem wartości 12 MPa po 2 latach. Przyczepność do rur stalowych zawierała się w zakresie od 2,8 MPa po 2 dniach do 8,1 MPa po 24 miesiącach sezonowania próbki (rys. 6.65).



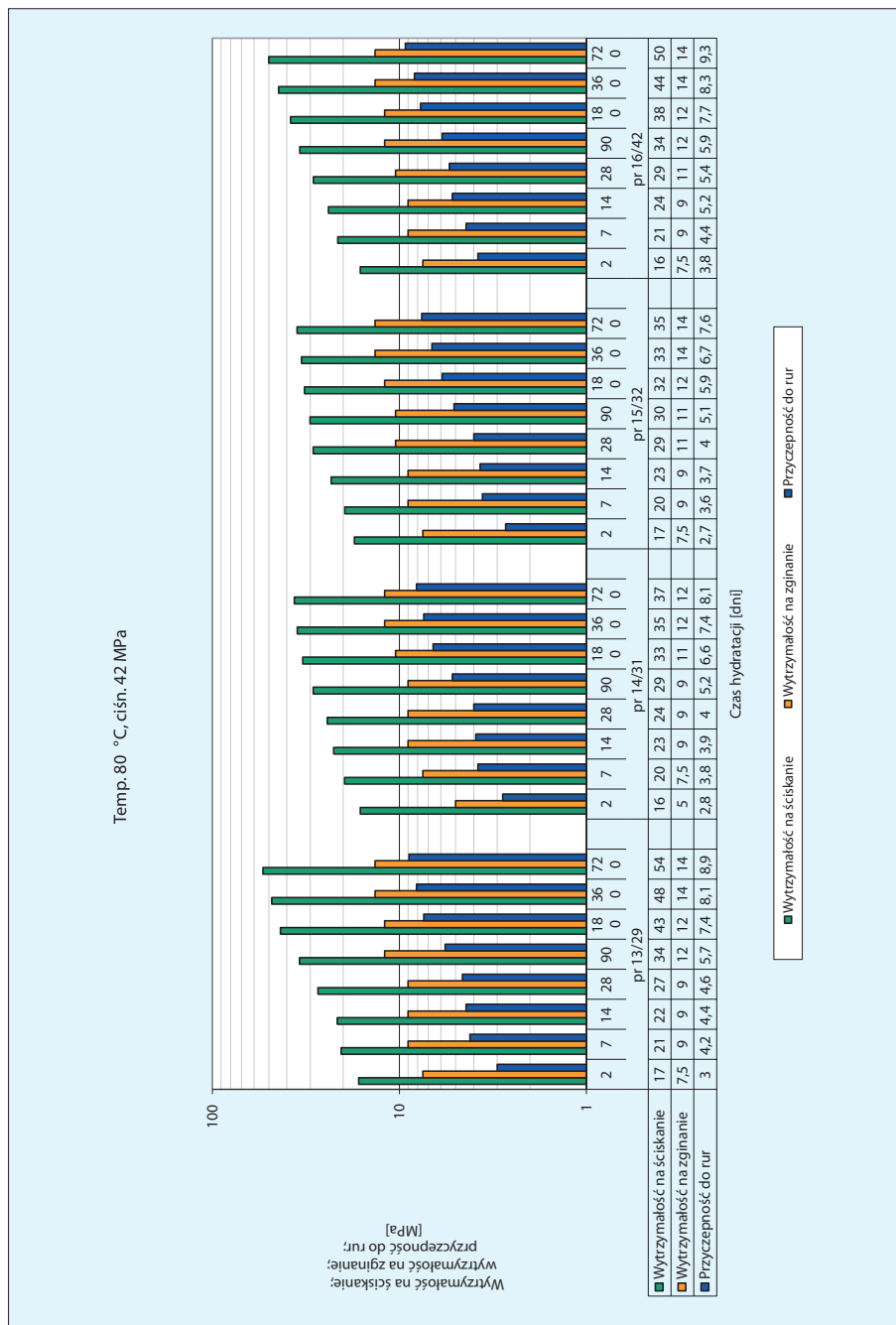
Rys. 6.62. Wzrost wartości parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratujących w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 3 MPa



Rys. 6.63. Wzrost wartości parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 15 MPa



Rys. 6.64. Wzrost wartości parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 35 MPa



Rys. 6.65. Wzrost wartości parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 42 MPa

Próbka 15 powstała z zaczynu nr 32 (15/32). Zawierała dodatek 20% mikrosfery, a materiałem wiążącym był cement wiertniczy. Wytrzymałość na ściskanie narastała wraz ze wzrostem czasu hydratacji od 17 MPa po 2 dniach do 35 MPa po 24 miesiącach. Wytrzymałość na zginanie po 2 dniach wynosiła 7,5 MPa i uzyskała wartość 14 MPa po 2 latach hydratywania próbki, natomiast przyczepność do rur stalowych zmieniała się od 2,7 MPa po 2 dniach do 7,6 MPa po 2 latach sezonowania materiału testowego. Wyniki zestawiono na rysunku 6.65.

Próbka 16, sporządzona na bazie cementu portlandzkiego z zaczynu nr 42 (16/42), nie zawierała dodatku mikrosfery, natomiast w jej recepturze znajdował się dodatek 7% środka zapobiegającego migracji gazu GS. Wytrzymałość na ściskanie narastała w sposób jednostajny: od 16 MPa po 2 dniach hydratacji do 50 MPa po 2 latach. Wytrzymałość na zginanie wynosiła 7,5 MPa po 2 dniach, a następnie rosła, uzyskując w końcowym okresie hydratacji 14 MPa. Spośród badanych w danej grupie próbek ta uzyskała najwyższe wskaźniki przyczepności do rur stalowych. W początkowym okresie hydratacji (2 dni) parametr ten był równy 3,5 MPa i narastał, osiągając wartość 9,3 MPa po 2 latach sezonowania próbki (rys. 6.65).

6.4.2. Wyniki badań przepuszczalności dla gazu

Na wytypowanych na podstawie wcześniejszych badań próbkach stwardniałych zaczynów cementowych wykonane zostały pomiary przepuszczalności dla gazu, zgodnie z zaplanowanym harmonogramem, czyli po czasie 2, 7, 14 i 28 dni, 6 miesięcy oraz 2 lat. Badanie to przeprowadzono w celu kontynuacji rozwiązywania problemu dotyczącego ograniczenia migracji gazu przez stwardniały zaczyn cementowy. Dodatkowo, w celu porównawczym, dla wytypowanych warunków otworowych sporządzone zostały próbki wzorcowe, w skład których wchodziły tylko cement i woda.

Sporządzone do badań materiały testowe stwardniałych zaczynów cementowych hydratywały w temperaturach od 25°C do 80°C i pod ciśnieniem od 3 MPa do 42 MPa. Wyniki badań przepuszczalności dla gazu oraz zmiany tego parametru w jednostce czasu przedstawiono na rysunkach od 6.66 do 6.69.

Próbki stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 3 MPa sporządzone na bazie cementu portlandzkiego charakteryzowały się przepuszczalnością od 0,43 mD do 0,74 mD po 2 dniach hydratacji. Są to wartości znacznie niższe od uzyskanych przez próbkę wzorcową dla cementu portlandzkiego gdzie przepuszczalność wynosiła 1,22 mD. W trakcie hydratacji stwardniałych zaczynów

cementowych przepuszczalność obniżała się, dochodząc do wartości 0,005 mD po 2 latach hydratacji. Przepuszczalność próbek wzorcowych po tym czasie wynosiła 0,13 mD w przypadku cementu wiertniczego oraz 0,15 mD dla cementu portlandzkiego. Zauważalne są znacznie wyższe wartości przepuszczalności próbek stwardniałych zaczynów z dodatkiem mikrosfery. Wartości oraz zmiany przepuszczalności w czasie hydratacji obrazuje rysunek 6.66.

Z uwagi na występowanie kilku składów o przepuszczalności 0,00 mD podano wartość przepuszczalności z dokładnością do 0,001. Wartość ta nie jest dokładnością urządzenia pomiarowego, lecz wynika z obliczeń i przedstawiona została z uwagi na wyróżnienie receptury o lepszych parametrach.

Przepuszczalność stwardniałych zaczynów hydratyzujących w temperaturze 40°C oraz pod ciśnieniem 15 MPa sporządzonych na bazie cementu wiertniczego wynosiła po 2 dniach hydratacji od ok. 0,3 mD w przypadku próbek bez dodatku mikrosfery do ponad 2 mD wykazywanych przez próbki wzbogacone o mikrosferę. Po wskazanym czasie przepuszczalność próbek wzorcowych dla gazu wynosiła 0,45 mD dla cementu wiertniczego oraz 2,73 mD dla cementu portlandzkiego. Przepuszczalność obniżała się wraz z upływem czasu hydratacji, osiągając po 2 latach w przypadku wszystkich badanych próbek wartość 0,005 mD. Probki wzorcowe po tym samym czasie analizy charakteryzowały się przepuszczalnością 0,1 mD oraz 0,13 mD odpowiednio w przypadku cementu wiertniczego i cementu portlandzkiego. Podobnie jak w poprzedniej grupie próbek, tak i w tej widoczne były wyższe wartości przepuszczalności próbek z dodatkiem mikrosfery. Wartości i zmiany przepuszczalności w czasie hydratacji obrazuje rysunek 6.67.

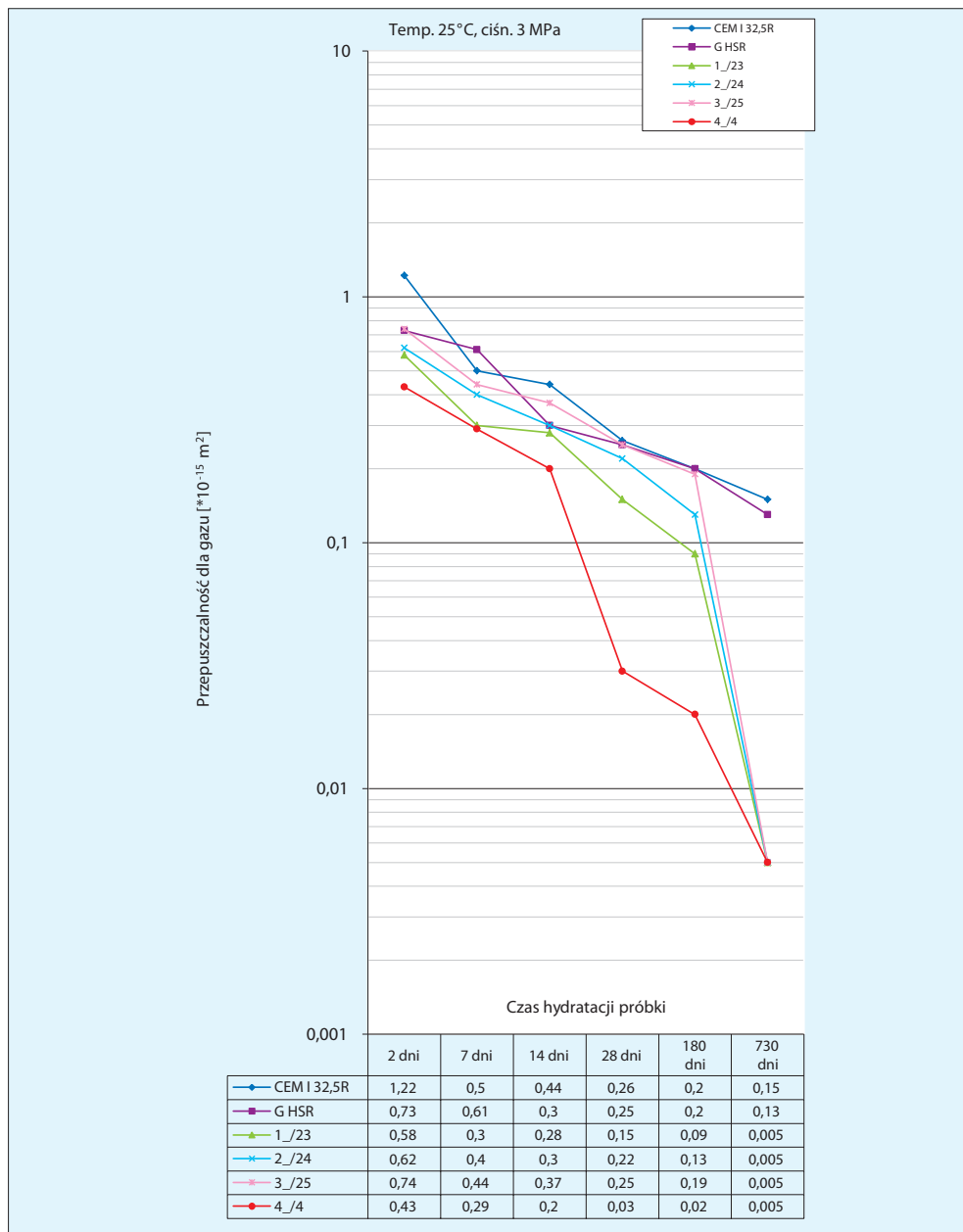
Z kolei próbki sporządzone na bazie cementu wiertniczego hydratyzujące w temperaturze 60°C oraz pod ciśnieniem 35 MPa po 2 dniach hydratacji osiągnęły przepuszczalność dla gazu na poziomie od 0,34 mD do 0,54 mD, natomiast próbka sporządzona na bazie cementu portlandzkiego posiadała przepuszczalność 0,28 mD. Próbka wzorcowa przygotowana z cementu wiertniczego wykazywała przepuszczalność rzędu 0,37 mD, a wersja z cementu portlandzkiego – 0,98 mD po 2 dniach hydratacji. Analogicznie jak w poprzednich warunkach otworopodobnych próbki wykazują obniżanie się przepuszczalności dla gazu wraz z upływem czasu hydratacji, osiągając 0,005 mD po 2 latach sezonowania. Po tym okresie próbki wzorcowe miały przepuszczalność 0,06 mD (cement wiertniczy) oraz 0,08 mD (cement portlandzki). Zmiany przepuszczalności w czasie hydratacji obrazuje rysunek 6.68.

Probki stwardniałych zaczynów hydratyzujące w temperaturze 80°C oraz pod ciśnieniem 42 MPa zostały sporządzone na bazie cementu wiertniczego oraz portlandzkiego. Przepuszczalność próbek na bazie cementu wiertniczego po 2 dniach hydratacji wynosiła

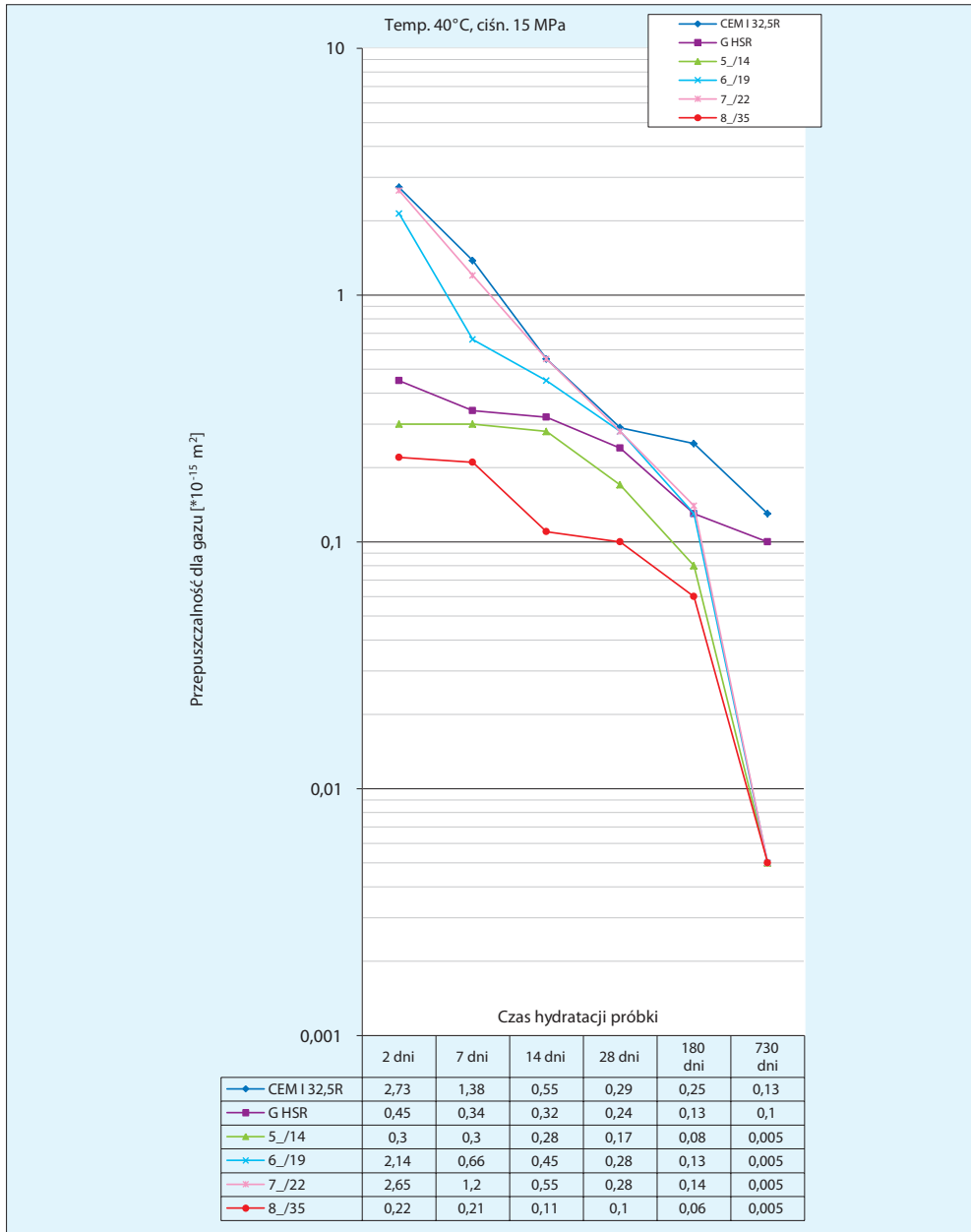
od 0,28 mD do 0,1 mD, a wartości te były najniższymi z przebadanej grupy próbek. Dla porównania próbki wzorcowe po tym samym czasie hydratacji wykazywały przepuszczalność 0,36 mD – próbka z cementu wiertniczego oraz 0,82 mD – w przypadku wykorzystania cementu portlandzkiego. Przepuszczalność próbek ulegała redukcji wraz z upływem czasu hydratacji i po 2 latach wskaźnik ten dla wszystkich próbek wynosił 0,005 mD, natomiast przepuszczalność próbek wzorcowych była na poziomie 0,05 mD oraz 0,04 mD – odpowiednio w przypadku cementu wiertniczego i cementu portlandzkiego. Również w tej grupie próbek zauważalne są wyższe wartości przepuszczalności stwardniałych zaczynów z dodatkiem mikrosfery. Wartości przepuszczalności oraz zmiany przepuszczalności w czasie hydratacji przedstawia rysunek 6.69.

Na podstawie analizy wyników badań przepuszczalności dla gazu stwardniałych zaczynów cementowych stwierdzono, że na przepuszczalność znaczny wpływ mają warunki hydratacji: zarówno czas, ciśnienie, jak i temperatura. Czas jest czynnikiem oczywistym, ponieważ w trakcie hydratacji zachodzą związane z nią procesy; ciśnienie oraz temperatura hydratacji wpływają z kolei na coraz mocniejsze upakowanie ziaren cementu oraz dodatków wypełniających, które zagęszczają mikrostrukturę płaszcza cementowego. Widoczne jest to na rysunku 6.70, który obrazuje obniżanie się przepuszczalności stwardniałego zaczynu sporządzonego na bazie cementu wiertniczego oraz portlandzkiego pod wpływem ciśnienia oraz temperatury utwardzania. W przypadku zastosowania cementu portlandzkiego CEM 32,5R uzyskano po 2 dniach hydratacji próbki wartości od 1,22 mD w temperaturze 25°C i przy ciśnieniu 3 MPa do poziomu 0,82 mD w temperaturze 80°C oraz przy ciśnieniu 42 MPa. Również w przypadku wykorzystania cementu wiertniczego G HSR widoczna jest tendencja redukcji przepuszczalności wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia utwardzania próbki. Po 2 dniach hydratywania otrzymano przepuszczalność 0,73 mD w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 3 MPa natomiast w warunkach 80°C i przy ciśnieniu równym 42 MPa przepuszczalność tej samej próbki wynosiła 0,36 mD.

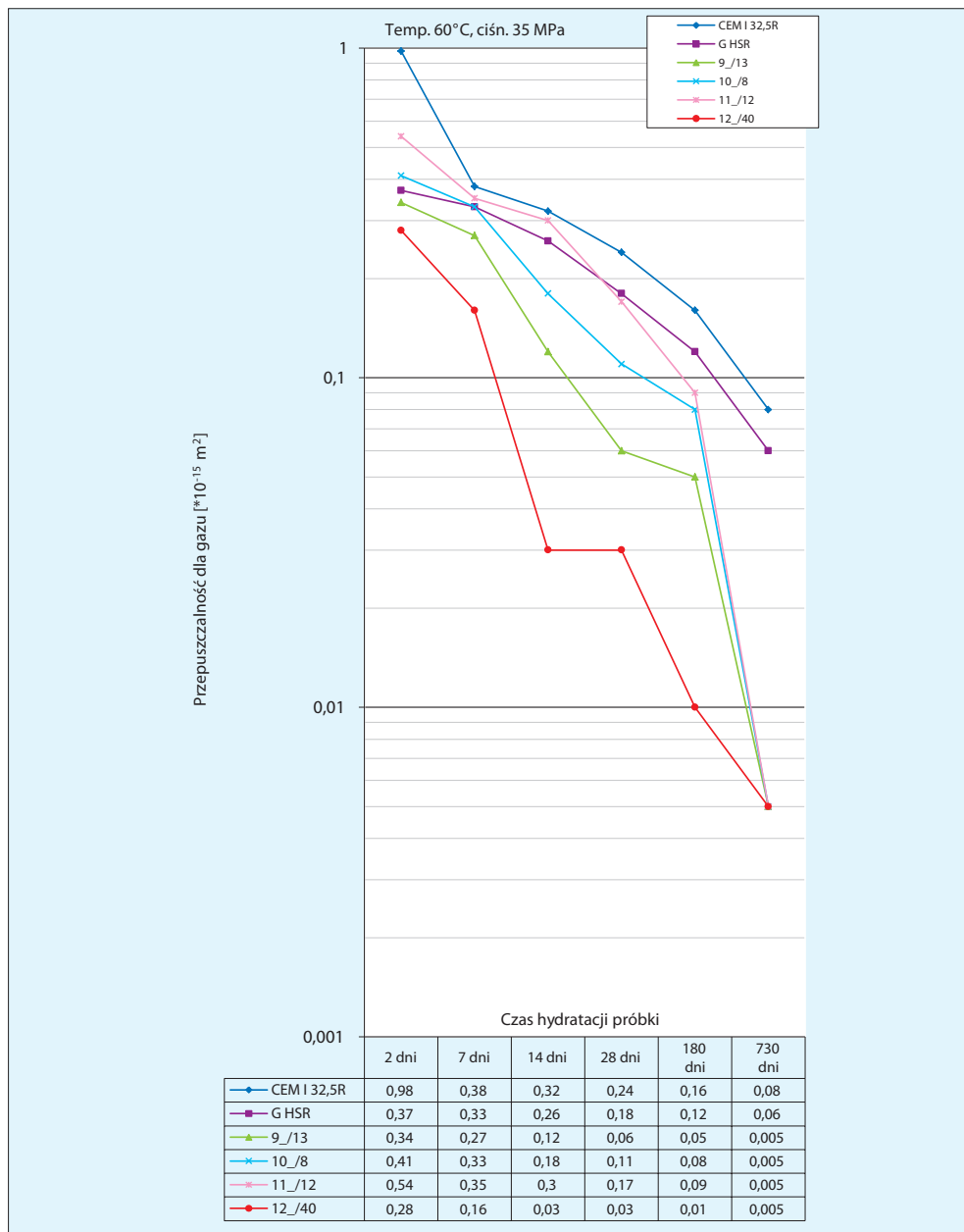
Drugim czynnikiem mającym znaczny wpływ na przepuszczalność stwardniałego zaczynu cementowego jest rodzaj oraz liczba zastosowanych dodatków i domieszek wypełniających matrycę cementową. Niemal we wszystkich badanych próbkach widoczny był trend wzrostu przepuszczalności wraz z poziomem dodatku mikrosfery. Najprawdopodobniej spowodowane jest to powstawaniem nieciągłości w mikrostrukturze stwardniałego zaczynu oraz obecnością mikroporów, umożliwiających przepływ gazu przy dużych różnicach ciśnień. Takie zachowanie próbki zobrazowano na rysunku 6.71, na którym w przypadku zaczynu o bardzo podobnej recepturze, choć różniącej się ilością dodatku mikrosfery zauważalny jest wzrost przepuszczalności dla gazu wraz ze zwiększaniem się zawartości mikrosfery.



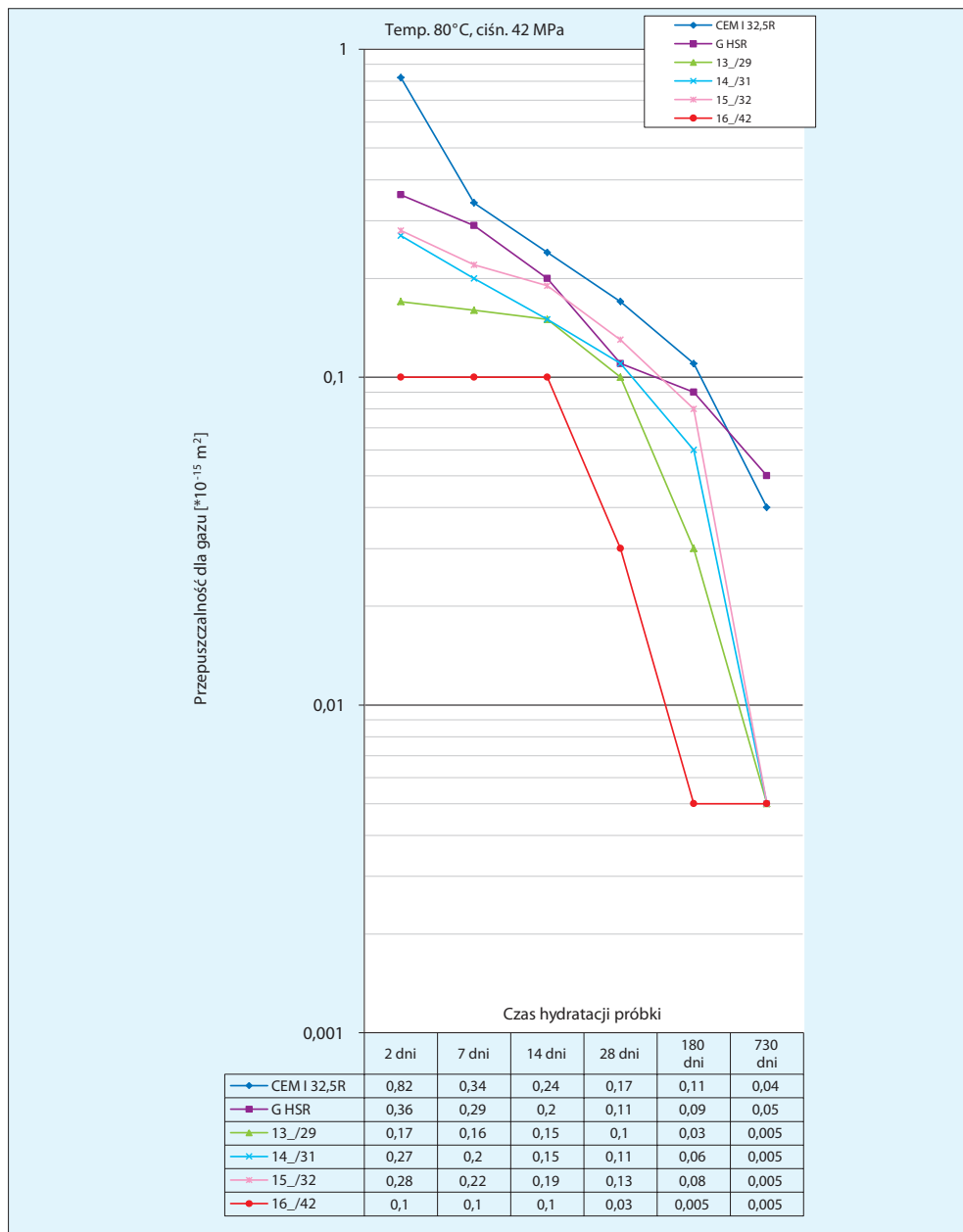
Rys. 6.66. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzyjących w temp. 25°C i pod ciśnieniem 3 MPa



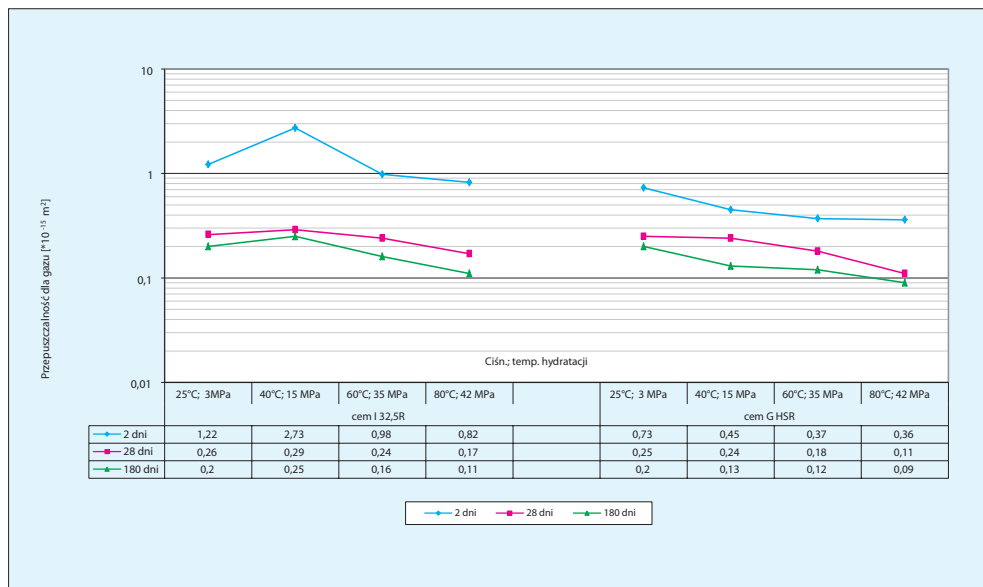
Rys. 6.67. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 15 MPa



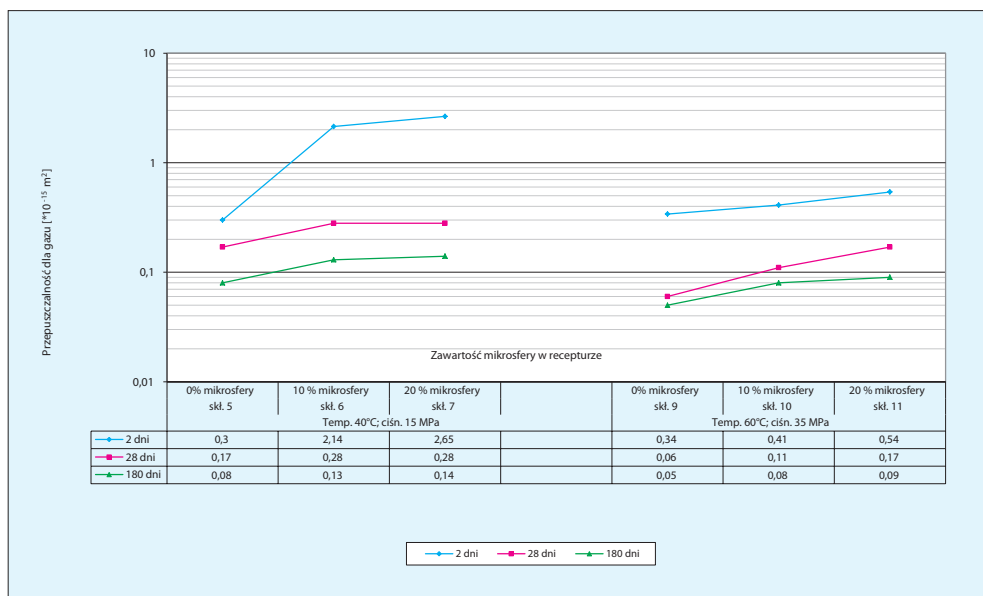
Rys. 6.68. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzyjących w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 35 MPa



Rys. 6.69. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 42 MPa



Rys. 6.70. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów w zależności od warunków hydratacji



Rys. 6.71. Zmiana przepuszczalności stwardniałych zaczynów w zależności od ilości mikrosfery

6.4.3. Wyniki badań porozymetrycznych struktury stwardniałych zaczynów cementowych

Badania struktury porowej za pomocą porozymetru rtęciowego zostały przeprowadzone na wytypowanej na podstawie wcześniejszych badań grupie stwardniałych zaczynów cementowych. Zgodnie z harmonogramem po zaplanowanym czasie hydratacji 28, 180 oraz 730 dni wykonano porozymetryczne badania porowatości za pomocą aparatu Auto Pore IV 9500. Pozwoliło to na analizę wyników opisujących utworzoną mikrostrukturę stwardniałych zaczynów cementowych. Podobnie jak w badaniu poprzednim, tak i w tym przypadku jako materiał porównawczy wykorzystano sporządzone próbki wzorcowe niezawierające w swoim składzie dodatków modyfikujących. Z uwagi na koszt oraz czasochłonność pomiaru – badania próbek wzorcowych wykonane zostały tylko z uwzględnieniem temperatury 25°C i ciśnienia 3 MPa, po czasie 28 dni oraz 180 dni. Sporządzone do badań próbki stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzowały w temperaturach od 25°C do 80°C i pod ciśnieniem od 3 MPa do 42 MPa. Wyniki badań porowatości oraz pozostałych parametrów opisujących strukturę porową badanych próbek zestawiono w tabelach 6.41–6.47.

Próbki wzorcowe dla cementów portlandzkiego oraz wiertniczego po 28 dniach hydratacji cechowała podobna porowatość (ok. 31%), która po 180 dniach nieznacznie wzrosła (do ok. 32%). Porowatość próbek wzorcowych obu rodzajów cementu była niższa niż próbek po modyfikacjach, lecz pomimo tego nie mogą one być użyte w przemyśle, gdyż nie spełniają pozostałych kryteriów decydujących o możliwości zastosowania w warunkach otworowych. Widoczny jest trend nieznacznego wzrostu porowatości po pierwszych 5 miesiącach zarówno w przypadku wykorzystania cementu portlandzkiego CEM 32,5R, jak i wiertniczego G HSR. Po tym okresie porowatość cementu portlandzkiego wzrosła o 0,50%, a cementu wiertniczego G HSR – o 0,73%. Zależność zaprezentowano na zestawieniu w tabeli 6.41 oraz na rysunku 6.72.

Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę porowatości stwardniałych zaczynów.

Porowatości próbek stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 25°C i ciśnieniu 3 MPa – tabele 6.41, 6.45 oraz rysunek 6.72 – wynosiły:

- próbka 1/23: bez mikrosfery, od 39,77% (po 28 dniach) do 37,17% (po 2 latach);
- próbka 4/4: bez mikrosfery, od 35,04% (po 28 dniach) do 34,15% (po 2 latach);
- próbka 2/24: 10% mikrosfery, od 38,81% (po 28 dniach) do 38,02% (po 2 latach);

- próbka 3/25: 20% mikrosfery, od 49,93% (po 28 dniach) do 38,66% (po 2 latach).

Porowatości próbek stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 15 MPa – tablice 6.42, 6.46 oraz rysunek 6.73 – wynosiły:

- próbka 5/14: bez mikrosfery, od 37,04% (po 28 dniach) do 35,11% (po 2 latach);
- próbka 8/35: bez mikrosfery, od 33,50% (po 28 dniach) do 30,81% (po 2 latach);
- próbka 6/19: 10% mikrosfery, od 38,35% (po 28 dniach) do 34,22% (po 2 latach);
- próbka 7/22: 20% mikrosfery, od 41,16% (po 28 dniach) do 36,57% (po 2 latach).

Porowatości próbek stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 35 MPa – tablice 6.42, 6.46 oraz rysunek 6.74 – wynosiły:

- próbka 9/13: bez mikrosfery, od 36,23% (po 28 dniach) do 34,81% (po 2 latach);
- próbka 12/40: bez mikrosfery, od 32,68% (po 28 dniach) do 28,85% (po 2 latach);
- próbka 10/8: 10% mikrosfery, od 37,55% (po 28 dniach) do 33,28% (po 2 latach);
- próbka 11/12: 20% mikrosfery, od 40,78% (po 28 dniach) do 36,08% (po 2 latach).

Porowatości próbek stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem 42 MPa – tablice 6.42, 6.46 oraz rysunek 6.75 – wynosiły:

- próbka 13/29: bez mikrosfery, od 34,01% (po 28 dniach) do 29,77% (po 2 latach);
- próbka 16/42: bez mikrosfery, od 32,40% (po 28 dniach) do 27,57% (po 2 latach);
- próbka 14/31: 10% mikrosfery, od 36,28% (po 28 dniach) do 30,28% (po 2 latach);
- próbka 15/32: 20% mikrosfery, od 37,93% (po 28 dniach) do 35,09% (po 2 latach).

Analizując otrzymane wartości parametrów opisujących strukturę mikroporową stwardniałych zaczynów cementowych, stwierdzono, iż porowatość badanych próbek ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem czasu hydratacji. Jest to korzystne zjawisko, które informuje, że struktura została skompaktowana pod wpływem upływającego czasu oraz że nie ulegała ona destrukcji podczas deponowania w warunkach otworopodobnych. Próbki wykazywały trwałość przez okres badania.

Kolejnymi charakterystycznymi czynnikami wpływającymi na mikrostrukturę próbek stwardniałych zaczynów są warunki hydratacji. Analiza uzyskanych porowatości próbek pozwala zauważyć redukcję porowatości wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury hydratacji próbki. Na rysunku 6.76 przedstawiono zmiany porowatości w zależności od warunków hydratacji po danym okresie (28 dni, 180 dni, 730 dni). Obniżanie się porowatości próbek stwardniałych zaczynów spowodowane jest zagęszczaniem się mikrostruktury pod wpływem występującego ciśnienia i temperatury hydratacji. Nie należy jednak generalizować tego związku, ponieważ w zależności od panujących warunków otworowych receptura zaczynu charakteryzuje się różnym składem. Z drugiej jednak strony nieracjonalne jest zbadanie tej samej receptury w warunkach od 20°C do 80°C z uwagi na zróżnicowane wymagania technologiczno-geologiczne w różnych warunkach otworowych.

Następnym ważnym czynnikiem wpływającym na strukturę stwardniałych zaczynów jest zawartość dodatków regulujących gęstość zaczynu (w rozpatrywanym przypadku jest to mikrosfera). Na rysunku 6.77 przedstawiono wzrost porowatości wraz ze wzrostem zawartości mikrosfery po czasie hydratacji od 28 dni do 730 dni. Wzrost porowatości ze zwiększaniem się ilości mikrosfery widoczny jest we wszystkich rozpatrywanych przypadkach, jednak największy obserwuje się w warunkach 25°C i przy ciśnieniu hydratacji 3 MPa – ulega on zmniejszeniu wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia hydratacji.

Wykonane badania mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych potwierdzają odpowiednio przeprowadzoną modyfikację składu zaczynu, co skutkuje powstaniem stwardniałego zaczynu o stosunkowo niskiej porowatości, wysokiej trwałości mikrostruktury w trakcie deponowania, małym udziale procentowym porów większych od średnicy progowej oraz dużym udziale procentowym porów mniejszych niż 0,01 μm . Powyższej interpretacji dokonano na podstawie analizy uzyskanych wyników badań oraz krzywych kumulacyjnych porowatości.

Tabela 6.41 a). Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych (próbki wzorcowe cementu) po czasie 28 i 180 dni

Lp.	Rodzaj cem.	Warunki hydratacji: temp. [°C] cisl. [MPa] czas [dni]	Gęstość materiałowa [kg/m ³]	Porowatość z porozymetru [%]	Porowatość ogólna [m ³ /kg]	Gęstość szkieletowa [kg/m ³]	Gęstość z porozymetru [kg/m ³]	Średnia kapilara [nm]	Wymiar fraktalny
1	32,5R	25°C 3 MPa 28 dni	1900	31,01	0,2023	2222	1533	16,5	2,919
2	G		1900	31,30	0,2013	2264	1555	26,3	2,776
3	32,5R	25°C 3 MPa 180 dni	1900	31,50	0,2052	2241	1535	21,5	2,885
4	G		1900	32,03	0,2176	2166	1472	16,1	2,731

Tabela 6.41 b). cd. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych (próbki wzorcowe cementu) po czasie 28 i 180 dni

Lp.	Rodzaj cem.	Warunki hydratacji: temp. [°C]; ciśn. [MPa]; czas [dni]	Powierzchnia właściwa; [m ² /g]	Ciśnienie progowe; [MPa]	Średnica progowa; [μm]	Udział porów większych od średnicy progowej; [%]	Udział porów mniejszych od średnicy progowej; [%]	Udział objętości poszczególnych porów o zakresie średnic: (suma wszystkich przedziałów jest równa 100%)					Udział objętości poszczególnych porów o zakresie średnic zawarty w 1 cm ³ próbki (suma wszystkich przedziałów jest równa porowatości ogólnej)						
								> 1 μm	1–0,1 μm	0,1–0,05 μm	0,05–0,01 μm	< 0,01 μm	> 1 μm	1–0,1 μm	0,1–0,05 μm	0,05–0,01 μm	< 0,01 μm		
1	32,5R	25°C 3 MPa 28 dni	49,01	0,0513	24,1567	0,8542	99,145	> 1 μm	7,24	5,81	5,87	30,9	50,10	> 1 μm	2,25	1,81	1,82	9,60	15,54
	1–0,1 μm							1,34	7,47	52,23	0,30	0,42	2,34	11,89	16,35				
2	G	25°C 3 MPa 180 dni	30,66	0,0344	32,9081	0,1180	99,881	> 1 μm	2,39	1,89	3,45	36,6	55,59	> 1 μm	0,76	0,60	1,09	11,55	17,51
	1–0,1 μm							1,86	2,12	5,20	33,9	56,87	0,60	1,67	10,87	18,22			
3	32,5R	25°C 3 MPa 180 dni	38,09	0,0271	45,2517	0,1628	99,837	> 1 μm	1,86	2,12	5,20	33,9	56,87	> 1 μm	0,60	0,68	1,67	10,87	18,22
	1–0,1 μm							1,86	2,12	5,20	33,9	56,87	0,60	0,68	1,67	10,87	18,22		
4	G	25°C 3 MPa 180 dni	53,95	0,0348	32,9246	0,1793	99,820	> 1 μm	1,86	2,12	5,20	33,9	56,87	> 1 μm	0,60	0,68	1,67	10,87	18,22
	1–0,1 μm							1,86	2,12	5,20	33,9	56,87	0,60	0,68	1,67	10,87	18,22		

Tabela 6.42. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 28 dni

Lp.	Nr próbki	Warunki hydratacji: temp. [°C] ciśn. [MPa]	Gęstość materiałowa [kg/m ³]	Porowatość z porozymetru [%]	Porowatość ogólna [m ³ /kg]	Gęstość szkieletowa [kg/m ³]	Gęstość z porozymetru [kg/m ³]	Średnia kapilarna [nm]	Wymiar fraktalny
1	1/23	25°C 3 MPa	1750	39,77	0,2890	2285	1376	36,3	2,794
2	2/24		1610	38,81	0,2780	2278	1394	50,8	2,840
3	3/25		1510	49,93	0,4653	2143	1073	22,3	2,818
4	4/33		1800	35,04	0,2387	2260	1468	31,0	N/A
5	5/14	40°C 15 MPa	1790	37,04	0,2610	2254	1419	24,2	2,912
6	6/19		1640	38,35	0,2783	2236	1378	23,9	2,816
7	7/22		1490	41,16	0,3139	2228	1311	19,9	2,862
8	8/35		1800	33,50	0,2344	2149	1429	19,5	N/A
9	9/13	60°C 35 MPa	1840	36,23	0,2612	2175	1387	18,8	N/A
10	10/8		1600	37,55	0,2790	2156	1346	18,8	2,904
11	11/12		1480	40,78	0,3016	2283	1352	28,7	2,993
12	12/40		1790	32,68	0,2255	2152	1449	15,7	2,909
13	13/29	80°C 42 MPa	1830	34,01	0,2370	2174	1435	14,4	2,958
14	14/31		1660	36,28	0,2589	2199	1401	21,5	N/A
15	15/32		1540	37,93	0,2707	2257	1401	20,8	N/A
16	16/42		1840	32,40	0,2166	2213	1496	20,8	2,968

Tabela 6.43. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 28 dni

Lp.	Nr próbki	Warunki hydratacji: temp. [°C]; ciśn. [MPa]	Powierzchnia właściwa; [m ² /g]	Ciśnienie progowe; [MPa]	Średnica progowa; [μm]	Udział porów większych od średnicy progowej [%]	Udział porów mniejszych od średnicy progowej [%]	Udział objętości poszczególnych porów o zakresie średnic: (suma wszystkich przedziałów jest równa 100%)					Udział objętości poszczególnych porów o zakresie średnic zawarty w 1 cm ³ próbki (suma wszystkich przedziałów jest równa porowatości ogólnej)				
								> 1 μm	1–0,1 μm	0,1–0,05 μm	0,05–0,01 μm	< 0,01 μm	> 1 μm	1–0,1 μm	0,1–0,05 μm	0,05–0,01 μm	< 0,01 μm
1	1/23		31,80	0,0683	17,2538	0,6700	99,3200	3,15	3,14	6,49	37,92	49,29	1,25	1,25	2,58	15,08	19,60
2	2/24	25°C	21,92	0,0407	30,1802	0,5100	99,4800	3,73	5,61	10,89	35,72	44,03	1,45	2,18	4,23	13,87	17,09
3	3/25	3 MPa	41,97	0,0353	32,9074	0,5045	99,4954	3,28	2,31	6,32	37,82	50,25	1,34	0,95	2,58	15,42	20,49
4	4/33		31,80	0,0683	17,2538	0,6700	99,3200	3,15	3,14	6,49	37,92	49,29	1,25	1,25	2,58	15,08	19,60
5	5/14		43,14	0,0495	24,1657	0,2700	99,7300	1,61	1,28	6,00	36,89	54,20	0,60	0,47	2,22	13,67	20,08
6	6/19	40°C	46,57	0,0412	3,2444	1,6388	98,3612	2,50	2,64	3,31	37,31	54,21	0,96	1,02	1,27	14,31	20,79
7	7/22	15 MPa	62,95	0,0269	45,2775	0,1181	99,8819	1,68	1,58	2,41	39,81	54,49	0,69	0,65	0,99	16,39	22,43
8	8/35		48,01	15,0371	0,0771	5,1491	94,8509	2,36	2,09	7,50	35,64	52,39	0,79	0,70	2,51	11,94	17,55
9	9/13		55,67	16,0327	0,0771	2,7163	97,2837	1,11	1,23	6,83	35,91	54,90	0,40	0,45	2,48	13,01	19,89
10	10/8	60°C	59,28	0,0192	60,2806	0,1132	99,8868	2,92	1,98	2,49	38,85	53,74	1,10	0,74	0,94	14,59	20,18
11	11/12	35 MPa	41,97	0,0353	32,9074	0,5045	99,4954	3,28	2,31	6,32	37,82	50,25	1,34	0,95	2,58	15,42	20,49
12	12/40		57,27	0,0355	32,9093	0,2413	99,7586	1,77	1,58	2,27	35,02	59,33	0,58	0,52	0,74	11,45	19,39
13	13/29		65,82	0,0410	30,1712	0,4433	99,5567	2,75	1,60	1,22	33,01	61,40	0,94	0,55	0,42	11,23	20,89
14	14/31	80°C	48,17	20,5217	0,0625	5,5500	94,4499	2,38	2,11	5,45	36,93	53,10	0,87	0,77	1,98	13,40	19,27
15	15/32	42 MPa	51,94	35,4053	0,0324	7,5711	92,4289	1,79	1,70	2,23	36,52	57,73	0,68	0,65	0,85	13,85	21,90
16	16/42		41,71	0,0349	32,9340	0,5966	99,4034	4,59	2,63	3,67	35,82	53,26	1,49	0,86	1,19	11,61	17,26

Tabela 6.44. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 180 dni

Lp.	Nr próbki	Warunki hydratacji: temp. [°C] ciśn. [MPa]	Gęstość materiałowa [kg/m ³]	Porowatość z porozymetru [%]	Porowatość ogólna [m ³ /kg]	Gęstość szkieletowa [kg/m ³]	Gęstość z porozymetru [kg/m ³]	Średnia kapilara [nm]	Wymiar fraktalny
1	1/23	25°C 3 MPa	1750	37,23	0,2540	2331	1463	37,6	2,974
2	2/24		1610	38,27	0,2740	2263	1397	37,3	N/A
3	3/25		1510	44,00	0,3770	2082	1166	19,1	2,896
4	4/33		1800	34,89	0,2440	2192	1427	52,9	2,922
5	5/14	40°C 15 MPa	1790	36,29	0,2420	2231	1448	22,1	N/A
6	6/19		1640	36,76	0,2750	2112	1335	24,5	2,713
7	7/22		1490	41,08	0,3310	2106	1241	16,6	2,956
8	8/35	60°C 35 MPa	1800	32,27	0,2140	2229	1510	21,1	2,905
9	9/13		1840	35,97	0,2520	2225	1425	18,3	N/A
10	10/8		1600	36,19	0,2680	2114	1349	17,2	2,910
11	11/12	80°C 42 MPa	1480	39,66	0,2930	2245	1355	29,8	2,931
12	12/40		1790	31,73	0,2170	2143	1463	19,6	N/A
13	13/29		1830	31,08	0,2090	2158	1487	16,8	2,988
14	14/31		1660	35,94	0,2560	2191	1404	19,0	2,903
15	15/32	1540	37,89	0,2770	2200	1366	19,5	2,941	
16	16/42								1840

Tabela 6.45. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 180 dni

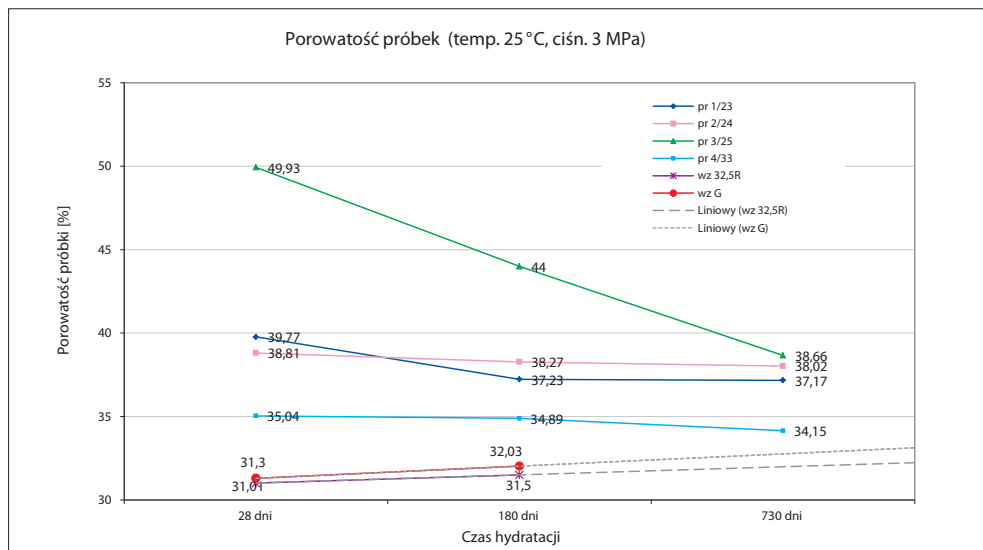
Lp.	Nr próbek	Warunki hydratacji: temp. [°C]; ciśn. [MPa]	Powierzchnia właściwa; [m ² /g]	Ciśnienie progowe; [MPa]	Średnica progowa [μm]	Udział porów większych od średnicy progowej [%]	Udział porów mniejszych od średnicy progowej [%]	Udział objętości poszczególnych porów o zakresie średnic: (suma wszystkich przedziałów jest równa 100%)					Udział objętości poszczególnych porów o zakresie średnic zawarty w 1 cm ³ próbki (suma wszystkich przedziałów jest równa porowatości ogólnej)				
								> 1 μm	1–0,1 μm	0,1–0,05 μm	0,05–0,01 μm	< 0,01 μm	> 1 μm	1–0,1 μm	0,1–0,05 μm	0,05–0,01 μm	< 0,01 μm
1	1/23		27,08	0,0340	32,9415	0,4319	99,5680	3,69	2,26	7,99	37,72	48,32	1,38	0,84	2,98	14,04	17,99
2	2/24	25°C	29,36	18,5469	7,2377	2,2333	97,7660	4,40	3,06	8,95	36,89	46,67	1,69	1,17	3,43	14,12	17,86
3	3/25	3 MPa	79,20	0,0409	30,1986	0,6055	99,3940	4,11	2,78	2,33	38,32	52,42	1,81	1,23	1,03	16,86	23,07
4	4/33		18,50	0,0479	24,1727	0,6600	99,3400	2,33	5,38	9,88	37,26	45,13	0,81	1,88	3,45	13,00	15,75
5	5/14		43,87	15,1592	0,0771	6,1055	93,8940	3,49	2,00	7,93	36,38	50,20	1,27	0,73	2,88	13,20	18,22
6	6/19	40°C	44,84	0,0409	30,1811	0,4200	99,5700	4,59	5,27	5,45	35,00	49,69	1,69	1,94	2,00	12,87	18,27
7	7/22	15 MPa	79,94	0,0411	32,9354	0,9880	99,0110	4,07	3,61	2,30	32,14	57,86	1,67	1,49	0,95	13,20	23,77
8	8/35		40,60	0,0575	32,9307	1,5548	98,4450	5,89	4,42	3,94	33,65	52,08	1,90	1,43	1,27	10,86	16,81
9	9/13		55,25	21,7390	0,0624	3,5616	96,4380	1,79	1,23	3,13	35,82	58,00	0,65	0,44	1,13	12,89	20,86
10	10/8	60°C	62,26	0,0890	13,9367	1,2470	98,7520	4,08	2,88	2,15	34,00	56,86	1,48	1,04	0,78	12,31	20,58
11	11/12	35 MPa	39,32	0,0340	32,9637	0,4727	99,5270	3,86	4,50	9,29	34,99	47,34	1,53	1,79	3,69	13,88	18,78
12	12/40		44,32	22,1535	0,0625	5,3420	94,6570	2,39	2,07	4,29	36,55	54,68	0,76	0,66	1,36	11,60	17,35
13	13/29		49,88	0,0344	32,9738	0,9777	99,0220	5,63	3,92	3,62	32,01	54,79	1,75	1,22	1,13	9,95	17,03
14	14/31	80°C	53,97	0,0334	32,9357	0,6125	99,3870	4,95	3,35	2,72	34,22	54,73	1,78	1,21	0,98	12,30	19,67
15	15/32	42 MPa	56,87	0,0348	32,9480	0,7286	99,2710	5,88	4,13	3,72	32,76	53,49	2,23	1,57	1,41	12,41	20,27
16	16/42		46,49	0,1010	11,3249	1,7148	98,2850	3,50	3,01	2,28	33,89	57,30	1,08	0,93	0,70	10,47	17,70

Tabela 6.46. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 730 dni

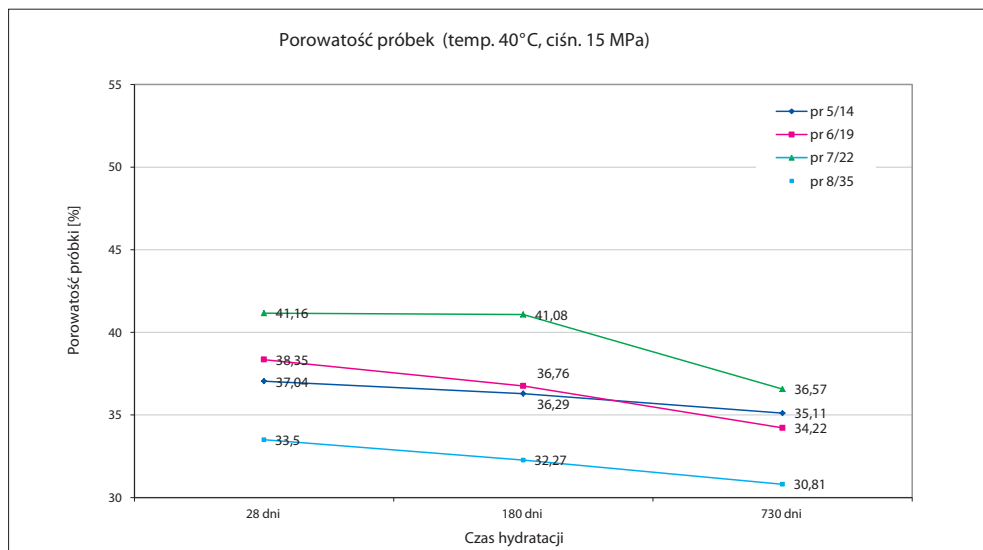
Lp.	Nr próbki	Warunki hydratacji: temp. [°C] ciśn. [MPa]	Gęstość materiałowa [kg/m ³]	Porowatość z porozymetru [%]	Porowatość ogólna [cm ³ /g]	Gęstość szkieletowa [kg/m ³]	Gęstość z porozymetru [kg/m ³]	Średnia kapilara [nm]	Wymiar fraktalny
1	1/23	25°C 3 MPa	1750	37,17	0,2503	2364	1485	35,1	N/A
2	2/24		1610	38,02	0,2735	2243	1390	41,2	2,874
3	3/25		1510	38,66	0,2740	2301	1411	36,6	N/A
4	4/33		1800	34,15	0,2326	2229	1468	25,6	N/A
5	5/14	40°C 15 MPa	1790	35,11	0,2369	2284	1482	23,0	2,990
6	6/19		1640	34,22	0,2381	2186	1437	23,9	2,853
7	7/22		1490	36,57	0,2691	2143	1359	24,7	2,733
8	8/35	60°C 35 MPa	1800	30,81	0,2398	1857	1285	20,6	2,688
9	9/13		1840	34,81	0,2388	2236	1458	23,9	2,901
10	10/8		1600	33,28	0,2339	2133	1423	19,1	2,839
11	11/12		1480	36,08	0,2879	1960	1253	13,7	2,893
12	12/40	80°C 42 MPa	1790	28,85	0,1875	2164	1539	23,6	2,949
13	13/29		1830	29,77	0,2046	2071	1455	15,9	2,877
14	14/31		1660	30,28	0,2215	1961	1367	14,6	2,678
15	15/32		1540	35,09	0,2545	2125	1379	15,5	2,776
16	16/42		1840	27,57	0,1842	2066	1497	13,7	2,933

Tabela 6.47. Zestawienie wyników badań porozymetrycznych stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 730 dni

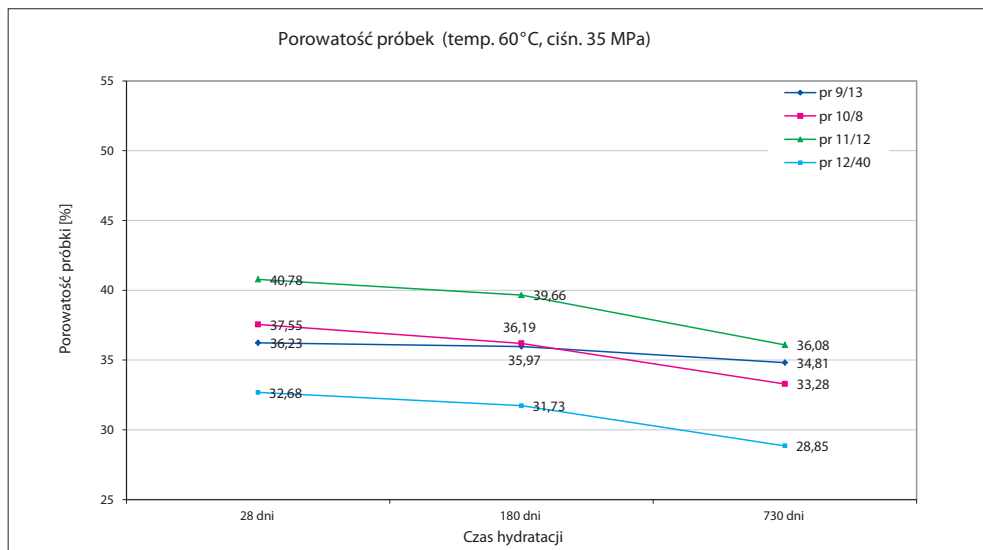
Lp.	Nr próbek	Warunki hydratacji: temp. [°C]; ciśn. [MPa]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Ciśnienie progowe [MPa]	Średnica progowa [μm]	Udział porów większych od średni- cy progowej [%]	Udział porów mniejszych od śred- nicy progowej [%]	Udział objętości poszczególnych porów o zakresie średnic: (suma wszystkich przedziałów jest równa 100%)					Udział objętości poszczególnych porów o zakresie średnic zawarty w 1 cm ³ próbki (suma wszystkich przedziałów jest równa porowatości ogólnej)				
								>1 μm	1–0,1 μm	0,1–0,05 μm	0,05–0,01 μm	<0,01 μm	> 1 μm	1–0,1 μm	0,1–0,05 μm	0,05–0,01 μm	< 0,01 μm
1	1/23		36,31	28,0500	0,0403	11,2340	88,7660	4,79	2,86	3,57	36,53	52,23	1,64	0,98	1,22	12,48	17,84
2	2/24	25°C	26,53	0,1072	90,3648	0,0000	100,0000	5,19	6,03	9,84	34,53	44,41	1,97	2,29	3,74	13,13	16,89
3	3/25	3 MPa	29,96	18,3376	0,0625	7,6931	92,3069	2,93	2,32	8,46	38,23	48,04	1,13	0,90	3,27	14,78	18,58
4	4/33		28,52	17,8366	0,0625	5,9735	94,0265	2,71	1,70	6,53	38,85	50,18	1,01	0,63	2,43	14,44	18,65
5	5/14		46,61	0,1043	90,5225	0,0000	100,0000	2,71	3,44	2,36	34,05	57,43	0,84	1,06	0,73	10,49	17,70
6	6/19	40°C	46,57	0,0359	32,9388	0,6280	99,3720	5,35	3,62	3,20	34,63	53,21	1,83	1,24	1,09	11,85	18,21
7	7/22	15 MPa	43,51	0,0496	30,1685	0,4900	99,5100	5,98	7,56	7,63	32,50	46,30	2,19	2,76	2,79	11,89	16,95
8	8/35		41,24	0,0355	32,9267	0,7400	99,2600	5,50	2,83	5,87	36,01	49,76	1,93	1,00	2,06	12,64	17,47
9	9/13		31,81	0,0369	32,9494	0,4100	99,5900	3,73	2,23	5,77	35,79	52,47	1,08	0,64	1,67	10,33	15,14
10	10/8	60°C	48,96	0,0411	30,1723	0,5700	99,4300	5,53	5,00	4,24	32,62	52,60	1,84	1,66	1,41	10,86	17,51
11	11/12	35 MPa	84,18	0,0336	32,9793	0,3800	99,6200	2,27	3,73	2,71	32,32	58,96	0,82	1,35	0,98	11,66	21,27
12	12/40		40,04	0,0343	32,9403	0,2200	99,7800	2,26	1,62	4,08	36,73	55,30	0,79	0,56	1,42	12,79	19,25
13	13/29		53,66	0,0410	30,2064	0,3800	99,6200	2,14	2,31	1,21	31,67	62,65	0,59	0,64	0,33	8,73	17,27
14	14/31	80°C	60,56	0,0272	45,2977	0,1800	99,8200	4,46	5,35	3,63	32,19	54,36	1,35	1,62	1,10	9,75	16,46
15	15/32	42 MPa	65,55	0,0411	30,1948	0,3300	99,6700	2,95	3,20	2,59	31,63	59,63	1,03	1,12	0,91	11,10	20,92
16	16/42		51,52	0,0328	32,9719	0,2300	99,7700	3,15	2,26	1,97	32,28	60,33	0,94	0,67	0,59	9,61	17,96



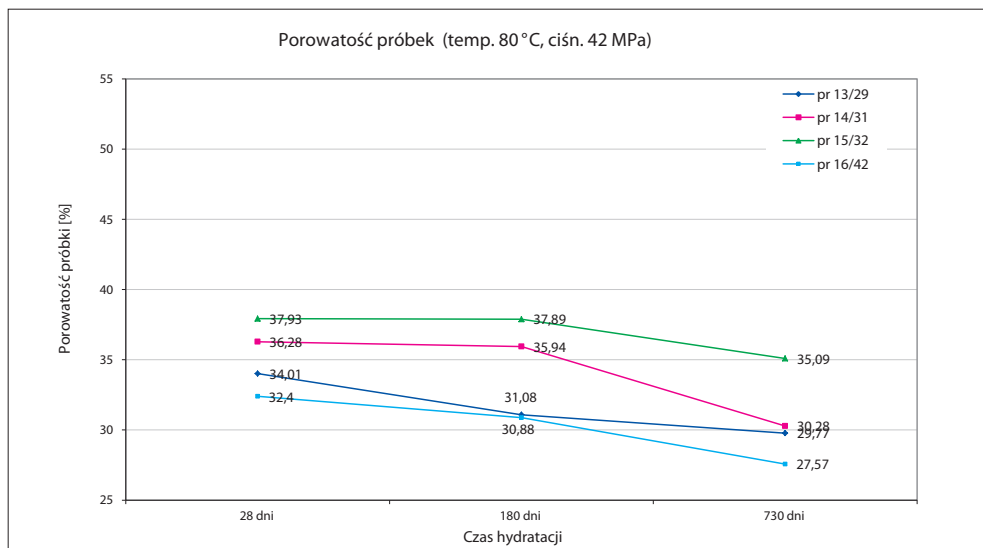
Rys. 6.72. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania



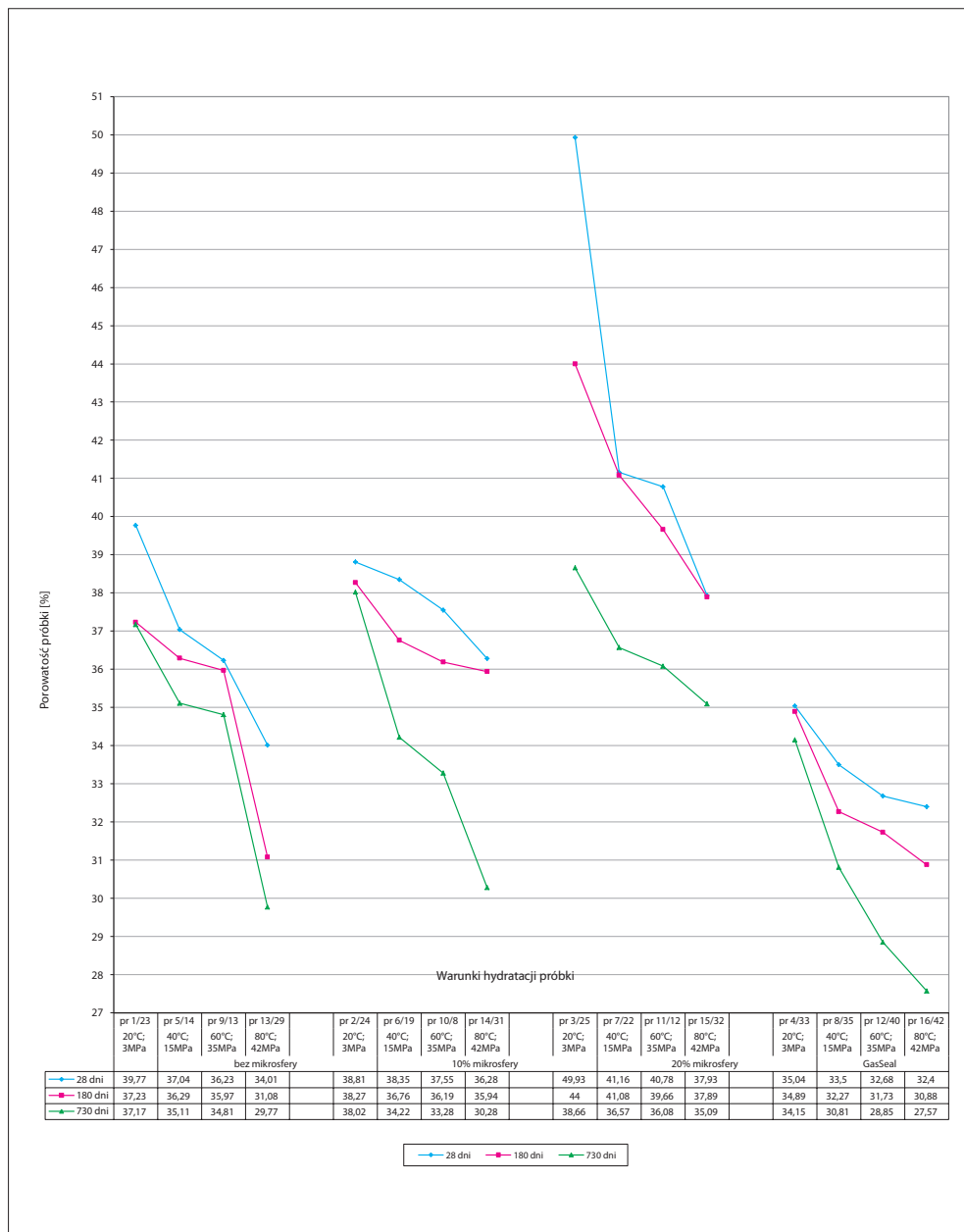
Rys. 6.73. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania



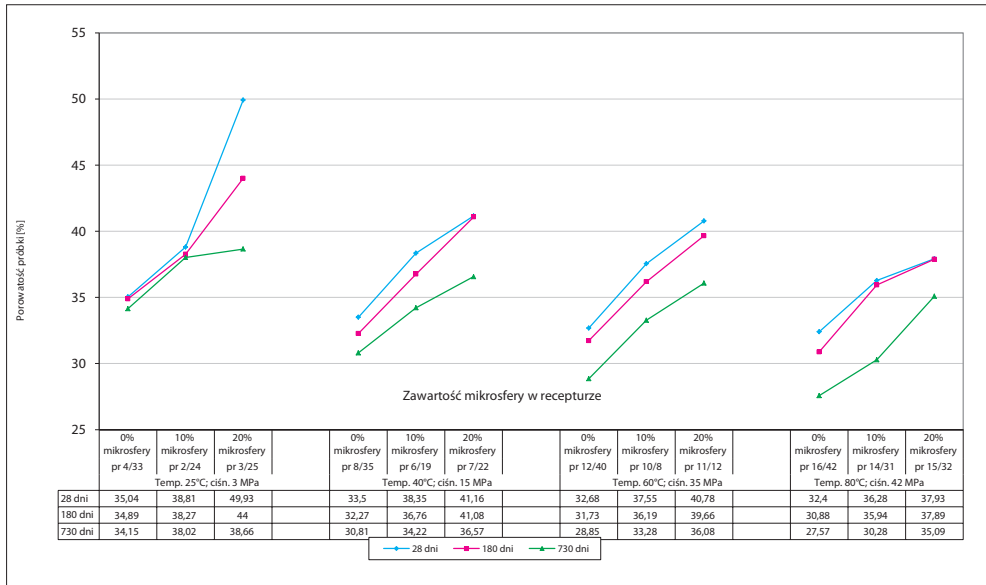
Rys. 6.74. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania



Rys. 6.75. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania



Rys. 6.76. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od warunków hydratacji (ciśnienie/temperatura)



Rys. 6.77. Zmiany porowatości próbek stwardniałych zaczynów w zależności od ilości mikrosfery

6.4.4. Wyniki badań przestrzeni porowej stwardniałych zaczynów cementowych za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej

Badania przestrzeni porowej wcześniej wytypowanych próbek stwardniałych zaczynów zostały wykonane przy użyciu metody mikrotomografii rentgenowskiej za pomocą mikrotomografu Benchtop CT 160Xi. Badania zostały przeprowadzone zgodnie z harmonogramem po zaplanowanym czasie hydratacji 28 dni oraz 180 dni. Pozwoliło to wykonać dokładniejszą analizę utworzonej mikrostruktury porowej badanych próbek oraz uzupełnić dotychczasowy stan wiedzy. Podobnie jak w poprzednim badaniu, tak i w tym przypadku jako materiał porównawczy wykorzystano sporządzone próbki wzorcowe niezawierające w swoim składzie dodatków modyfikujących. Również ze względu na koszt i czasochłonność badania dla próbek wzorcowych analizy wykonane zostały tylko w temperaturze 25°C i ciśnieniu 3 MPa po czasie 28 dni oraz 180 dni. Przygotowane do badań próbki stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzowały w temperaturach od 25°C do 80°C i pod ciśnieniem od 3 MPa do 42 MPa.

Próbki wzorcowe dla cementów portlandzkiego oraz wiertniczego po 28 dniach hydratacji posiadały współczynnik porowatości mikrotomograficznej na podobnym poziomie (ok. 6%), który po 180 dniach hydratacji minimalnie wzrósł (o ok. 0,3%) (tabela 6.48). Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek wzorcowych cementu portlandzkiego CEM I 32,5R oraz wiertniczego G HSR wykazują podobną tendencję jak podczas badań za pomocą porozymetru rtęciowego. Kp czystych cementów jest niższy niż próbek po modyfikacjach, dlatego również w tym przypadku nie sporządzano próbek bez dodatków w celu prowadzenia dalszych badań ze względu na brak możliwości ich użycia w przemyśle jako zaczynu uszczelniającego. Dla próbek wzorcowych zauważalny jest trend minimalnego wzrostu porowatości po pierwszych 5 miesiącach zarówno w przypadku cementu portlandzkiego, jak i wiertniczego (rys. 6.152). Współczynnik porowatości mikrotomograficznej cementu portlandzkiego wzrósł o 0,4% po 5 miesiącach, natomiast o 0,2% w przypadku cementu wiertniczego. Zależność pokazana została na rysunku 6.152.

Próbki dla warunków z temperaturą 25°C i ciśnieniem 3 MPa

Na fotografiach 6.25–6.27 (tablica 22) pokazano strukturę porową stwardniałego zaczynu cementowego powstałego z receptury (opisanej numerem 1/23) wytypowanej na podstawie wcześniejszych badań. Czas utwardzania próbki wynosił 28 dni. Po jego upływie współczynnik porowatości mikrotomograficznej Kp próbki był równy 9,8%. Na fotografii 6.25 przedstawiony jest widok zewnętrzny szkieletu badanej próbki, na którym można zauważyć minimalne wgłębienia. Fotografia 6.26 pokazuje z kolei strukturę porów z widocznymi pustymi przestrzeniami o stosunkowo równomiernej koncentracji w całej objętości próbki (większa intensywność zieleni w centrum próbki spowodowana jest nałożeniem się widoków przestrzeni porowych). Fotografia 6.27 obrazuje udział poszczególnych klas objętościowych. Widoczny jest największy udział klas II, III i VI (kolory niebieski, czerwony i fioletowy). W tabeli 6.54 przedstawiono klasy objętościowe rozpatrywanych przestrzeni porowych i ich objętości w wkselach oraz objętości porów w μm^3 . Do każdej klasy przypisany jest odpowiedni kolor, odpowiadający wizualizacji ilościowej z poprzedniej fotografii. Widoczne są również wartości opisujące liczbę podgrup w danej klasie oraz udział procentowy danej klasy. Następnie wartości z tabeli zestawione są w formie wykresów przedstawiających liczbę podgrup (rys. 6.86) oraz procentową zawartość danej klasy w próbce (rys. 6.87). Na podstawie interpretacji wartości z tabeli 6.54 oraz rysunków 6.86 i 6.87 stwierdzono, iż w próbce największy procentowy udział mają pustki zaliczane do klas II, III i VI (przy czym ostatnia zdecydowanie dominuje). Struktura porowa jest równomiernie rozmieszczona w obrębie próbki.

Analizując przedstawioną w tablicy 37 strukturę powyższej próbki nr 1/23 po czasie hydratacji 180 dni, można zauważyć zdecydowanie niższy współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p , który wynosi 7,5%. Szkielet próbki przedstawiony na fotografii 6.73 jest bardziej jednolity niż po 28 dniach, również struktura porów na fotografii 6.74 jest bardziej skompaktowana (mniejsza intensywność koloru zielonego oznacza mniej wolnych przestrzeni). Przy interpretacji fotografii 6.75 zauważalna jest przewaga klas objętościowych II, III, IV i VI (kolory: niebieski, czerwony, zielony, fioletowy). Próbka wykazuje wzrost procentowego udziału klas od I do V, natomiast udział klasy VI (pory o największych rozmiarach) uległ obniżeniu z 64,6% do 36%.

Struktura porowa stwardniałego zaczynu uzyskanego ze składu oznaczonego nr 2/24 po czasie utwardzania 28 dni zaprezentowana jest w tablicy 22. Współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p próbki wynosi 16,1%. Fotografia 6.28 przedstawia zewnętrzny widok szkieletu badanej próbki, na którym widoczne są liczne wgłębienia. Fotografia 6.29 ukazuje strukturę porów z widoczną dużą ilością pustych przestrzeni o dużych wymiarach. Ich rozmieszczenie jest równomierne w całej objętości próbki. Fotografia 6.30 przedstawia udział poszczególnych klas objętościowych. Widoczny jest największy udział klasy VI oraz wtrącenia klasy II (kolory fioletowy oraz niebieski). Na podstawie interpretacji wartości z tabeli 6.55 oraz rysunków 6.88 i 6.89 stwierdzono, iż w próbce największy udział – 90% posiadają pustki zaliczane do klasy VI. Struktura porowa jest równomiernie rozmieszczona w obrębie próbki.

Ta sama próbka poddana badaniu po czasie hydratacji 180 dni wykazuje współczynnik porowatości mikrotomograficznej $K_p = 13,7\%$. Struktura próbki przedstawiona jest w tablicy 38. Szkielet próbki zaprezentowany na fotografii 6.76 wykazuje wgłębienia, podobnie jak w przypadku próbki po czasie hydratacji 28 dni. Obserwując obraz mikrostruktury (fotografia 6.77), widać większą ilość wtrąceń koloru zielonego, czyli mikroporów klasy VI, o objętości $2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$. Potwierdza to zestawienie pokazane w tabeli 6.72, w której widoczny jest wzrost procentowego udziału porów klas od I do V oraz zmniejszenie ilości z 90,1% (czas hydratacji 28 dni) do 78,7% (czas hydratacji 180 dni) porów o największej objętości, czyli przekraczającej $2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$.

Struktura porowa stwardniałego zaczynu powstałego ze składu oznaczonego nr 3/25 opisana została w tablicy 23. Próbkę utwardzano przez 28 dni. Po tym czasie współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p wynosił 23,7%. Na fotografii 6.31 (tablica 23) przedstawiającej szkielet próbki widoczne są liczne duże wgłębienia, dodatkowo fotografia 6.32, ukazująca strukturę porów, potwierdza dużą porowatość poddanego testom materiału. Analizując wizualizację ilościową mikrostruktury badanej próbki stwierdzono, iż największy udział procentowy przypada porom klasy VI (kolor fioletowy), a miejscami zdarzają się wtrącenia porów należących do klasy II (kolor niebieski). Z analizy wyników badań

przedstawionych w tabeli 13 wynika, że próbka składa się głównie z największych porów, o rozmiarach powyżej $2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$, których zawartość wynosi 96,3%.

Próbka nr 3/25 poddana badaniu mikrotomograficznemu po czasie 180 dni charakteryzowała się współczynnikiem porowatości mikrotomograficznej $K_p = 20,9\%$ (tablica 39, fot. 6.79–6.81.). Widoczny na fotografii 6.79 szkielet próbki posiada również (podobnie jak po 28 dniach hydratacji) liczne wgłębienia, chociaż w mniejszym stopniu niż widoczne to było na fotografii prezentującej szkielet po krótszym czasie hydratacji. Fotografia 6.80, przedstawiająca strukturę porów, potwierdza występowanie dużej ilości wolnych przestrzeni, a wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup na fotografii 6.81 ukazuje głównie pory należące do klasy VI (kolor fioletowy) oraz minimalne wtrącenia należące do klas II, III oraz IV (kolory niebieski, czerwony, zielony). Powyższa próbka po czasie hydratacji wynoszącym 180 dni miała 91,4% udziału porów należących do klasy VI (tablica 39, tabela 6.73) w porównaniu do 96,3% po 28 dniach hydratacji, natomiast udziały procentowe porów klas II, III oraz IV uległy nieznacznemu wzrostowi w porównaniu do próbki po czasie hydratacji 28 dni.

Próbka nr 4/33, o strukturze porowej zamieszczonej w tablicy 24, posiadała współczynnik porowatości mikrotomograficznej $K_p = 11\%$. Szkielet próbki pokazany na fotografii 6.34 cechowały bardzo małe wgłębienia; fotografia 6.35, przedstawiająca strukturę porów w formacie trójwymiarowym, ukazuje występowanie przestrzeni porowych o małych rozmiarach, co potwierdza fotografia 6.36, na której widoczna jest duża ilość porów należących do klas: VI, II, III, IV (kolory: fioletowy, niebieski, czerwony, zielony). Na podstawie danych z tabeli 6.57 oraz rysunków 110 i 111 stwierdzono, że porów należących do klasy VI jest 82,2%, do klasy II – 9,2%, do klasy III – 5,5%, a do klasy IV – 2,1%.

Wyniki badań mikrostruktury próbki nr 4/33 po czasie hydratacji 180 dni widoczne są w tablicy 40. Współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p po wskazanym czasie wyniósł 8,6%. Szkielet skały przedstawiony na fotografii 6.82 jest bardzo jednolity. Widoczna na fotografii 6.83 struktura porów wykazuje ich zawartość równomiernie skoncentrowaną w całej objętości próbki. Analizując fotografię 6.84 oraz dane z tabeli 6.74, stwierdzono, że próbka po czasie hydratacji 180 dni posiada znacznie mniej porów należących do klasy VI (60,6% w porównaniu do wartości 82,2% po 28 dniach), natomiast udział procentowy porów klas od I do V uległ następującemu wzrostowi:

- klasa I z 1% po 28 dniach do 1,7% po 180 dniach;
- klasa II z 9,2% po 28 dniach do 16,9% po 180 dniach;
- klasa III z 5,5% po 28 dniach do 13,8% po 180 dniach;
- klasa IV z 2,1% po 28 dniach do 6,2% po 180 dniach;
- klasa V z 0,0% po 28 dniach do 0,8% po 180 dniach.

Próbki dla warunków z temperaturą 40°C i ciśnieniem 15 MPa

Struktura porowa stwardniałego zaczynu powstałego ze składu oznaczonego nr 5/14 przedstawiona jest w tablicy 25. Po 28 dniach utwardzania próbki współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p wynosił 7,6%. Na fotografii 6.37, przedstawiającej szkielet próbki, widoczna jest jednolita struktura; dodatkowo fotografia 6.38, ukazująca strukturę porów, obrazuje niewielką porowatość próbki z miejscowymi wtrąceniami większych skupisk pustych przestrzeni. Wizualizacja ilościowa mikrostruktury badanej próbki (fot. 6.39) wskazuje, że najmniej jest porów należących do klas I i V (kolory żółty i biały), natomiast pozostałe klasy (II, III, IV, VI) występują w porównywalnych do siebie ilościach. Analizując uzyskane wyniki badań przedstawione w tabeli 6.58, potwierdzono obecność porów należących do klas II, III oraz VI na średnim poziomie ok. 27% oraz 12-procentowy udział porów należących do klasy IV.

Powyższa próbka nr 5/14 poddana badaniu mikrotomograficznemu po czasie 180 dni charakteryzowała się niższym niż po 28 dniach współczynnikiem porowatości mikrotomograficznej $K_p = 6,8\%$ (tablica 41). Widoczny na fotografii 6.85 szkielet próbki posiada również jednolitą strukturę, podobnie jak po 28 dniach hydratacji. Fotografia 6.86, przedstawiająca strukturę porową, ukazuje bardzo małą ilość wolnych przestrzeni, a wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup na fotografii 6.87 ujawnia obecność porów należących do klas VI, II, III (przewaga koloru fioletowego, niebieskiego i czerwonego) oraz wtrącenia należące do klas IV i V (obszary zielone i białe). Powyższa próbka po 180-dniowej hydratacji, w porównaniu do materiału badawczego po 28 dniach hydratacji, charakteryzowała się wzrostem udziału porów klas III, IV i V oraz obniżeniem procentowego udziału porów największych, czyli klasy VI, jak i najmniejszych – należących do klas I oraz II.

Z kolei struktura porowa stwardniałego zaczynu powstałego ze składu oznaczonego nr 6/19 została zaprezentowana w tablicy 26. Współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p po czasie utwardzania 28 dni wynosił 15,4%. Na fotografii 6.40, przedstawiającej szkielet próbki, widoczne są liczne duże wgłębienia, a fotografia 6.41 potwierdza jej dużą porowatość. Analizując wizualizację ilościową mikrostruktury badanej próbki (fot. 6.42), stwierdzono, że największy udział procentowy przypada porom klasy VI (kolor fioletowy), widoczne są także miejscowe wtrącenia porów należących do klas II, III, IV oraz V. Z analizy wyników badań przedstawionych w tabeli 6.59 wynika, że próbka składa się w przeważającej większości (85,4%) z porów o rozmiarach powyżej $2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$ oraz niewielkiej ilości (7,9%) porów o rozmiarach $2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$.

Ta sama próbka (nr 6/19) poddana badaniu mikrotomograficznemu po czasie 180 dni charakteryzowała się znacznie niższym współczynnikiem porowatości mikro-

tomograficznej $K_p = 9\%$ (tablica 42). Widoczny na fotografii 6.88 szkielet materiału badawczego posiada również (podobnie jak po 28 dniach hydratacji) liczne wgłębienia, jednak w mniejszym stopniu niż po krótszym czasie hydratacji. Na fotografii 6.89, prezentującej strukturę porów, widać występowanie dużej ilości wolnych przestrzeni, jednak ich zagęszczenie jest mniejsze niż w próbce badanej po 28 dniach. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup na fotografii 6.90 przedstawia pory należące do klas: II, IV, V oraz VI. W powyższej próbce po czasie hydratacji 180 dni udział porów klasy VI wynosił 34,7%, klasy V – 18,7%, klasy IV – 20,8% oraz klasy II – 14,4% (tabela 6.76). Obniżeniu uległ procentowy udział porów klasy VI w badanej próbce, natomiast udział przestrzeni należących do niższych klas (mniejsze pory) zwiększył się w stosunku do próbki badanej po 28 dniach hydratacji.

Próbka stwardniałego zaczynu oznaczona numerem 7/22, którego struktura porowa opisana została w tablicy 27 (fot. 6.43–6.45), po 28-dniowej hydratacji posiadała współczynnik porowatości mikrotomograficznej $K_p = 22,1\%$. Na fotografii 6.43, przedstawiającej szkielet próbki, widoczne są liczne systematycznie rozłokowane duże wgłębienia. Fotografia 6.44, ukazująca strukturę porów, potwierdza występowanie dużej ilości wolnych przestrzeni. Analizując wizualizację ilościową mikrostruktury badanej próbki (fot. 6.45), stwierdzono, że największy udział procentowy przypada porom klasy VI (kolor fioletowy), a miejscami zdarzają się wtrącenia porów należących do klas II, VI i V (kolor niebieski, zielony i biały). Analiza wyników badań przedstawionych w tabeli 6.60 wskazuje, że próbka składa się głównie z największych porów, o rozmiarach przekraczających $2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$, których zawartość wynosi 94,1%.

Próbka nr 7/22 poddana badaniu mikrotomograficznemu po czasie 180 dni charakteryzowała się współczynnikiem porowatości mikrotomograficznej $K_p = 17,8\%$ (tablica 43). Widoczny na fotografii 6.91 szkielet próbki posiada liczne wgłębienia, jednak w mniejszym stopniu, niż obserwowano to w próbce po 28 dniach hydratacji. Fotografia 6.92 ukazuje występowanie dużej ilości wolnych przestrzeni, a na wizualizacji ilościowej poszczególnych podgrup na fotografii 6.93 widać głównie pory należące do klasy VI (kolor fioletowy) oraz minimalne wtrącenia z klas II, III oraz IV (kolory niebieski, czerwony, zielony). Udział porów klasy VI w powyższej próbce po 180-dniowej hydratacji wynosił 88,6% (tabela 6.77) w porównaniu do 94,1% po 28 dniach hydratacji, natomiast udziały procentowe porów klas od I do V uległy w tym czasie nieznacznemu wzrostowi.

Próbka nr 8/35, o strukturze porowej przedstawionej w tablicy 28, posiadała współczynnik porowatości mikrotomograficznej $K_p = 8,4\%$. Szkielet próbki przedstawiony na fotografii 6.46 miał jednolitą strukturę z minimalnymi wgłębieniami. Widoczna na obrazie szkieletu rysa została prawdopodobnie spowodowana mikropęknięciem próbki.

Fotografia 6.47, przedstawiająca trójwymiarową strukturę porów, ukazuje obecność przestrzeni porowych o małych rozmiarach; widoczne jest mocniejsze zagęszczenie przestrzeni porowych w płaszczyźnie pionowej, co potwierdza wystąpienie mikropęknięcia próbki. Fotografia 6.48 uwidacznia dużą ilość porów należących głównie do klas: II, III, IV oraz VI (kolory: niebieski, czerwony, zielony, fioletowy). Na podstawie danych z tabeli 6.61 oraz rysunków 6.100 i 6.101 stwierdzono, iż porów należących do klasy II jest 22,9%, do klasy III – 21%, do klasy IV – 13,1%, a do klasy VI – 36,4%.

W tablicy 44 przedstawiono wyniki badań mikrostruktury próbki nr 8/35 po 180 dniach hydratacji. Po tym czasie współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p wynosił 7%. Szkielet skały zaprezentowany na fotografii 94 jest jednolity. Widoczna na fotografii 6.95 struktura porów wykazuje ich równomierną koncentrację w całej objętości próbki. Analizując fotografię 6.96 oraz dane z tabeli 6.78, stwierdzono, że próbka po czasie hydratacji 180 dni posiada minimalnie mniej porów należących do klas I, III, IV oraz VI, natomiast udział procentowy porów klas II i V nieznacznie wzrósł.

Próbki dla warunków z temperaturą 60°C i ciśnieniem 35 MPa

W tablicy 29 przedstawiono strukturę porową stwardniałego zaczynu powstałego ze składu nr 9/13. Po 28 dniach utwardzania próbki współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p wynosił 7,4%. Na fotografii 6.49, pokazującej szkielet próbki, widoczna jest jednolita struktura, zaś na fotografii 6.50 (tablica 29), ze strukturą porów, widać małą porowatość próbki o równomiernym ułożeniu wolnych przestrzeni. Analiza wizualizacji ilościowej mikrostruktury badanego materiału (fot. 6.51) pozwoliła na stwierdzenie, iż najmniej licznie reprezentowane są pory należące do klas I i V (kolory żółty i biały), natomiast pozostałe klasy (II, III, IV, VI) występują w porównywalnych do siebie ilościach. Podczas interpretacji wyników badań przedstawionych w tabeli 6.62 potwierdzono te obserwacje: średni poziom ilości porów należących do klas II, III oraz VI wynosił ok. 20%, a udział porów należących do klasy IV – 41,1%.

Powyzsza próbka nr 9/13 poddana badaniu mikrotomograficznemu po czasie 180 dni posiadała niższy – niż po 28 dniach – współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p , który wynosił 4,5% (tablica 45). Widoczny na fotografii 6.97 (tablica 45) szkielet próbki również ma jednolitą strukturę, podobnie jak próbka badana po 28 dniach hydratacji. Fotografia 6.98, przedstawiająca strukturę porową, ukazuje bardzo małą ilość wolnych przestrzeni (widoczne pojedyncze wtrącenie większego skupiska), natomiast wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup na fotografii 6.99 wskazuje na obecność porów głównie z klas II, III, IV (przewaga koloru niebieskiego, czerwonego i zielonego) oraz wtrąceń należących do klas I i V (obszary żółte i białe). Powyzsza próbka po 180-dniowej

hydratacji charakteryzowała się, w porównaniu do próbki po czasie hydratacji 28 dni, wzrostem udziału procentowego porów klas od I do V, natomiast udział przestrzeni klasy VI spadł do 0%.

W tablicy 30 przedstawiono strukturę porową stwardniałego zaczynu uzyskanego ze składu nr 10/8 po czasie utwardzania równym 28 dni. Współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p próbki wyniósł 14,8%. Fotografia 6.52 w tablicy 30 przedstawia zewnętrzny widok szkieletu badanej próbki, na którym widoczne są liczne wgłębienia. Fotografia 6.53 ukazuje strukturę porów, z wieloma pustymi przestrzeniami o dużych wymiarach. Ich rozmieszczenie jest równomierne w całej objętości próbki. Fotografia 6.54 pokazuje udział poszczególnych klas objętościowych; widać tu największą reprezentację klasy VI oraz minimalne wtrącenia przestrzeni należących do pozostałych klas. Na podstawie interpretacji wartości z tabeli 6.63 oraz rysunków 6.104 i 6.105 stwierdzono, że w próbce największy udział, 82,6%, mają pustki zaliczane do klasy VI. Struktura porowa jest równomiernie rozmieszczona w obrębie próbki.

Ta sama próbka poddana badaniu po 180 dniach hydratacji wykazuje współczynnik porowatości mikrotomograficznej $K_p = 9,9\%$. Struktura próbki przedstawiona jest na fotografiach 6.100–6.102 (tablica 45). Szkielet próbki, zaprezentowany na fotografii 6.100, cechują wgłębienia, podobnie jak w przypadku próbki po czasie hydratacji 28 dni. Podczas obserwacji obrazu mikrostruktury na fotografii 6.102 zauważalna jest większa ilość wtrąceń koloru białego, czyli porów klasy V, o objętości $2 \cdot 10^6$ – $2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$. Potwierdza to zestawienie w tabeli 6.80, w której widać wzrost procentowego udziału porów klas od I do V oraz obniżenie ilości z 82,6% (czas hydratacji 28 dni) do 25,1% (czas hydratacji 180 dni) porów o największej objętości, czyli przekraczającej $2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$.

Struktura porowa stwardniałego zaczynu powstałego ze składu oznaczonego nr 11/12 zaprezentowana została w tablicy 31. Po czasie utwardzania próbki wynoszącym 28 dni współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p był równy 15,8%. Na fotografii 6.55 (tablica 31), przedstawiającej szkielet próbki, widoczne są liczne duże wgłębienia, dodatkowo fotografia 6.56, ukazująca strukturę porów, potwierdza dużą porowatość próbki. Analizując wizualizację ilościową mikrostruktury badanej próbki (fot. 6.57), stwierdzono, że największy udział procentowy przypada porom klasy VI (kolor fioletowy), a miejscami zdarzają się wtrącenia porów należących do klas II, IV oraz V (kolor niebieski, zielony oraz biały). Z wyników badań przedstawionych w tabeli 6.64 wynika, że próbka składa się w 78,8% z największych porów, o rozmiarach powyżej $2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$.

Próbka nr 11/12 poddana badaniu mikrotomograficznemu po czasie 180 dni charakteryzowała się współczynnikiem porowatości mikrotomograficznej $K_p = 13,5\%$ (tablica 47). Widoczny na fotografii 6.103 szkielet próbki cechują również (podobnie jak po

28 dniach hydratacji) liczne wgłębienia, chociaż w mniejszym stopniu niż po krótszym czasie hydratacji. Fotografia 6.104, przedstawiająca strukturę porów, potwierdza występowanie dużej ilości wolnych przestrzeni, a wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup na fotografii 6.105 ukazuje pory należące do klas IV, V oraz VI (kolor zielony, biały oraz fioletowy). Powyższa próbka po czasie hydratacji 180 dni charakteryzowała się wzrostem udziału procentowego porów klas I do V oraz obniżeniem ilości porów należących do klasy VI (w porównaniu do próbki po 28-dniowej hydratacji).

Próbka nr 12/40, której struktura porowa przedstawiona jest w tablicy 32, posiadała współczynnik porowatości mikrotomograficznej $K_p = 8,2\%$. Szkielet próbki zaprezentowany na fotografii 6.58 miał minimalne wgłębienia; fotografia 6.59, przedstawiająca strukturę porów w formacie trójwymiarowym, ukazuje występowanie przestrzeni porowych o małych rozmiarach, co potwierdza fotografia 6.60, na której widać dużą ilość porów należących do klas: VI, II, III, IV (kolory: fioletowy, niebieski, czerwony, zielony). Na podstawie danych z tabeli 6.65 oraz z rysunków 6.89 i 6.90 stwierdzono, że porów klasy VI jest 52,2%, klasy II – 18,5%, klasy III – 16,8%, zaś klasy IV – 10,6%.

W tablicy 48 zamieszczono wyniki badań mikrostruktury próbki 12/40 po hydratacji trwającej 180 dni. Współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p po tym czasie wynosił 6,1%. Szkielet skały przedstawiony na fotografii 6.106 jest bardzo jednolity. Widoczna na fotografii 6.107 struktura porów wykazuje ich zawartość równomiernie skoncentrowaną w całej objętości próbki. Analizując fotografię 6.108 oraz dane z tabeli 6.82, stwierdzono, że próbka po 180 dniach hydratacji posiada minimalną ilość porów należących do klasy VI (4,7% w porównaniu do wartości 52,2% po 28 dniach), natomiast udział procentowy porów klas od I do V uległ wzrostowi.

Próbki dla warunków z temperaturą 80°C i ciśnieniem 42 MPa

Struktura porowa stwardniałego zaczynu powstałego ze składu nr 13/29 pokazana jest w tablicy 33. Po czasie utwardzania próbki wynoszącym 28 dni współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p był równy 5,3%. Na fotografii 6.61, przedstawiającej szkielet próbki, widoczna jest jednolita struktura, a fotografia 6.62, ukazująca strukturę porów, potwierdza bardzo małą porowatość badanego materiału, z miejscowymi wtrąceniami większych skupisk pustych przestrzeni. Analizując wizualizację ilościową mikrostruktury (fot. 6.63), stwierdzono, że w próbce występują głównie przestrzenie należące do klas II i III (kolory niebieski i czerwony) oraz wtrącenia klas I, IV i V (kolory żółty, zielony i biały). Analiza wyników badań przedstawionych w tabeli 6.66 potwierdziła obecność porów należących do klas II i III – w ilościach odpowiednio 48,4% i 31,8% oraz klasy I – 7,5%, klasy IV – 8,3% i klasy V – 4%, natomiast występowania klasy VI nie stwierdzono.

Powyższa próbka nr 13/29 poddana badaniu mikrotomograficznemu po 180 dniach charakteryzowała się niższym niż po 28 dniach współczynnikiem porowatości mikrotomograficznej $K_p = 3,9\%$ (tablica 49). Widoczny na fotografii 6.109 szkielet próbki posiada jednolitą strukturę, podobnie jak po 28 dniach hydratacji. Fotografia 6.110, przedstawiająca strukturę porową, ukazuje śladowe ilości wolnych przestrzeni, a wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup widoczna na fotografii 6.111 ukazuje obecność porów klas II i III (kolor niebieski i czerwony) oraz wtrącenia należące do klasy IV (zielone obszary). Powyższa próbka po 180-dniowej hydratacji charakteryzowała się – w porównaniu do próbki po 28 dniach hydratacji – wzrostem udziału porów klas I i II oraz obniżeniem procentowego udziału porów klas III, IV i V.

W tablicy nr 34 zaprezentowano strukturę porową stwardniałego zaczynu powstałego ze składu nr 14/31. Współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p po utwardzaniu trwającym 28 dni wynosił 12%. Na fotografii 6.64, pokazującej szkielet próbki, widoczne są duże wgłębienia; dodatkowo fotografia 6.65 potwierdza dużą porowatość materiału. Analizując wizualizację ilościową mikrostruktury badanej próbki (fot. 6.66), stwierdzono, że największy udział procentowy przypada porom klasy VI (kolor fioletowy), widoczne są także miejscowe wtrącenia porów klas II, III, IV oraz V. Z analizy wyników badań przedstawionych w tabeli 6.67 wynika, że próbka składa się w większości (64,5%) z porów o rozmiarach powyżej $2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$ oraz z mniejszej ilości (14,5%) porów o rozmiarach $2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$.

Ta sama próbka (nr 14/31) poddana badaniu mikrotomograficznemu po 180 dniach charakteryzowała się znacznie niższym współczynnikiem porowatości mikrotomograficznej $K_p = 8,8\%$ (tablica 50). Widoczny na fotografii 6.112 szkielet próbki cechuje się (podobnie jak po 28 dniach hydratacji) licznymi wgłębieniami, a dużą porowatość potwierdza fotografia 6.113. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup na fotografii 6.114 przedstawia pory należące do klas II, IV i VI. Omawiana próbka po hydratacji trwającej 180 dni posiadała 15,5% udziału porów klasy II, 32,1% porów klasy IV, 30% klasy V oraz 10,7% klasy VI (tabela 6.84). Obniżeniu uległ procentowy udział porów klasy VI, natomiast udział przestrzeni niższych klas (mniejsze pory) zwiększył się w stosunku do próbki badanej po 28 dniach hydratacji.

Próbka stwardniałego zaczynu nr 15/32, którego struktura porowa przedstawiona została w tablicy 35, po 28-dniowej hydratacji posiadała współczynnik porowatości mikrotomograficznej $K_p = 14,8\%$. Na fotografii 6.67, prezentującej szkielet próbki, widoczne są liczne systematycznie rozlokowane duże wgłębienia. Fotografia 6.68, ukazująca strukturę porów, potwierdza występowanie dużej ilości wolnych przestrzeni. Analizując wizualizację ilościową mikrostruktury badanej próbki (fot. 6.69), stwierdzono, że największy udział procentowy przypada porom klasy VI (kolor fioletowy), natomiast są także widoczne wtrą-

cenia porów z niższych klas. Z rezultatów badań przedstawionych w tabeli 6.68 wynika, że próbka składa się głównie (64,5%) z porów o rozmiarach powyżej $2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$ oraz (14,5%) porów o rozmiarach $2 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$.

Próbka nr 15/32 poddana badaniu mikrotomograficznemu po 180 dniach charakteryzowała się współczynnikiem porowatości mikrotomograficznej $K_p = 12,6\%$ (tablica 51). Szkielet próbki, widoczny na fotografii 6.115, ma liczne wgłębienia, jednak w mniejszym stopniu niż w próbce po 28 dniach hydratacji. Fotografia 6.116 ukazuje dużą ilość wolnych przestrzeni, a wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup widoczna na fotografii 6.117 przedstawia głównie pory należące do klasy VI (kolor fioletowy) oraz mniejsze ilości przestrzeni należących do klas IV i V (kolory zielony i biały). Próbka po 180-dniowej hydratacji posiadała 56,5% udziału porów należących do klasy VI (tabela 6.85) w porównaniu do 64,5% po 28 dniach hydratacji; udziały procentowe porów klas I, IV i V uległy w tym czasie nieznacznemu wzrostowi, natomiast klas II, III i VI – zmniejszyły się.

Tabela 6.48. a) Zestawienie wyników badań mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego cementu CEM I 32,5R po czasie 28 i 180 dni

Lp.	Rodzaj cementu	Warunki hydratacji: temp. [°C]; ciśn. [MPa]	Czas hydratacji [dni]	Liczba podgrup (porów) w klasie						Współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p [%]
				$2 \cdot 10^2$ – $2 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^3$ – $2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^4$ – $2 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^5$ – $2 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^6$ – $2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$	$> 2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$	
				I	II	III	IV	V	VI	
1	32,5R	25°C 3 MPa	28	52 817	92 155	8 495	212	16	3	5,9
2			180	11 416	88 891	7 959	266	14	2	6,1

Tabela 6.48. b) Zestawienie wyników badań mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego cementu G HSR po czasie 28 i 180 dni.

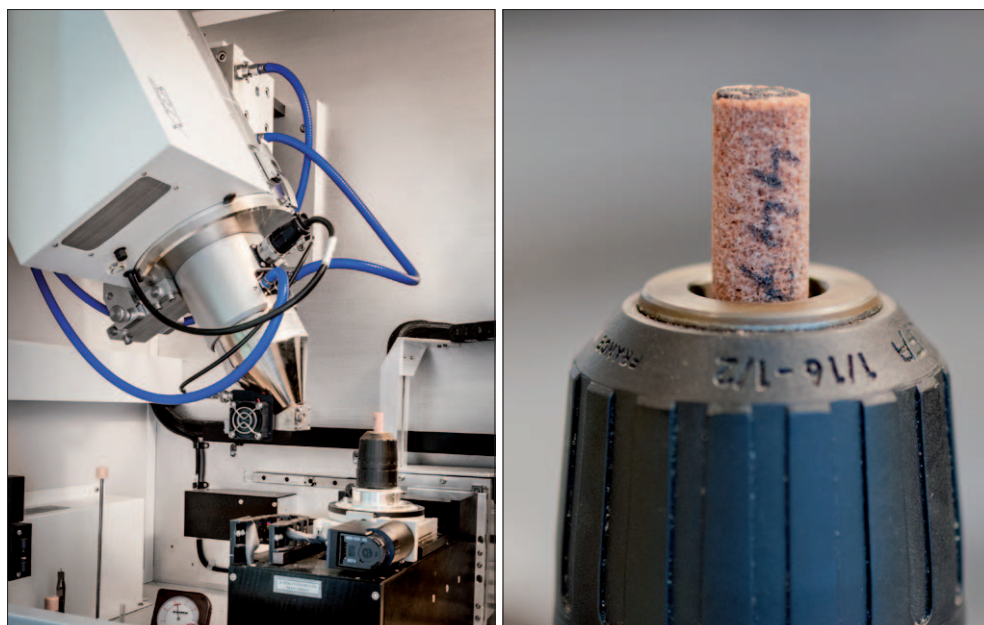
Lp.	Rodzaj cementu	Warunki hydratacji: temp. [°C]; ciśn. [MPa]	Czas hydratacji [dni]	Liczba podgrup (porów) w klasie						Współczynnik porowatości mikrotomograficznej Kp [%]
				2·10 ² –2·10 ³ μm ³	2·10 ³ –2·10 ⁴ μm ³	2·10 ⁴ –2·10 ⁵ μm ³	2·10 ⁵ –2·10 ⁶ μm ³	2·10 ⁶ –2·10 ⁷ μm ³	>2·10 ⁷ μm ³	
				I	II	III	IV	V	VI	
1	G HSR	25°C 3 MPa	28	53 252	88 660	5 226	352	43	2	6,1
2			180	20 734	86 852	7 753	180	11	2	6,3

Próbka nr 16/42, której struktura porowa widoczna jest w tablicy 36, posiadała współczynnik porowatości mikrotomograficznej $K_p = 7,7\%$. Szkielet próbki (fot. 6.70) miał jednolitą strukturę. Fotografia 6.71, przedstawiająca trójwymiarową strukturę porów, wskazuje na obecność przestrzeni porowych o małych rozmiarach. Fotografia 6.72 pokazuje porównywalne ilości porów należących do klas od II do VI, nie są widoczne pory klasy I (brak koloru żółtego). Na podstawie danych z tabeli 6.69 oraz rysunków 6.116 i 6.117 stwierdzono, że porów należących do klas II i III jest ok. 28%, natomiast udział porów klas IV i V wynosi ok. 16%; porów klasy VI było 10%.

W tablicy 52 zaprezentowano wyniki badań mikrostruktury próbki nr 16/42 po 180 dniach hydratacji. Współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p po tym czasie wyniósł 7,7%. Szkielet skały, przedstawiony na fotografii 6.118, jest jednolity. Widoczna na fotografii 6.119 struktura porów wykazuje ich równomierną koncentrację w całej objętości próbki. Analizując fotografię 6.120 oraz dane z tabeli 6.86, stwierdzono, że próbkę po 180 dniach hydratacji cechowały mniejsze udziały porów należących do klas V i VI, wzrósł natomiast udział procentowy porów klasy I.

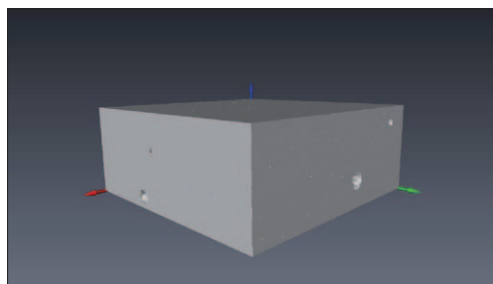


Fot. 6.133. Mikrotomograf rentgenowski Benchtop 160CT

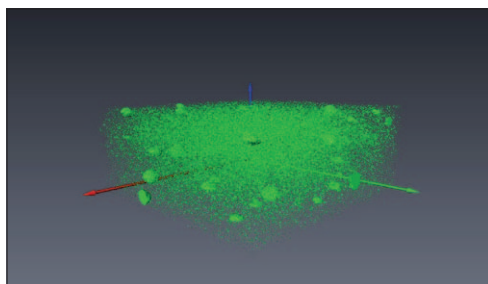


Fot. 6.134. Wnętrze komory mikrotomografu i mocowanie próbki

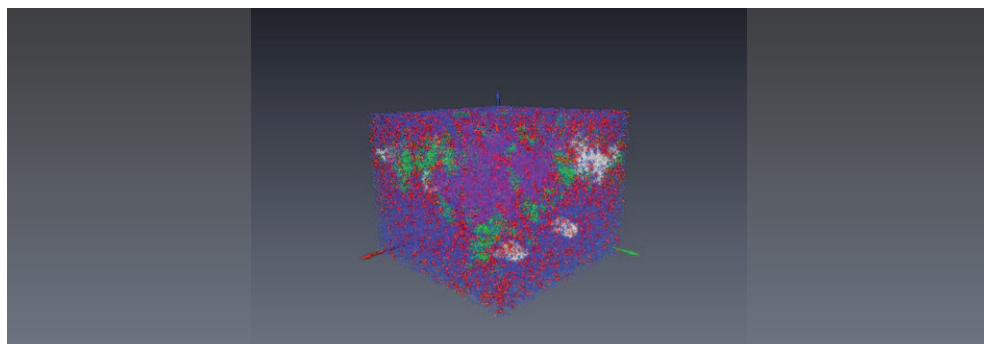
Tablica 17. Próbkę stwardniałego zaczynu z cementu CEM 32,5R; 28 dni hydratacji, $K_p = 5,9\%$



Fot. 6.13. Szkielet próbki w 3D



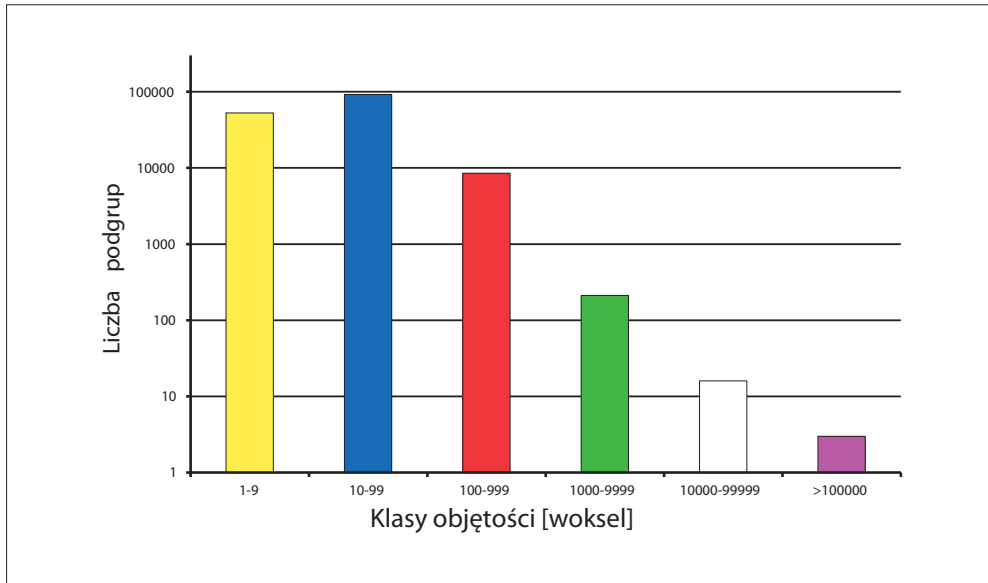
Fot. 6.14. Struktura porów w 3D



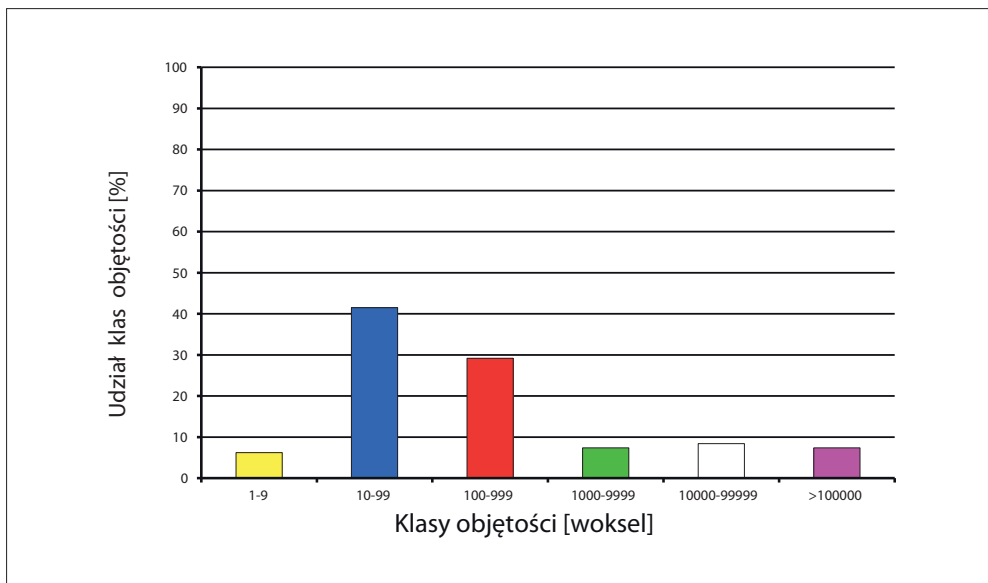
Fot. 6.15. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.49. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba porów w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	52 817	376 271	6,2
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	92 155	2 530 335	41,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	8 495	1 782 463	29,2
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	212	450 842	7,4
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	16	510 018	8,4
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	3	449 887	7,4
Suma			153 698	6 099 816	100,1

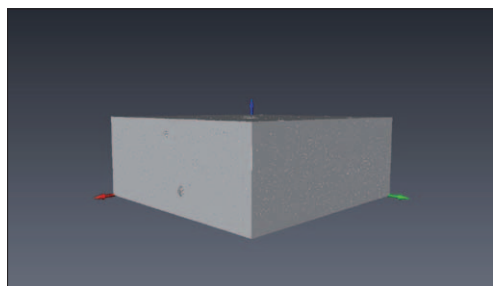


Rys. 6.78. Klasyfikacja ilościowa

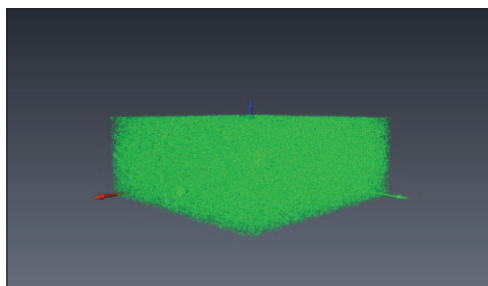


Rys. 6.79. Klasyfikacja procentowa

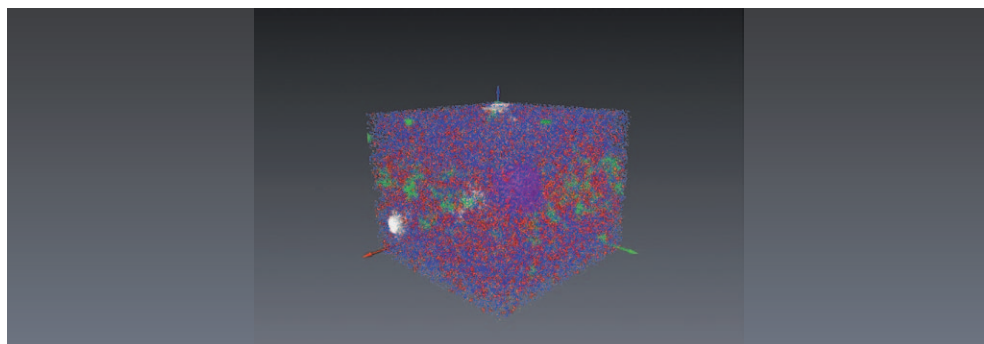
Tablica 18. Próbką stwardniałego zaczynu z cementu 32,5R; 180 dni hydratacji, $K_p = 6,1\%$



Fot. 6.16. Szkielet próbki w 3D



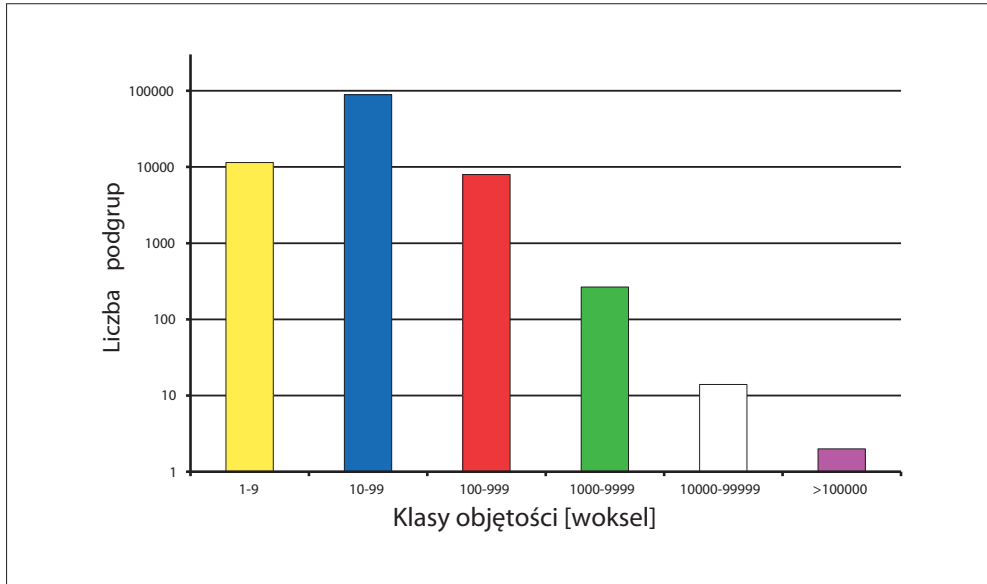
Fot. 6.17. Struktura porów w 3D



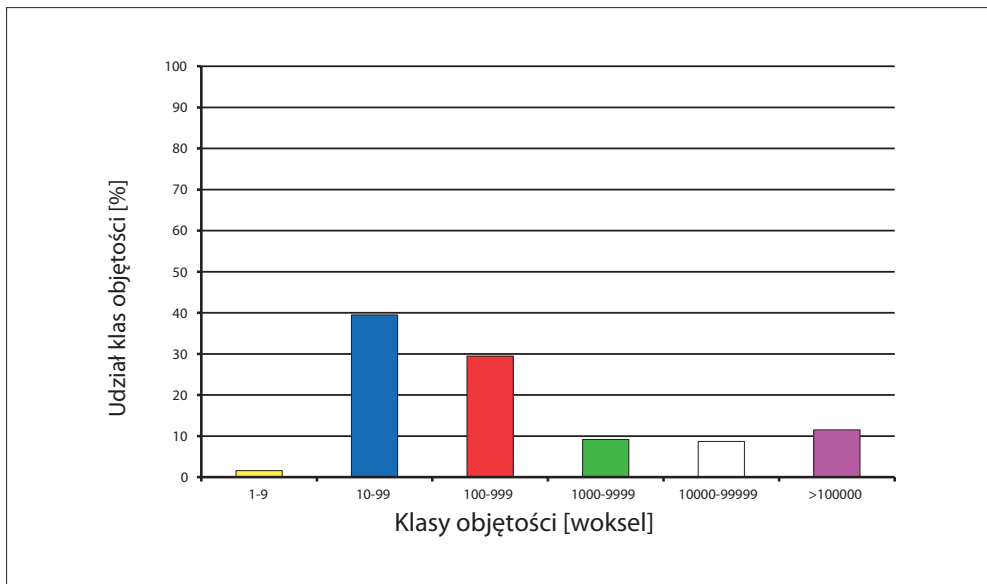
Fot. 6.18. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.50. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba porów w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	11 416	96 317	1,6
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	88 891	2 340 789	39,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	7 959	1 750 296	29,5
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	266	543 582	9,2
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	14	513 912	8,7
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	2	681 009	11,5
Suma			108 548	5 925 905	100,0

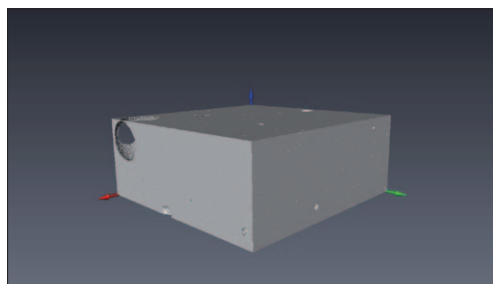


Rys. 6.80. Klasyfikacja ilościowa

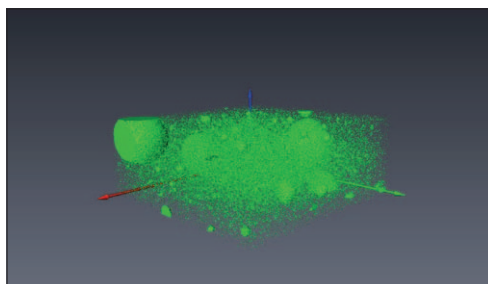


Rys. 6.81. Klasyfikacja procentowa

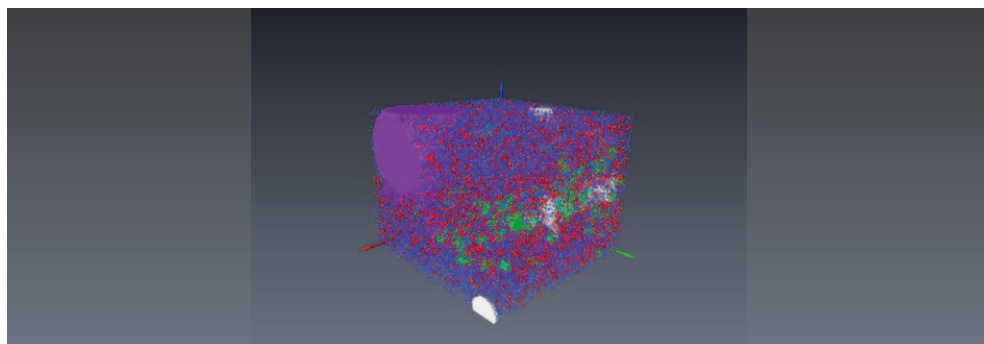
Tablica 19. Próbkę stwardniałego zaczynu z cementu: G HSR; 28 dni hydratacji, $K_p = 6,1\%$



Fot. 6.19. Szkielet próbki w 3D



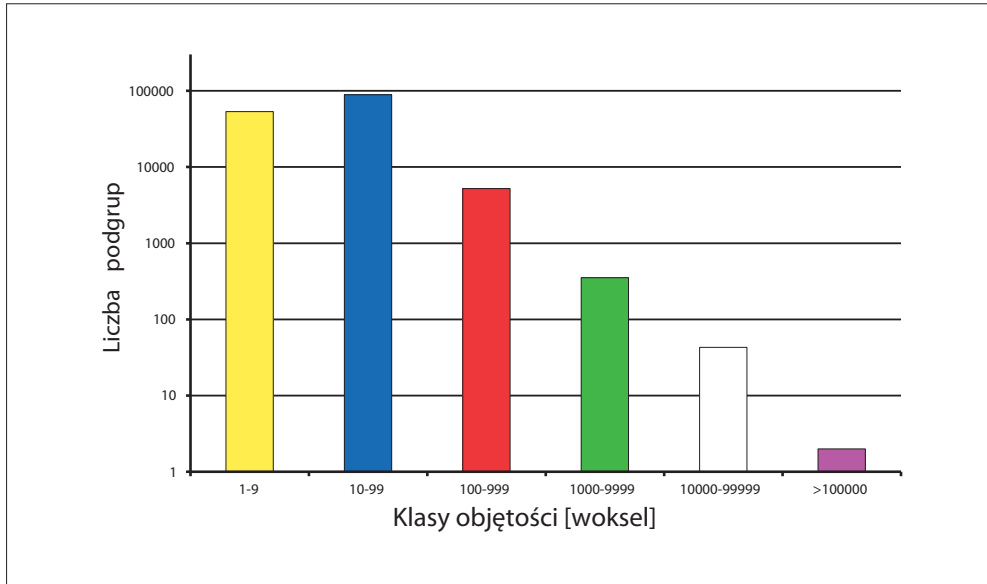
Fot. 6.20. Struktura porów w 3D



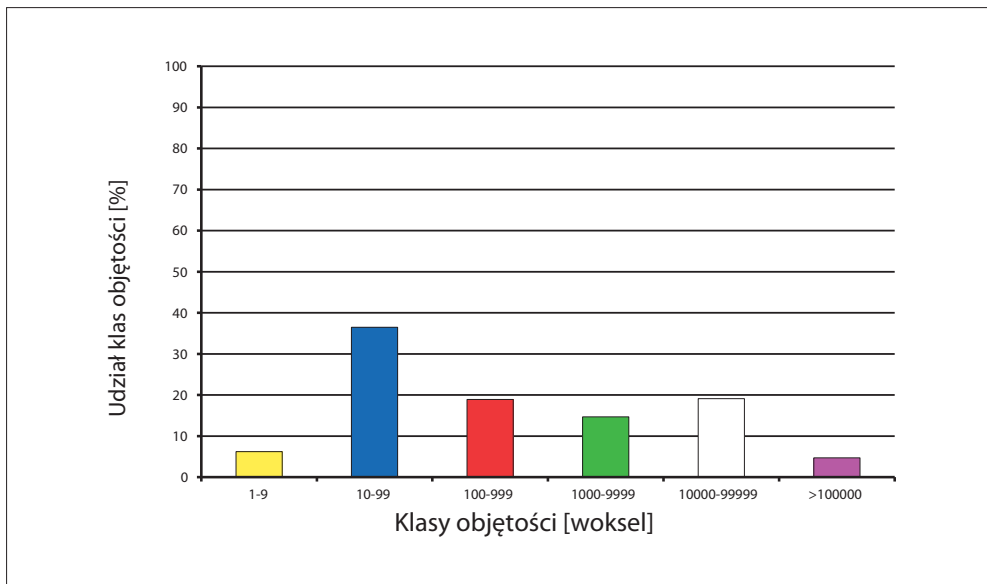
Fot. 6.21. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.51. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba porów w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	53 252	380 867	6,2
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	88 660	2 248 975	36,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	5 226	1 162 747	18,9
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	352	905 936	14,7
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	43	1 178 869	19,1
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	2	288 934	4,7
Suma			147 535	5 003 581	100,0

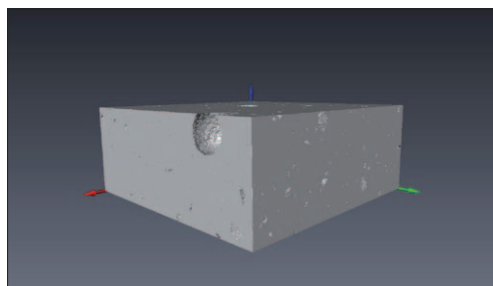


Rys. 6.82. Klasyfikacja ilościowa

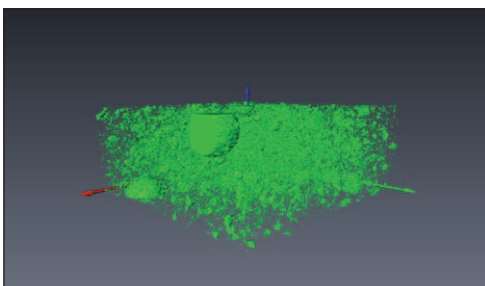


Rys. 6.83. Klasyfikacja procentowa

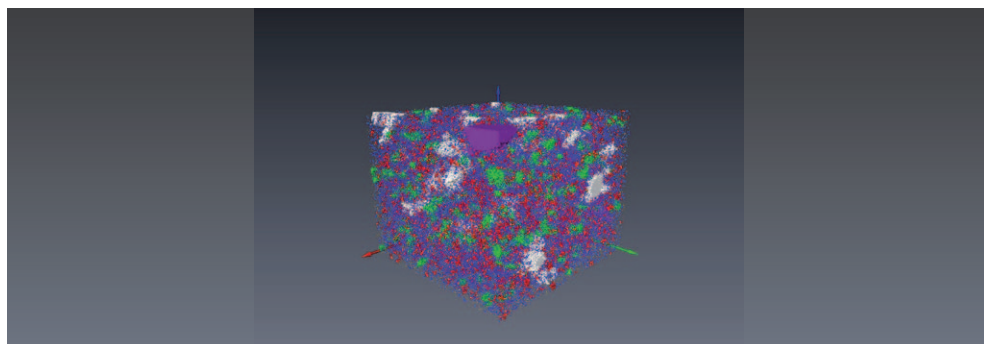
Tablica 20. Próbką stwardniałego zaczynu z cementu G HSR; 180 dni hydratacji, $K_p = 6,3\%$



Fot. 6.22. Szkielet próbki w 3D



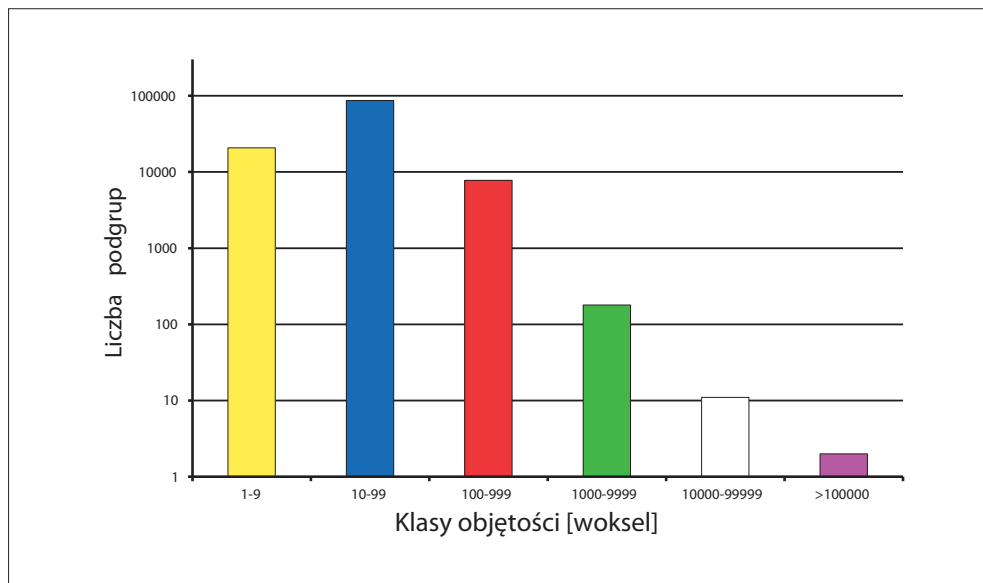
Fot. 6.23. Struktura porów w 3D



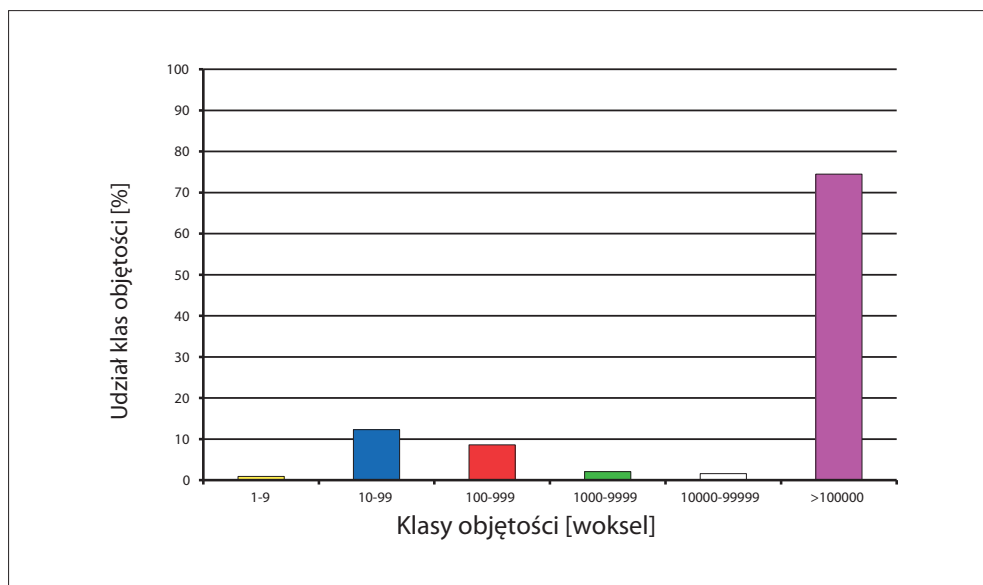
Fot. 6.24. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.52. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba porów w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	20 734	169 381	0,9
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	86 852	2 355 286	12,3
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	7 753	1 648 353	8,6
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	180	399 599	2,1
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	11	306 400	1,6
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	2	14 266 080	74,5
Suma			115 532	19 145 099	100,0



Rys. 6.84. Klasyfikacja ilościowa



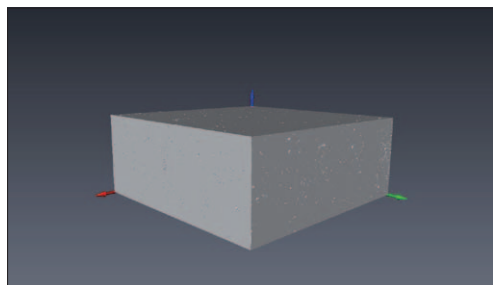
Rys. 6.85. Klasyfikacja procentowa

Tabela 6.53. Zestawienie wyników badań mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 28 dni

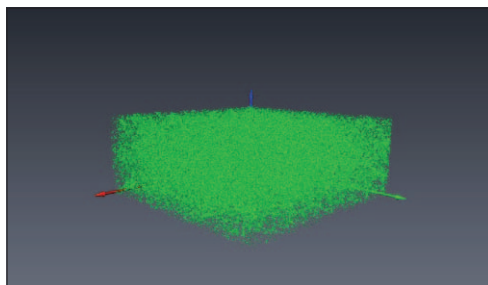
Lp.	Nr próbki	Warunki hydratacji: temp. [°C] ciśn. [MPa]	Dodatek mikrosfera/ GS	Liczba podgrup (porów) w klasie						Współczynnik porowatości mikrotomograficznej Kp [%]
				2·10 ² –2·10 ³ μm ³	2·10 ³ –2·10 ⁴ μm ³	2·10 ⁴ –2·10 ⁵ μm ³	2·10 ⁵ –2·10 ⁶ μm ³	2·10 ⁶ –2·10 ⁷ μm ³	>2·10 ⁷ μm ³	
1	1/23	25°C 3 MPa	0,0% ms	I	II	III	IV	V	VI	9,8
2	2/24		10,0% ms	32 605	51 868	4 812	277	7	1	16,1
3	3/25		20,0% ms	5 689	36 912	2 139	71	2	1	23,7
4	4/33	40°C 15 MPa	7,0% gs	4 413	23 943	986	37	1	1	11,0
5	5/14		0,0% ms	13 822	41 949	2 679	110	0	1	7,6
6	6/19		10,0% ms	9 874	78 508	8 327	415	12	1	15,4
7	7/22	20,0% ms	7 616	50 115	2 551	125	8	1	1	22,1
8	8/35		7,0% gs	20 161	23 708	767	127	5	1	8,4
			40 420	66 730	6 621	448	10	3		

Lp.	Nr próbki	Warunki hydratacji: temp. [°C] ciśn. [MPa]	Dodatek mikrosfera/ GS	Liczba podgrup (porów) w klasie						Współczynnik porowatości mikrotomograficznej K_p [%]
				$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$	$> 2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$	
				I	II	III	IV	V	VI	
9	9/13	60°C 35 MPa	0,0% ms	8 495	63 588	5 825	390	16	1	7,4
10	10/8		10,0% ms	32 519	48 767	2 165	186	12	1	14,8
11	11/12		20,0% ms	6 725	42 088	1 558	398	37	2	15,8
12	12/40		7,0% gs	8 162	59 776	5 807	419	6	1	8,2
13	13/29	80°C 42 MPa	0,0% ms	55 334	95 510	7 869	198	12	0	5,3
14	14/31		10,0% ms	9 898	69 359	4 177	321	33	2	12,0
15	15/32		20,0% ms	7 115	50 008	2 487	677	68	3	14,8
16	16/42		7,0% gs	17 192	70 924	8 308	482	39	3	7,7

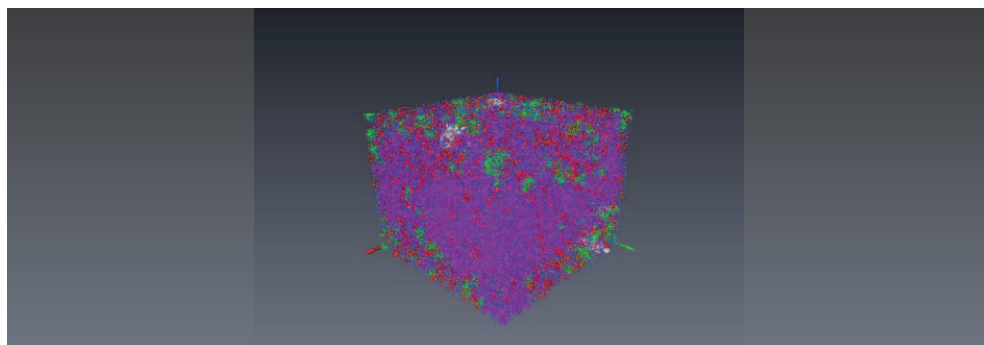
Tablica 21. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 1/23; 28 dni, mikrosfera: brak, $K_p = 9,8\%$



Fot. 6.25. Szkielet próbki w 3D



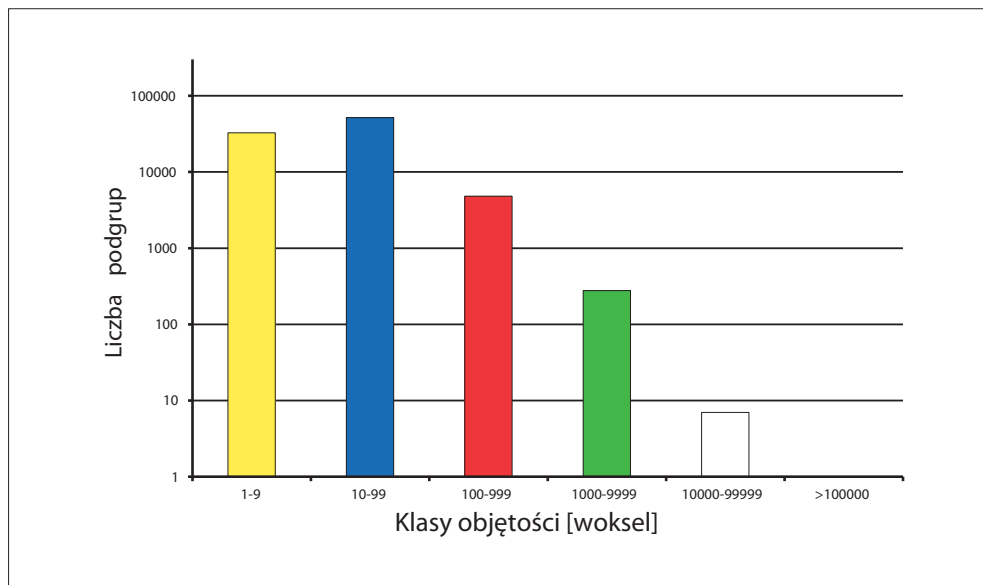
Fot. 6.26. Struktura porów w 3D



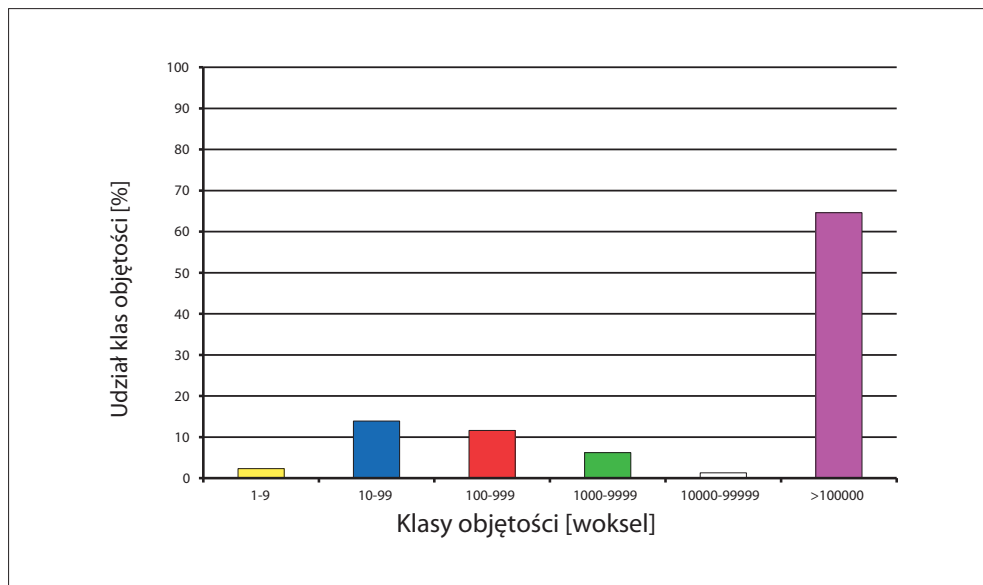
Fot. 6.27. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.54. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	32 605	230 475	2,3
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	51 868	1 365 739	13,9
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	4 812	1 140 245	11,6
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	277	610 526	6,2
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	7	123 877	1,3
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	1	6 337 570	64,6
Suma			89 570	9 808 432	99,9

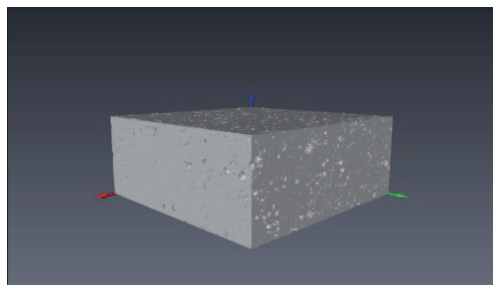


Rys. 6.86. Klasyfikacja ilościowa

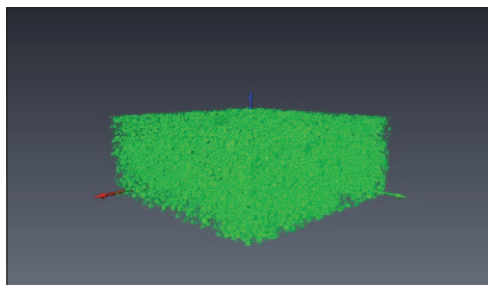


Rys. 6.87. Klasyfikacja procentowa

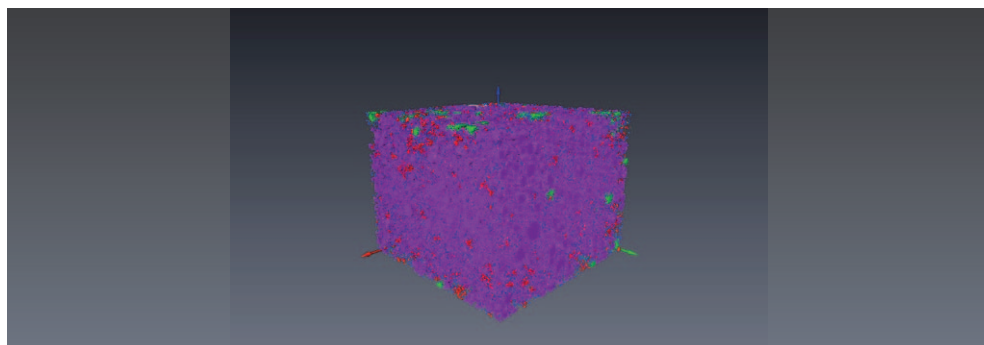
Tablica 22. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 2/24; 28 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 16,1%



Fot. 6.28. Szkielet próbki w 3D



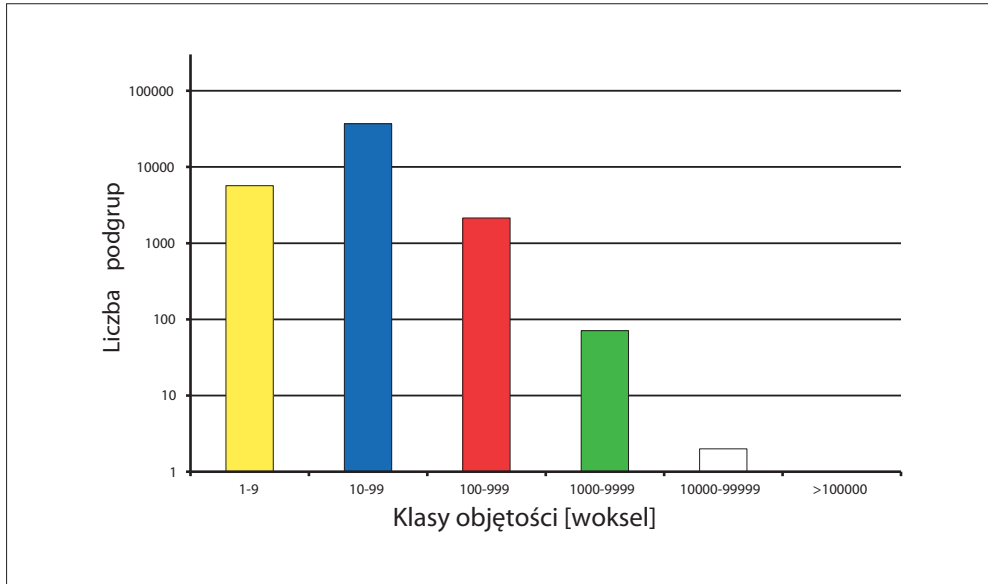
Fot. 6.29. Struktura porów w 3D



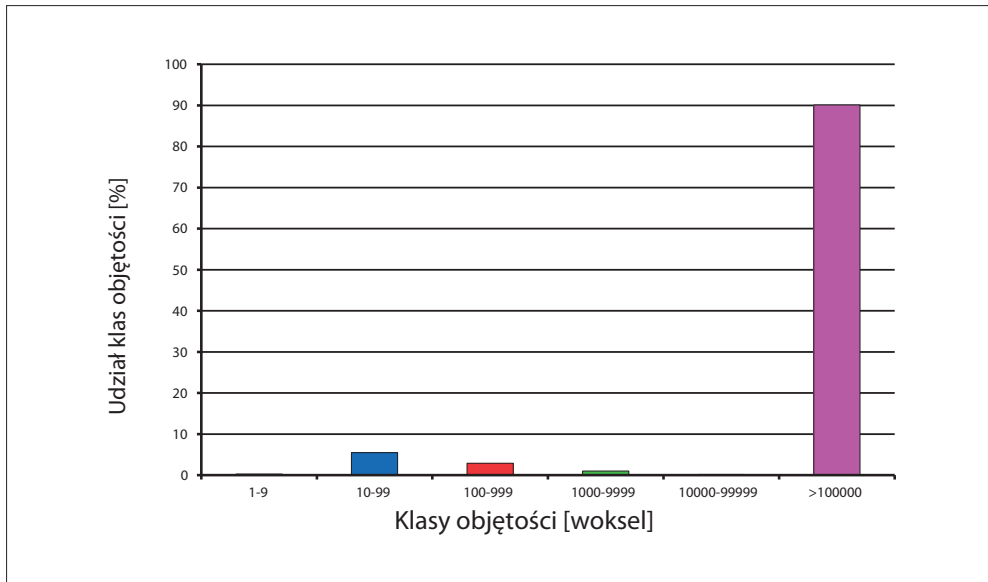
Fot. 6.30. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.55. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	5 689	45 275	0,3
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	36 912	890 089	5,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	2 139	458 380	2,9
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	71	156 459	1,0
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	2	36 512	0,2
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	1	14 479 600	90,1
Suma			44 814	16 066 315	100,0

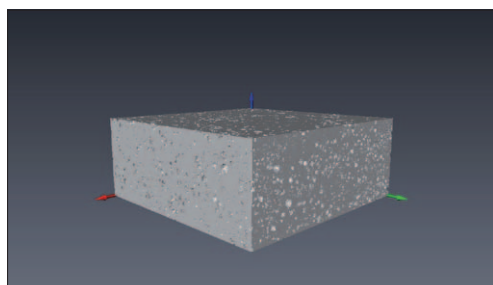


Rys. 6.88. Klasyfikacja ilościowa

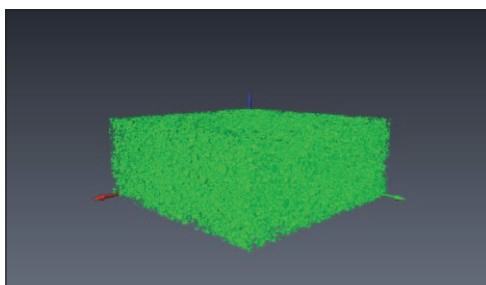


Rys. 6.89. Klasyfikacja procentowa

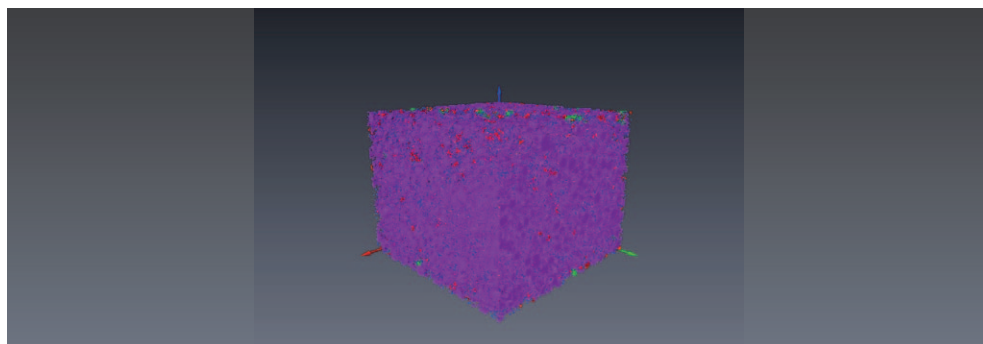
Tablica 23. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 3/25; 28 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 23,7%



Fot. 6.31. Szkielet próbki w 3D



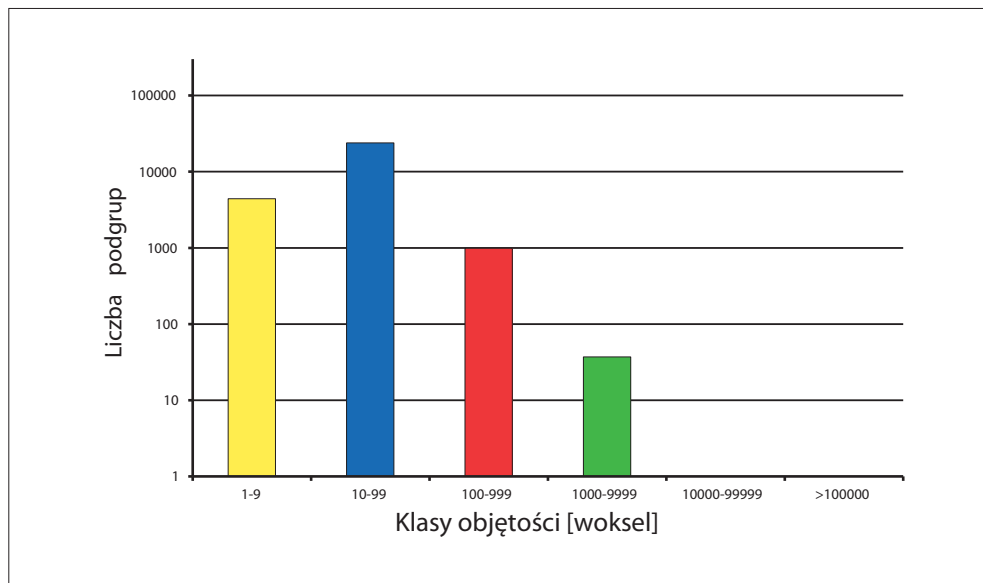
Fot. 6.32. Struktura porów w 3D



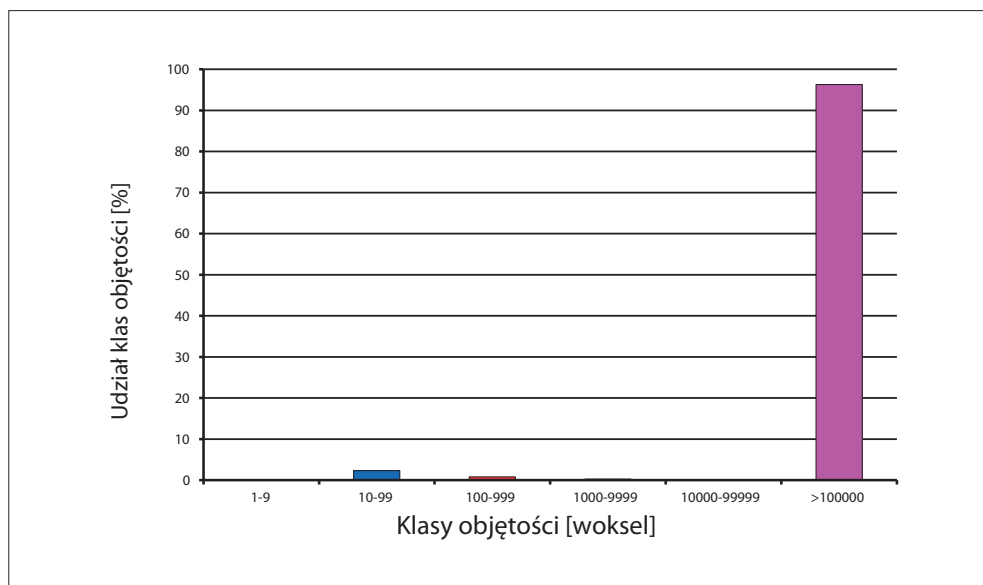
Fot. 6.33. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.56. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	4 413	34 113	0,1
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	23 943	555 047	2,3
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	986	199 011	0,8
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	37	79 742	0,3
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	1	15 066	0,1
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	1	22 863 300	96,3
Suma			29 381	23 746 279	100,0

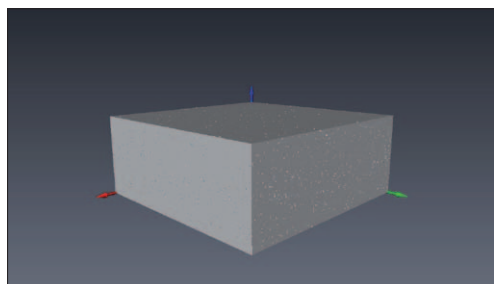


Rys. 6.90. Klasyfikacja ilościowa

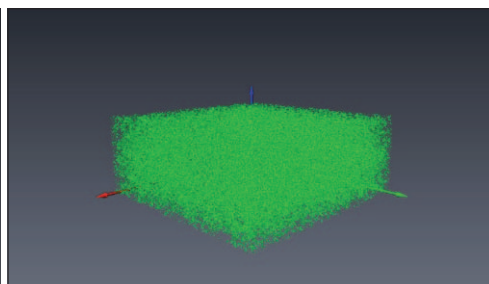


Rys. 6.91. Klasyfikacja procentowa

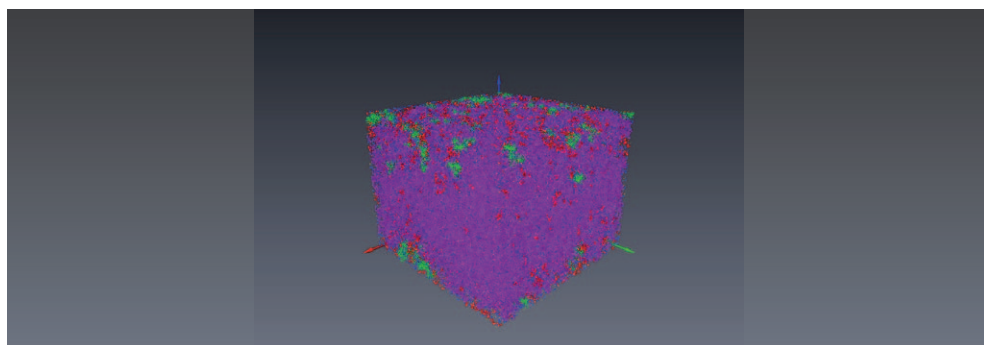
Tablica 24. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 4/33; 28 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 11,0%



Fot. 6.34. Szkielet próbki w 3D



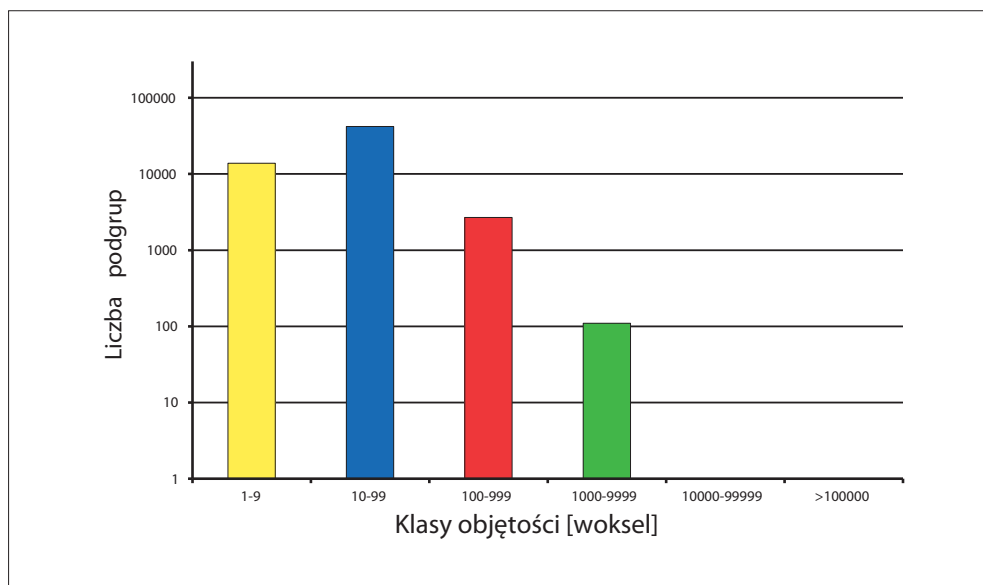
Fot. 6.35. Struktura porów w 3D



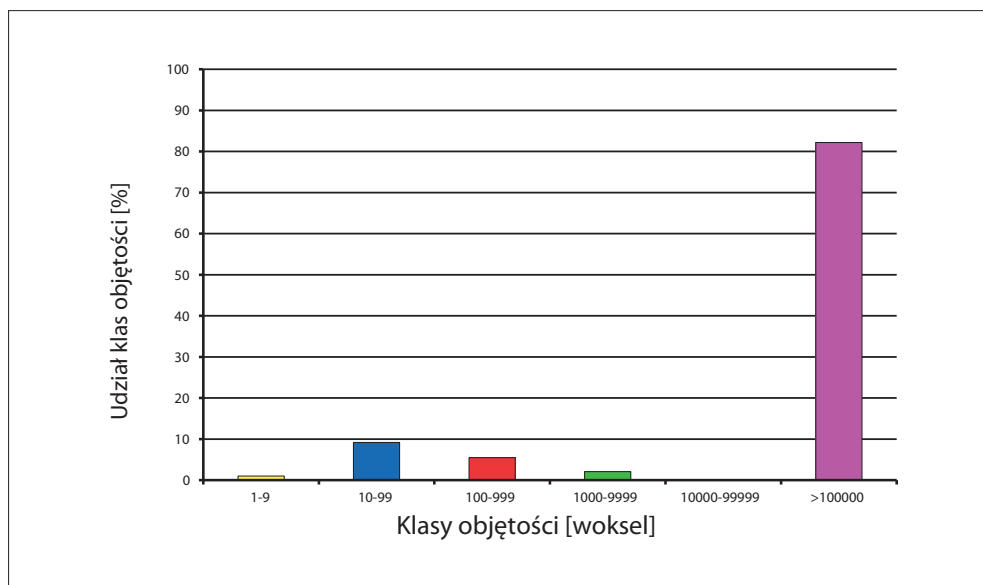
Fot. 6.36. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.57. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	13 822	109 907	1,0
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	41 949	1 016 622	9,2
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	2 679	607 046	5,5
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	110	227 693	2,1
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	0	0	0,0
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	1	9 069 170	82,2
Suma			58 561	11 030 438	100,0

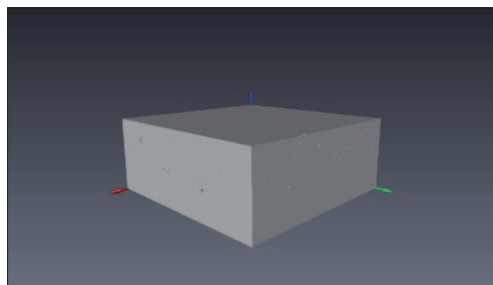


Rys. 6.92. Klasyfikacja ilościowa

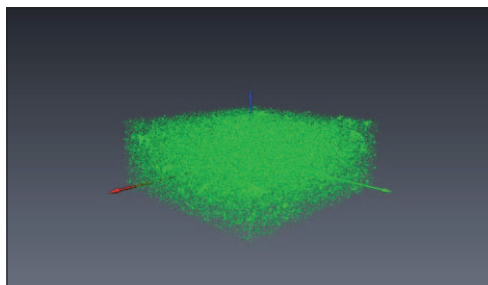


Rys. 6.93. Klasyfikacja procentowa

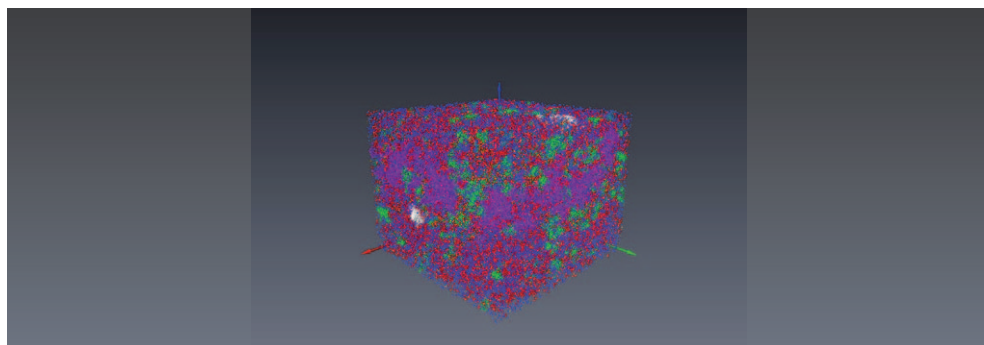
Tablica 25. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 5/14; 28 dni, mikrosfera: brak, $K_p = 7,6\%$



Fot. 6.37. Szkielet próbki w 3D



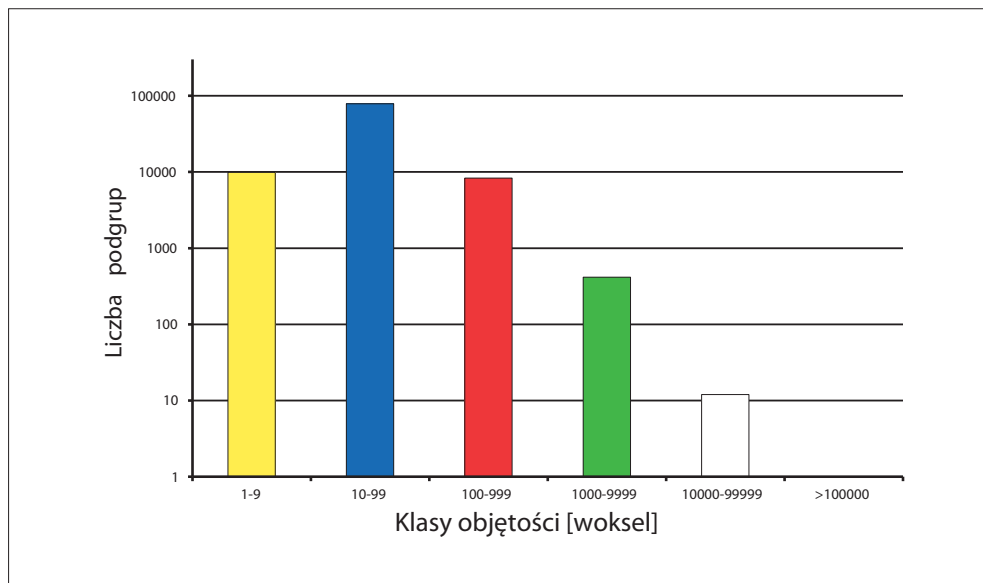
Fot. 6.38. Struktura porów w 3D



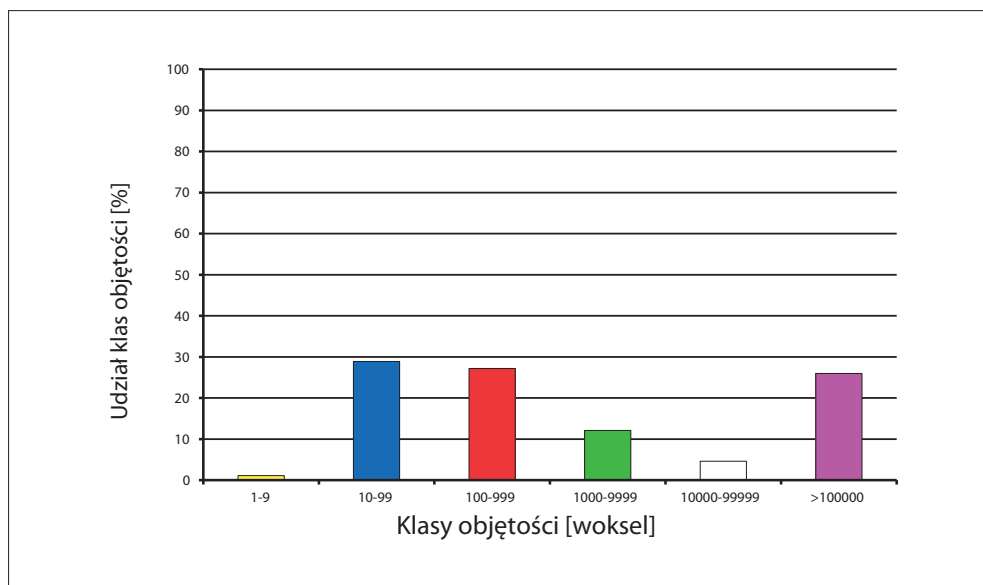
Fot. 6.39. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.58. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	9 874	81 735	1,1
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	78 508	2 097 785	28,9
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	8 327	1 969 102	27,2
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	415	876 179	12,1
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	12	335 793	4,6
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	1	1 888 230	26,0
Suma			97 137	7 248 824	99,9

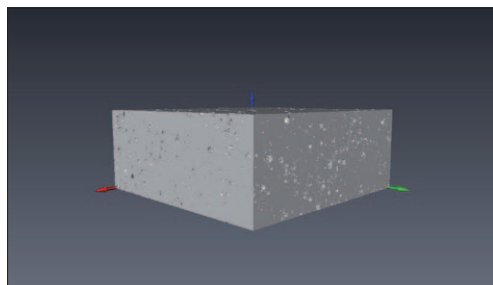


Rys. 6.94. Klasyfikacja ilościowa

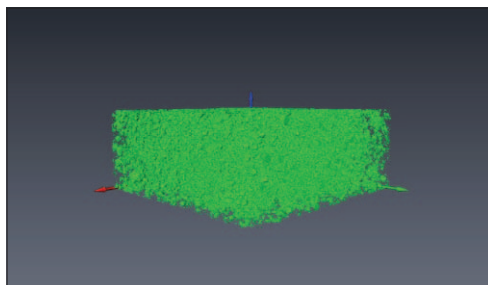


Rys. 6.95. Klasyfikacja procentowa

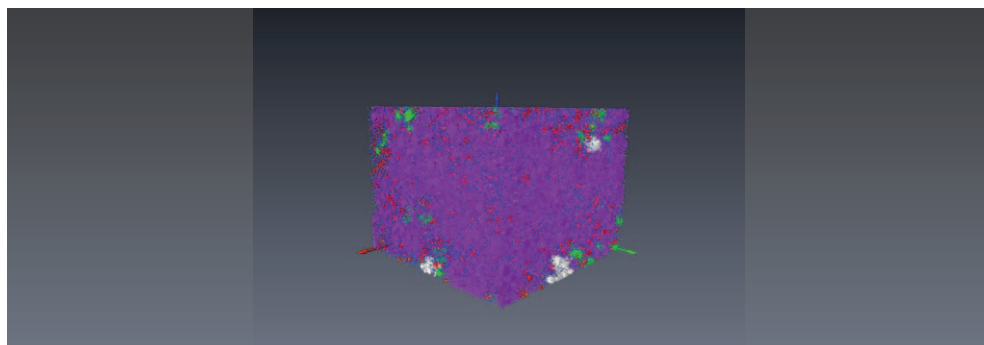
Tablica 26. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 6/19; 28 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 15,4%



Fot. 6.40. Szkielet próbki w 3D



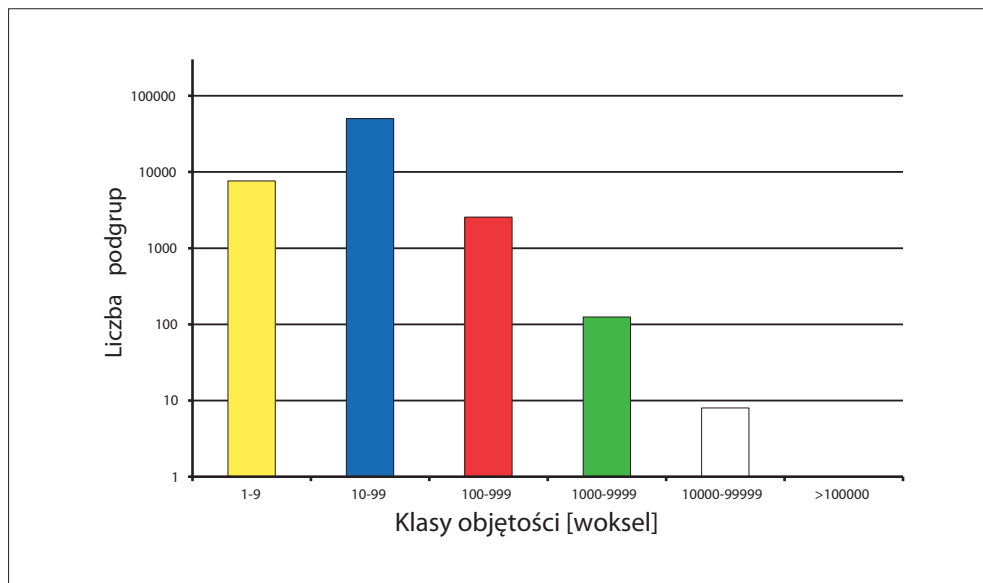
Fot. 6.41. Struktura porów w 3D



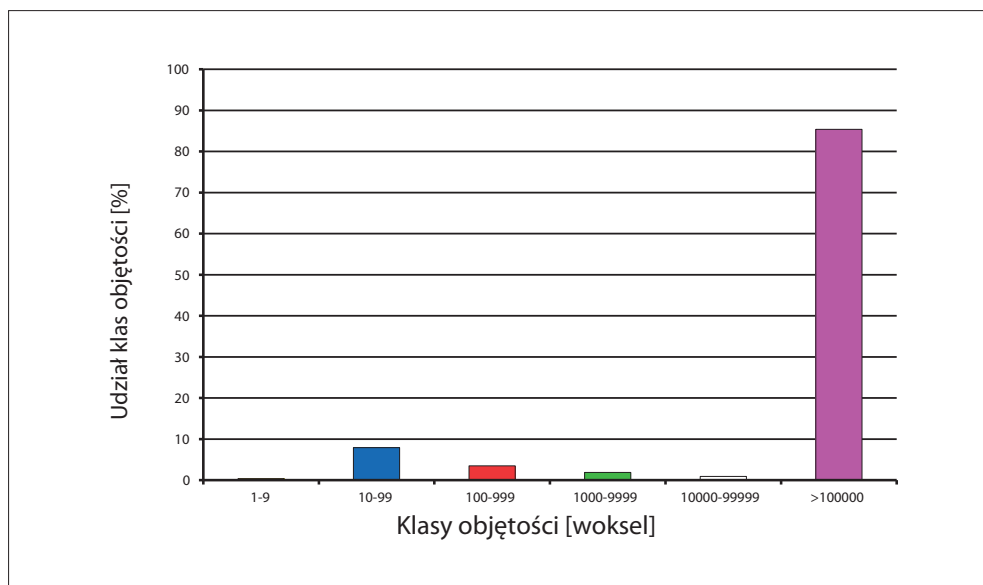
Fot. 6.42. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.59. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	7 616	62 297	0,4
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	50 115	1 215 145	7,9
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	2 551	542 266	3,5
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	125	286 967	1,9
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	8	141 049	0,9
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	1	13 151 300	85,4
Suma			60 416	15 399 024	100,0

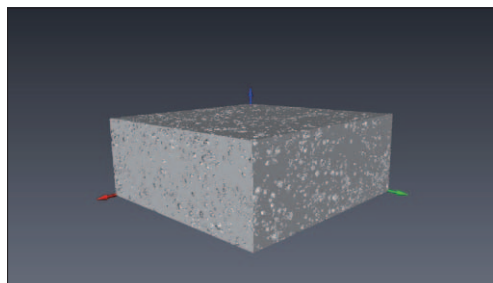


Rys. 6.96. Klasyfikacja ilościowa

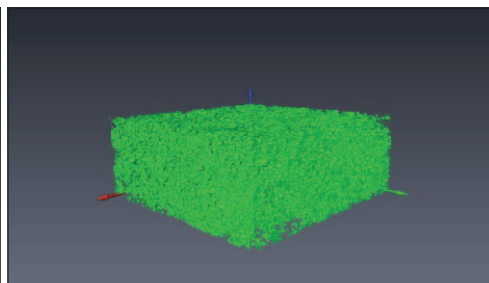


Rys. 6.97. Klasyfikacja procentowa

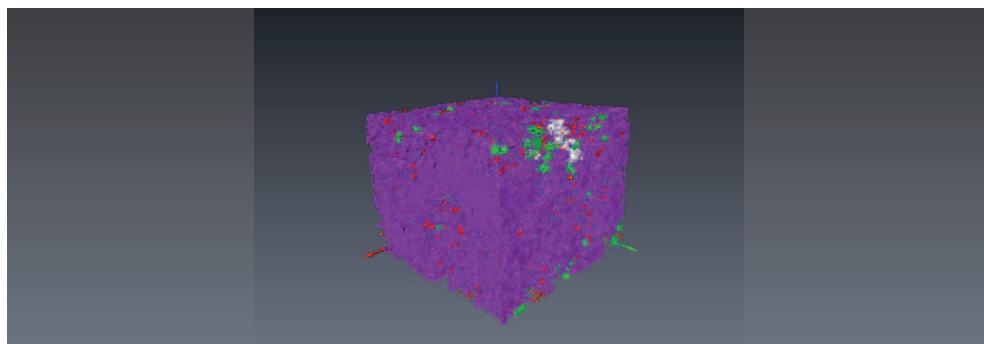
Tablica 27. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 7/22; 28 dni, mikrosfera: 20%, $K_p = 22,1\%$



Fot. 6.43. Szkielet próbki w 3D



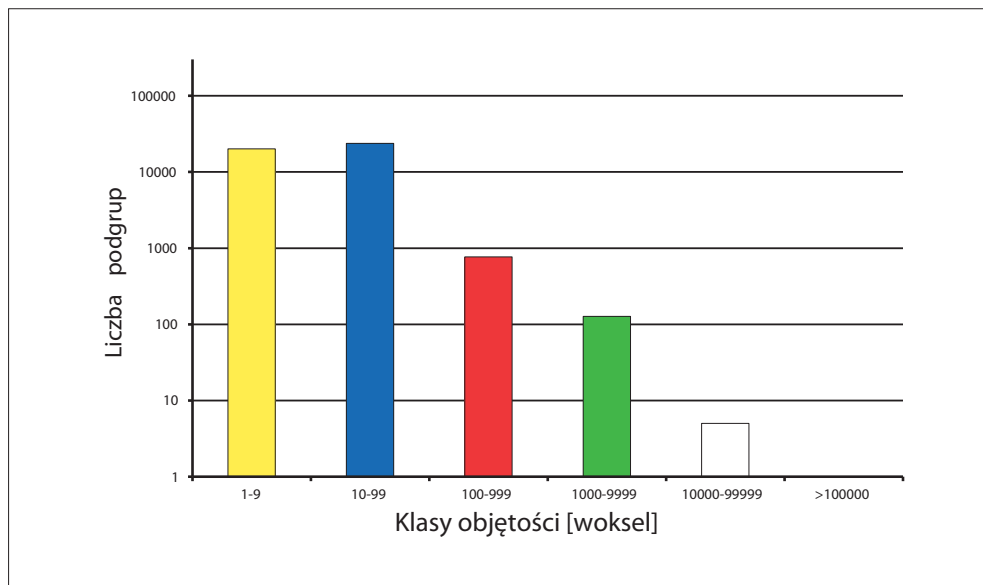
Fot. 6.44. Struktura porów w 3D



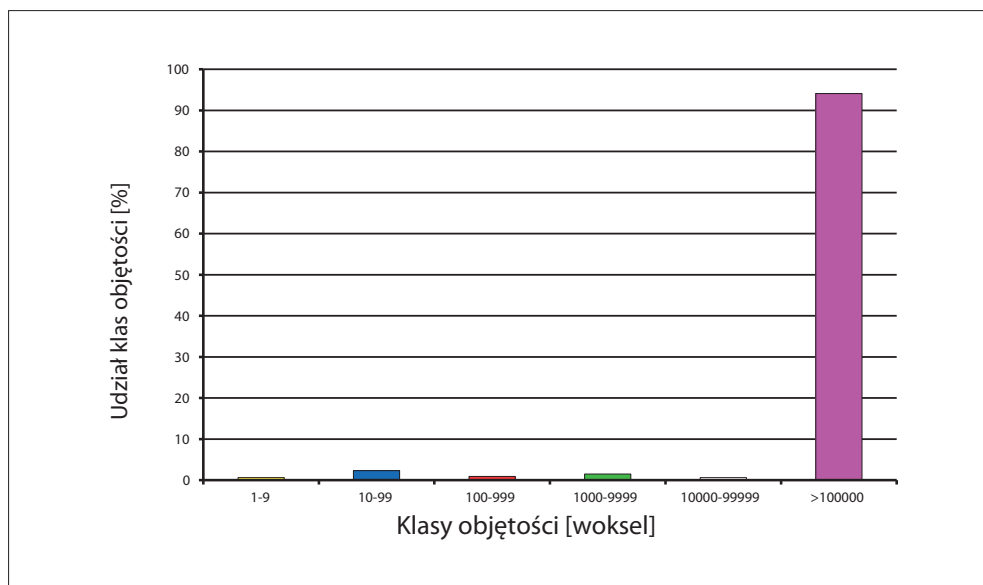
Fot. 6.45. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.60. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	20 161	142 200	0,6
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	23 708	511 613	2,3
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	767	197 115	0,9
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	127	321 484	1,5
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	5	123 496	0,6
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	1	20 821 400	94,1
Suma			44 769	22 117 308	100

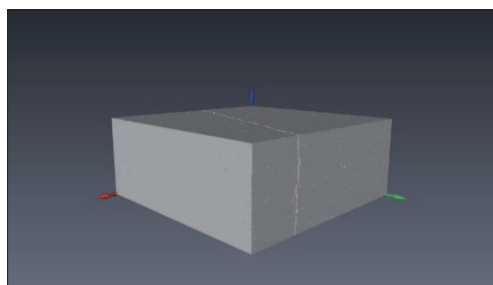


Rys. 6.98. Klasyfikacja ilościowa

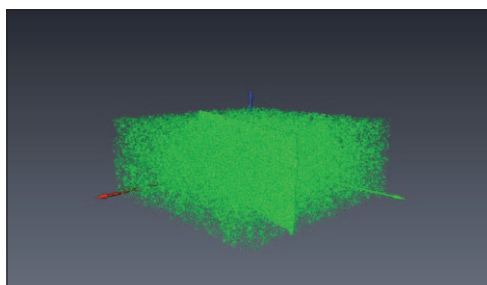


Rys. 6.99. Klasyfikacja procentowa

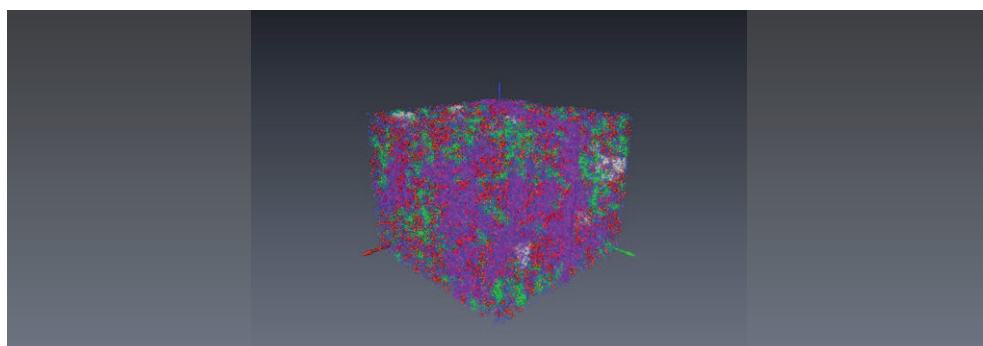
Tablica 28. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 8/35; 28 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 8,4%



Fot. 6.46. Szkielet próbki w 3D



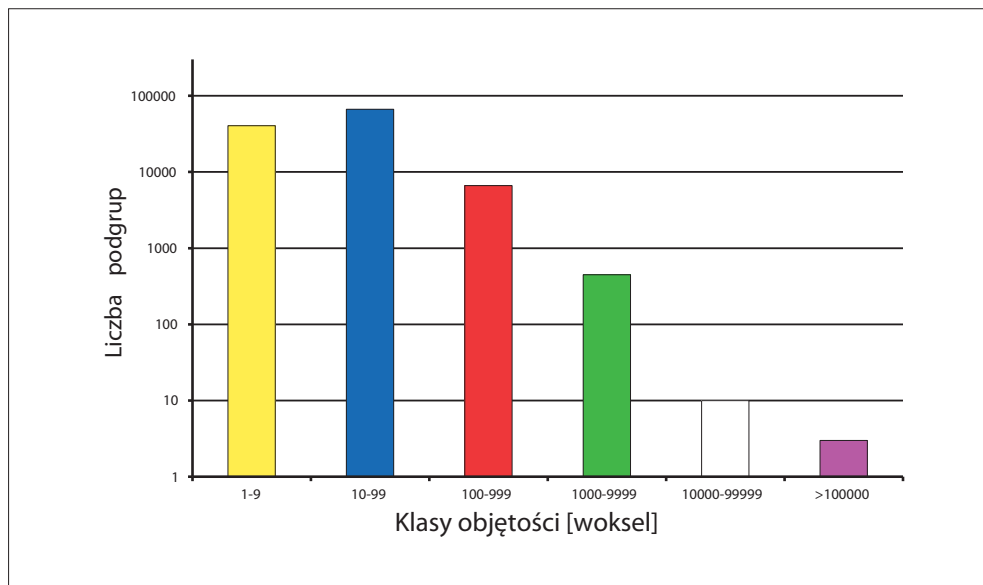
Fot. 6.47. Struktura porów w 3D



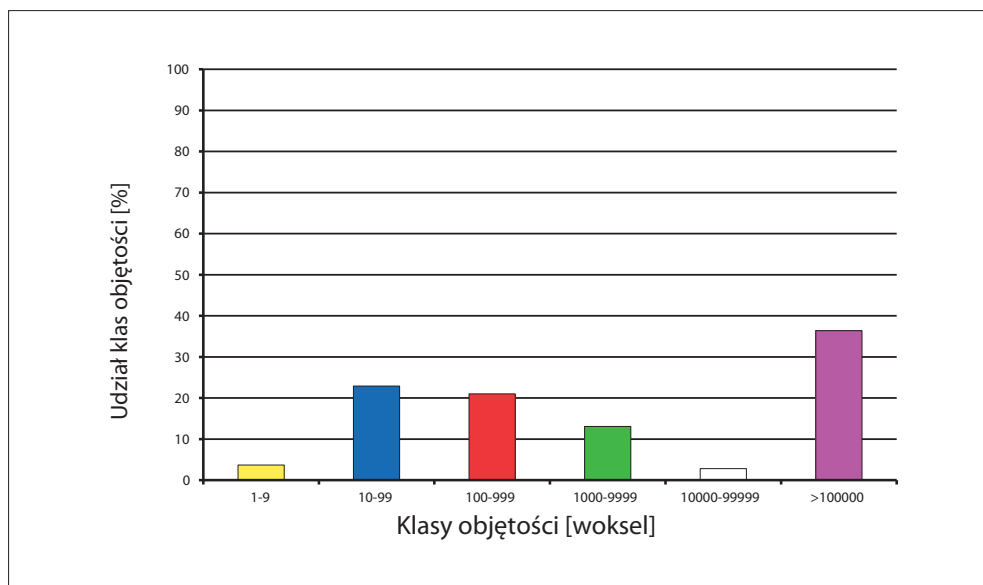
Fot. 6.48. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.61. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	40 420	287 640	3,7
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	66 730	1 768 990	22,9
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	6 621	1 627 909	21,0
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	448	1 014 676	13,1
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	10	219 857	2,8
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	3	2 817 112	36,4
Suma			114 232	7 736 184	99,9

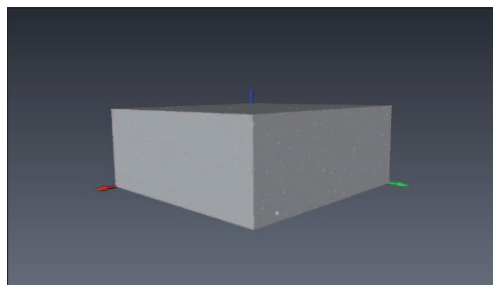


Rys. 6.100. Klasyfikacja ilościowa

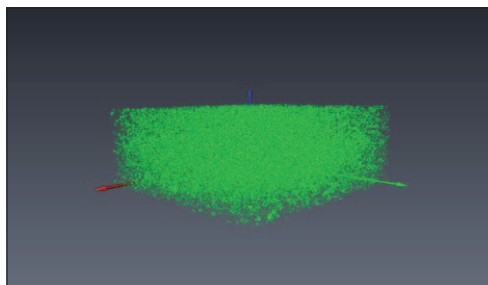


Rys. 6.101. Klasyfikacja procentowa

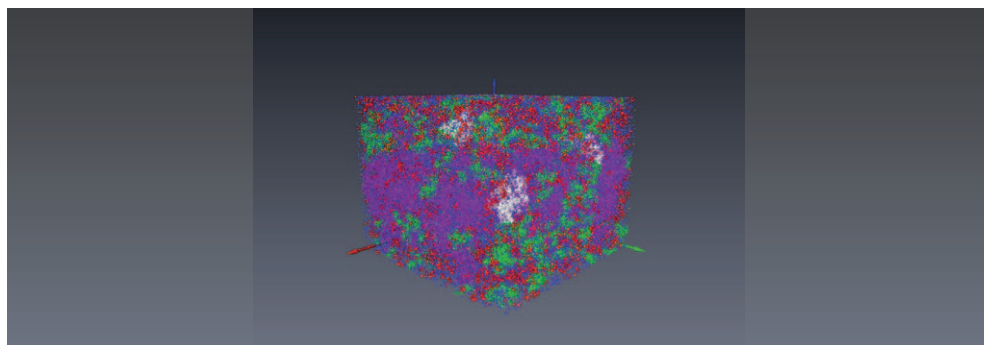
Tablica 29. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 9/13; 28 dni, mikrosfera: brak, $K_p = 7,4\%$



Fot. 6.49. Szkielet próbki w 3D



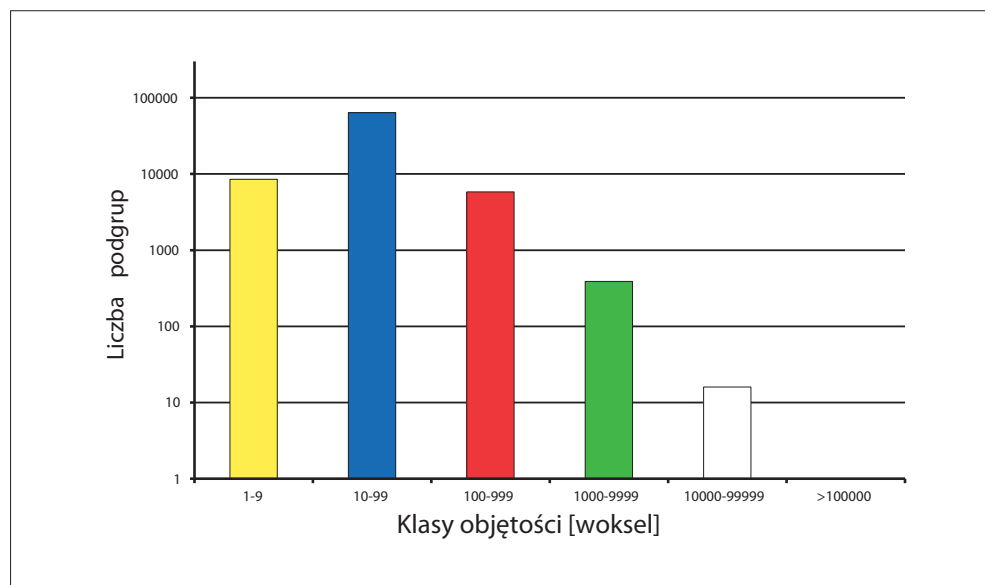
Fot. 6.50. Struktura porów w 3D



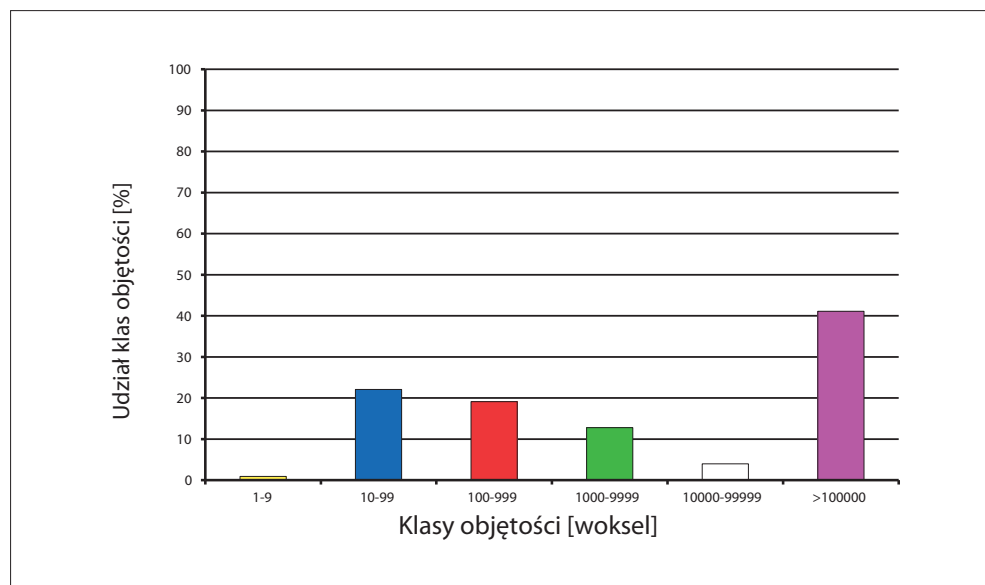
Fot. 6.51. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.62. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	8 495	69 982	0,9
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	63 588	1 635 402	22,1
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	5 825	1 412 321	19,1
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	390	950 836	12,8
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	16	293 459	4,0
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	1	3 039 160	41,1
Suma			78 315	7 401 160	100,0

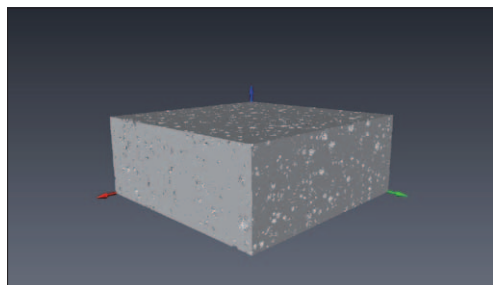


Rys. 6.102. Klasyfikacja ilościowa

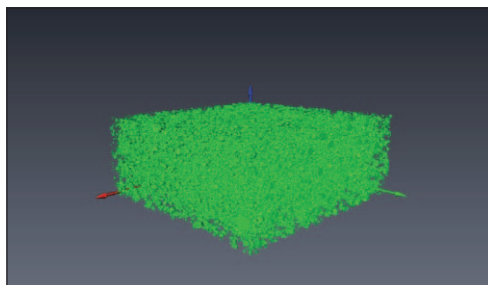


Rys. 6.103. Klasyfikacja procentowa

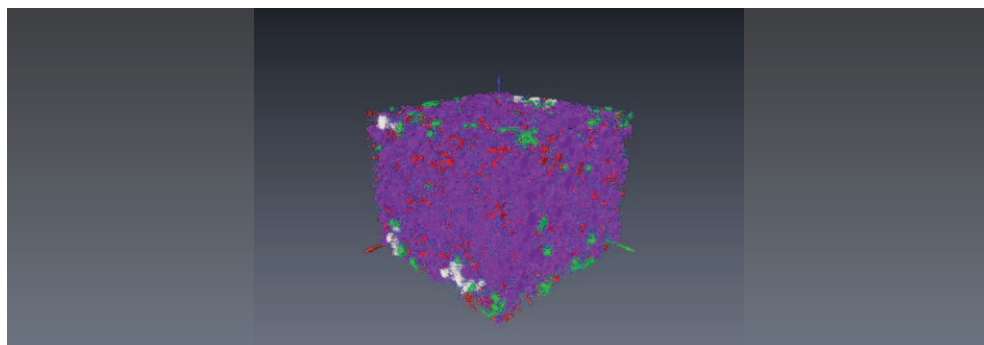
Tablica 30. Próbka stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 10/8; 28 dni, mikrosfera: 10%, $K_p = 14,8\%$



Fot. 6.52. Szkielet próbki w 3D



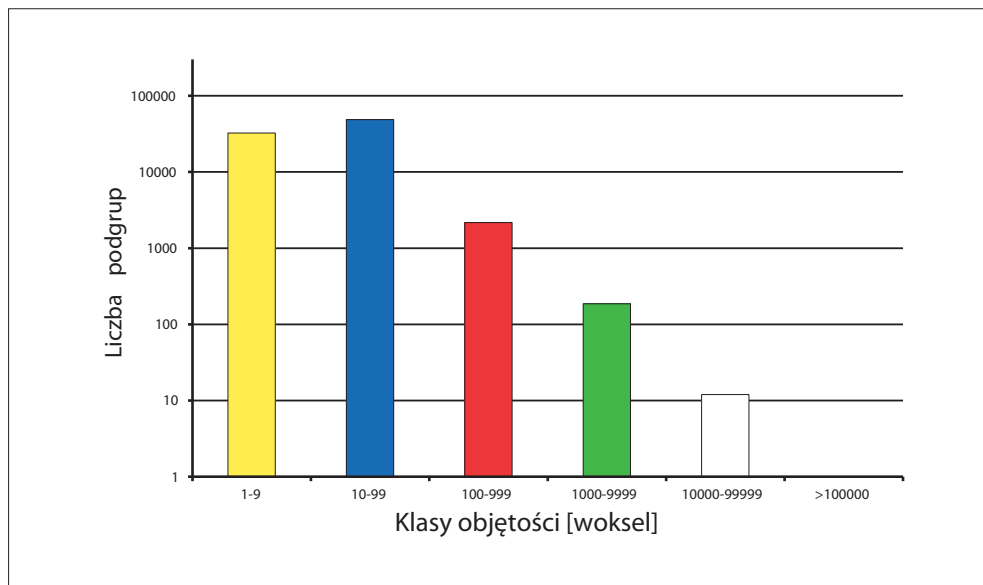
Fot. 6.53. Struktura porów w 3D



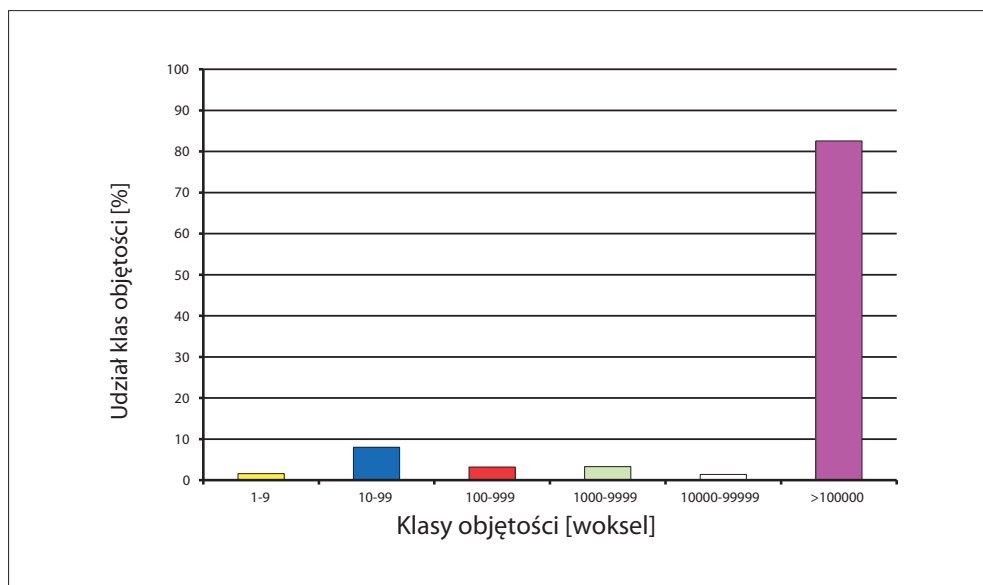
Fot. 6.54. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.63. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	32 519	231 233	1,6
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	48 767	1 181 156	8,0
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	2 165	470 194	3,2
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	186	495 181	3,3
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	12	206 045	1,4
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	1	12 226 000	82,6
Suma			83 650	14 809 809	100,1

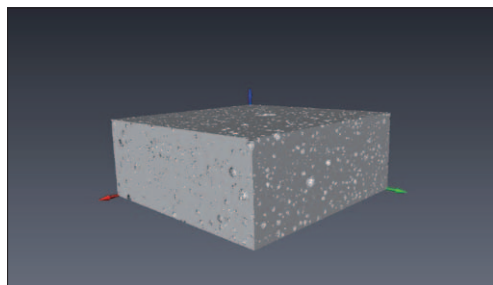


Rys. 6.104. Klasyfikacja ilościowa

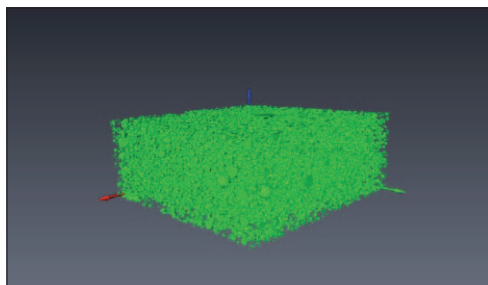


Rys. 6.105. Klasyfikacja procentowa

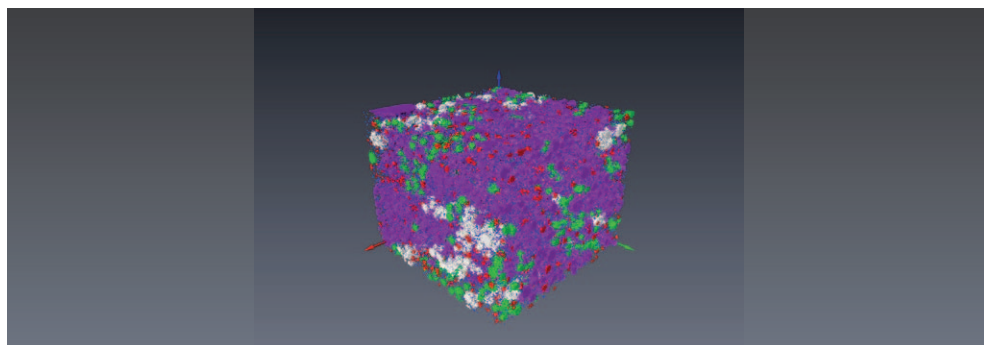
Tablica 31. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 11/12; 28 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 15,8%



Fot. 6.55. Szkielet próbki w 3D



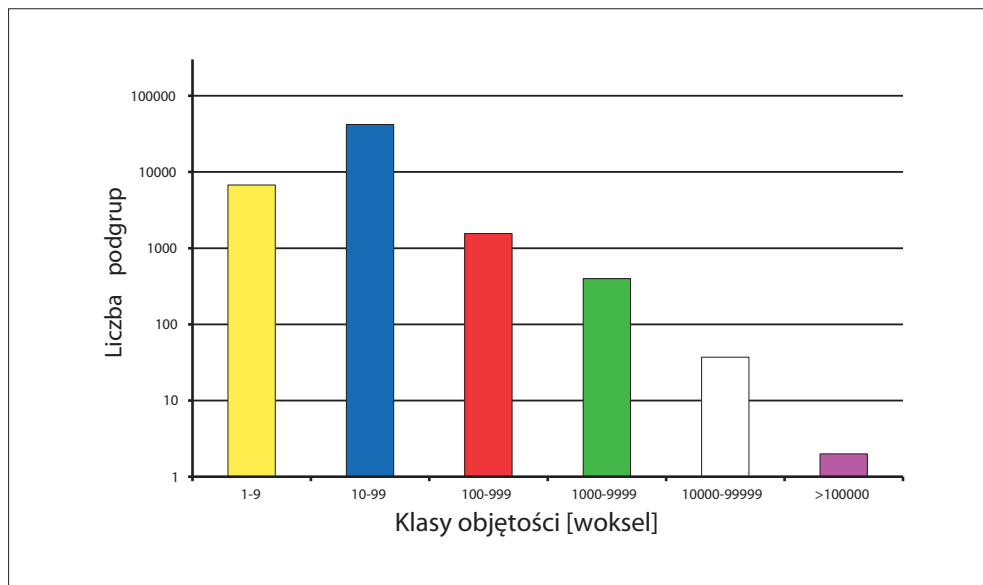
Fot. 6.56. Struktura porów w 3D



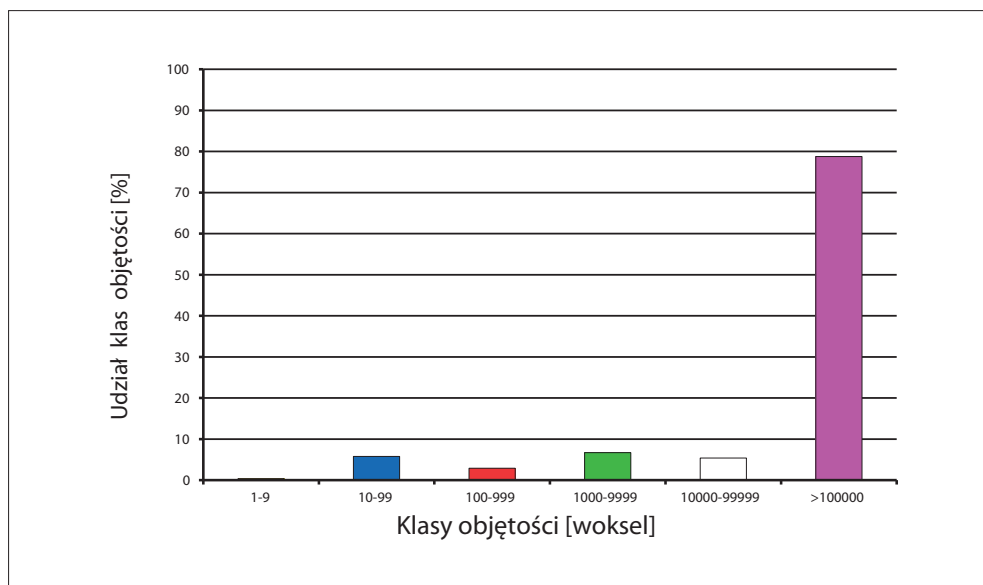
Fot. 6.57. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.64. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	6 725	56 400	0,4
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	42 088	918 540	5,8
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	1 558	458 060	2,9
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	398	1 054 919	6,7
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	37	854 203	5,4
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	2	12 442 282	78,8
Suma			50 808	15 784 404	100,0

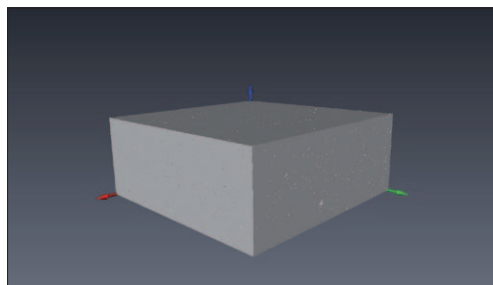


Rys. 6.106. Klasyfikacja ilościowa

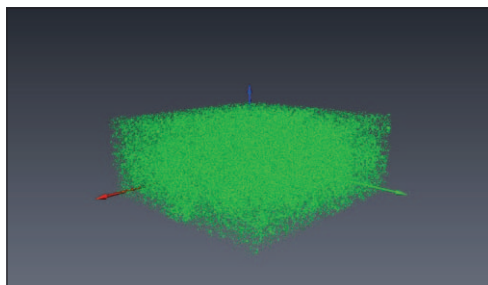


Rys. 6.107. Klasyfikacja procentowa

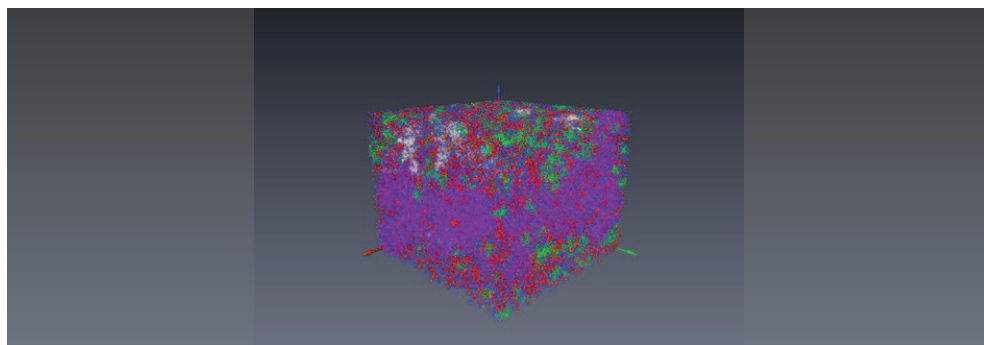
Tablica 32. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 12/40; 28 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 8,2%



Fot. 58. Szkielet próbki w 3D



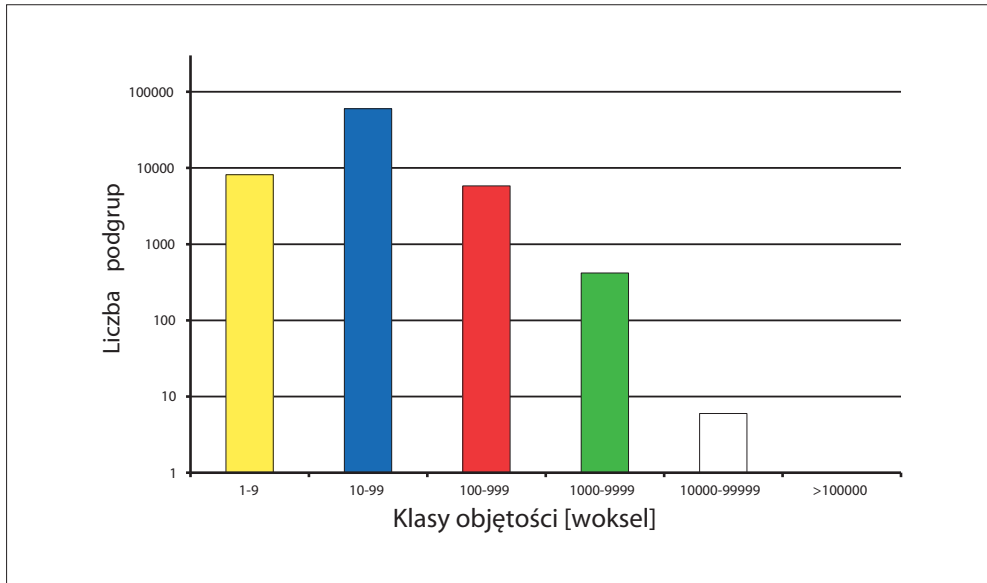
Fot. 59. Struktura porów w 3D



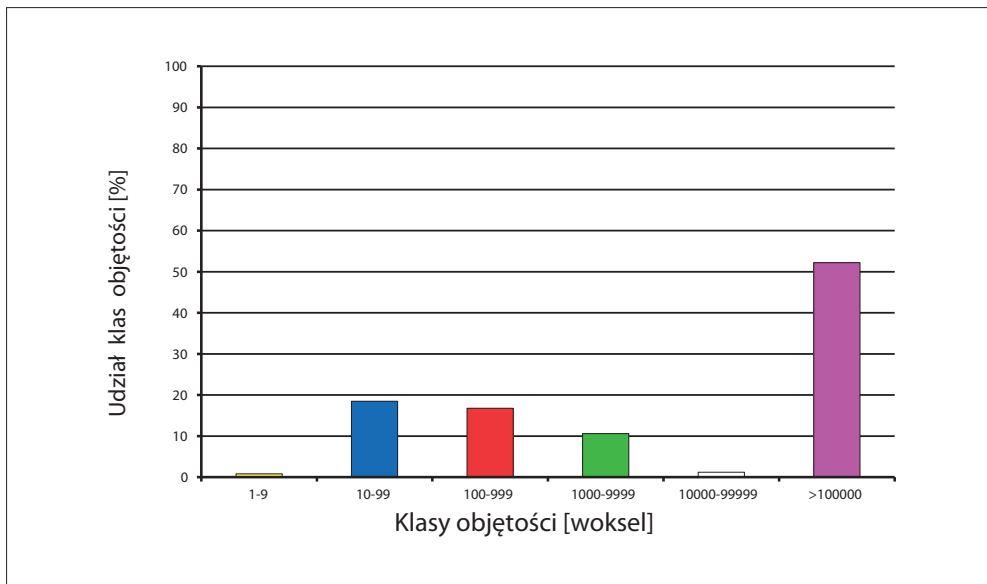
Fot. 60. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.65. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	8 162	66 449	0,8
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	59 776	1 549 523	18,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	5 807	1 409 034	16,8
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	419	886 278	10,6
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	6	100 630	1,2
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	1	4 378 870	52,2
Suma			74 171	8 390 784	100,1

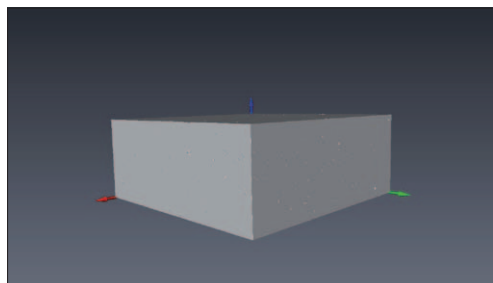


Rys. 6.108. Klasyfikacja ilościowa

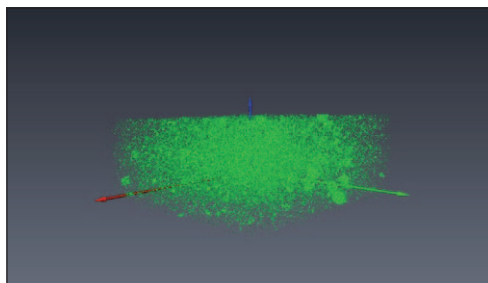


Rys. 6.109. Klasyfikacja procentowa

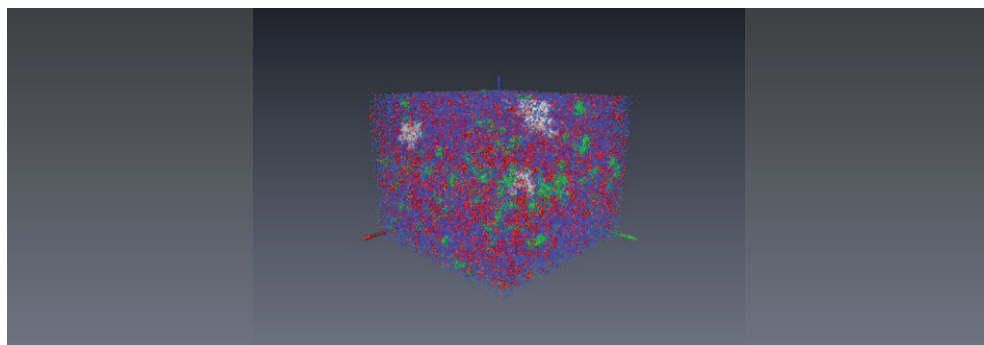
Tablica 33. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 13/29; 28 dni, mikrosfera: brak, $K_p = 5,3\%$



Fot. 6.61. Szkielet próbki w 3D



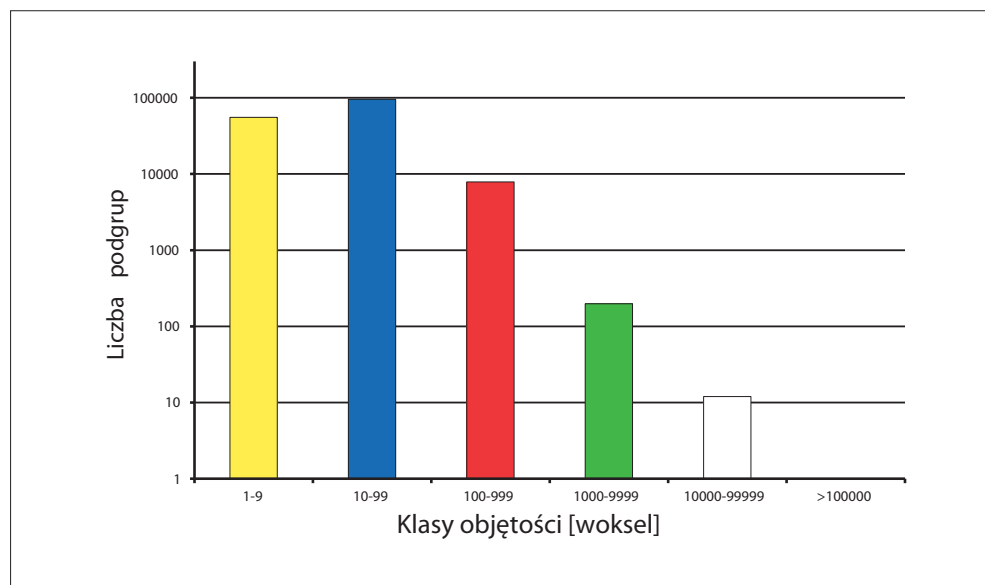
Fot. 6.62. Struktura porów w 3D



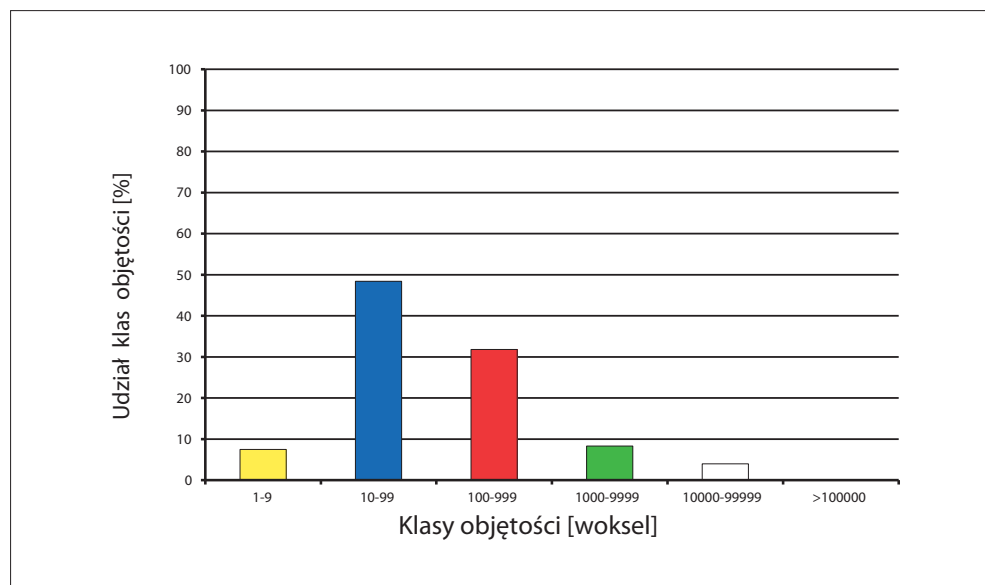
Fot. 6.63. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.66. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	55 334	395 613	7,5
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	95 510	2 539 965	48,4
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	7 869	1 668 171	31,8
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	198	436 317	8,3
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	12	210 897	4,0
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	0	0	0,0
Suma			158 923	5 250 963	100,0

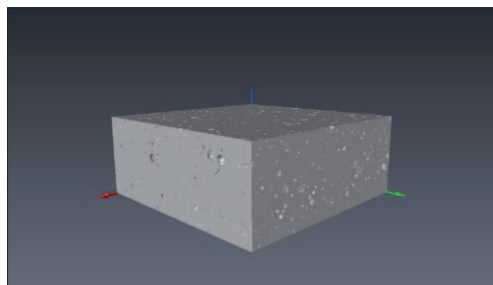


Rys. 6.110. Klasyfikacja ilościowa

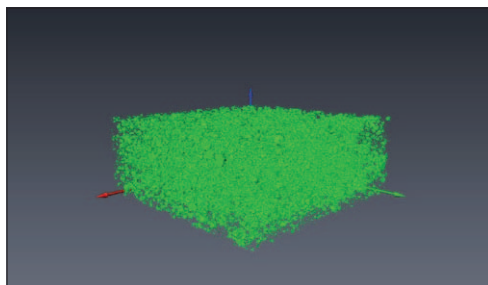


Rys. 6.111. Klasyfikacja procentowa

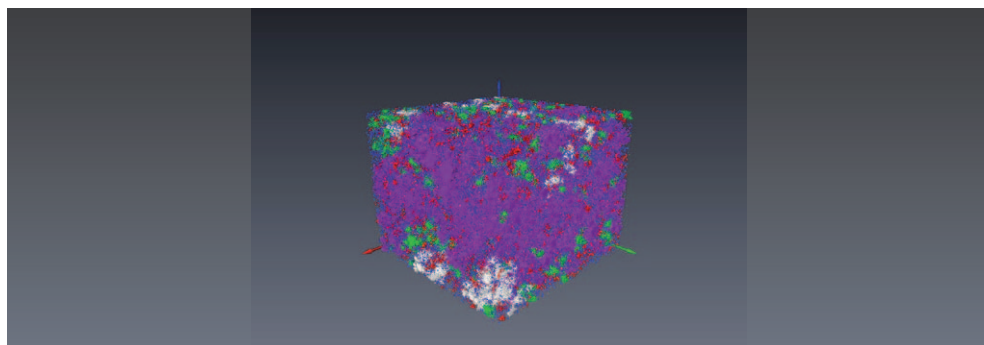
Tablica 34. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 14/31; 28 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 12,0%



Fot. 6.64. Szkielet próbki w 3D



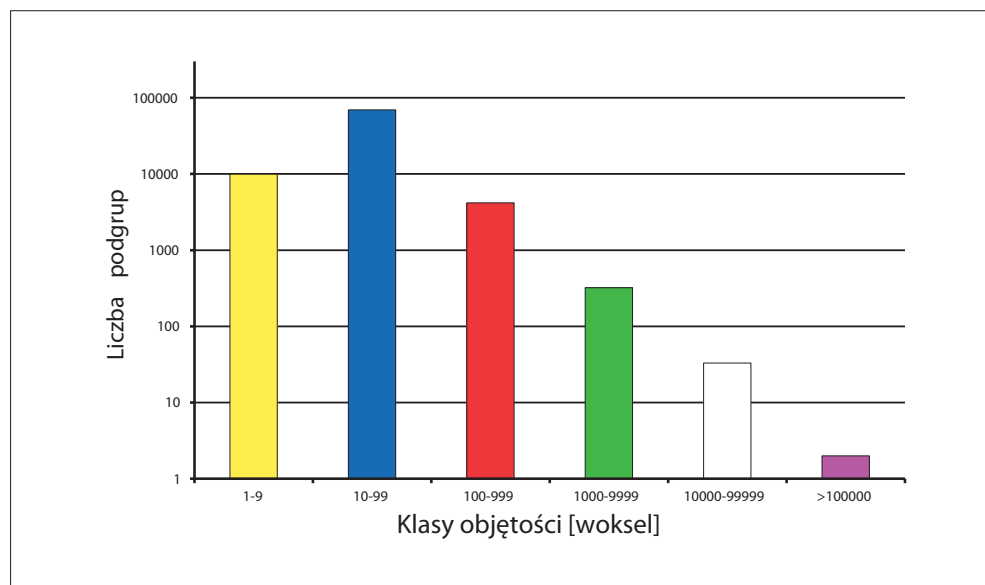
Fot. 6.65. Struktura porów w 3D



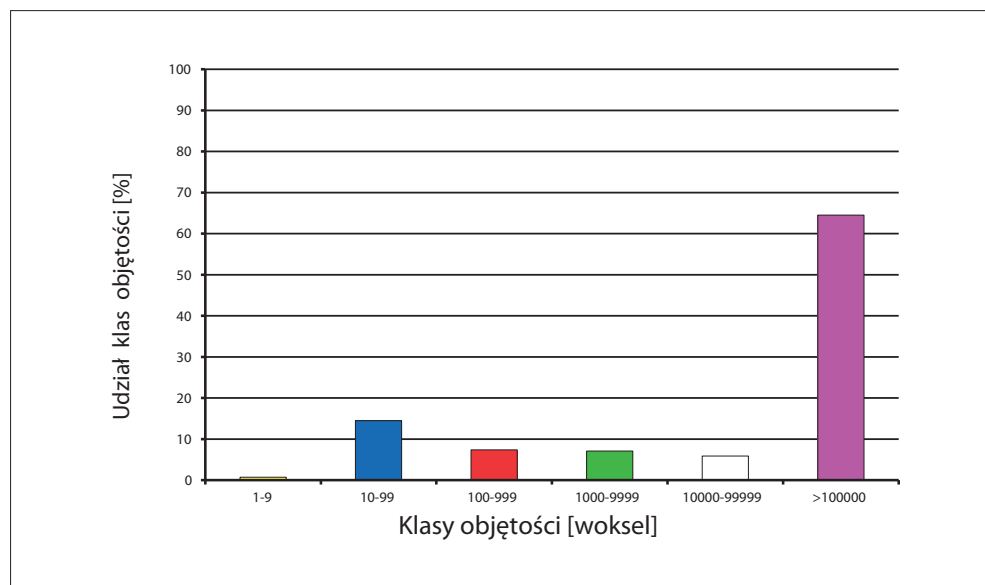
Fot. 6.66. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.67. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	9 898	82 092	0,7
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	69 359	1 728 352	14,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	4 177	887 010	7,4
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	321	843 513	7,1
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	33	705 836	5,9
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	2	7 713 046	64,5
Suma			83 790	11 959 849	100,0

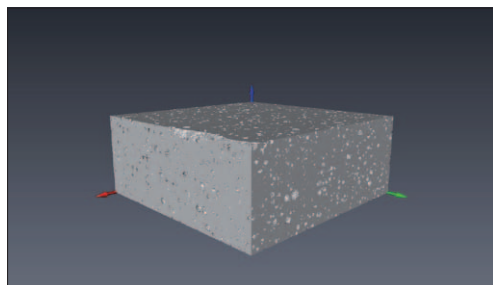


Rys. 6.112. Klasyfikacja ilościowa

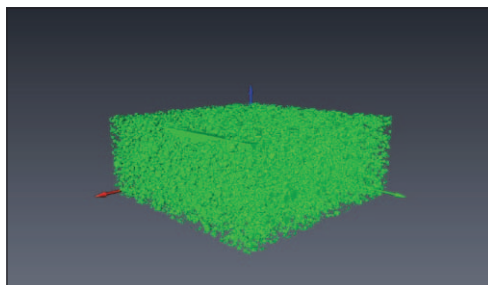


Rys. 6.113. Klasyfikacja procentowa

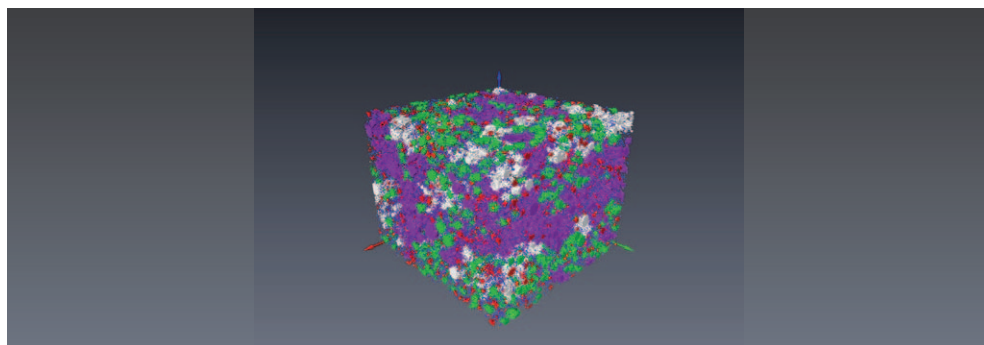
Tablica 35. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 15/32; 28 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 14,8%



Fot. 6.67. Szkielet próbki w 3D



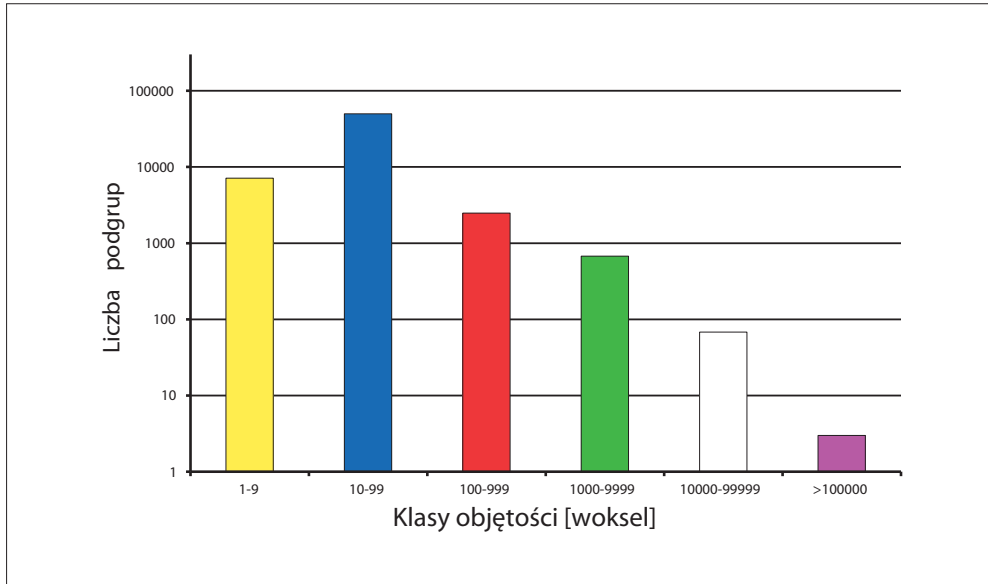
Fot. 6.68. Struktura porów w 3D



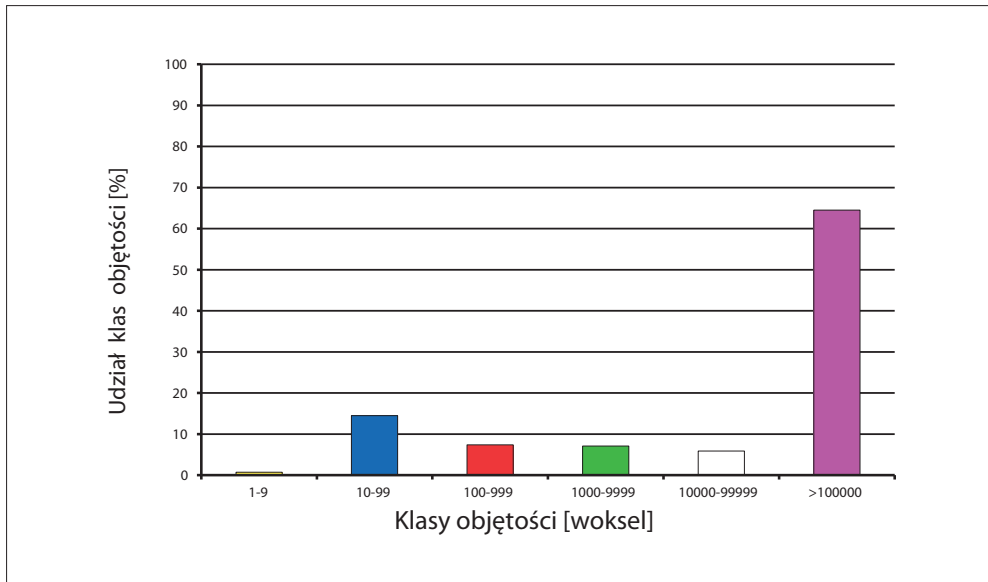
Fot. 6.69. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.68. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	7 115	59 796	0,7
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	50 008	1 171 632	14,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	2 487	675 745	7,4
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	677	1 858 066	7,1
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	68	1 490 141	5,9
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	3	9 530 721	64,5
Suma			60 358	14 786 101	100,0

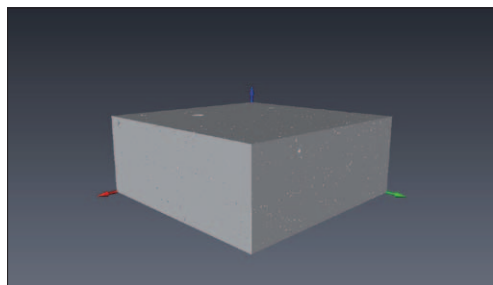


Rys. 6.114. Klasyfikacja ilościowa

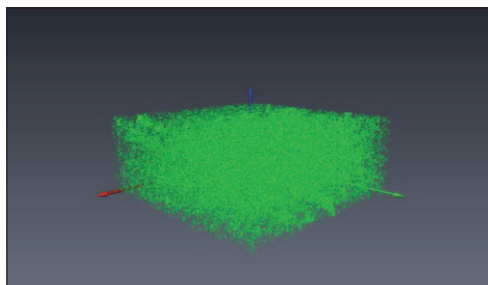


Rys. 6.115. Klasyfikacja procentowa

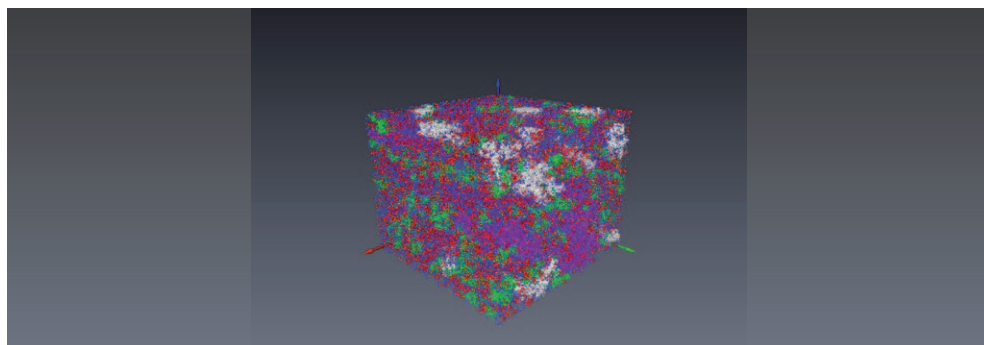
Tablica 36. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 16/42; 28 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 7,7%



Fot. 6.70. Szkielet próbki w 3D



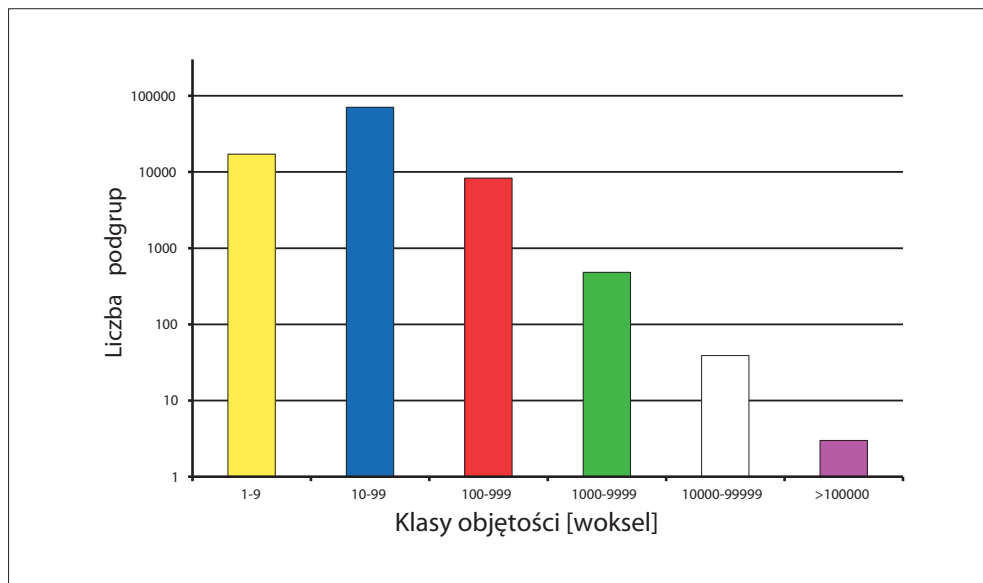
Fot. 6.71. Struktura porów w 3D



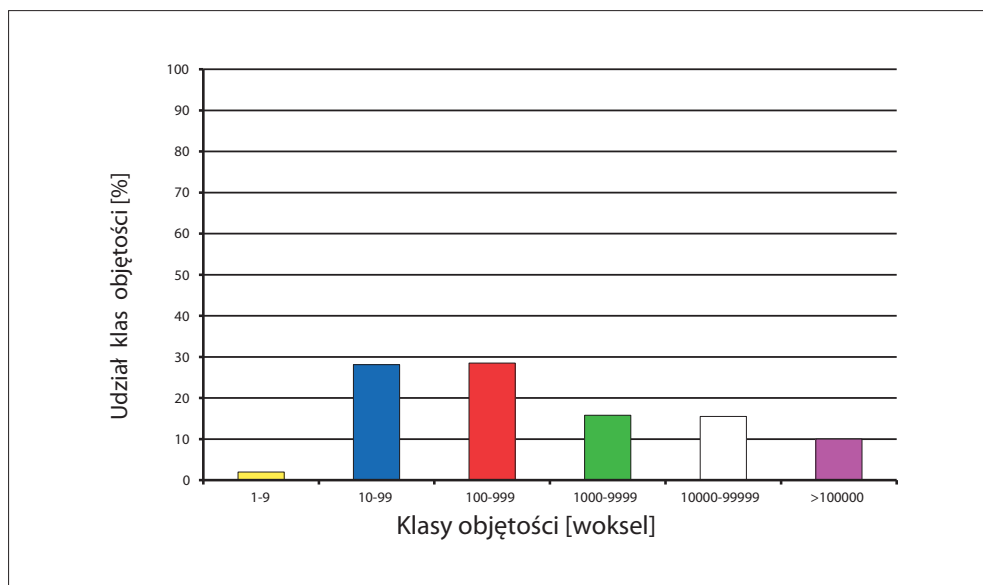
Fot. 6.72. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.69. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	17 192	139 545	2,0
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	70 924	1 949 814	28,1
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	8 308	1 981 872	28,5
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	482	1 100 756	15,8
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	39	1 079 909	15,5
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	3	693 264	10,0
Suma			96 948	6 945 160	100,0



Rys. 6.116. Klasyfikacja ilościowa



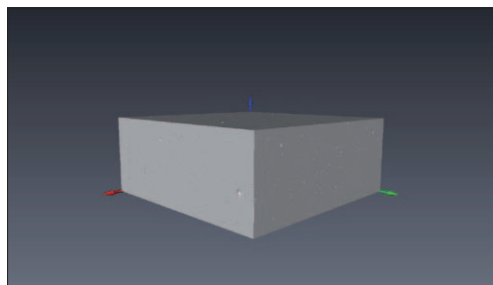
Rys. 6.117. Klasyfikacja procentowa

Tabela 6.70. Zestawienie wyników badań mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych po czasie 180 dni

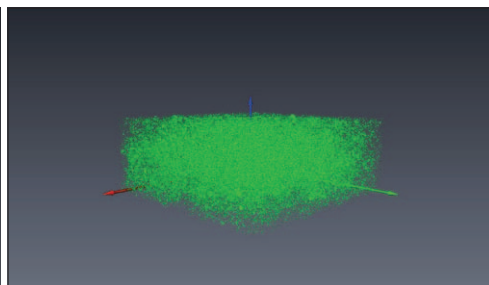
Lp.	Nr próbki	Warunki hydratacji: temp. [°C] ciśn. [MPa]	Dodatek mikrosfery/ GS	Liczba podgrup (porów) w klasie						Współczynnik porowatości mikrotomograficznej Kp [%]
				$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$	$> 2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$	
				I	II	III	IV	V	VI	
1	1/23	25°C 3 MPa	0,0% ms	49 564	74 369	6 728	348	10	2	7,5
2	2/24		10,0% ms	32 569	50 721	3 428	203	8	1	13,7
3	3/25		20,0% ms	27 815	38 036	1 797	106	2	1	20,9
4	4/33	40°C 15 MPa	7,0% gs	17 897	58 116	5 020	259	5	1	8,6
5	5/14		0,0% ms	52 645	82 880	6 951	214	3	1	6,8
6	6/19		10,0% ms	42 777	56 705	2 539	671	73	7	9,0
7	7/22		20,0% ms	27 300	29 359	1 209	277	13	1	17,8
8	8/35		7,0% gs	30 346	70 545	6 228	362	13	3	7,0

Lp.	Nr próbki	Warunki hydratacji: temp. [°C] ciśn. [MPa]	Dodatek mikrosfera/ GS	Liczba podgrup (porów) w klasie						Współczynnik porowatości mikrotomograficznej Kp [%]
				$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$	$> 2 \cdot 10^7 \mu\text{m}^3$	
9	9/13	60°C 35 MPa	0,0% ms	I	II	III	IV	V	VI	4,5
10	10/8			49 340	81 017	6 459	319	17	0	9,9
11	11/12			40 300	53 815	2 362	760	124	7	13,5
12	12/40			38 521	45 947	2 173	879	110	2	6,1
13	13/29	80°C 42 MPa	7,0% gjs	I	II	III	IV	V	VI	3,9
14	14/31			60 886	93 637	4 820	61	5	0	8,8
15	15/32			44 053	59 636	2 493	887	120	2	12,6
16	16/42			28 857	47 963	1 852	578	75	3	7,7

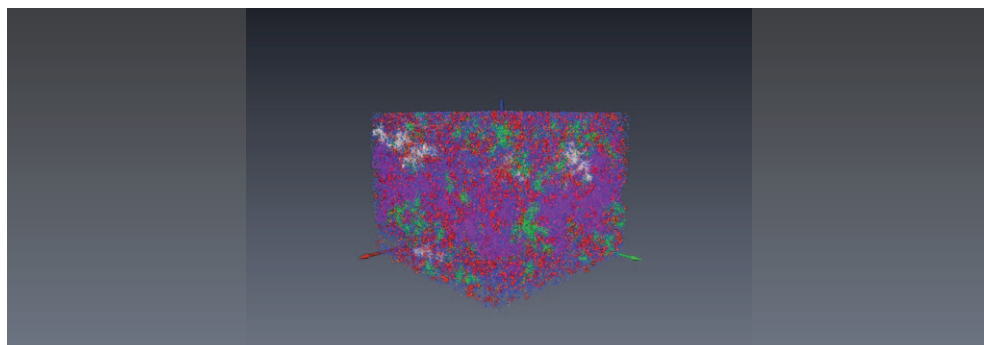
Tablica 37. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 1/23; 180 dni, mikrosfera: brak, $K_p = 7,5\%$



Fot. 6.73. Szkielet próbki w 3D



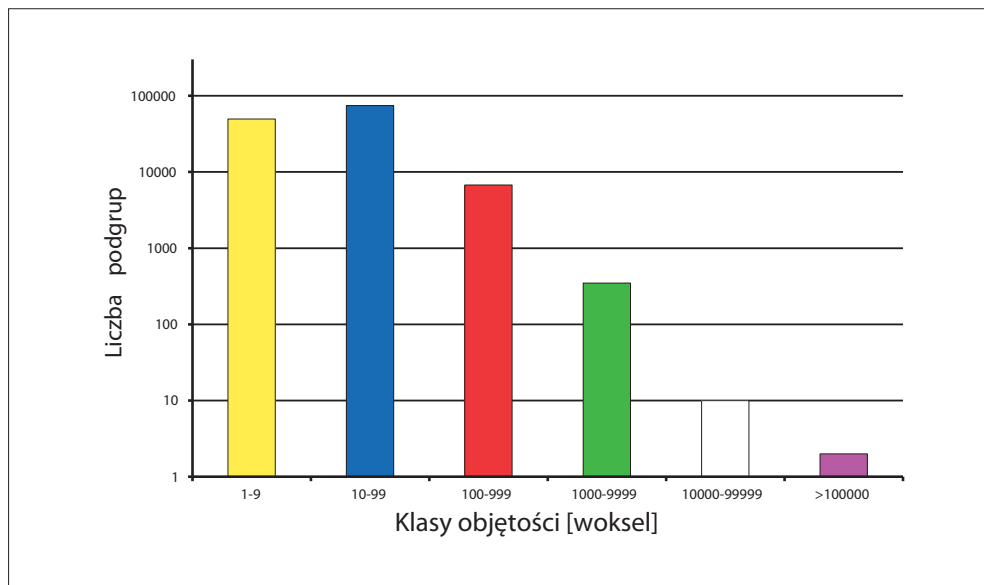
Fot. 6.74. Struktura porów w 3D



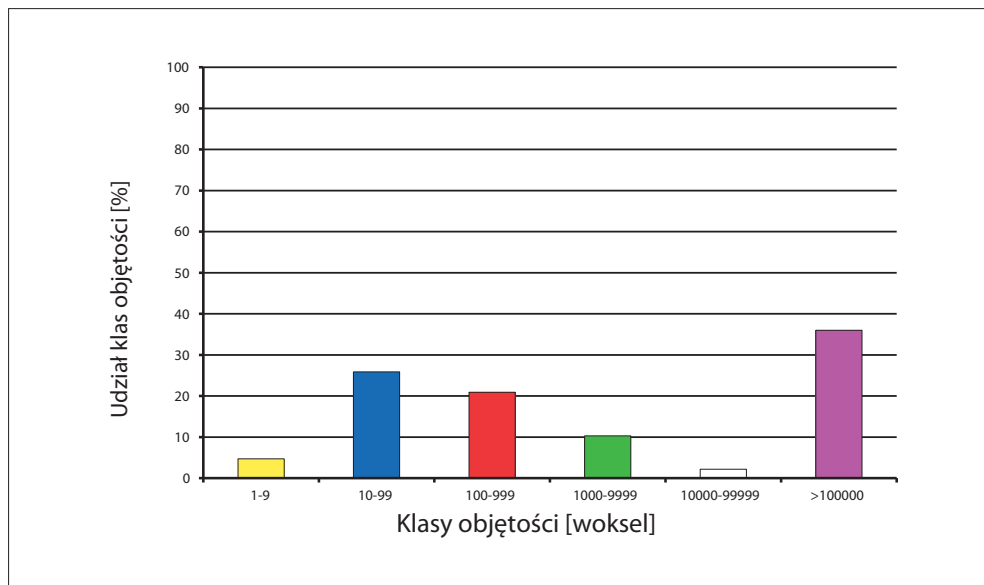
Fot. 6.75. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.71. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	49 564	350 663	4,7
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	74 369	1 937 346	25,9
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	6 728	1 565 074	20,9
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	348	773 911	10,3
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	10	165 323	2,2
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	2	2 693 328	36,0
Suma			131 021	7 485 645	100,0

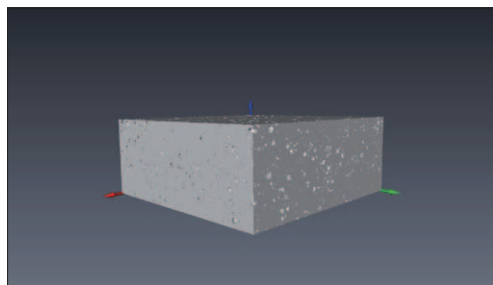


Rys. 6.118. Klasyfikacja ilościowa

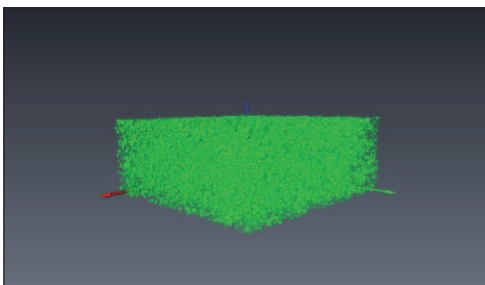


Rys. 6.119. Klasyfikacja procentowa

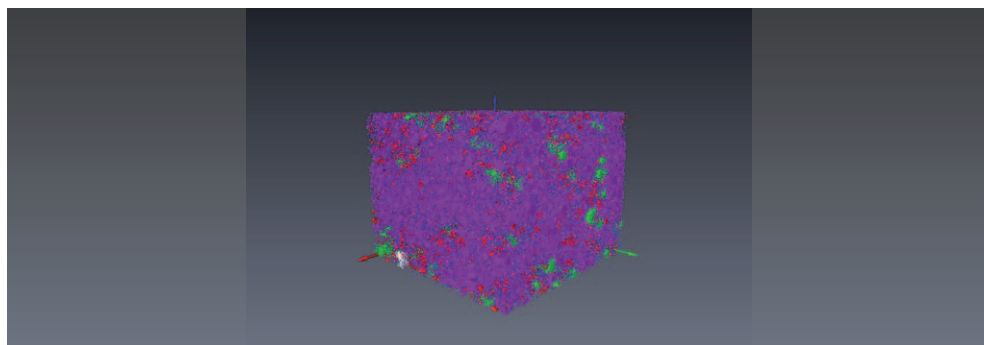
Tablica 38. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 2/24; 180 dni, mikrosfera: 10%, Kp = 13,7%



Fot. 6.76. Szkielet próbki w 3D



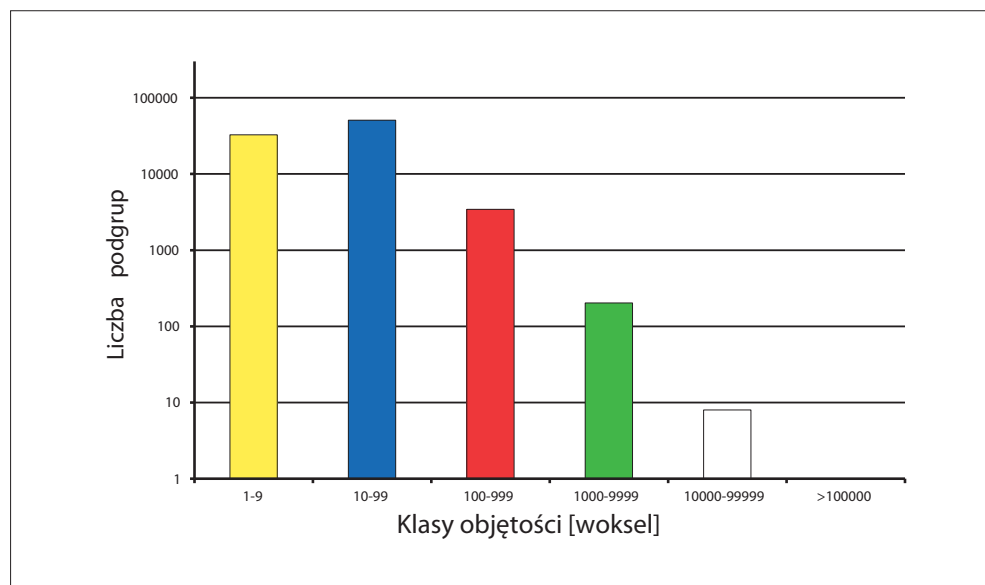
Fot. 6.77. Struktura porów w 3D



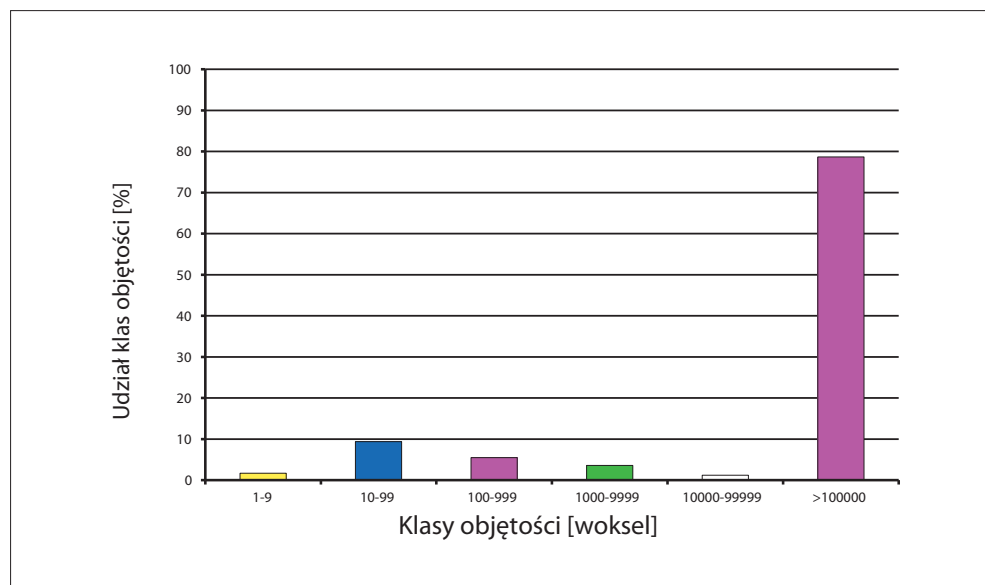
Fot. 6.78. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.72. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	32 569	230 303	1,7
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	50 721	1 285 603	9,4
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	3 428	747 787	5,5
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	203	493 078	3,6
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	8	157 688	1,2
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	1	10 791 200	78,7
Suma			86 930	13 705 659	100,1

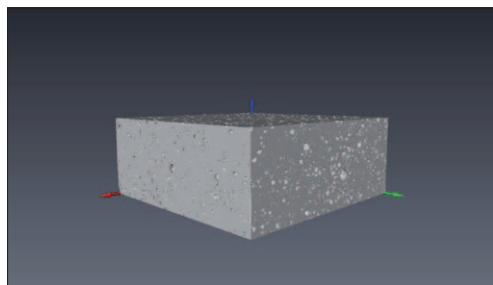


Rys. 6.120. Klasyfikacja ilościowa

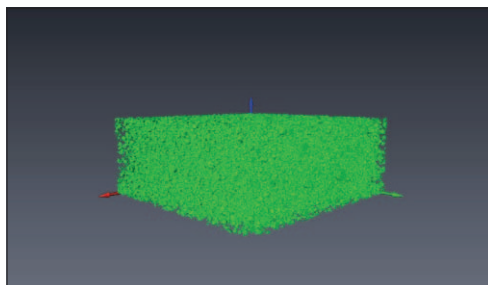


Rys. 6.121. Klasyfikacja procentowa

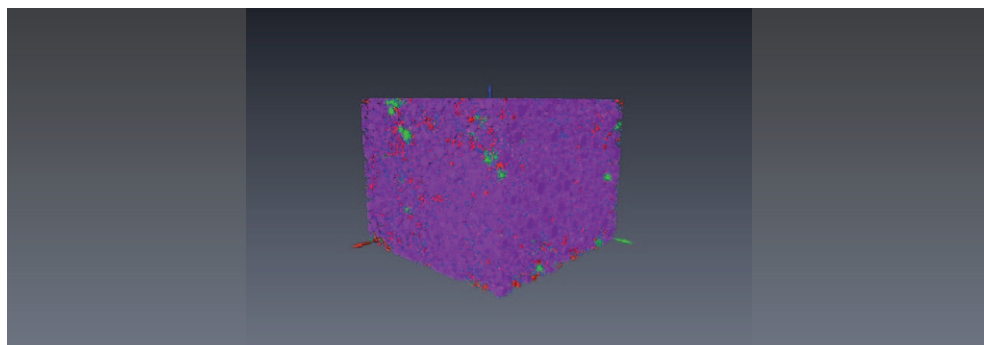
Tablica 39. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 3/25; 180 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 20,9%



Fot. 6.79. Szkielet próbki w 3D



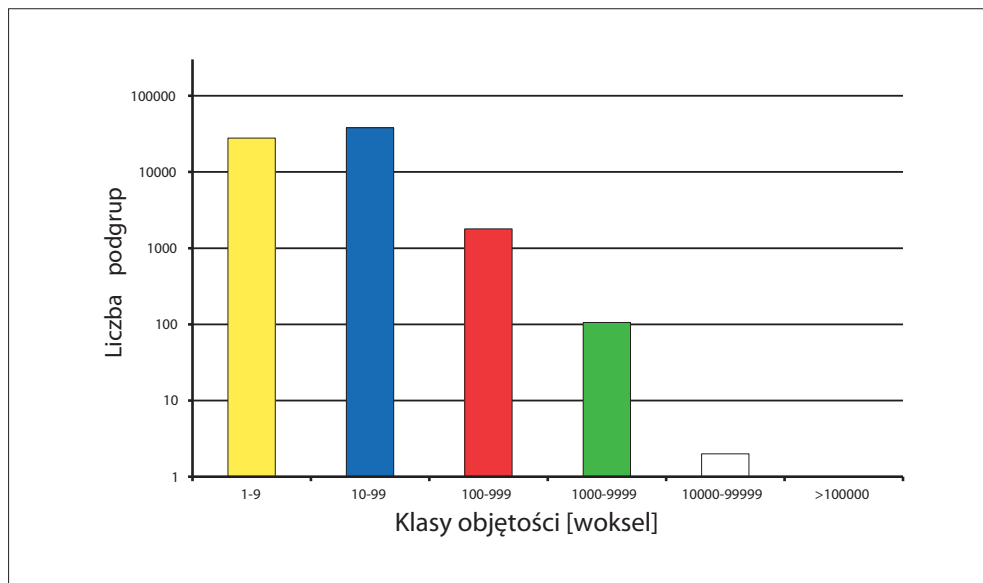
Fot. 6.80. Struktura porów w 3D



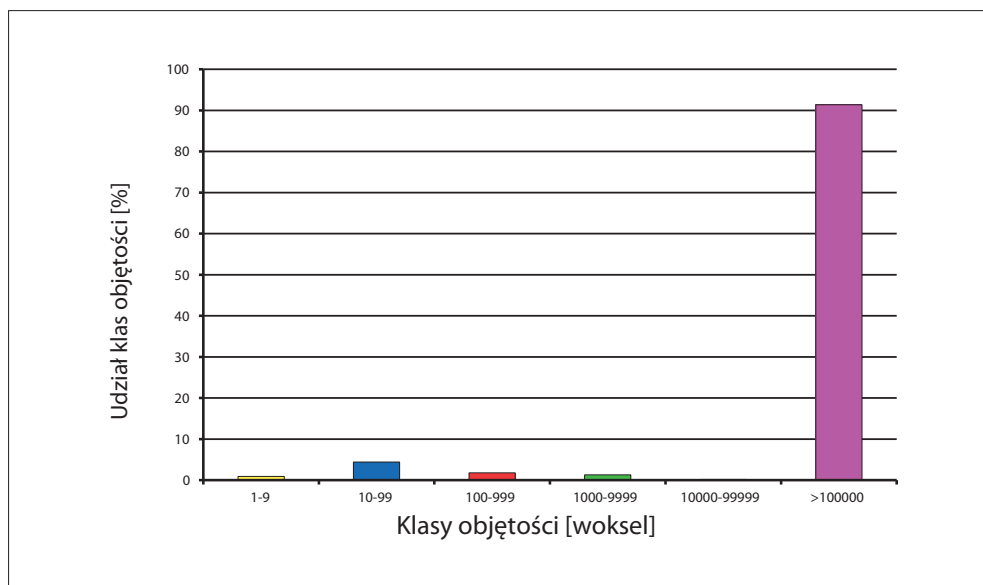
Fot. 6.81. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.73. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	27 815	195 849	0,9
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	38 036	920 753	4,4
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	1 797	368 022	1,8
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	106	270 059	1,3
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	2	40 674	0,2
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	1	19 078 000	91,4
Suma			67 757	20 873 357	100,0

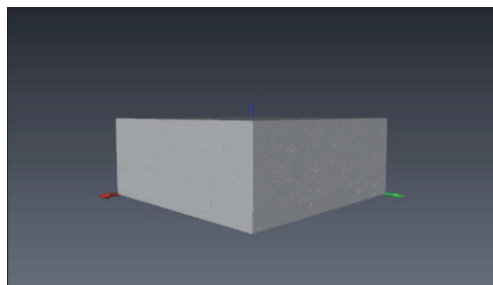


Rys. 6.122. Klasyfikacja ilościowa

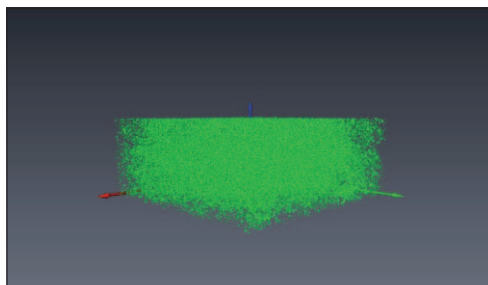


Rys. 6.123. Klasyfikacja procentowa

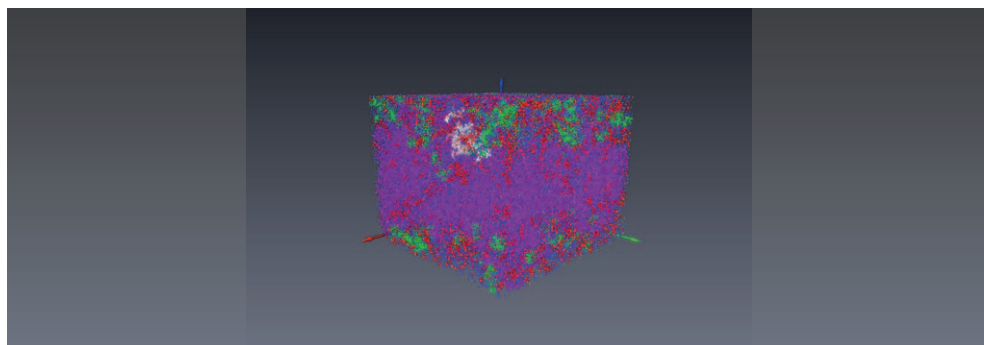
Tablica 40. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 4/33; 180 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 8,6%



Fot. 6.82. Szkielet próbki w 3D



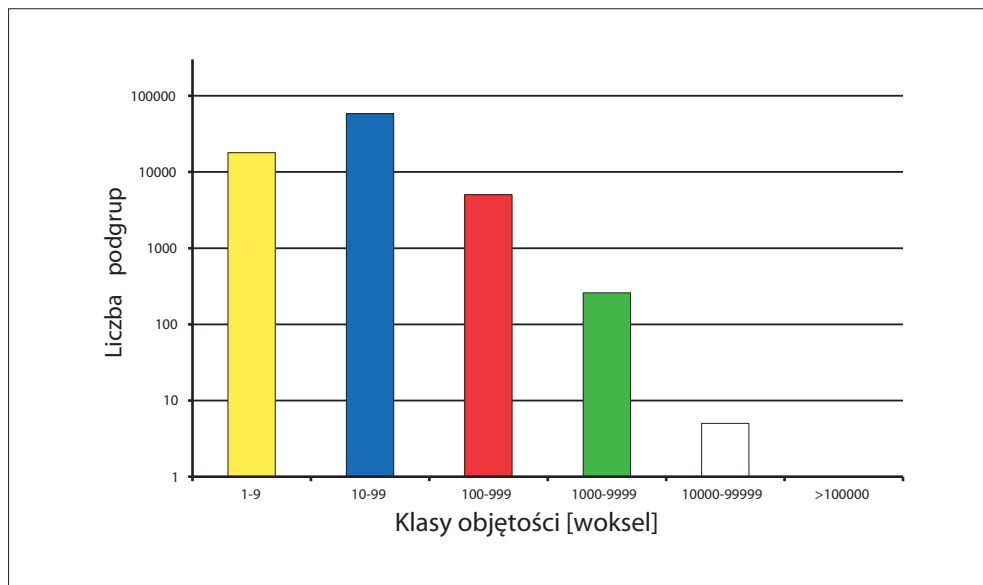
Fot. 6.83. Struktura porów w 3D



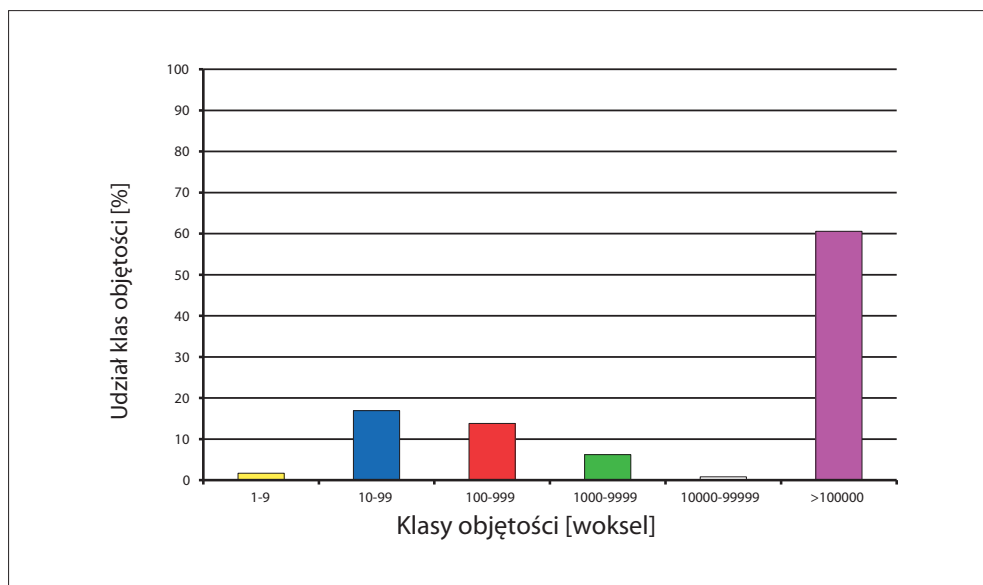
Fot. 6.84. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.74. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	17 897	145 156	1,7
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	58 116	1 452 814	16,9
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	5 020	1 189 952	13,8
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	259	532 005	6,2
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	5	72 621	0,8
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	1	5 208 380	60,6
Suma			81 298	8 600 928	100,0

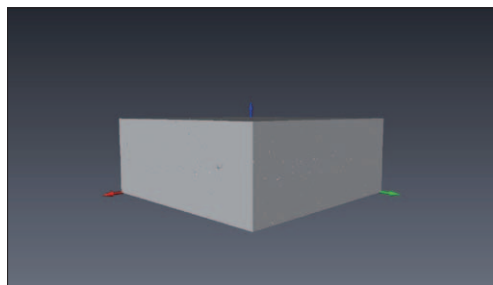


Rys. 6.124. Klasyfikacja ilościowa

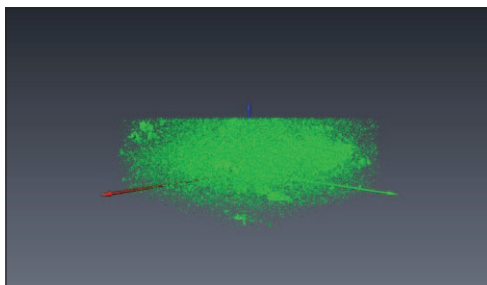


Rys. 6.125. Klasyfikacja procentowa

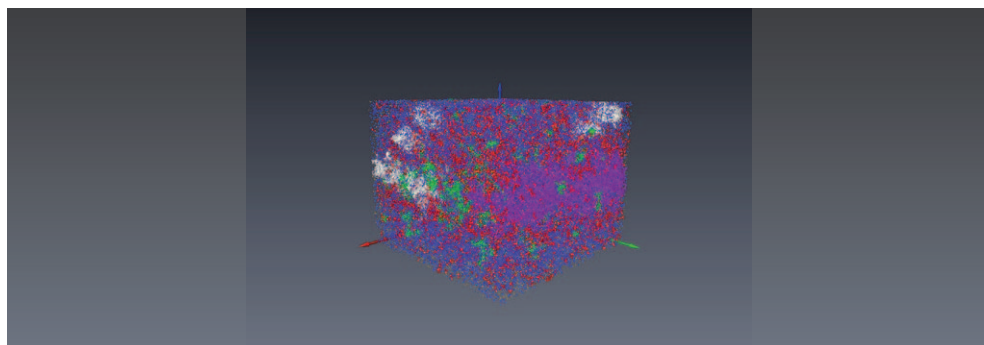
Tablica 41. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 5/14; 180 dni, mikrosfera: brak, $K_p = 6,8\%$



Fot. 6.85. Szkielet próbki w 3D



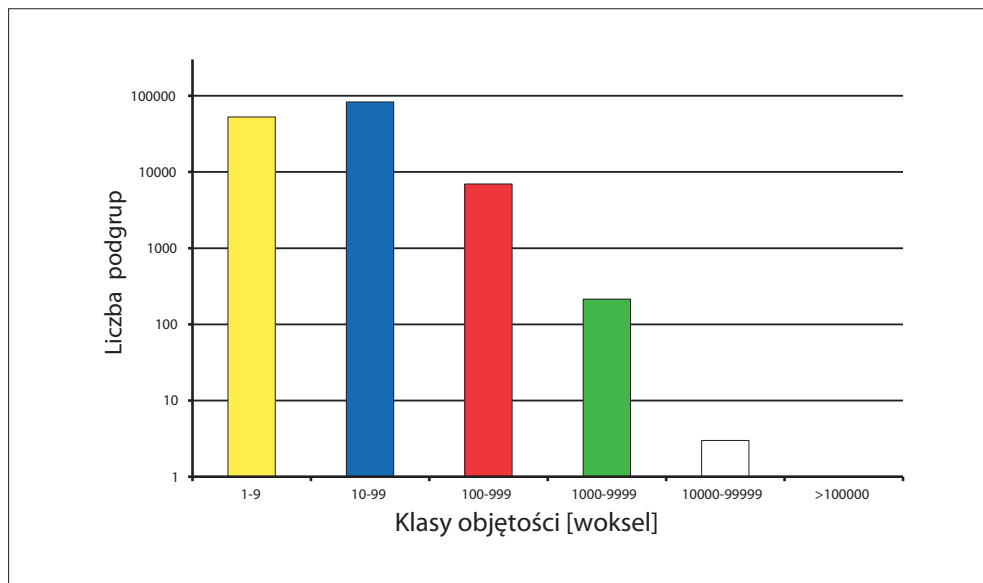
Fot. 6.86. Struktura porów w 3D



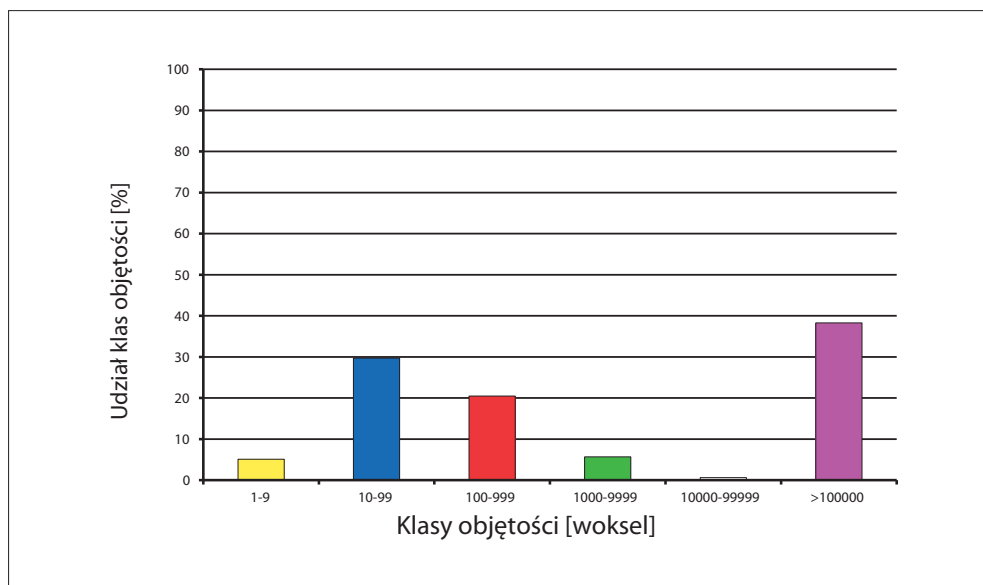
Fot. 6.87. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.75. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	52 645	374 125	5,1
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	82 880	2 171 611	29,7
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	6 951	1 499 182	20,5
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	214	416 126	5,7
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	3	42 056	0,6
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	1	2 800 290	38,3
Suma			142 694	7 303 390	100,0

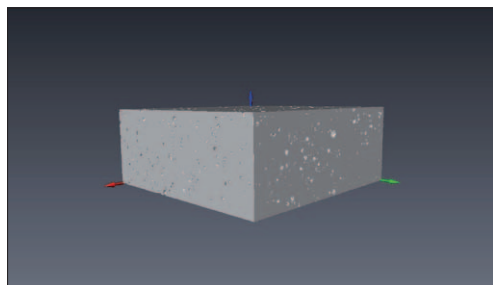


Rys. 6.126. Klasyfikacja ilościowa

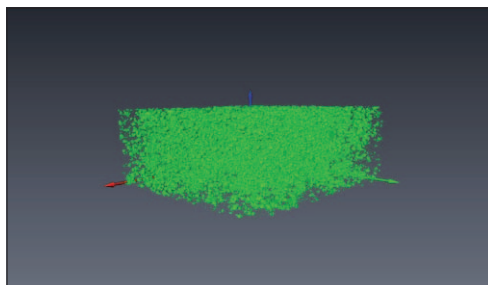


Rys. 6.127. Klasyfikacja procentowa

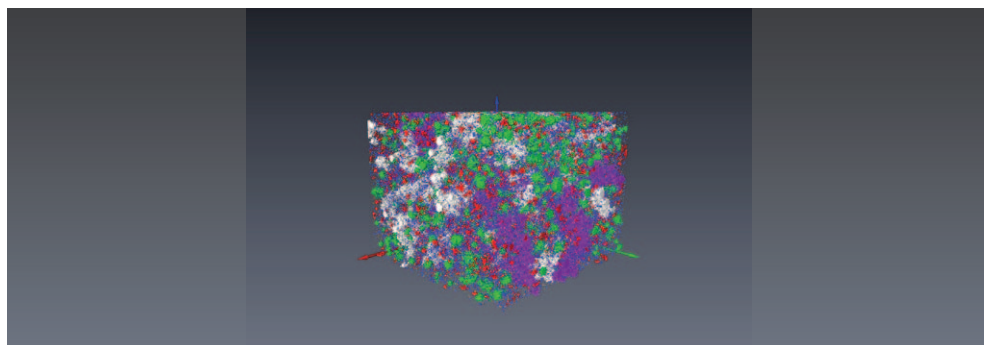
Tablica 42. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 6/19; 180 dni, mikrosfera: 10%, $K_p = 9,0\%$



Fot. 6.88. Szkielet próbki w 3D



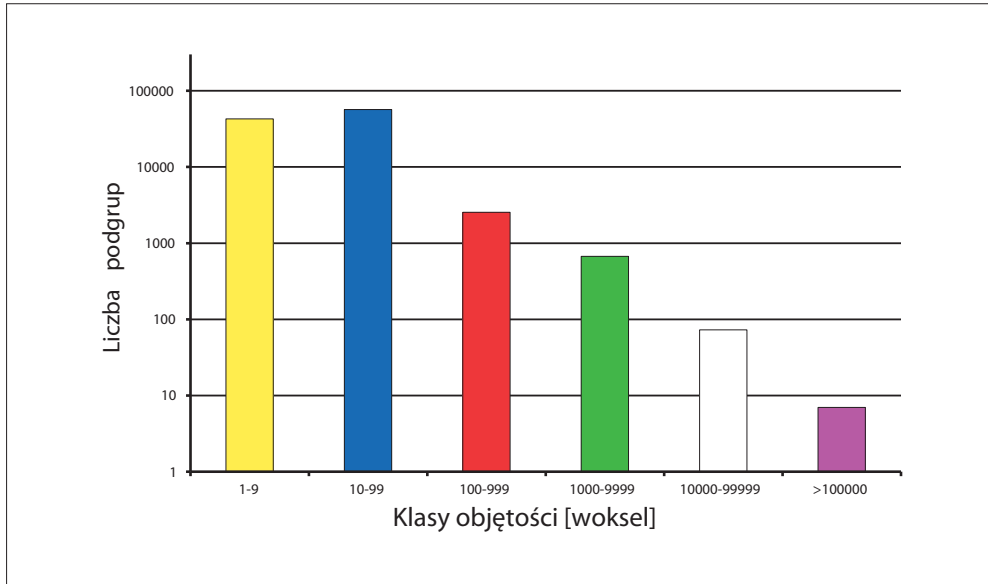
Fot. 6.89. Struktura porów w 3D



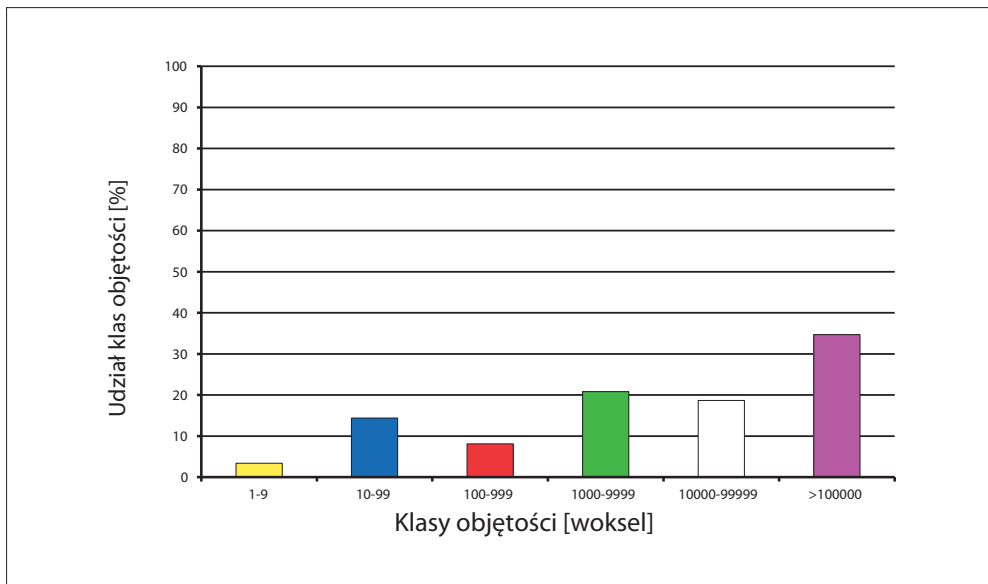
Fot. 6.90. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.76. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	42 777	304 941	3,4
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	56 705	1 296 344	14,4
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	2 539	731 327	8,1
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	671	1 875 893	20,8
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	73	1 687 916	18,7
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	7	3 135 537	34,7
Suma			102 772	9 031 958	100

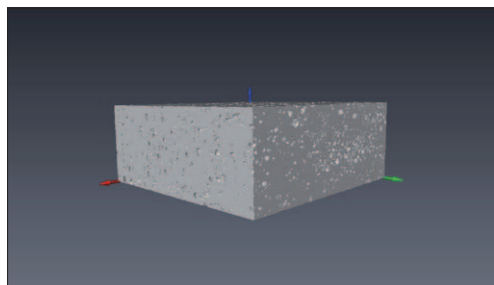


Rys. 6.128. Klasyfikacja ilościowa

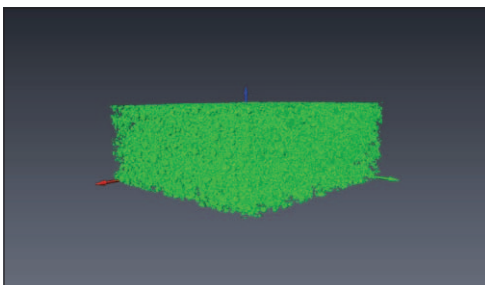


Rys. 6.129. Klasyfikacja procentowa

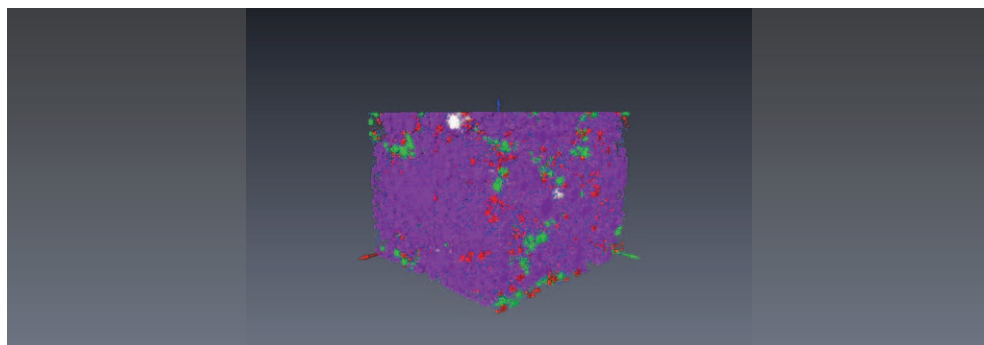
Tablica 43. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 7/22; 180 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 17,8%



Fot. 6.91. Szkielet próbki w 3D



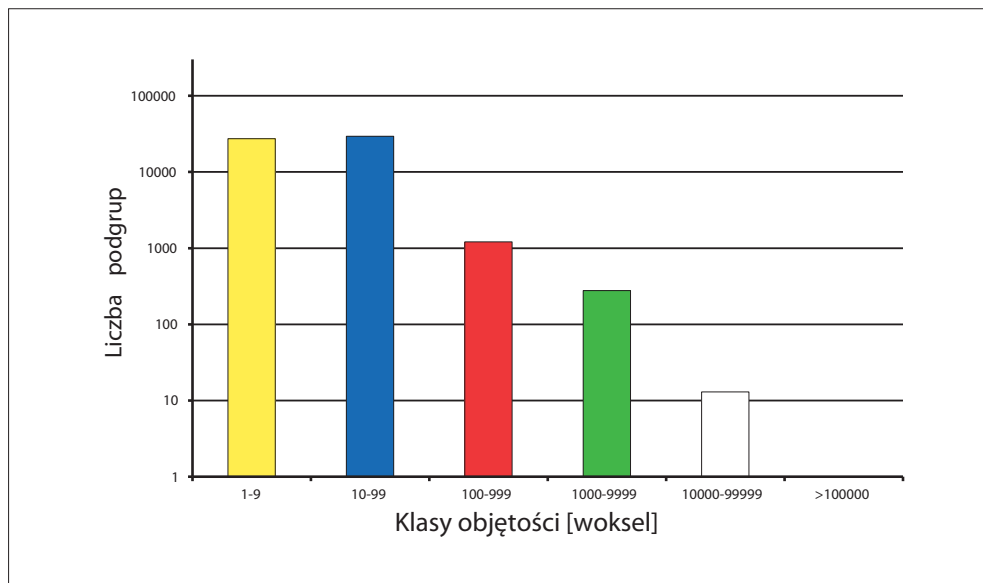
Fot. 6.92. Struktura porów w 3D



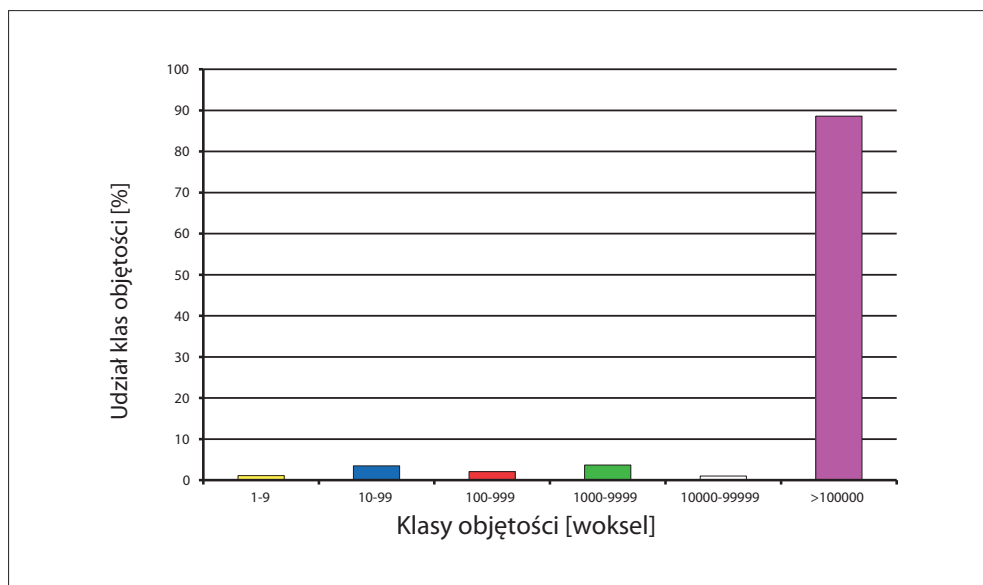
Fot. 6.93. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.77. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	27 300	192 585	1,1
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	29 359	623 747	3,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	1 209	367 928	2,1
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	277	658 372	3,7
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	13	179 792	1,0
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	1	15 729 500	88,6
Suma			58 159	17 751 924	100,0

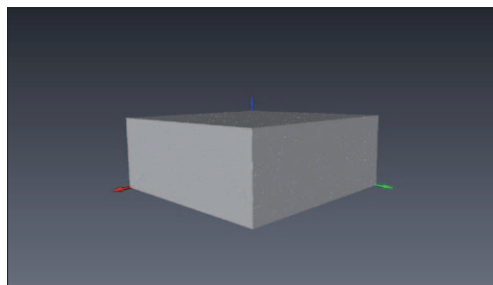


Rys. 6.130. Klasyfikacja ilościowa

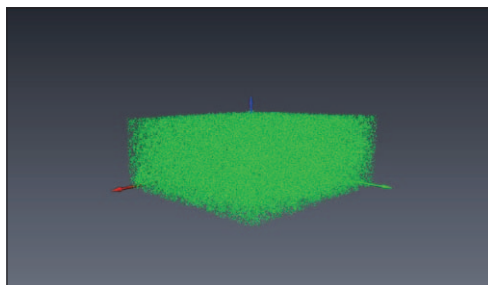


Rys. 6.131. Klasyfikacja procentowa

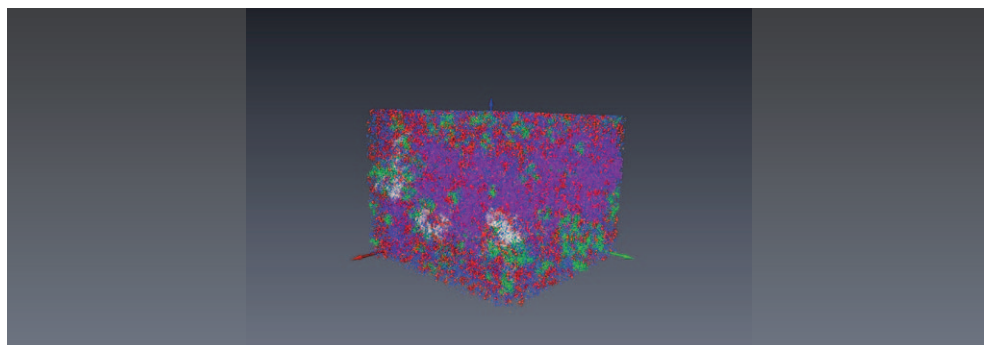
Tablica 44. Próbką stwardniałego zacinu cementowego z zacinu nr 8/35; 180 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 7,0%



Fot. 6.94. Szkielet próbki w 3D



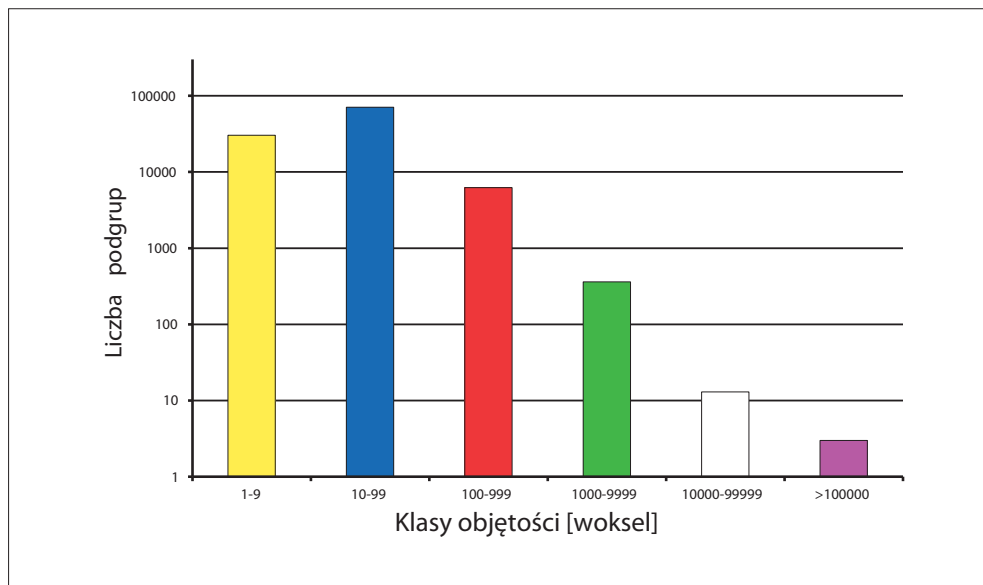
Fot. 6.95. Struktura porów w 3D



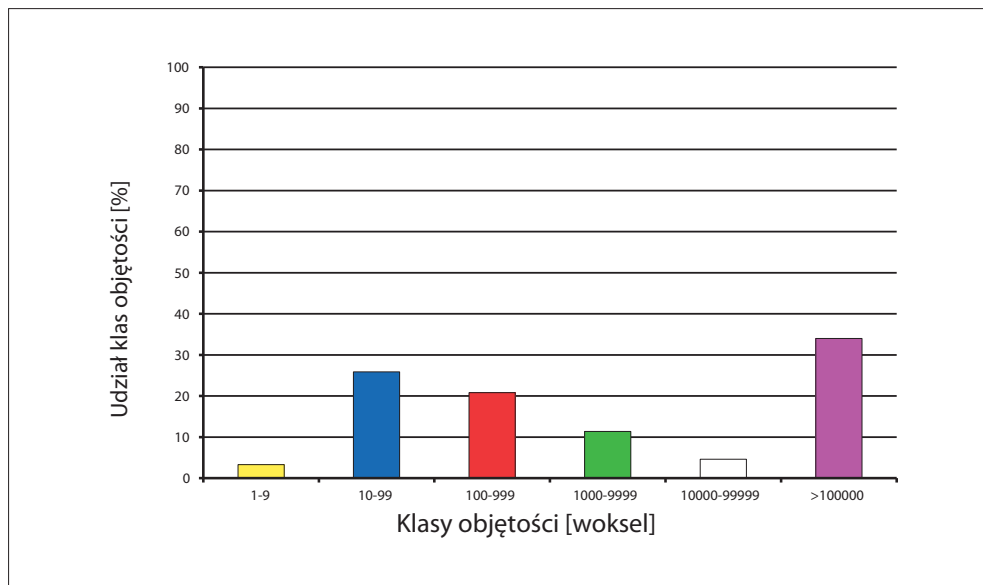
Fot. 6.96. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.78. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	30 346	233 833	3,3
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	70 545	1 815 791	25,9
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	6 228	1 461 564	20,8
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	362	796 391	11,4
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	13	322 193	4,6
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	3	2 385 481	34,0
Suma			107 497	7 015 253	100,0

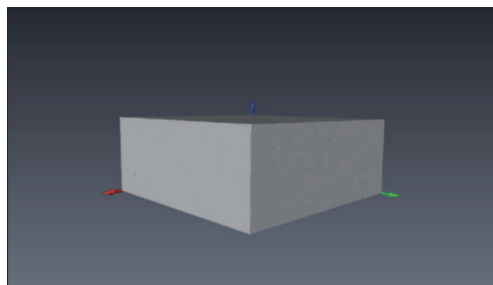


Rys. 6.132. Klasyfikacja ilościowa

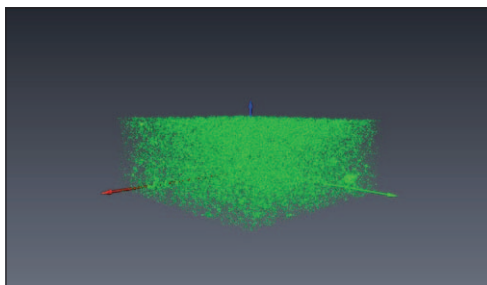


Rys. 6.133. Klasyfikacja procentowa

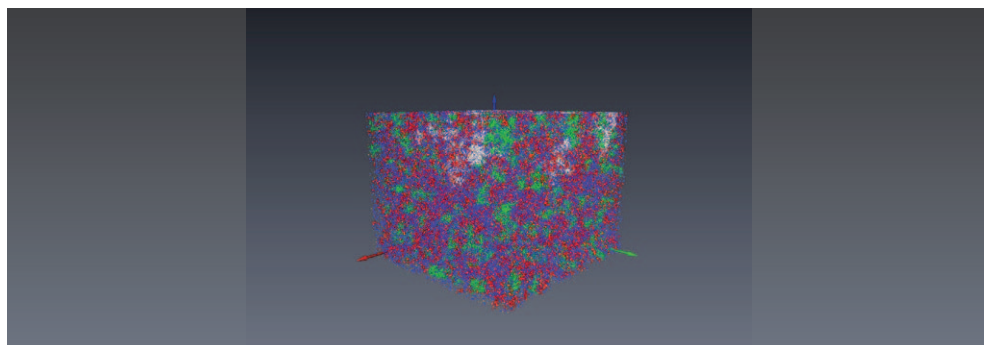
Tablica 45. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 9/13; 180 dni, mikrosfera: brak, $K_p = 4,5\%$



Fot. 6.97. Szkielet próbki w 3D



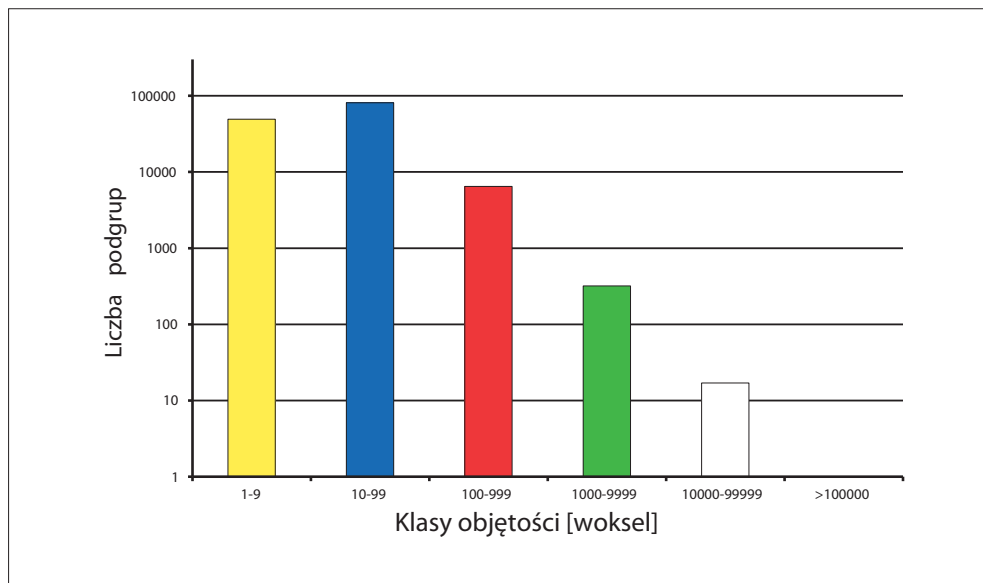
Fot. 6.98. Struktura porów w 3D



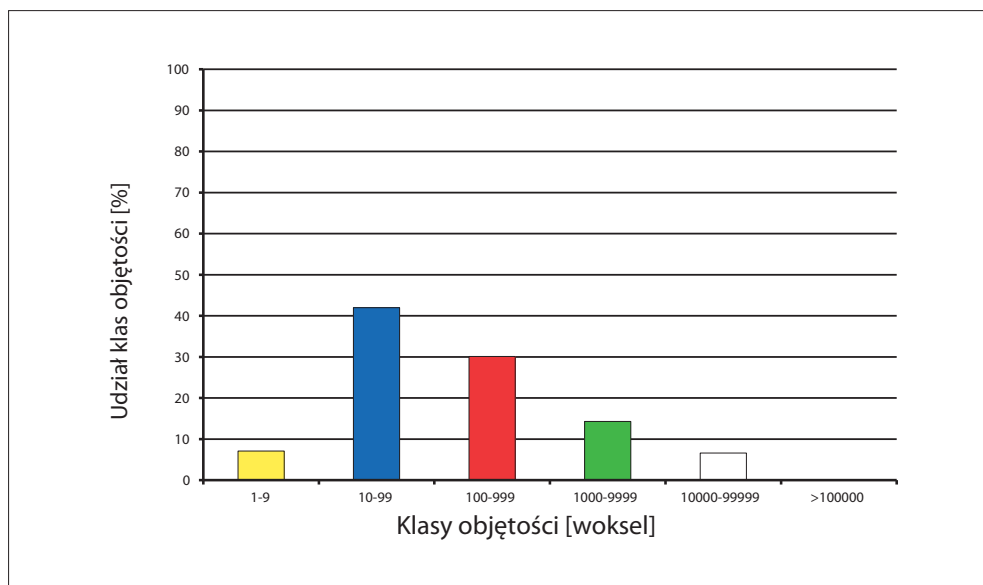
Fot. 6.99. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.79. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	49 340	352 727	7,1
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	81 017	2 098 981	42,0
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	6 459	1 504 362	30,1
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	319	714 722	14,3
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	17	328 456	6,6
VI	>100000	> $2 \cdot 10^7$	0	0	0,0
Suma			137 152	4 999 248	100,0

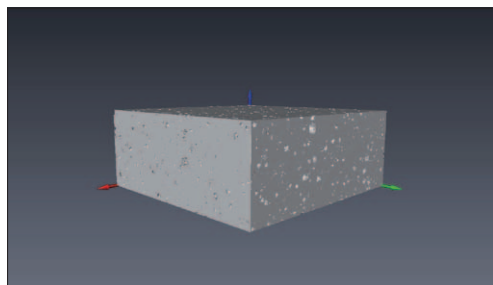


Rys. 6.134. Klasyfikacja ilościowa

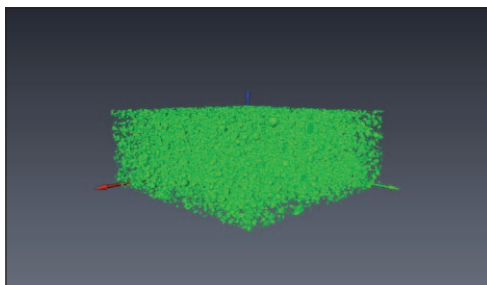


Rys. 6.135. Klasyfikacja procentowa

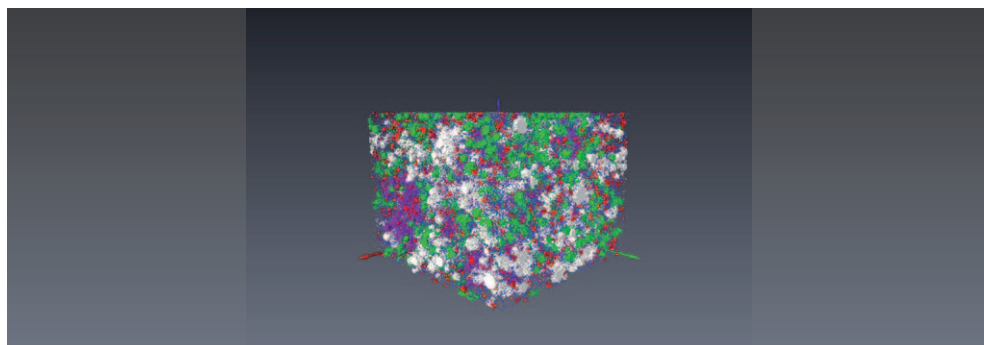
Tablica 47. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 10/8; 180 dni, mikrosfera: 10%, $K_p = 9,9\%$



Fot. 6.100. Szkielet próbki w 3D



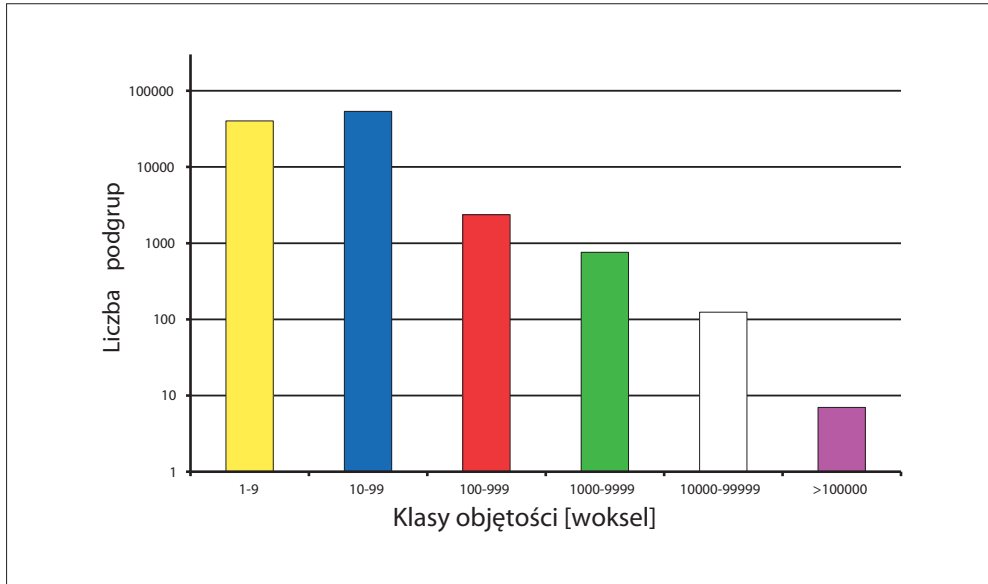
Fot. 6.101. Struktura porów w 3D



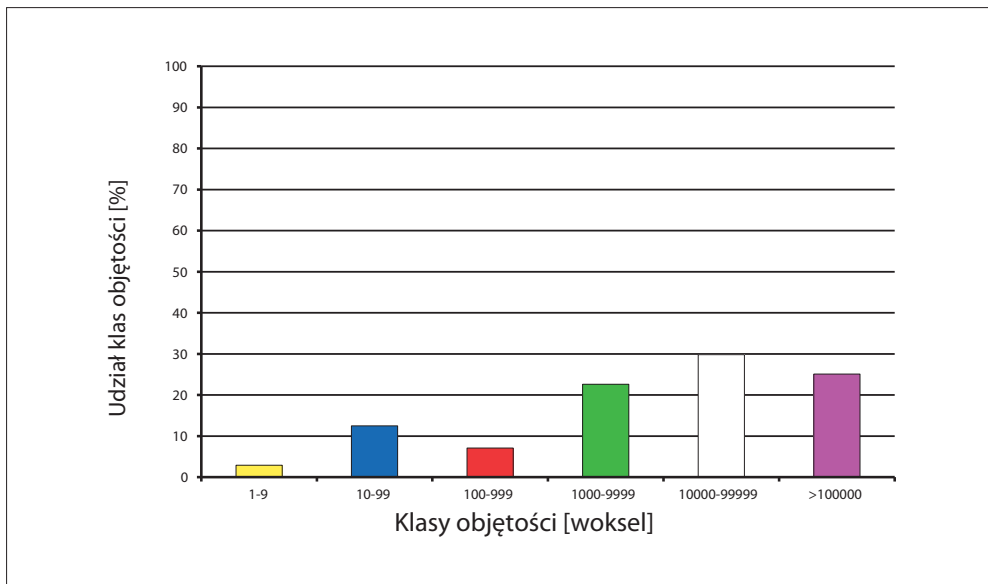
Fot. 6.102. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.80. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	40 300	287 669	2,9
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	53 815	1 232 197	12,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	2 362	702 047	7,1
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	760	2 236 167	22,6
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	124	2 941 563	29,8
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	7	2 475 422	25,1
Suma			97 368	9 875 065	100,0

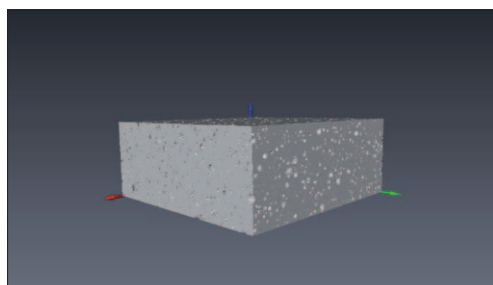


Rys. 6.136. Klasyfikacja ilościowa

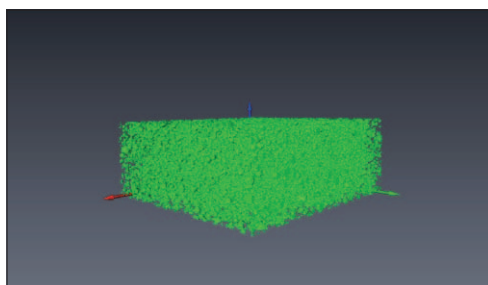


Rys. 6.137. Klasyfikacja procentowa

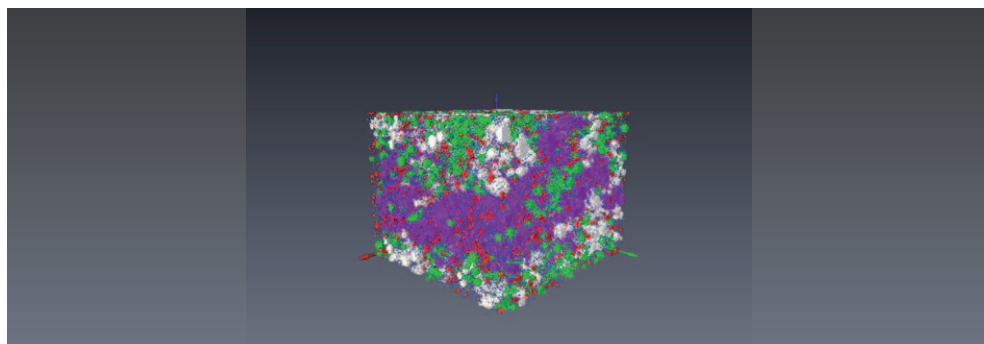
Tablica 47. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 11/12; 180 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 13,5%



Fot. 6.103. Szkielet próbki w 3D



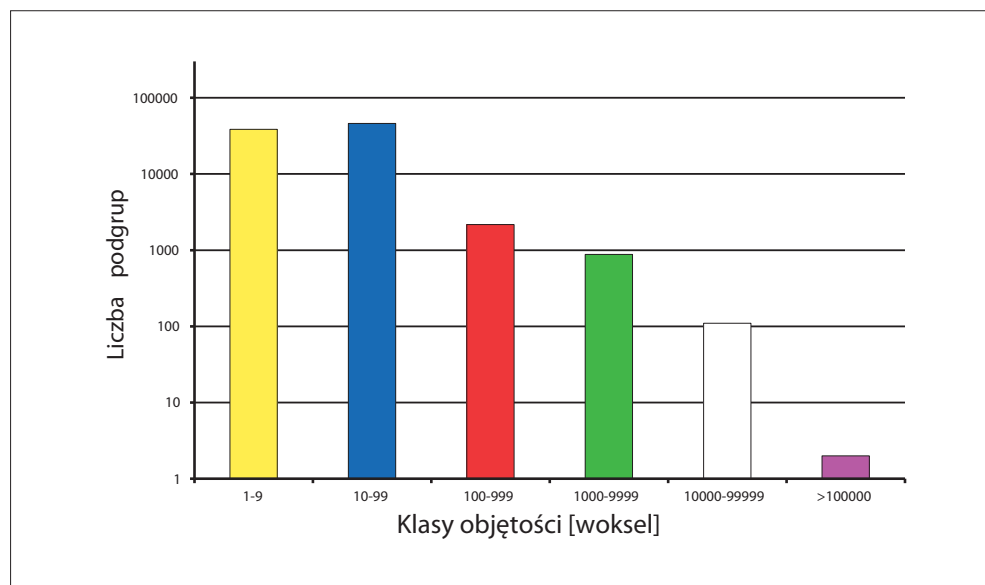
Fot. 6.104. Struktura porów w 3D



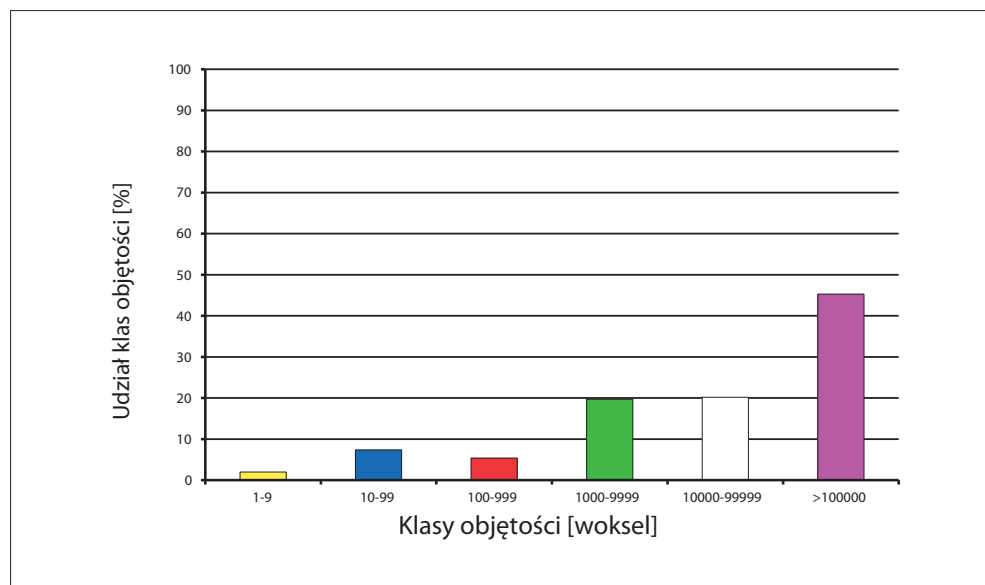
Fot. 6.105. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.81. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	38 521	273 639	2,0
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	45 947	994 081	7,4
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	2 173	723 608	5,4
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	879	2 644 765	19,7
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	110	2 723 395	20,2
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	2	6 091 058	45,3
Suma			87 632	13 450 546	100,0

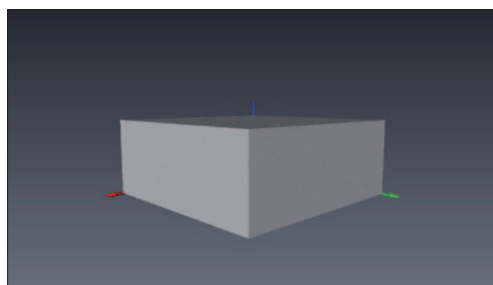


Rys. 6.138. Klasyfikacja ilościowa

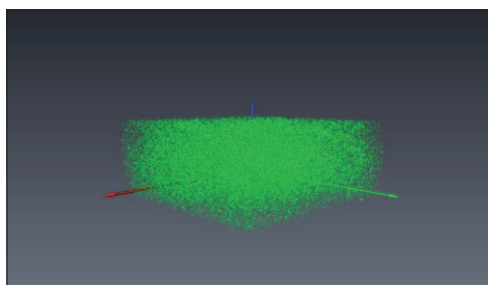


Rys. 6.139. Klasyfikacja procentowa

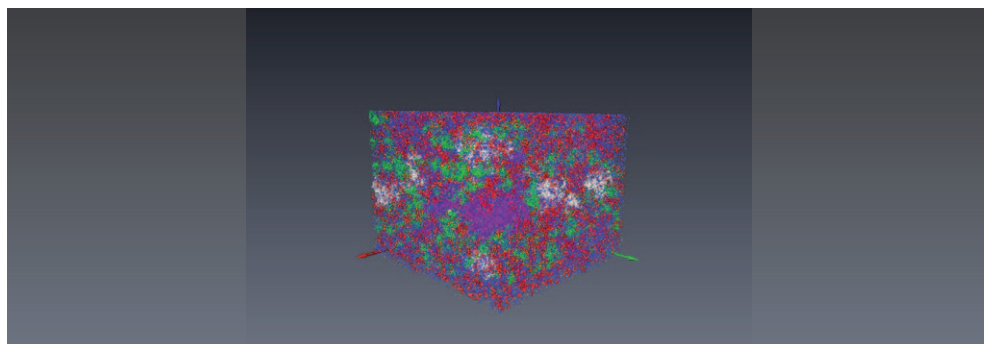
Tablica 48. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 12/40; 180 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 6,1%



Fot. 106. Szkielet próbki w 3D



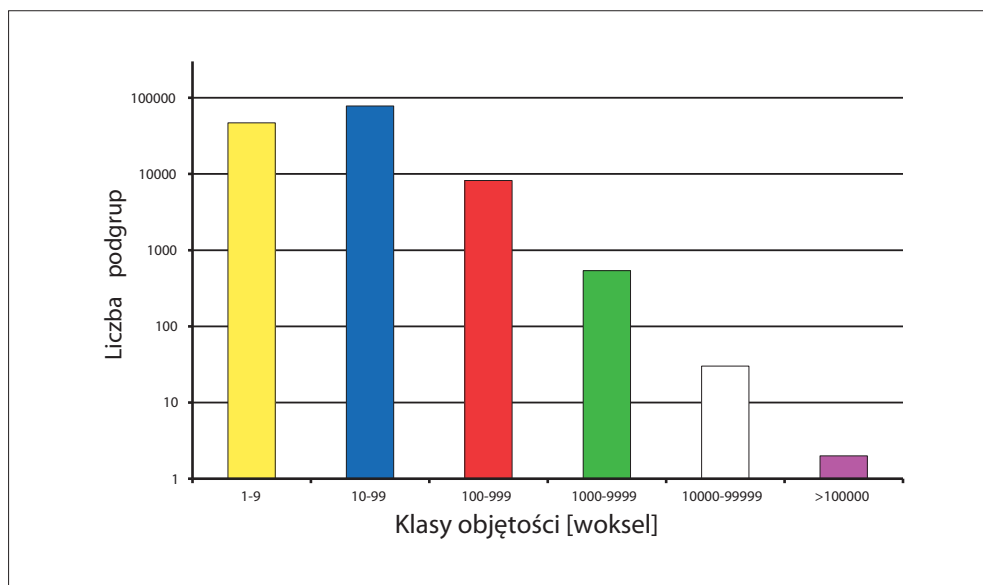
Fot. 107. Struktura porów w 3D



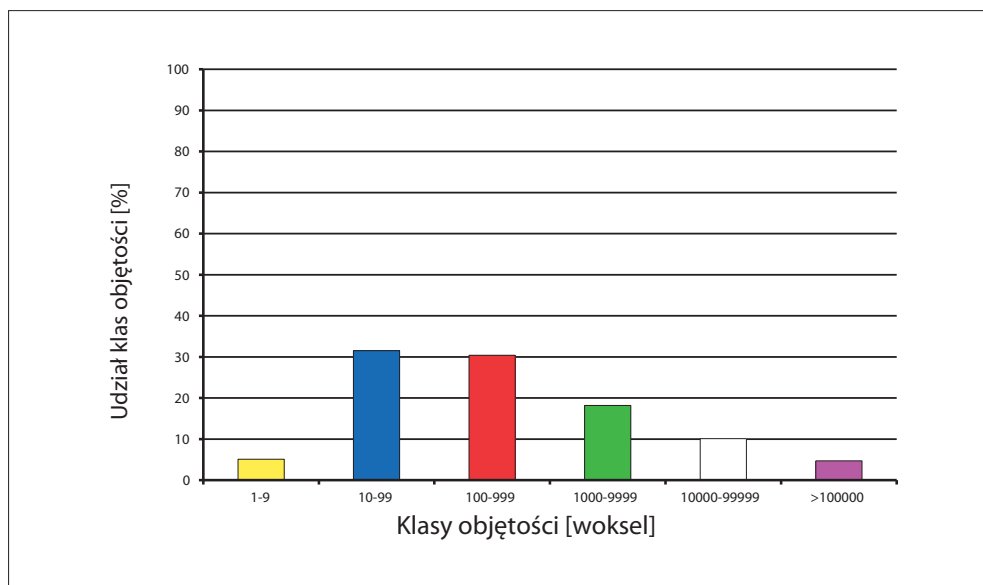
Fot. 108. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.82. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	46 842	333 095	5,1
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	77 960	2 064 923	31,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	8 188	1 991 264	30,4
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	539	1 191 132	18,2
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	30	663 542	10,1
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	2	311 017	4,7
Suma			133 561	6 554 973	100,0

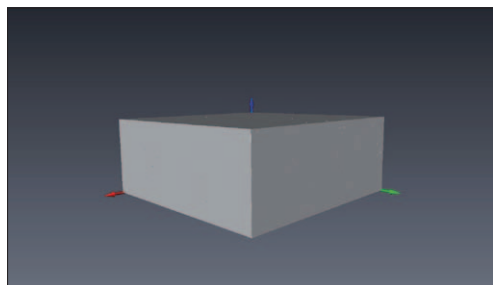


Rys. 6.140. Klasyfikacja ilościowa

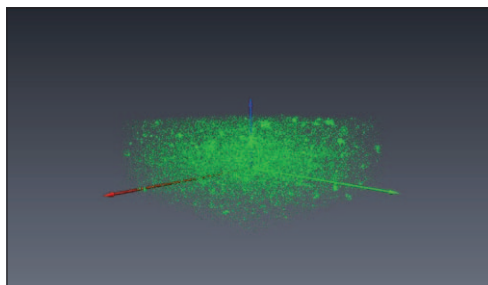


Rys. 6.141. Klasyfikacja procentowa

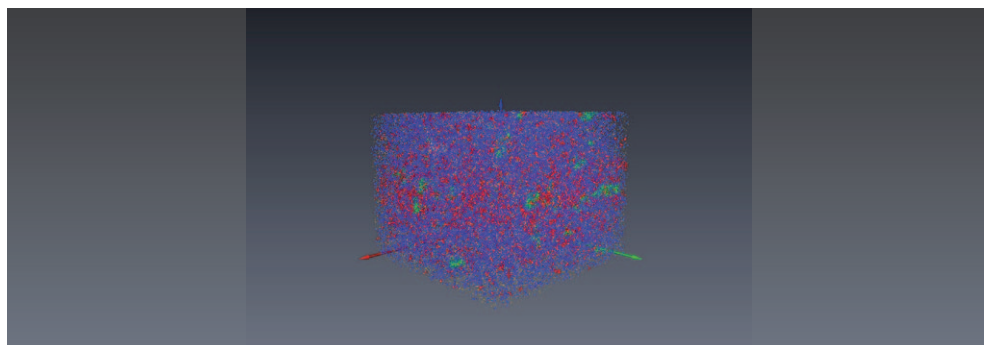
Tablica 49. Próbka stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 13/29; 180 dni, mikrosfera: brak, $K_p = 3,9\%$



Fot. 6.109. Szkielet próbki w 3D



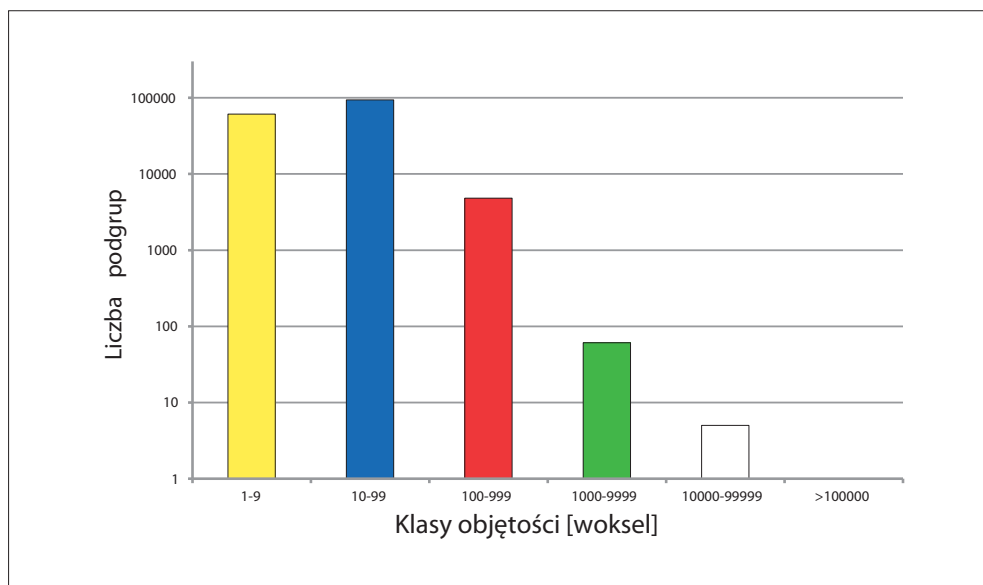
Fot. 6.110. Struktura porów w 3D



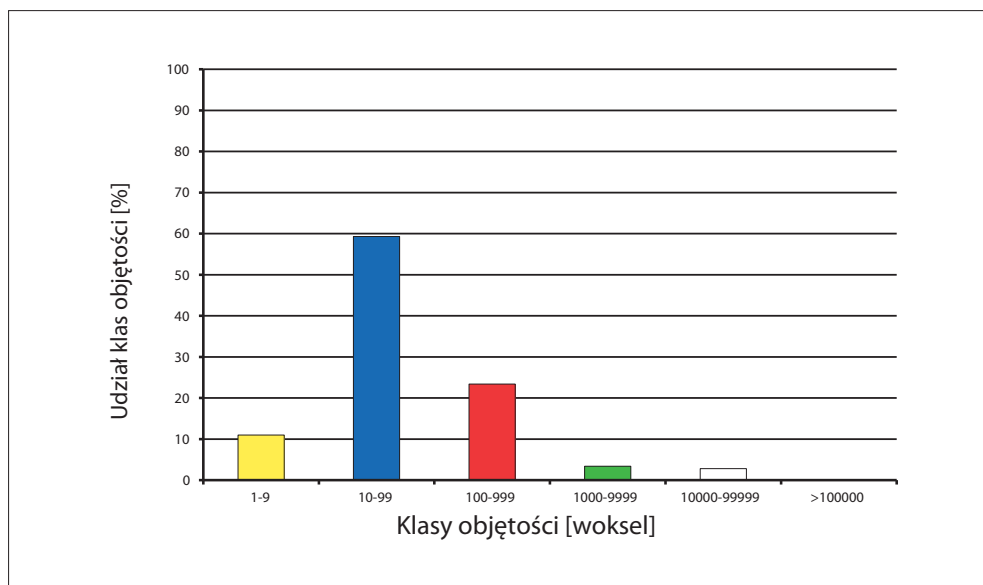
Fot. 6.111. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.83. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	60 886	435 058	11,0
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	93 637	2 339 383	59,3
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	4 820	922 275	23,4
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	61	133 775	3,4
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	5	112 064	2,8
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	0	0	0,0
Suma			159 409	3 942 555	100,0

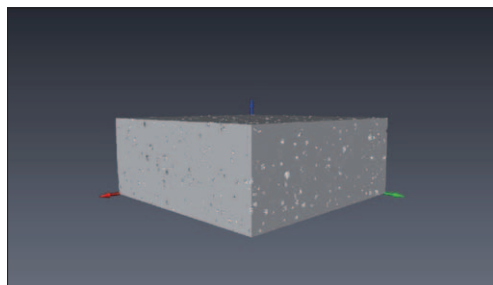


Rys. 6.142. Klasyfikacja ilościowa

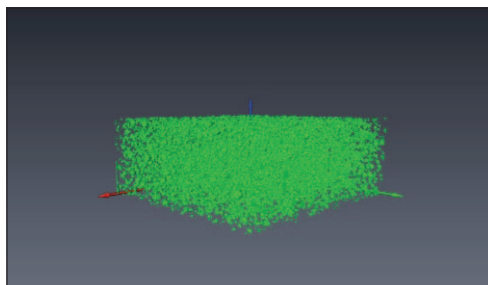


Rys. 6.143. Klasyfikacja procentowa

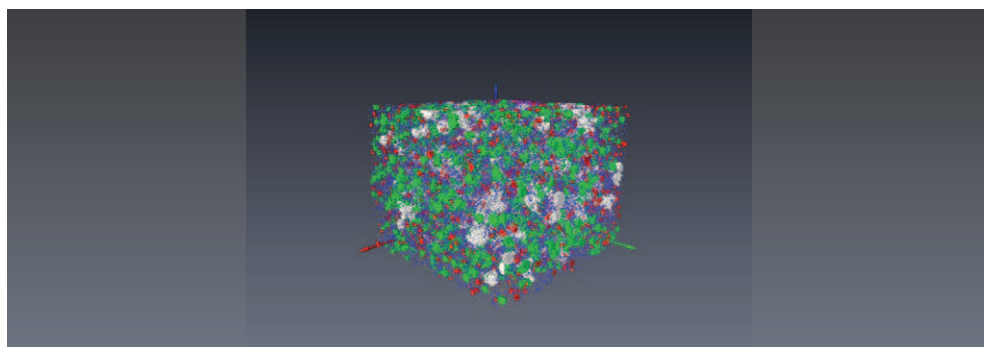
Tablica 50. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 14/31; 180 dni, mikrosfera: 10%, $K_p = 8,8\%$



Fot. 6.112. Szkielet próbki w 3D



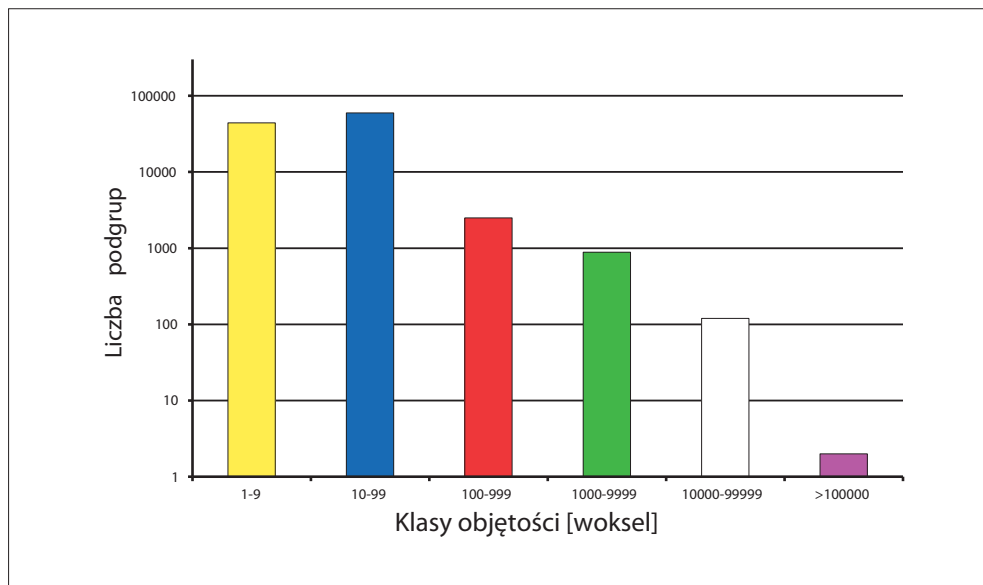
Fot. 6.113. Struktura porów w 3D



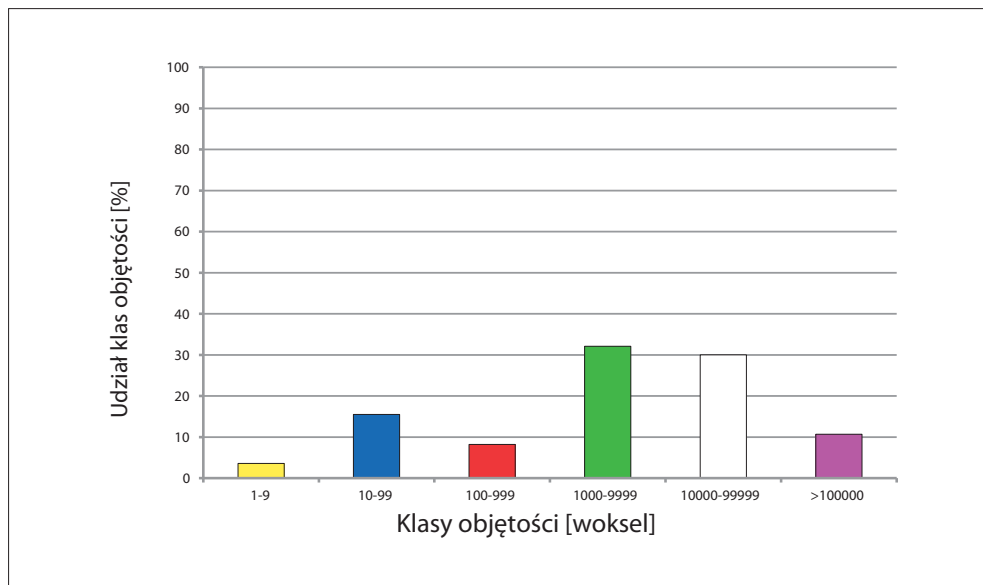
Fot. 6.114. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.84. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	44 053	314 037	3,6
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	59 636	1 357 826	15,5
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	2 493	714 383	8,2
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	887	2 812 854	32,1
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	120	2 623 803	30,0
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	2	934 027	10,7
Suma			107 191	8 756 930	100,0

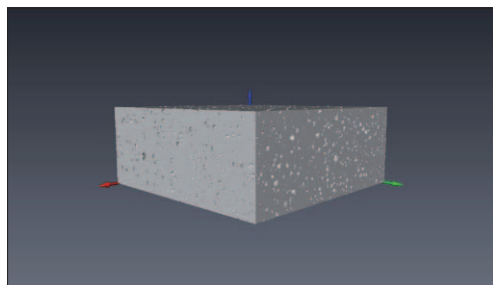


Rys. 6.144. Klasyfikacja ilościowa

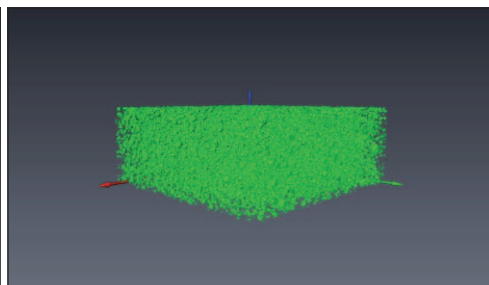


Rys. 6.145. Klasyfikacja procentowa

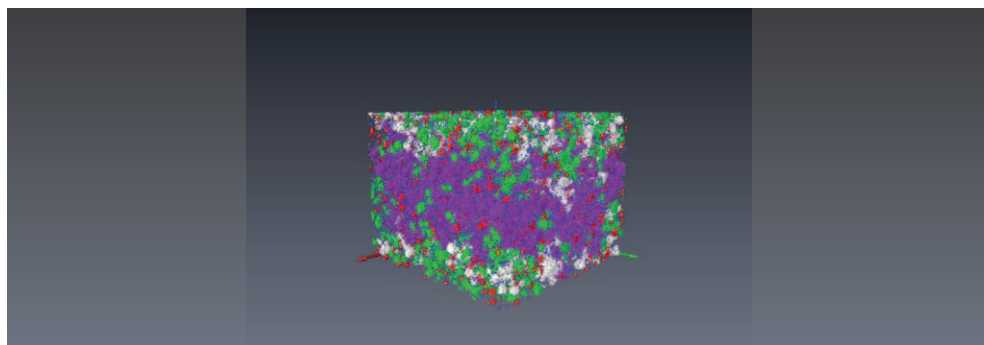
Tablica 51. Próbką stwardniałego zaczynu cementowego z zaczynu nr 15/32; 180 dni, mikrosfera: 20%, Kp = 12,6%



Fot. 6.115. Szkielet próbki w 3D



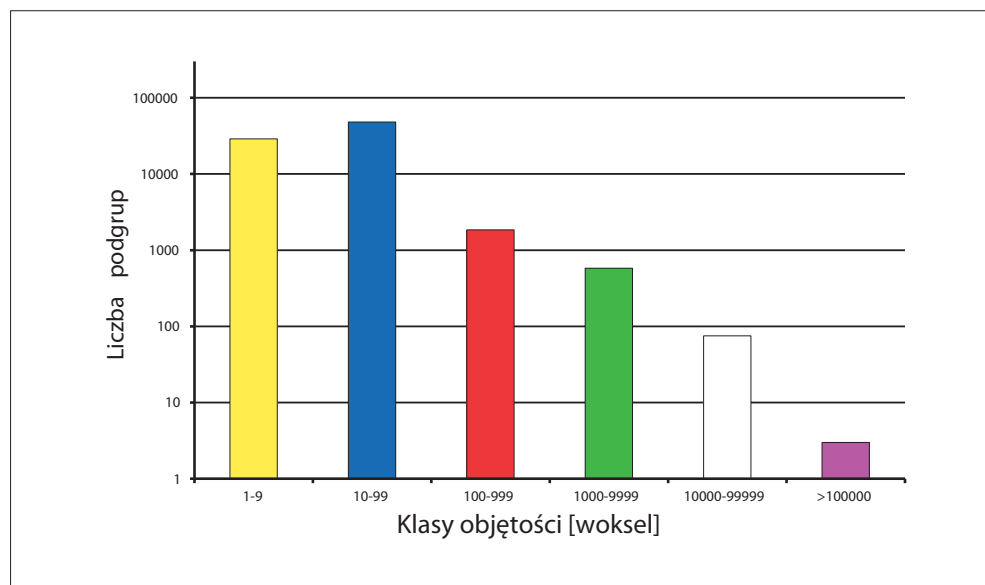
Fot. 6.116. Struktura porów w 3D



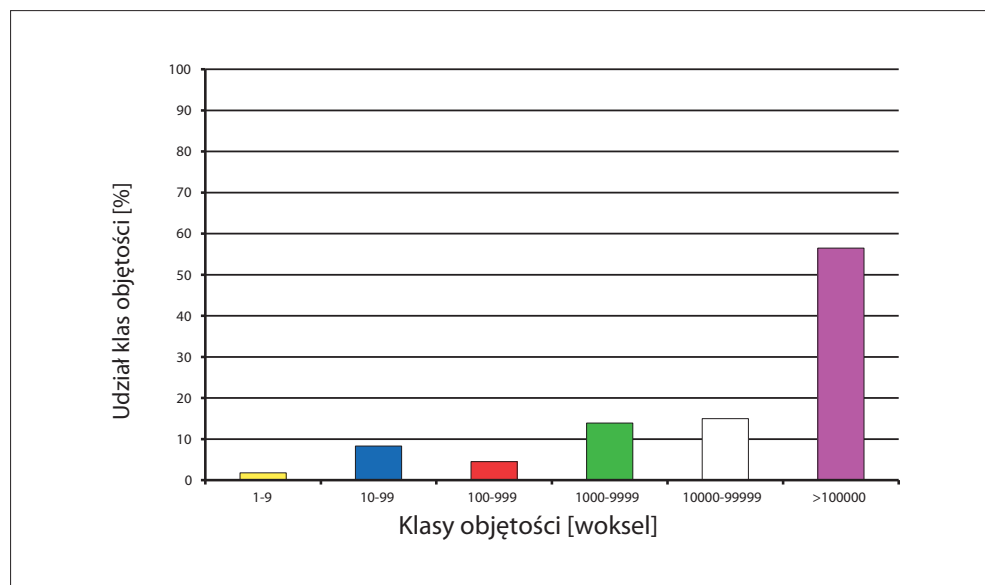
Fot. 6.117. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.85. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	28 857	221 624	1,8
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	47 963	1 037 899	8,3
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	1 852	571 485	4,5
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	578	1 752 982	13,9
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	75	1 884 014	15,0
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	3	7 107 935	56,5
Suma			79 328	12 575 939	100,0

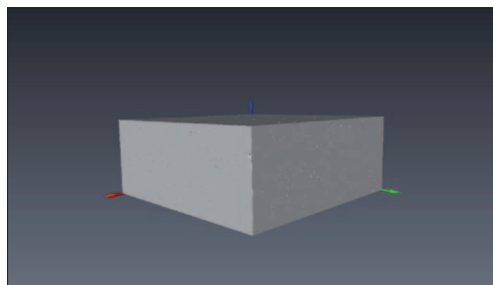


Rys. 6.146. Klasyfikacja ilościowa

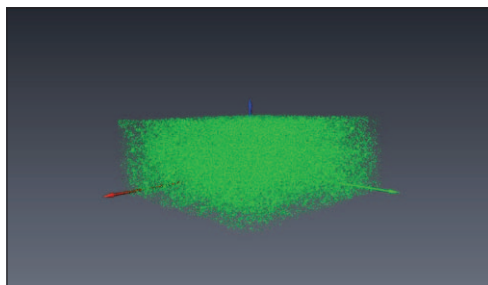


Rys. 6.147. Klasyfikacja procentowa

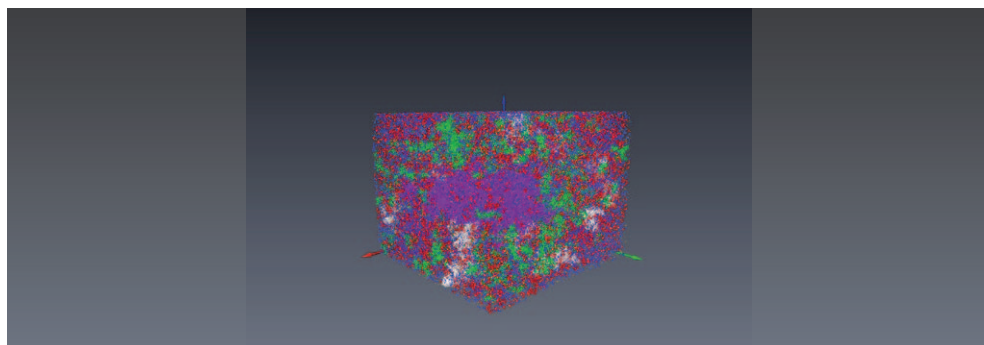
Tablica 52. Próbką stwardniałego zacywnu cementowego z zacywnu nr 16/42; 180 dni, mikrosfera: brak, GS: 7%, Kp = 7,7%



Fot. 6.118. Szkielet próbki w 3D



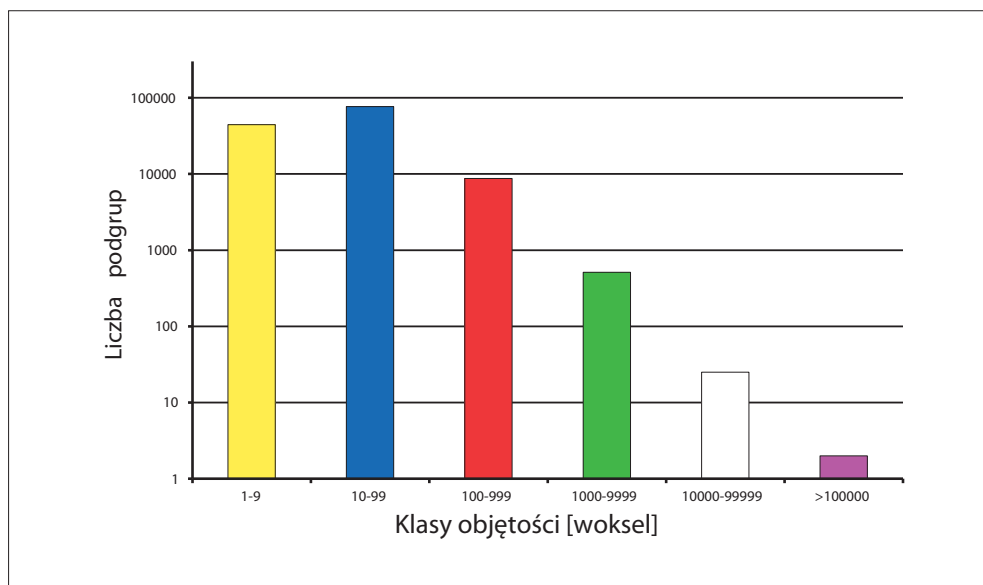
Fot. 6.119. Struktura porów w 3D



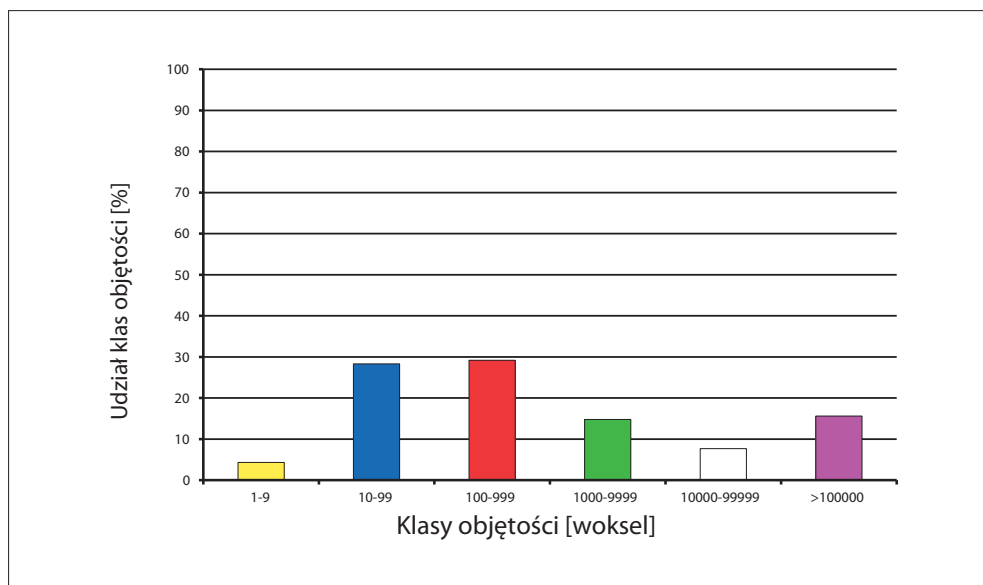
Fot. 6.120. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

Tabela 6.86. Charakterystyka przestrzeni porowej próbki według podziału na klasy

Numer klasy	Objętość klasy [woksel]	Objętość poru [μm^3]	Liczba podgrup w klasie	Objętość klasy [woksel]	Udział klasy [%]
I	1–9	$2 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	44 370	315 574	4,3
II	10–99	$2 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$	76 438	2 072 445	28,3
III	100–999	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	8 737	2 137 776	29,2
IV	1000–9999	$2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$	513	1 081 531	14,8
V	10000–99999	$2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$	25	564 129	7,7
VI	>100000	$>2 \cdot 10^7$	2	1 139 704	15,6
Suma			130 085	7 311 159	100,0



Rys. 6.148. Klasyfikacja ilościowa



Rys. 6.149. Klasyfikacja procentowa

Charakterystyka podsumowująca

Próbki stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 25°C i ciśnieniu 3 MPa (tablice 6.53, 6.70 oraz rys. 6.151) posiadały następujące współczynniki porowatości mikrotomograficznej K_p :

- próbka nr 1/23: bez mikrosfery, 9,8% (po 28 dniach) i 7,5% (po 180 dniach);
- próbka nr 4/33: bez mikrosfery, 11,0% (po 28 dniach) i 8,6% (po 180 dniach);
- próbka nr 2/24: 10% mikrosfery, 16,1% (po 28 dniach) i 13,7% (po 180 dniach);
- próbka nr 3/25: 20% mikrosfery, 23,7% (po 28 dniach) i 20,9% (po 180 dniach).

Próbki stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 40°C i ciśnieniu 15 MPa (tablice 6.53, 6.70 oraz rys. 6.151) posiadały następujące współczynniki porowatości mikrotomograficznej K_p :

- próbka nr 5/14: bez mikrosfery, 7,6% (po 28 dniach) i 6,8% (po 180 dniach);
- próbka nr 8/35: bez mikrosfery, 8,4% (po 28 dniach) i 7,0% (po 180 dniach);
- próbka nr 6/19: 10% mikrosfery, 15,4% (po 28 dniach) i 9,0% (po 180 dniach);
- próbka nr 7/22: 20% mikrosfery, 22,1% (po 28 dniach) i 17,8% (po 180 dniach).

Próbki stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 60°C i ciśnieniu 35 MPa (tablice 6.53, 6.70 oraz rys. 6.151) posiadały następujące współczynniki porowatości mikrotomograficznej K_p :

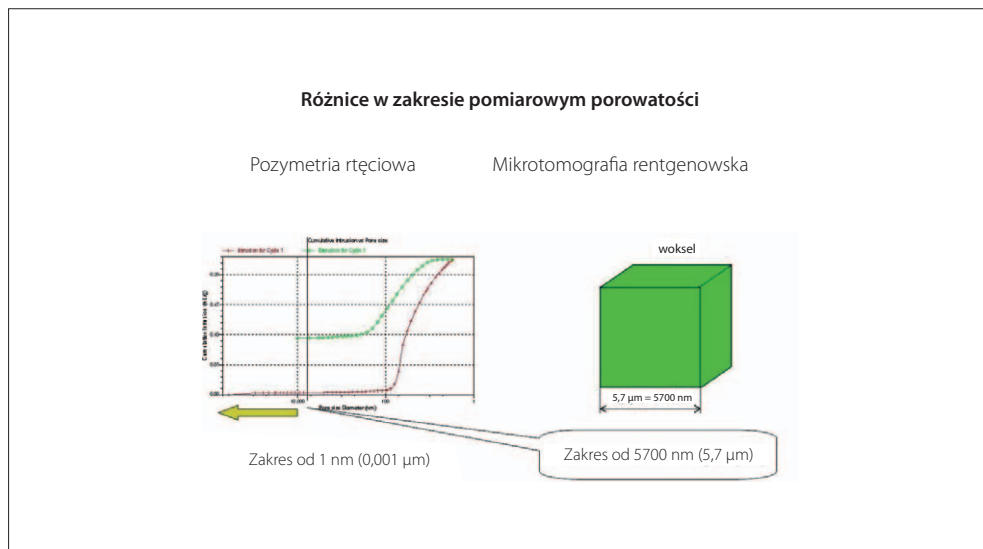
- próbka nr 9/13: bez mikrosfery, 7,4% (po 28 dniach) i 4,5% (po 180 dniach);
- próbka nr 12/40: bez mikrosfery, 8,2% (po 28 dniach) i 6,1% (po 180 dniach);
- próbka nr 10/8: 10% mikrosfery, 14,8% (po 28 dniach) i 9,9% (po 180 dniach);
- próbka nr 11/12: 20% mikrosfery, 15,8% (po 28 dniach) i 13,5% (po 180 dniach).

Próbki stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzujących w temperaturze 80°C i ciśnieniu 42 MPa (tabele 5.53, 6.70 oraz rys. 6.151) posiadały następujące współczynniki porowatości mikrotomograficznej K_p:

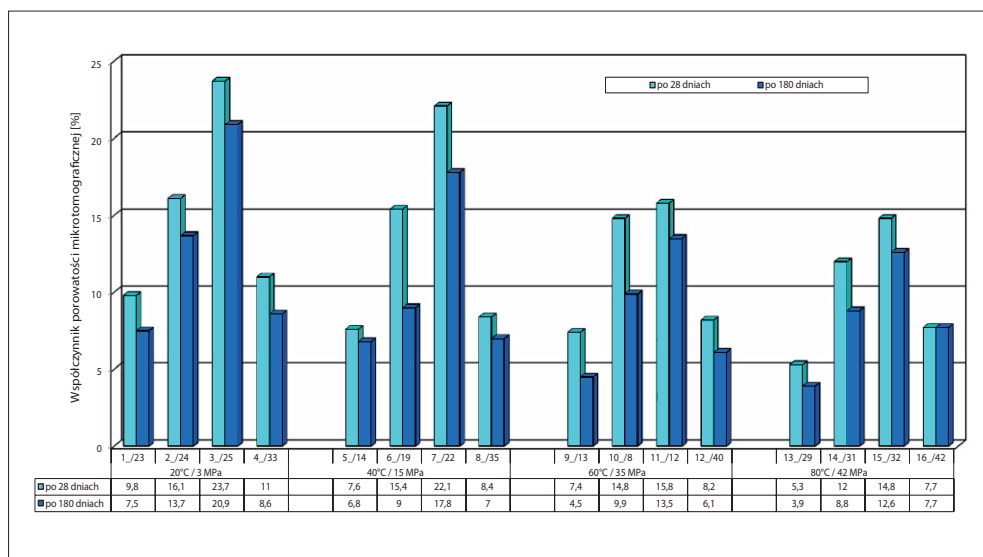
- próbka nr 13/29: bez mikrosfery, 5,3% (po 28 dniach) i 3,9% (po 180 dniach);
- próbka nr 16/42: bez mikrosfery, 7,7% (po 28 dniach) i 7,7% (po 180 dniach);
- próbka nr 14/31: 10% mikrosfery, 12,0% (po 28 dniach) i 8,8% (po 180 dniach);
- próbka nr 15/32: 20% mikrosfery, 14,8% (po 28 dniach) i 12,6% (po 180 dniach).

Analizując uzyskane wyniki badań, stwierdzono, że wraz z upływem czasu hydratacji współczynnik porowatości mikrotomograficznej próbek wzorcowych (cement portlandzki oraz cement wiertniczy) ulegał wzrostowi (tabela 6.48 oraz rys. 6.152). Natomiast rozpatrując próbki stwardniałych zaczynów poddanych modyfikacjom, można zauważyć, że współczynnik porowatości mikrotomograficznej ulegał redukcji dla wszystkich próbek (rys. 6.152–6.155), za wyjątkiem stwardniałego zaczynu nr 16/42, w przypadku którego po 28 i 180 dniach próbka posiadała tę samą wartość K_p = 7,7% (rys. 6.155). Widoczne zagęszczenie mikrostruktury próbek związane było z redukcją procentowego udziału przestrzeni wysokich klas (IV, V, VI), opisujących większe mikroprzestrzenie – przekraczające $2 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$. Z drugiej strony, wraz ze zmniejszaniem się ilości „makroprzestrzeni” wzrastał udział procentowy porów niskich klas (I, II, III), reprezentujących mniejsze pory, o rozmiarach $2 \cdot 10^2$ – $2 \cdot 10^5 \mu\text{m}^3$. Takie zachowanie próbek stwardniałych zaczynów pozwala wnioskować o ich zwiększonej odporności na warunki panujące w otworach o podwyższonym ryzyku wystąpienia ekshalacji gazu. Próbki wykazujące tendencję do zagęszczania się mikrostruktury w trakcie hydratacji pozwalają prognozować, że ich trwałość w długim okresie eksploatacji nie ulegnie nadmiernej destrukcji (korozja stwardniałego zaczynu) w warunkach otworowych.

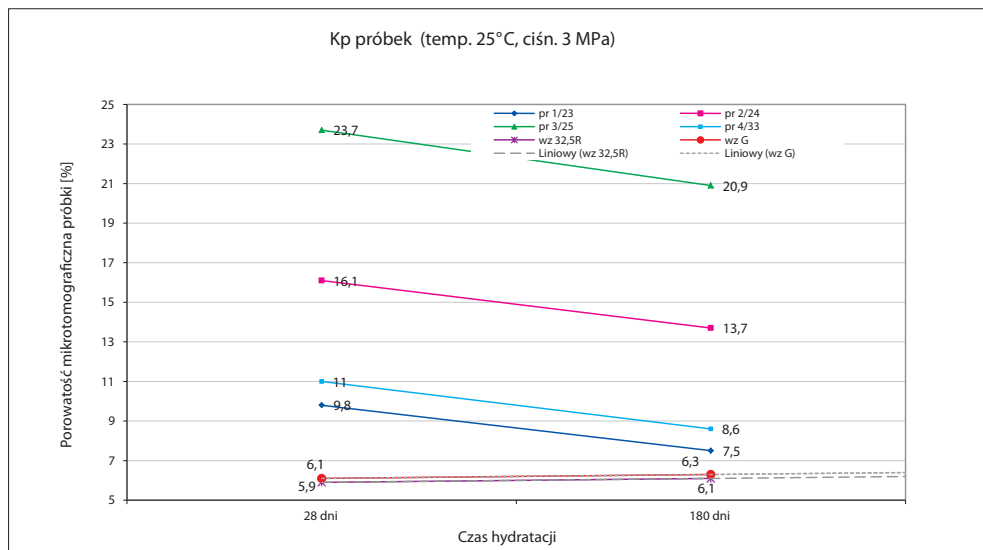
Określany w powyższych badaniach współczynnik porowatości mikrotomograficznej nie odpowiada procentowo porowatości porozymetrycznej, ponieważ te dwie metody badań opisują różne zakresy porowatości. Porozymetria rtęciowa pozwala na wykrycie w badanej próbce przestrzeni od 0,001 μm (1 nm), natomiast mikrotomografia rentgenowska przedstawia najmniejszą przestrzeń porową jako sześcian o boku 5,7 μm (5700 nm), określane mianem woxsel (rys. 6.150). Badanie za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej należy traktować jako uzupełnienie metody porozymetrii rtęciowej, które umożliwia zobrazowanie struktury porowej badanej próbki.



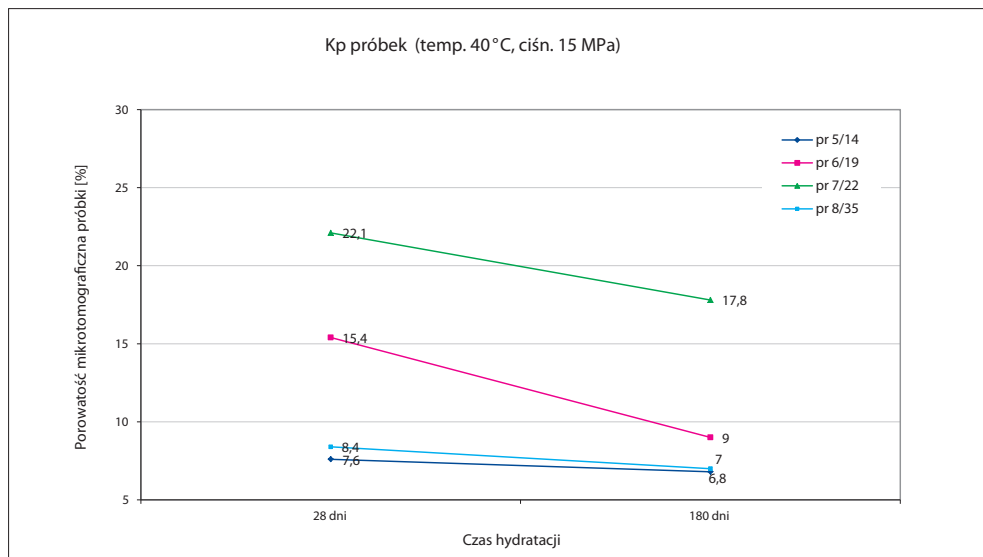
Rys. 6.150. Porównanie zakresu pomiarowego porozymetrii i mikrotomografii



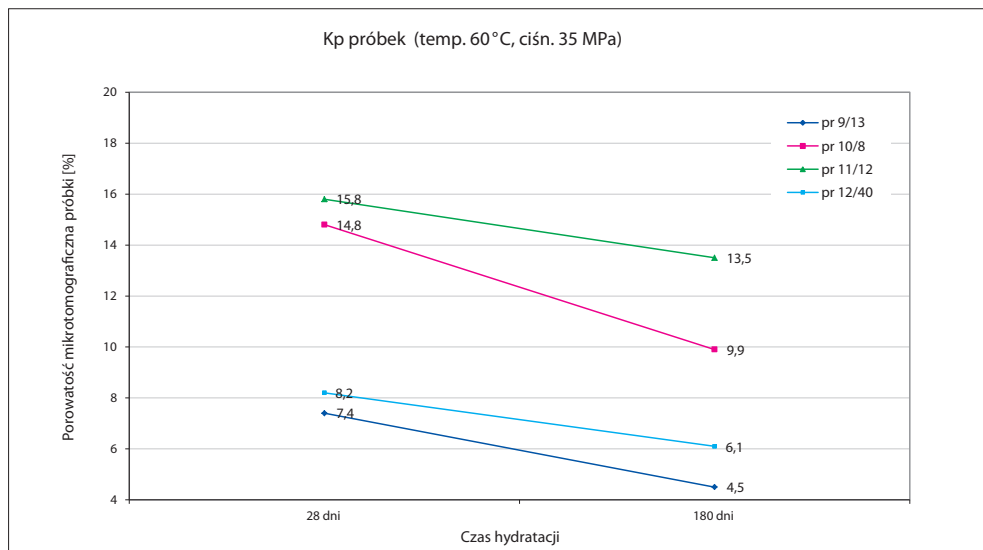
Rys. 6.151. Zestawienie współczynnika porowatości mikrotomograficznej po 28 oraz 180 dniach hydratacji próbek nr 1–16



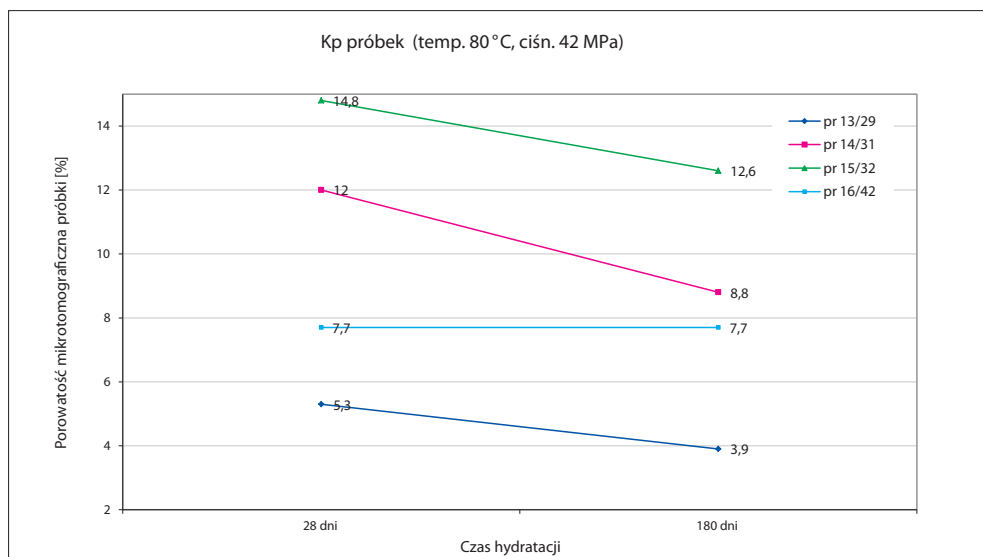
Rys. 6.152. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania



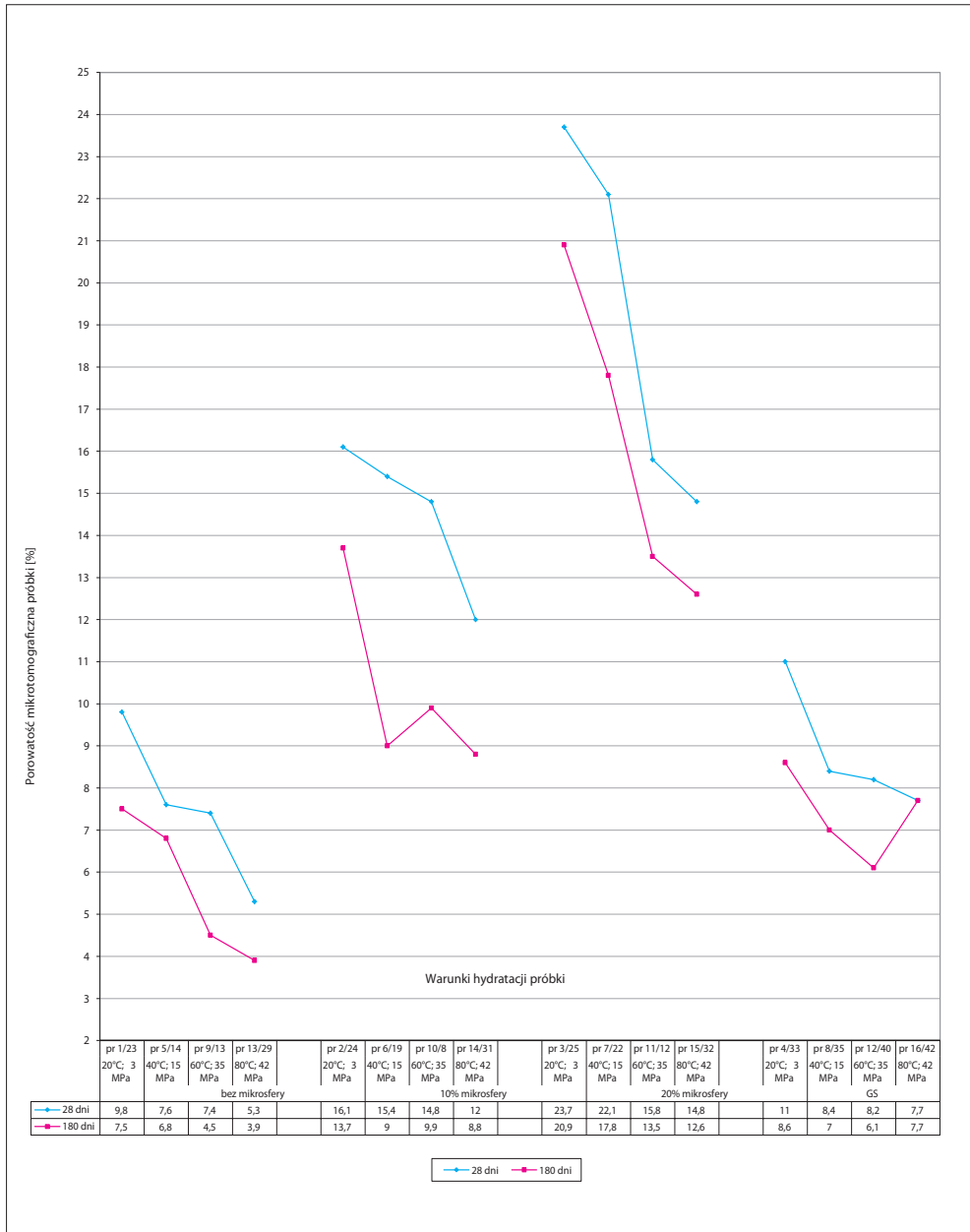
Rys. 6.153. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania



Rys. 6.154. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania



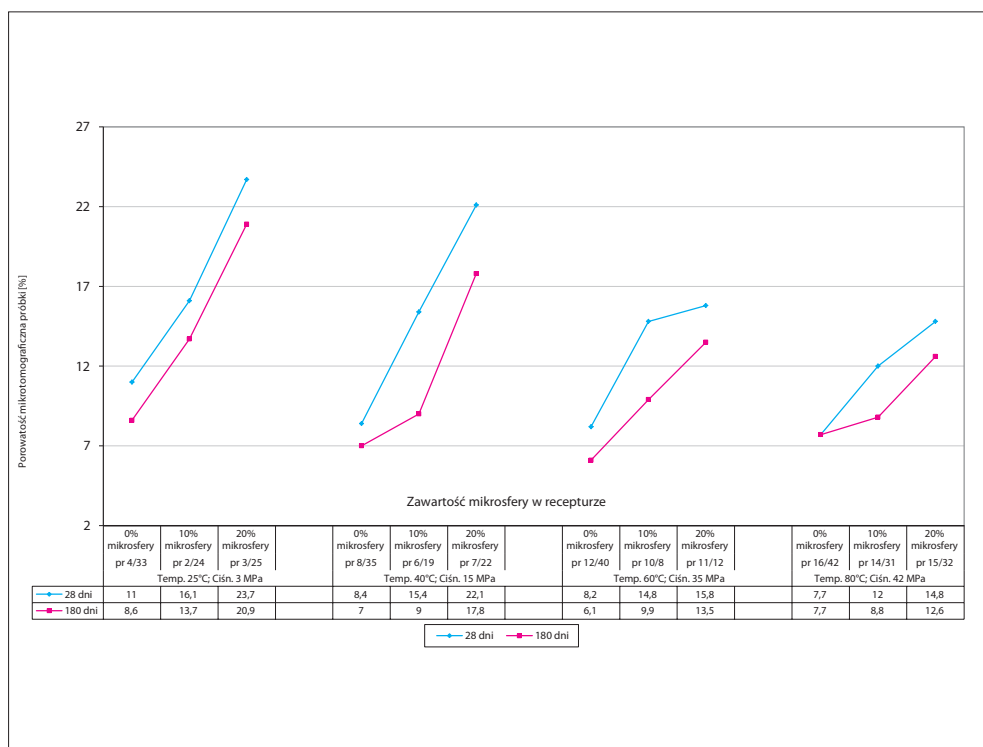
Rys. 6.155. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od czasu deponowania



Rys. 6.156. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od warunków hydratacji (ciśnienie/temperatura)

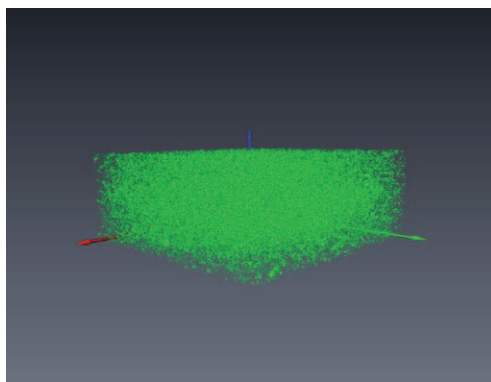
Charakterystycznym czynnikiem wpływającym na mikrostrukturę próbek stwardniałych zaczynów są warunki hydratacji. Analizując uzyskane wartości K_p , a także liczbę oraz jakość występujących w strukturze próbki przestrzeni porowych, widać zagęszczenie się mikrostruktury wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury hydratacji próbki. Na rysunku 6.156 oraz w tabelicy 54 przedstawiono zmiany współczynnika porowatości w zależności od warunków hydratacji po danym okresie (28 dni, 180 dni).

Drugim czynnikiem wpływającym na strukturę stwardniałych zaczynów jest zawartość dodatków regulujących gęstość zaczynu (mikrosfera). Na rysunku 6.175 przedstawiono wzrost K_p wraz ze wzrostem zawartości mikrosfery po czasie hydratacji 28 i 180 dni; w tabelicy 99 pokazano ponadto wizualizację zmiany struktury porowej wraz ze wzrostem dodatku mikrosfery po 180-dniowej hydratacji. We wszystkich rozpatrywanych przypadkach widoczny jest wzrost porowatości ze zwiększaniem się zawartości mikrosfery.

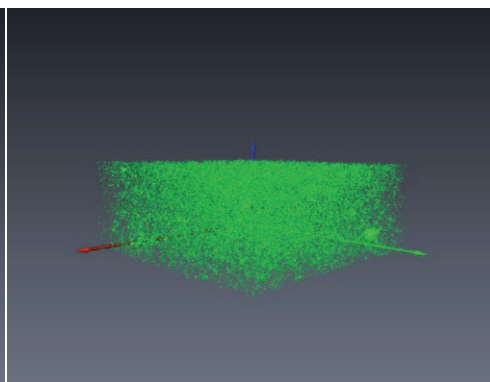


Rys. 6.157. Zmiany współczynnika porowatości mikrotomograficznej próbek stwardniałych zaczynów w zależności od ilości mikrosfery

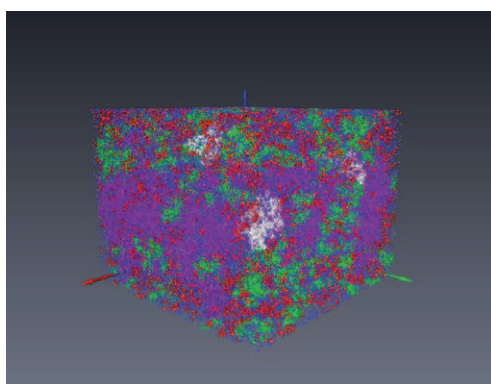
Tablica 53. Zmiana struktury 3D porów dla próbek i wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup w zależności od czasu sezonowania: 28–180 dni



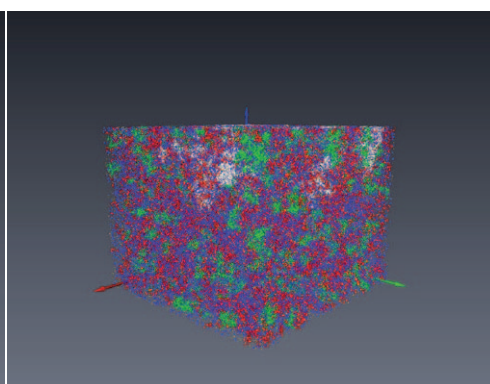
Fot. 6.121. Struktura porów 3D



Fot. 6.122. Struktura porów 3D



Fot. 6.123. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

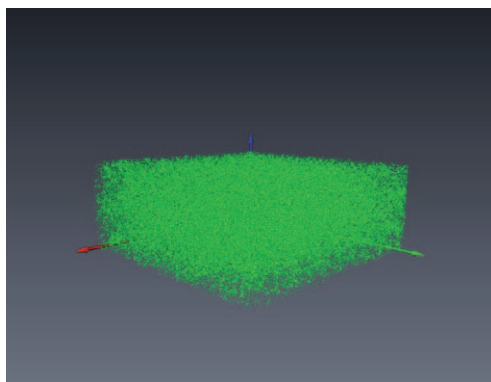


Fot. 6.124. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

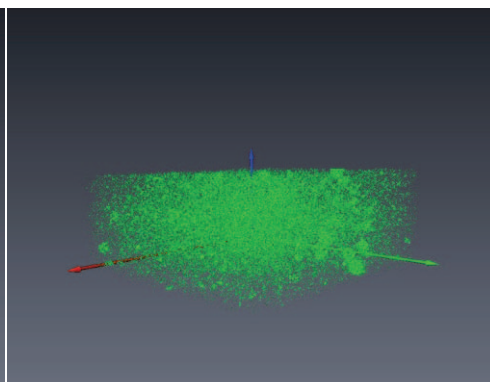
Próbka nr 9/13, 28 dni, $K_p = 7,4\%$

Próbka nr 9/13, 180 dni, $K_p = 4,5\%$

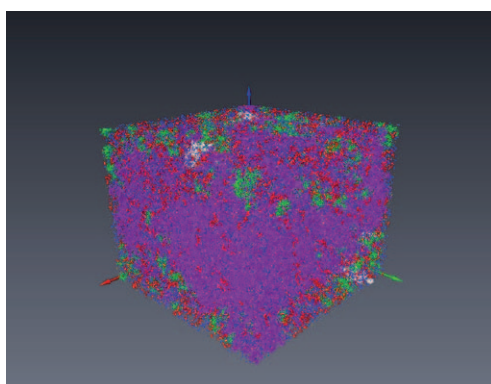
Tablica 54. Zmiana struktury 3D porów dla próbek i wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup w zależności od warunków hydratacji



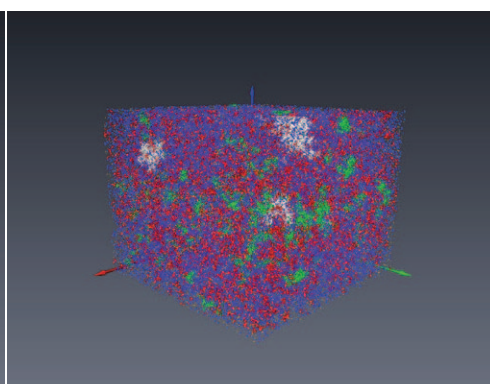
Fot. 6.125. Struktura porów w 3D



Fot. 6.126. Struktura porów w 3D



Fot. 6.127. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

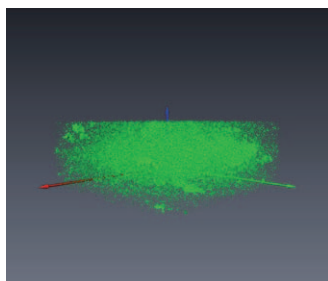


Fot. 6.128. Wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup

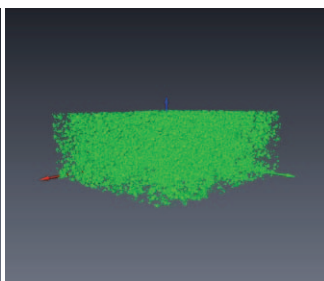
**Próbka nr 1/23, 28 dni,
T = 25°C, p = 3 MPa, Kp = 9,8%**

**Próbka nr 13/29, 28 dni,
T = 80°C, p = 42 MPa, Kp = 5,3%**

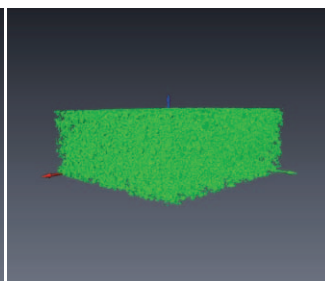
Tablica 55. Zmiana struktury 3D porów dla próbek i wizualizacja ilościowa poszczególnych podgrup w zależności od ilości mikrosfery



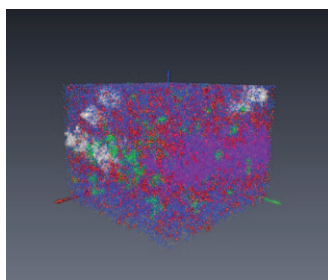
Fot. 6.129.
Struktura porów
w 3D



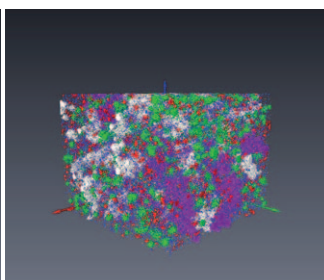
Fot. 6.130.
Struktura porów
w 3D



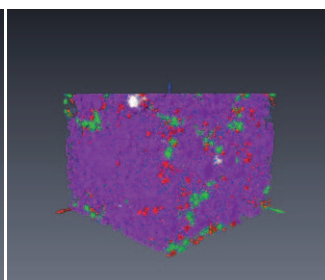
Fot. 6.131.
Struktura porów
w 3D



Fot. 6.132.
Wizualizacja ilościowa
poszczególnych
podgrup



Fot. 6.133.
Wizualizacja ilościowa
poszczególnych
podgrup



Fot. 6.134.
Wizualizacja ilościowa
poszczególnych
podgrup

**Próbka nr 5/14, 180 dni,
mikrosfera 0,0%
 $K_p = 6,8\%$**

**Próbka nr 6/19, 180 dni,
mikrosfera 10,0%
 $K_p = 9,0\%$**

**Próbka nr 7/22, 180 dni,
mikrosfera 20,0%
 $K_p = 17,8\%$**

6.4.5. Wyniki badań struktury stwardniałych zaczynów cementowych z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej

Mikrostruktura przełamów zaczynów cementowych została zbadana za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Nova NanoSEM 200. Zgodnie z harmonogramem w celu przeprowadzenia obserwacji z próbek po 28 dniach oraz 24 miesiącach reakcji wykonano przełamy. Do obserwacji oraz punktowej analizy chemicznej zastosowano powiększenie 2000×.

Prowadzone testy miały na celu poznanie składu fazowego próbek w określonych punktach oraz charakterystyki morfologicznej badanych próbek. Sporządzone próbki stwardniałych zaczynów cementowych hydratyzowały w temperaturach od 25°C do 80°C przy ciśnieniu od 3 MPa do 42 MPa. Obserwacje mikrostruktury badanych próbek prezentują fotografie od 6.135 do 6.166.

Próbki dla warunków hydratacji: temperatura 25°C, ciśnienie 3 MPa

Na fotografiach 6.135 i 6.136 widoczna jest mikrostruktura zaczynu sporządzonego na bazie cementu portlandzkiego po czasie hydratacji 28 dni w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 3 MPa. Wynik analizy pierwiastkowej próbki świadczy o obecności fazy C–S–H w punkcie P1 oraz wtrąceniach $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w punkcie drugim. W próbce nr 1 po 28-dniowej hydratacji widoczne są nierówności i pozostałości po ziarnach. Ta sama próbka hydratyzująca 730 dni (fot. 6.136) wykazuje obecność bardziej zwartej mikrostruktury o płaskim przełomie, bez zauważalnych pozostałości ziaren substratów.

Próbka uzyskana z zaczynów nr 2 oraz 3 (fot. 6.137–6.140) zawiera dodatek mikrosfery odpowiednio 10% i 20% wagowo w stosunku do masy cementu. W próbkach hydratyzujących 28 dni (fot. 6.137 i 6.139) widoczne są spękania na granicy kontaktu mikrosfera–stwardniały zaczyn cementowy, natomiast po 730 dniach hydratacji (fot. 6.138 i 140) można zaobserwować pęknięcia mikrosfer, co świadczy o większej przyczepności na kontakcie cząstki mikrosfery z zaczynem cementowym. Próbka nr 2 po 28 dniach hydratacji (fot. 6.137) wykazuje obecność mikrosfer, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz fazy C–S–H, natomiast w próbce nr 3 dodatkowo widoczny jest glinokrzemian w punkcie 1 po 28 dniach hydratacji (fot. 6.139).

Próbka otrzymana z zaczynu nr 4 (fot. 6.141 i 6.142) nie zawiera dodatku mikrosfery. Receptura ta poddana została modyfikacji przy użyciu dodatku zapobiegającego migracji gazu GS w ilości 7%. Stwardniały zaczyn wykazuje po 28 dniach hydratacji obecność włóknistej fazy C–S–H, która po 730 dniach zamienia się w fazę C–S–H typu III i IV (forma zwartej żelu). Podobnie jak w poprzednich próbkach tak samo w tej przełam po czasie hydratacji

730 dni jest bardziej zwarty oraz występuje mniej pustych przestrzeni niż w przypadku próbki po 28-dniowej hydratacji.

Próbki dla warunków hydratacji: temperatura 40°C, ciśnienie 15 MPa

Obrazy mikrostruktury próbek stwardniałych zaczynów oznaczonych numerami od 5 do 8 przedstawione są na fotografiach od 6.143 do 6.150. Charakteryzują się one składami receptur analogicznymi do poprzedniej grupy, czyli: 0% mikrosfer – próbka nr 5; 10% mikrosfer – próbka nr 6; 20% mikrosfer – próbka nr 7; 7% dodatku GS – próbka nr 8. Receptury zaczynów modyfikowane były w sposób umożliwiający zastosowanie ich w powyższych warunkach otworowych. Brano pod uwagę parametry reologiczne, czasy gęstnienia, wiązania oraz wartości filtracji i ograniczenie migracji gazu.

Próbki wykazują właściwości podobne do poprzedniej grupy; zauważalna jest faza C–S–H typu II, widoczne są pustki oraz pęknięcia mikrosfer na granicy kontaktowej w próbkach po czasie hydratacji 28 dni. Wydaje się, że w tej grupie próbek uzyskano wyższy stopień przereagowania niż w grupie dla warunków z temperaturą 25°C i ciśnieniem 3 MPa.

Próbki dla warunków hydratacji: temperatura 60°C i ciśnienie 35 MPa

Fotografie od 6.151 do 6.158 przedstawiają obrazy mikrostruktury oraz składy fazowe w punktach próbek stwardniałych zaczynów oznaczonych numerami 9–12. Składy receptur były analogiczne jak w poprzedniej grupie: 0% mikrosfer – próbka nr 9; 10% mikrosfer – próbka nr 10; 20% mikrosfer – próbka nr 11; 7% dodatku GS – próbka nr 12. W tej grupie badanych próbek faza C–S–H o charakterze włóknistym jest mniej zwarta. Można również zaobserwować mniejszą zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$, co świadczy o zachodzeniu reakcji pucolanowej. Mimo zwiększonego ciśnienia oraz temperatury hydratacji ziarna mikrosfer nie zostały naruszone (zachowały pierwotny kształt). Widoczne miejscowe spękania powstały najprawdopodobniej podczas przygotowywania próbki i nie świadczą o nieciągłości materiału badawczego.

Próbki dla warunków hydratacji: temperatura 80°C, ciśnienie 42 MPa

Obrazy mikrostruktury próbek stwardniałych zaczynów oznaczonych numerami od 13 do 16 przedstawiono na fotografiach od 6.159 do 6.166. Składy receptur były analogiczne jak w poprzedniej grupie, czyli: 0% mikrosfer – próbka nr 13; 10% mikrosfer – próbka nr 14; 20% mikrosfer – próbka nr 15; 7% dodatku GS – próbka nr 16. W tej grupie po 28 dniach hydratacji obserwuje się pękanie na granicach mikrosfera–zaczyn cementowy, natomiast po czasie hydratacji 730 dni można zauważyć pękanie idące poprzez mikrosferę.

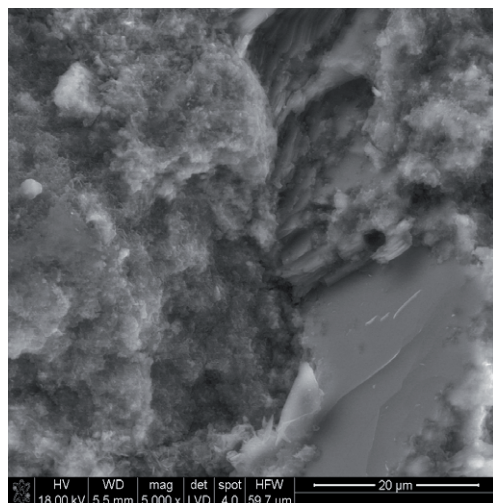
Świadczy to o poprawie jakości strefy kontaktowej mikrosfera–zaczyn cementowy, wynikającej najprawdopodobniej z większego zaawansowania reakcji pucolanowej. W próbkach hydratyzujących 28 dni widoczny jest $\text{Ca}(\text{OH})_2$, natomiast po 730-dniowej hydratacji nie obserwuje się znaczących ilości wodorotlenku wapnia.

Konkludując, na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że próbki po 28 dniach hydratacji cechuje mikrostruktura o niejednolitej powierzchni przełamu oraz dużej ilości pozostałości po ziarnach. Dodatkowo próbki powstałe z zaczynów cementowych zawierających mikrosfery pękają na granicy styku mikrosfera–zaczyn cementowy, co świadczy o niskiej przyczepności na granicy oraz mniejszej wytrzymałości mechanicznej powstałego stwardniałego zaczynu cementowego. Próbki te również wykazują przechodzenie fazy C–S–H z włóknistej na żelową.

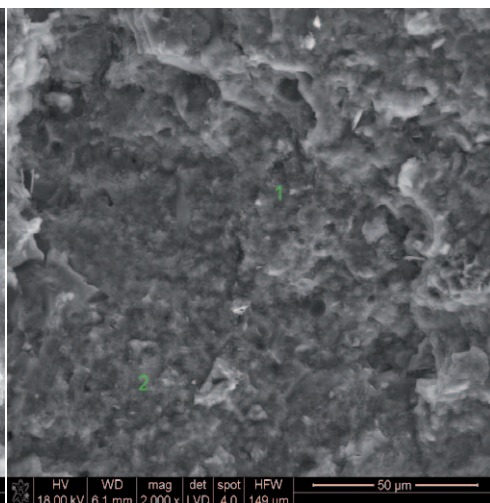
Natomiast próbki po hydratacji trwającej 730 dni mają bardziej równomierną powierzchnię, o mniejszej ilości pustych przestrzeni. Ziarna mikrosfer są mocno związane z zaczynem cementowym, a pęknięcia występują w poprzek cząstek mikrosfer, co wskazuje na lepszą jakość strefy kontaktowej mikrosfera–zaczyn cementowy.

Struktura stwardniałych zaczynów hydratyzujących przez 730 dni w temperaturach od 60°C do 80°C wykazuje mniej zwartą fazę C–S–H niż w przypadku próbek hydratyzujących w temperaturach 25–40°C. Obserwuje się większe ilości włóknistych form fazy C–S–H, mniej natomiast form zwartych.

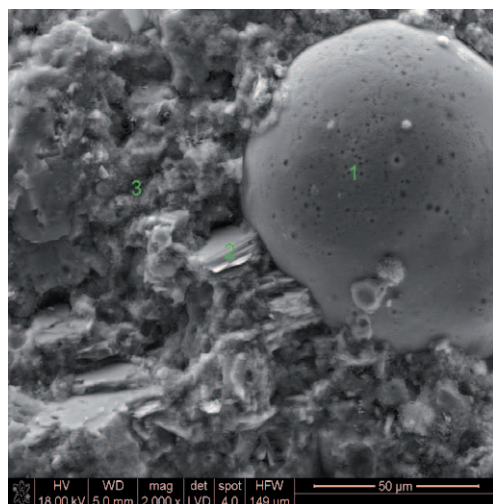
Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że wykonane receptury zaczynów po stwardnieniu cechuje jednolita struktura, która ulega zagęszczeniu wraz z upływem czasu hydratacji. Otrzymane próbki stwardniałych zaczynów cementowych wykazują podwyższoną trwałość (podwyższona aktywność pucolanowa) oraz odporność na migrację gazu, co umożliwi stosowanie powyższych receptur na złożach o podwyższonym ryzyku wystąpienia migracji gazu.



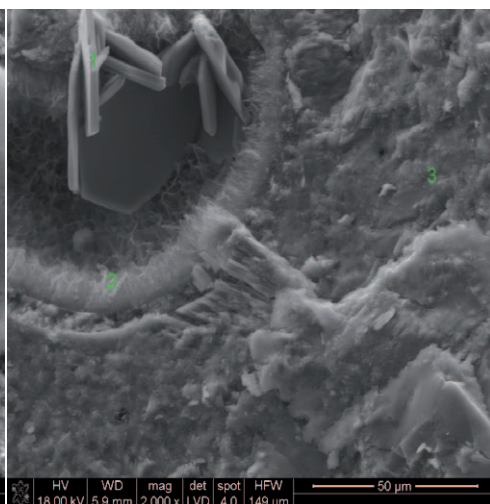
Fot. 6.135. Mikrostruktura przełamu próbki nr 1/23 po 28 dniach, powiększenie 2000×



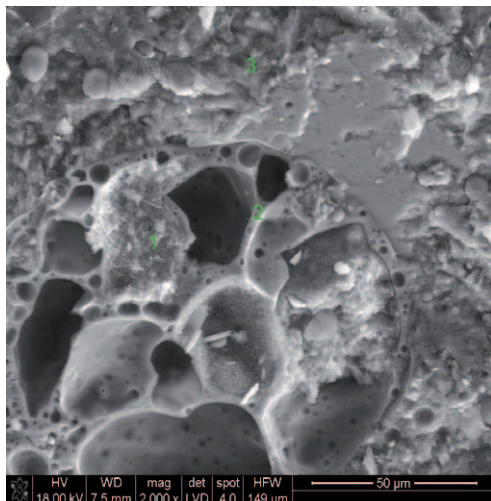
Fot. 6.136. Mikrostruktura przełamu próbki nr 1/23 po 730 dniach, powiększenie 2000×



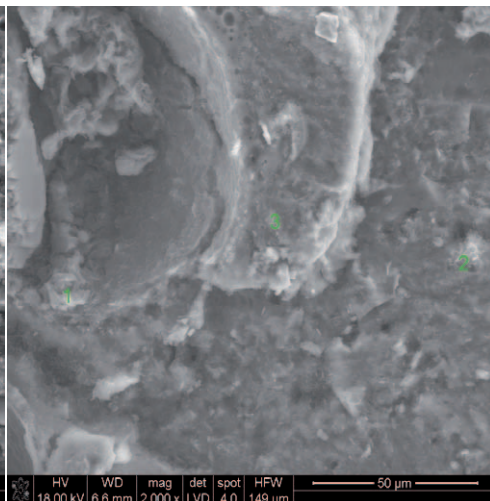
Fot. 6.137. Mikrostruktura przełamu próbki nr 2/24 po 28 dniach, powiększenie 2000×



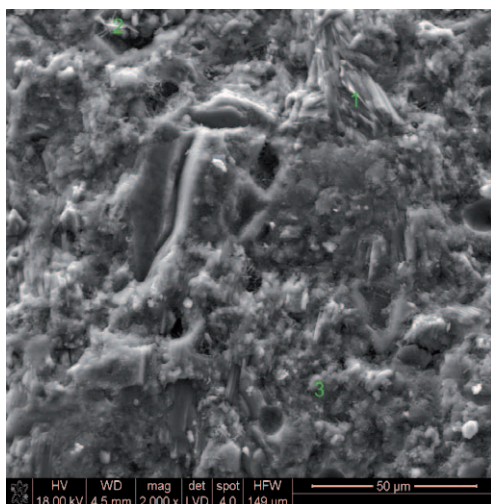
Fot. 6.138. Mikrostruktura przełamu próbki nr 2/24 po 730 dniach, powiększenie 2000×



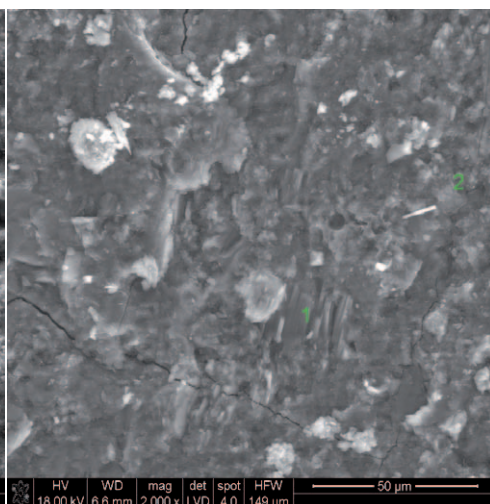
Fot. 6.139. Mikrostruktura przełamu próbki nr 3/25 po 28 dniach, powiększenie 2000×



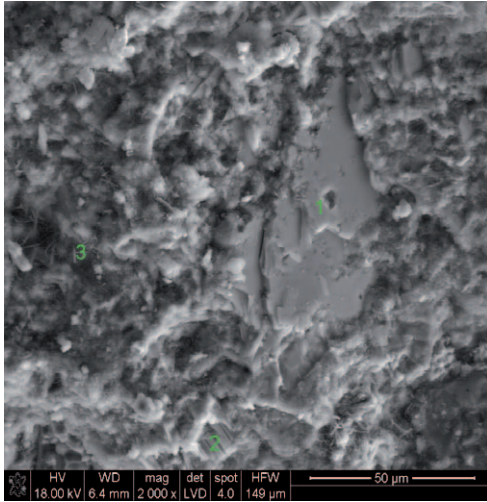
Fot. 6.140. Mikrostruktura przełamu próbki nr 3/25 po 730 dniach, powiększenie 2000×



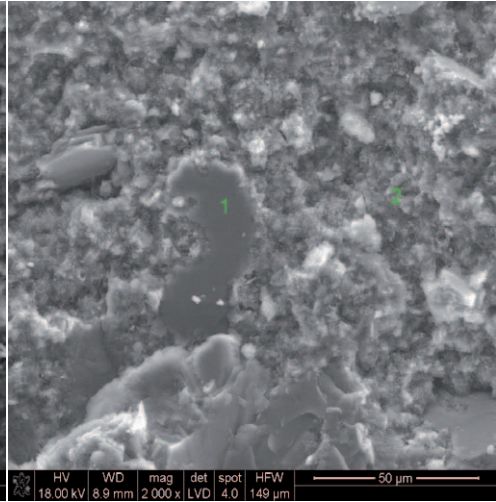
Fot. 6.141. Mikrostruktura przełamu próbki nr 4/33 po 28 dniach, powiększenie 2000×



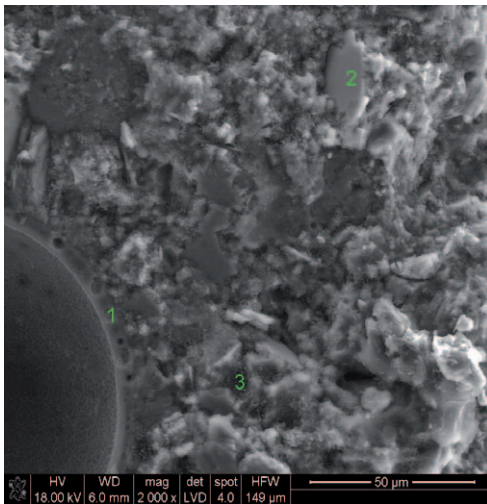
Fot. 6.142. Mikrostruktura przełamu próbki nr 4/33 po 730 dniach, powiększenie 2000×



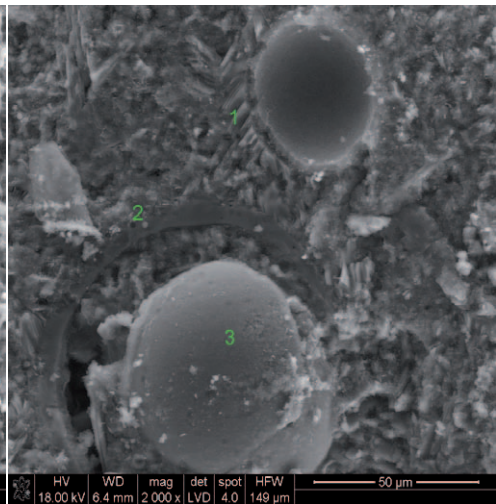
Fot. 6.143. Mikrostruktura przełamu próbki nr 5/14 po 28 dniach, powiększenie 2000×



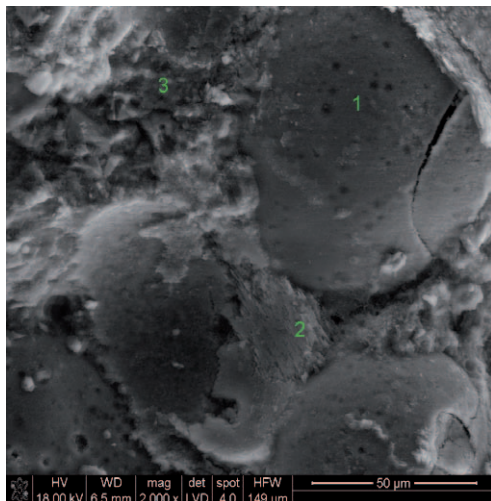
Fot. 6.144. Mikrostruktura przełamu próbki nr 5/14 po 730 dniach, powiększenie 2000×



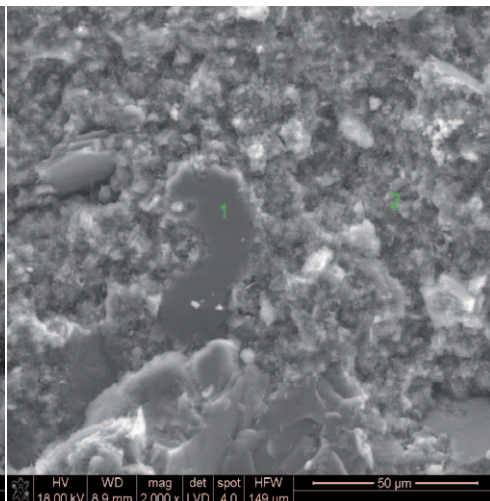
Fot. 6.145. Mikrostruktura przełamu próbki nr 6/19 po 28 dniach, powiększenie 2000×



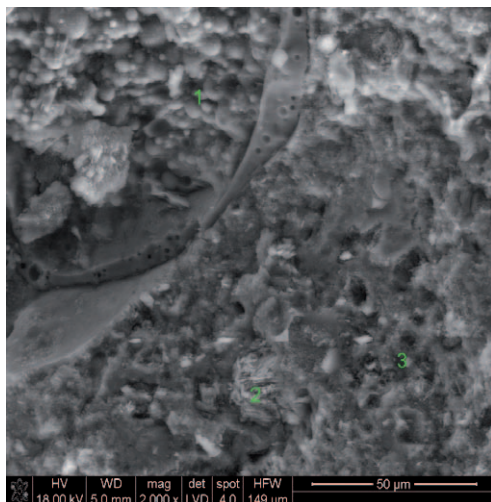
Fot. 6.146. Mikrostruktura przełamu próbki nr 6/19 po 730 dniach, powiększenie 2000×



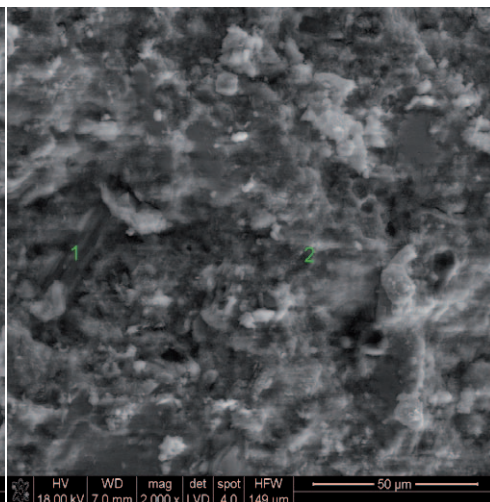
Fot. 6.147. Mikrostruktura przełamu próbki nr 7/22 po 28 dniach, powiększenie 2000×



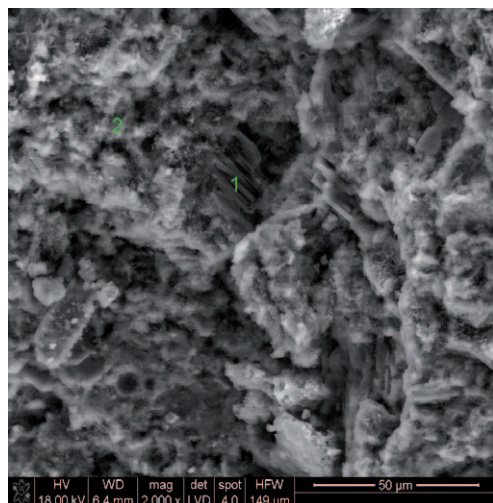
Fot. 6.148. Mikrostruktura przełamu próbki nr 7/22 po 730 dniach, powiększenie 2000×



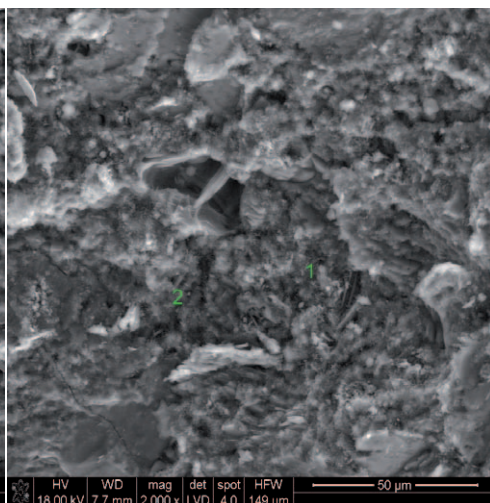
Fot. 6.149. Mikrostruktura przełamu próbki nr 8/35 po 28 dniach, powiększenie 2000×



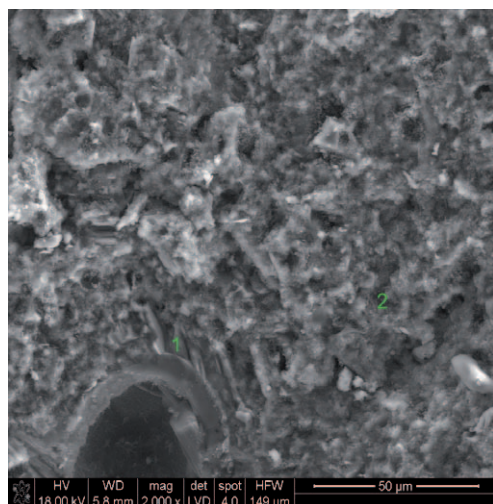
Fot. 6.150. Mikrostruktura przełamu próbki nr 8/35 po 730 dniach, powiększenie 2000×



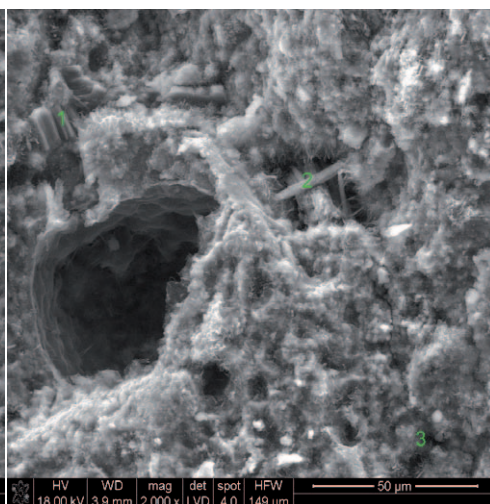
Fot. 6.151. Mikrostruktura przełamu próbki nr 9/13 po 28 dniach, powiększenie 2000×



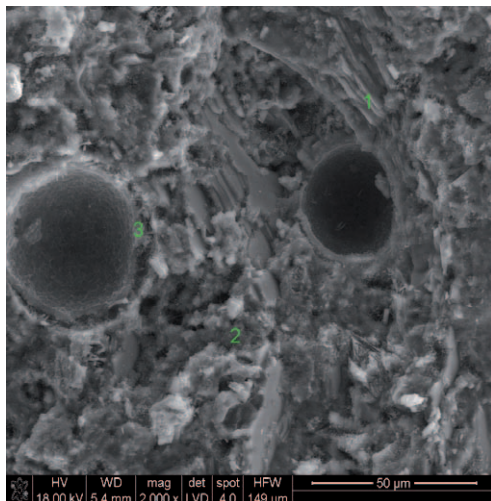
Fot. 6.152. Mikrostruktura przełamu próbki nr 9/13 po 730 dniach, powiększenie 2000×



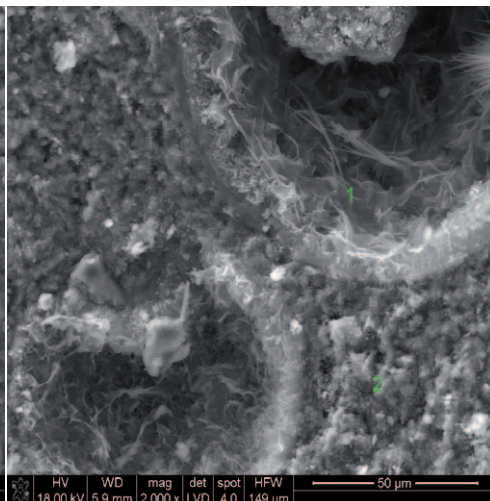
Fot. 6.153. Mikrostruktura przełamu próbki nr 10/8 po 28 dniach, powiększenie 2000×



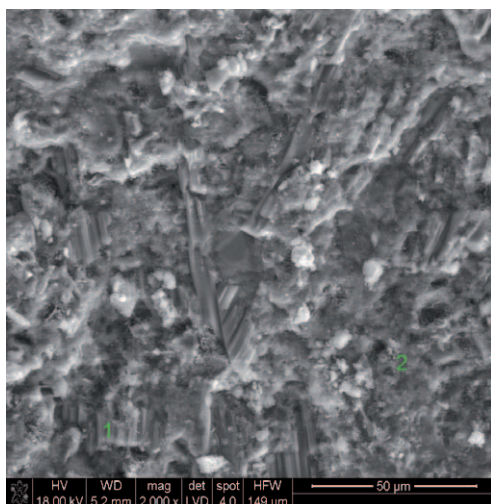
Fot. 6.154. Mikrostruktura przełamu próbki nr 10/8 po 730 dniach, powiększenie 2000×



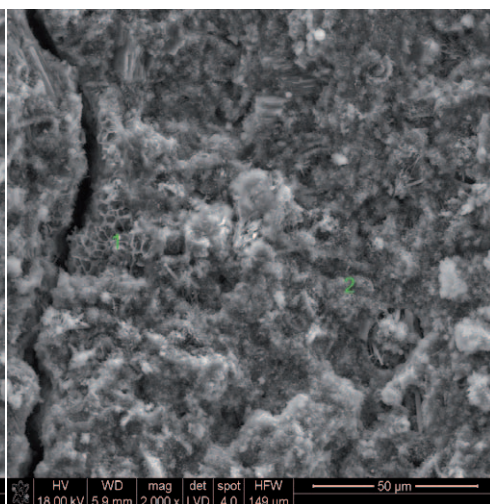
Fot. 6.155. Mikrostruktura przełamu próbki nr 11/12 po 28 dniach, powiększenie 2000×



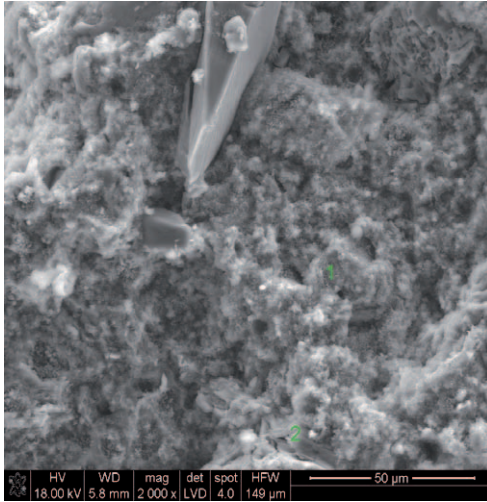
Fot. 6.156. Mikrostruktura przełamu próbki nr 11/12 po 730 dniach, powiększenie 2000×



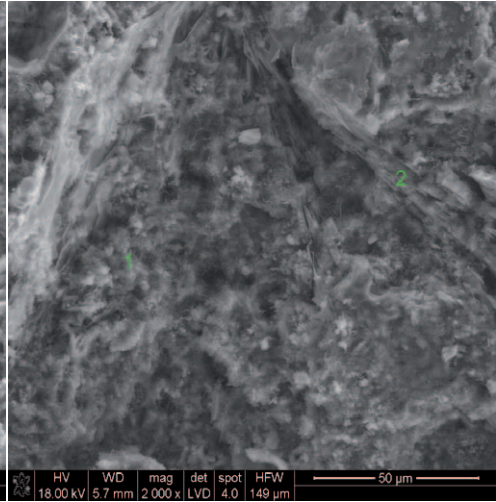
Fot. 6.157. Mikrostruktura przełamu próbki nr 12/40 po 28 dniach, powiększenie 2000×



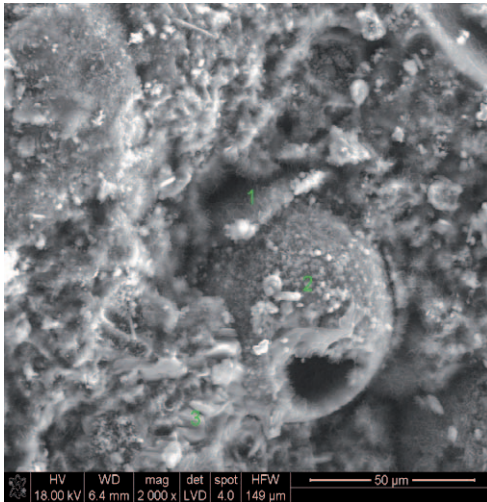
Fot. 6.158. Mikrostruktura przełamu próbki nr 12/40 po 730 dniach, powiększenie 2000×



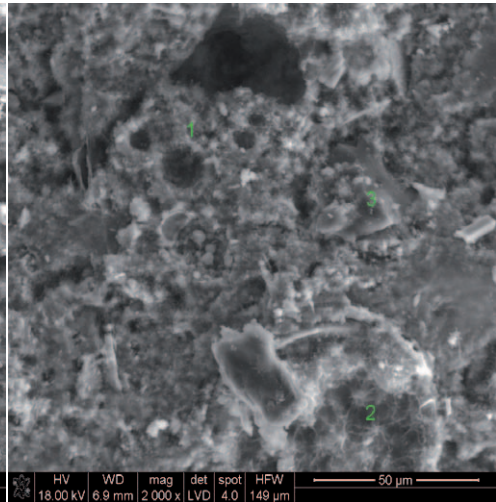
Fot. 6.159. Mikrostruktura przełamu próbki nr 13/29 po 28 dniach, powiększenie 2000×



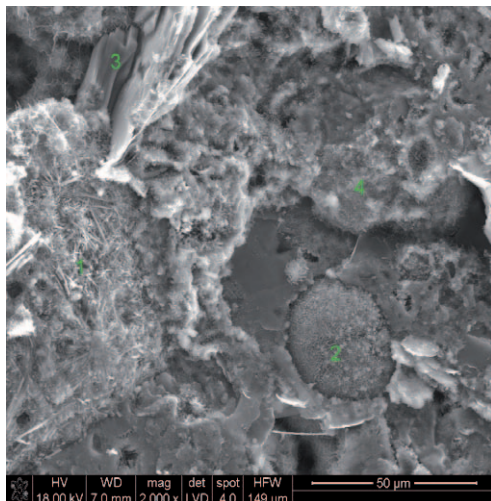
Fot. 6.160. Mikrostruktura przełamu próbki nr 13/29 po 730 dniach, powiększenie 2000×



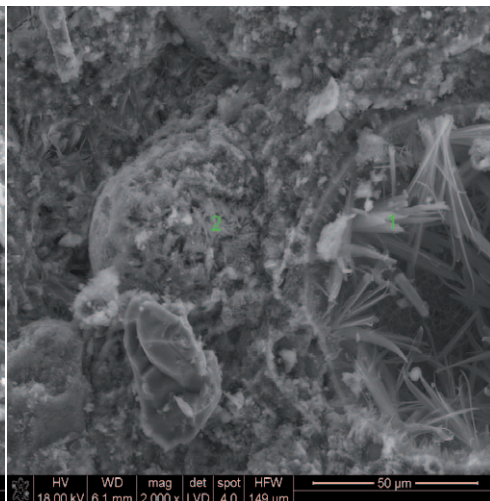
Fot. 6.161. Mikrostruktura przełamu próbki nr 14/31 po 28 dniach, powiększenie 2000×



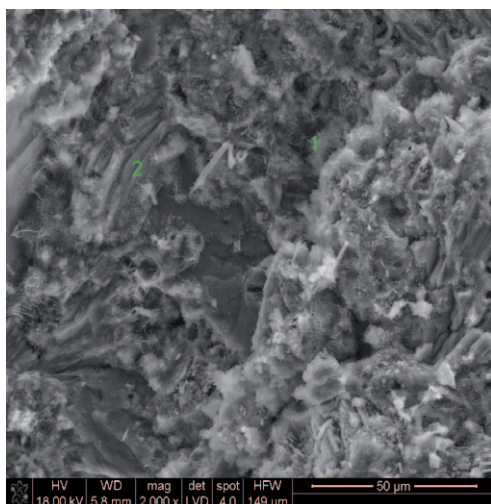
Fot. 6.162. Mikrostruktura przełamu próbki nr 14/31 po 730 dniach, powiększenie 2000×



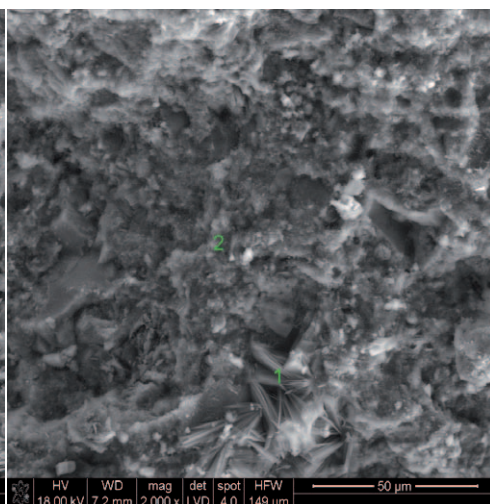
Fot. 6.163. Mikrostruktura przełamu próbki nr 15/32 po 28 dniach, powiększenie 2000×



Fot. 6.164. Mikrostruktura przełamu próbki nr 15/32 po 730 dniach, powiększenie 2000×



Fot. 6.165. Mikrostruktura przełamu próbki nr 16/42 po 28 dniach, powiększenie 2000×



Fot. 6.166. Mikrostruktura przełamu próbki nr 16/42 po 730 dniach, powiększenie 2000×

7. Podsumowanie

Opracowując przedstawione zagadnienie, starano się zgromadzić oraz przeanalizować dotychczasowy dorobek badawczy związany z występowaniem oraz ograniczaniem ekshalacji gazu w otworach wiertniczych. Analizie poddano zaczyny stosowane do tej pory w warunkach podwyższonego ryzyka wystąpienia migracji gazu w celu uszczelnienia przestrzeni pierścieniowych w interwałach od 300 m do ok. 2500 m.

Cykl badawczy rozpoczęto od analizy receptur zaczynów dotychczas wykorzystywanych w otworach gazowych. Następnie sporządzono recepturę bazową, którą modyfikowano przy użyciu różnego rodzaju dodatków i domieszek. Wykonano badania, które koncentrowały się głównie na określeniu parametrów decydujących o efektywności uszczelniania. Badania prowadzono na zaczynach o zróżnicowanych gęstościach, uzależnionych od ilości dodatku mikrosfery, powodującej zmniejszenie gęstości zaczynu. Pozwoliło to na określenie wpływu dodatków na kształtującą się strukturę stwardniałego zaczynu. Badania wykonano w temperaturach z zakresu od 25°C do 80°C oraz ciśnieniach od 3 MPa do 42 MPa. Na podstawie analiz wstępnych wytypowano 42 receptury nadające się do modyfikacji pod kątem zapobiegania migracji gazu podczas wiązania zaczynu.

Kolejnym etapem badań było przeprowadzenie testów odporności zaczynów na migrację gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego.

Podczas realizacji prac wykorzystano nową koncepcję badania, umożliwiającą podjęcie kroków mających na celu przeciwdziałanie migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego. Badanie umożliwiające określenie wystąpienia migracji gazu lub jej braku zostało wykonane za pomocą skonstruowanego specjalnie do tego celu aparatu pozwalającego na rejestrowanie obniżania się zadanego wcześniej ciśnienia hydrostatycznego w trakcie wiązania zaczynu cementowego. Dodatkowo zdolność przeciwdziałania migracji gazu przez zaczyn cementowy w trakcie jego wiązania została zweryfikowana za pomocą

nowoczesnego aparatu SGSM. Umożliwia on badanie narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynu cementowego oraz określenie okresu przejściowego podczas żelowania.

Grupa 42 receptur została poddana modyfikacjom przy użyciu odpowiednich ilości dodatków i domieszek, mających na celu wyeliminowanie możliwości wystąpienia migracji gazu przez zaczyn w trakcie wiązania. Dodatki te zapobiegały możliwości powstawania mikronieszczelności w przestrzeni pierścieniowej płaszcza cementowego przy jednoczesnym zachowaniu wymaganych parametrów technologicznych zaczynu w danych warunkach otworowych (temperatura i ciśnienie).

Podczas realizowanego cyklu badawczego sporządzono grupę 16 receptur, po 4 do danych warunków otworopodobnych (temperatury i ciśnienia):

- 25°C, 3 MPa;
- 40°C, 15 MPa;
- 60°C, 35 MPa;
- 80°C, 42 MPa.

Badane zaczyny wykazywały zdolność przeciwdziałania migracji gazu zaraz po wtłoczeniu oraz w trakcie wiązania, równoważąc ciśnienie złożowe w trakcie redukcji ciśnienia hydrostatycznego zaczynu cementowego na skutek wiązania w przestrzeni pierścieniowej.

Badania kształtującej się struktury stwardniałych zaczynów uszczelniających umożliwiły wykazanie istnienia zależności pomiędzy parametrami mechanicznymi a parametrami decydującymi o zdolności przeciwdziałania migracji gazu przez świeży i stwardniały zaczyn cementowy. Dowiedziono, że przeprowadzone modyfikacje mające za zadanie doszczelnienie matrycy płaszcza cementowego wpływają również pozytywnie na parametry mechaniczne stwardniałego zaczynu cementowego. Stwardniałe zaczyny odznaczały się ponadto dużą trwałością po długim czasie hydratacji w warunkach otworopodobnych. Na parametry mechaniczne wpływa także obniżenie się porowatości porozymetrycznej oraz współczynnika porowatości mikrotomograficznej, jak również efekt zagęszczenia się mikrostruktury porowej, obserwowany podczas wizualizacji próbek stwardniałych zaczynów cementowych.

Na podstawie wykonanych prac stwierdzono, że minimalne zmiany ilości dodatków pozornie niewpływających na cechy decydujące o efektywności uszczelniania (np.: parametry mechaniczne, reologiczne, strukturalne) powodują znaczące pogorszenie się możliwości przeciwdziałania migracji gazu przez zaczyn w trakcie jego wiązania. Wykazano też dużą trwałość próbek oraz równomierne doszczelnianie się matrycy płaszcza cementowego w trakcie hydratacji. Dzięki zastosowanym modyfikacjom możliwe było uzyskanie próbek, których przepuszczalność wyraźnie obniżała się w trakcie procesu hydratacji – po 2 dniach

wynosiła 2,6 mD, natomiast po 28 dniach hydratacji nie przekraczała 0,005 mD (z uwagi na niską dokładność urządzenia podano wartość empiryczną).

Realizując program badawczy stwierdzono, że zarówno struktura, jak i parametry mechaniczne stwardniałego zaczynu uszczelniającego zależą od zastosowanych substancji modyfikujących, a także od temperatury, ciśnienia oraz czasu deponowania próbek. Ponadto poznanie zachowywania się struktury stwardniałego zaczynu cementowego umożliwi opracowywanie nowych receptur poprzez określenie optymalnych ilości dodatków modyfikujących. Powyższe przekłada się na zaprojektowanie bardziej szczelnej matrycy płaszcz cementowego oraz ograniczenie ekshalacji gazu.

Reasumując, uważa się, iż dzięki odpowiednio przeprowadzonej modyfikacji receptur zaczynów uszczelniających możliwe jest ograniczenie ekshalacji gazu w otworach wiertniczych. Przeprowadzone modyfikacje wpłynęły na ukształtowanie się struktury stwardniałego zaczynu cementowego w taki sposób, że poprawiona została szczelność i trwałość płaszcz cementowego.

Podczas realizacji pracy ograniczono ekshalację gazu w warunkach laboratoryjnych poprzez modyfikację receptur zaczynów uszczelniających oraz analizę wpływu tych modyfikacji na kształtowanie się struktury stwardniałych zaczynów uszczelniających.

Badania wykazały, że pojawiające się dotychczas migracje gazu przez strukturę płaszcz cementowego, związane z nieosiąganiem czasu końca wiązania przed obniżeniem się ciśnienia hydrostatycznego poniżej ciśnienia złożowego, zostały ograniczone dzięki przeprowadzonym modyfikacjom.

Zagadnienia poruszone w niniejszej książce w znacznym stopniu umożliwiają poszerzenie horyzontów naukowych w zakresie:

- mechanizmów oraz przyczyn powstawania migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego;
- możliwości i sposobów wyeliminowania migracji gazu przez wiązający i stwardniały zaczyn cementowy;
- poprawy szczelności odwiertów w warunkach podwyższonego ryzyka wystąpienia ekshalacji gazu.

Konkludując, można stwierdzić, że problem ekshalacji gazu został rozwiązany na etapie migracji przez świeży i stwardniały zaczyn cementowy dzięki modyfikacji receptur i ich wpływowi na kształtowanie się struktury stwardniałych zaczynów uszczelniających.

8. Wnioski

Przedstawione prace upoważniają do sformułowania zaprezentowanych poniżej wniosków.

Świeże zacyny przeznaczone do uszczelniania otworów wiertniczych znajdujących się w rejonach podwyższonego ryzyka wystąpienia migracji gazu powinny cechować się odpowiednimi parametrami:

- Zacyny powinny posiadać odpowiednią do danych warunków gęstość, lepkość plastyczną, granicę płynięcia oraz wytrzymałość strukturalną. Powinny również cechować się brakiem odstoju wody oraz niską filtracją dynamiczną zacinu – maksymalnie 25 cm³/30 min. Wymaga się, aby czas gęstnienia tego rodzaju zacinów był na poziomie umożliwiającym sprawne wypełnienie przestrzeni pierścieniowej, powiększonym o okres bezpieczeństwa, i jednocześnie, aby możliwie szybko następowało przejście od wartości 30 Bc (początek gęstnienia) do wartości 100 Bc (koniec gęstnienia), co umożliwi zaciskanie tworzących się ewentualnych mikrokanalików gazowych.
- Zacyny powinny cechować się zdolnością przeciwdziałania migracji gazu w trakcie wiązania zacinu uszczelniającego, czyli związaniem zacinu przed obniżeniem się ciśnienia hydrostatycznego poniżej ciśnienia złożowego.
- Czas przejścia (*transition time*) zacinu cementowego, określany podczas badań narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej i rejestrowany w przedziale od 50 Pa (punkt, w którym w zacinie rozpoczyna się przechodzenie z płynu, w pełni przekazującego ciśnienie hydrostatyczne) do 250 Pa (początek spadku ciśnienia hydrostatycznego), powinien być jak najkrótszy.

- Struktura stwardniałych zaczynów cementowych powstałych z zaczynów ograniczających ekshalacje gazowe powinna cechować się uzyskaniem odpowiednio wysokich wartości parametrów mechanicznych oraz niskich wartości przepuszczalności dla gazu, niskich wartości porowatości całkowitej oraz maksymalnym stopniem skompaktowania mikrostruktury utworzonego stwardniałego zaczynu cementowego. Ponadto podczas opracowywania niniejszego zagadnienia stwierdzono, iż:
 - » właściwości reologiczne badanych zaczynów najlepiej opisywane były przez model Herschela–Bulkleya (zgodność wykazywały wszystkie zaczyny oprócz pięciu) oraz model Cassona (zgodność 12 zaczynów). Granice płynięcia badane w temp. 25°C dla zaczynów opisywanych przez model HB zawierały się w zakresie:
 - ◇ od 0,91 Pa do 5,10 Pa (zaczyny dla temp. 25°C),
 - ◇ od 0,17 Pa do 10,4 Pa (zaczyny dla temp. 40°C),
 - ◇ od 0,26 Pa do 7,97 Pa (zaczyny dla temp. 60°C),
 - ◇ od 0,17 Pa do 5,33 Pa (zaczyny dla temp. 80°C);
 - » filtracje zaczynów zależały głównie od współczynnika wodno-cementowego oraz regulowane były za pomocą dodatku antyfiltracyjnego; filtracja dynamiczna w zaczynach po przeprowadzeniu modyfikacji nie przekraczała wartości 25 cm³/30 min;
 - » czasy gęstnienia zaczynów regulowane były za pomocą dodatków przyspieszających oraz opóźniających w taki sposób, aby dostosować je do czasu zatłaczania na konkretną głębokość otworu wiertniczego.
- Po przeprowadzeniu modyfikacji receptur zaczynów cementowych w celu ograniczenia ekshalacji gazu stwierdzono, że dodatki i domieszki ograniczające migrację gazu przez świeży i stwardniały zaczyn pozwalają na uzyskanie składów spełniających wymagania dotyczące wyeliminowanie wpływów gazowych.
- Przedstawione badania potwierdziły, że zaczyny cementowe po modyfikacjach uniemożliwiają wtargnięcie medium gazowego w strukturę wiążącego zaczynu cementowego w trakcie jego wiązania.
- Parametry mechaniczne stwardniałych zaczynów cementowych powstałych z receptur poddanych modyfikacjom zwiększają się wraz ze wzrostem czasu ekspozycji oraz temperatury i ciśnienia hydratacji. Ponadto próbki wykazują stabilność mechaniczną w czasie długoterminowego de-

ponowania (parametry mechaniczne nie ulegają osłabieniu po 730 dniach hydratacji).

- Kształtująca się na skutek wykonanych modyfikacji receptur struktura stwardniałych zaczynów cementowych uniemożliwia przechodzenie gazu, czego potwierdzeniem jest bardzo niska przepuszczalność dla gazu.
- Badania mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych potwierdzają odpowiednio przeprowadzoną modyfikację składu zaczynu, skutkującą powstaniem stwardniałego zaczynu o stosunkowo niskiej porowatości, wysokiej trwałości mikrostruktury w trakcie deponowania, małym udziale procentowym porów większych od średnicy progowej.
- Na podstawie analizy wyników badań mikrostruktury przy użyciu metody mikrotomografii rentgenowskiej oraz porowatości porozymetrycznej stwierdza się, że charakterystycznym czynnikiem wpływającym na mikrostrukturę próbek stwardniałych zaczynów są warunki hydratacji. Analizując uzyskane wyniki badań, można zaobserwować zagęszczenie się mikrostruktury wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury hydratacji próbki.
- Na strukturę stwardniałych zaczynów znacząco oddziałuje zawartość dodatków regulujących ciężar właściwy zaczynu. Zauważalny jest wzrost współczynnika porowatości zarówno porozymetrycznej, jak i mikrotomograficznej wraz ze wzrostem zawartości mikrosfery.
- Badania próbek za pomocą mikroskopu skaningowego wykazały, że ich mikrostruktura jest jednolita i skompaktowana, nie wykazuje spękań i nieciągłości. Ponadto badania z wykorzystaniem mikroskopii skaningowej przedstawiają jednolitą strukturę próbek, które wykazywały podwyższoną trwałość (podwyższona aktywność pucolanowa) oraz odporność na migrację gazu.

Należy zaznaczyć, że o skuteczności uszczelniania kolumn rur okładzinowych decyduje szereg czynników. Występowanie wielu nieprzewidywalnych procesów fizyczno-chemicznych w układzie zaczyn uszczelniający–skała–płyny złożowe oraz mechanicznych w układzie stwardniały zaczyn cementowy–skała niewątpliwie wpływa na powstawanie kanalików umożliwiających ewentualne migracje gazowe. Dlatego też nie można uogólniać zjawiska migracji gazu – tylko indywidualne podejście do konkretnych warunków otworowych pozwala lepiej rozwiązać powyższy problem.

9. Literatura

- [1] Abbas R., Cunningham E.: *Solutions for Long-Term Zonal Isolation*. Oilfield Review 2002, Autumn.
- [2] Aksielrud G. A., Altszuler M. A.: *Ruch masy w ciałach porowatych*. WNT, 1987.
- [3] Archie G. E.: *The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics*. Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers 1942, vol. 146.
- [4] Bannister C. E. et al.: *Critical Design Parameters to Prevent Gas Invasion During Cementing Operations*. Paper SPE 11982, 1983.
- [5] Baret J. F.: *Why are Cement Fluid-Loss Additives Necessary?* Paper SPE 17630, 1988.
- [6] Barron A. R.: *Hydratation of Portland Cement*. <http://cnx.org/content/m16447/latest/>, dostęp: 26.01.2010.
- [7] Bear J.: *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier, New York–London–Amsterdam 1972.
- [8] Bentz D. P., Mizell S., Satterfield S., Devaney J., George W., Ketcham P., Graham J., Porterfield J., Quenard D., Vallee F., Sallee H., Boller E., Baruchel J.: *The visible cement data set*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 2002, vol. 107, s. 137–148.
- [9] Bentz D. P., Quenard D. A., Kunzel H. M., Baruchel J., Peyrin F., Martys N. S., Garboczi E. J.: *Microstructure and transport properties of porous building materials. II: Three-dimensional X-ray tomographic studies*. Materials and Structures 2000, vol. 33, s. 147–153.
- [10] Bol G. et al.: *Putting a stop to gas channeling*. Oilfield Review 1991, April.
- [11] Bonett A., Pafitis D.: *Getting to the Root of Gas Migration*. Oilfield Review 1996, Spring.

- [12] Brown R.: *Connection between formation factor for electrical resistivity and fluid-solid coupling factor in Biot's equations for acoustic waves in fluid-filled porous media*. Geophysics 1980, vol. 45, no. 8.
- [13] Brufatto C. et al.: *From Mud to Cement – Building Gas Wells*. Oilfield Review 2003, Autumn.
- [14] Carman P. C.: *Flow of Gases through Porous Media*. London, Butterworth, 1956.
- [15] Carman P. C.: *Fluid Flow through a Granular Bed*. Transactions of the Institute of Chemical Engineers 1937, vol. 15, s. 150–156.
- [16] Carter L. G., Evans G. W.: *A Study of Cement–Pipe Bonding*. Paper SPE 764, 1964.
- [17] Carter L. G., Slagle K. A.: *Study of Completion Practices to Minimize Gas Communication*. Paper SPE 3164, 1970.
- [18] Catala G., Stowe L., Henry D.: *A Combination of Acoustic Measurements to Evaluate Cementations*. Paper SPE 13139, 1984.
- [19] Cheung P. R., Beirute R. M.: *Gas Flow in Cements*. Paper SPE 11207, 1982.
- [20] Christian W. W., Chatteriji J., Ostroot G. W.: *Gas Leakage in Primary Cementing – A Field Study and Laboratory Investigation*. Paper SPE 5517, 1975.
- [21] Ciechanowska M. i in.: *Ekshalacje gazu ziemnego – polsko-ukraiński problem przedgórze Karpat. Analiza i ocena zagrożeń ekshalacjami gazu*. Kraków 2008.
- [22] Ciechanowska M., Twaróg W., Witek W.: *Ocena skuteczności zacementowania rur okładzinowych*. Nafta-Gaz 1998, nr 4.
- [23] Karr C. Jr.: *Analytical Method for Coal and Coal Products*. New York, Academic Press, 1978.
- [24] Colins R. E.: *The Flow of Fluids through Porous Materials*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1961.
- [25] Crook R., Heathman J.: *Predicting potential gas-flow rates to help determine the best cementing practices*. Drilling Contractor 1998, nr 11/12, s. 40–43.
- [26] Dębińska E.: *Wyznaczanie statycznej wytrzymałości strukturalnej i wczesnej wytrzymałości mechanicznej zaczynów cementowych*. Nafta-Gaz 2013, nr 2.
- [27] Filipczyński L., Pawłowski Z., Wer J.: *Ultradźwiękowe metody badań materiałów*. Warszawa, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, 1959.
- [28] Fornal J. i in.: *Doskonalenie zaczynów uszczelniających lekkich i ciężkich zapobiegających migracji gazu w przestrzeni pierścieniowej podczas wiązania cementu*. Dokumentacja INiG. Kraków 1996.
- [29] Fornal J. i in.: *Doskonalenie zaczynów cementowych z dodatkami mikrokrzemionki i mikrocementu jako lokatorów migracji*. Dokumentacja Instytutu Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Kraków 1999.

- [30] Gallucci E., Scrivener K., Groso A., Stambanoni M., Margaritondo G.: *3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT)*. Cement and Concrete Research 2007, vol. 37, s. 360–368.
- [31] Gawlik P., Szymczak M.: *Migracje gazowe w przestrzeniach międzyrurowych otworów realizowanych na przedgórzu Karpat*. Nafta-Gaz 2006, nr 7–8.
- [32] Gonet A., Stryczek S.: *Reologia wybranych zaczynów uszczelniających wykonanych z cementów Górażdże Cement S.A.* Sympozjum Naukowo-Techniczne: „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła–Płotki 2001.
- [33] Gostis C., Roy D. M., Licastro P. H., Kaushal S.: *Thermal and Thermomechanical Analyses of a Cylindrical Cementations Plug Hydrating In a Borehole*. American Concrete Inst. Publication SP 95-4, 1984.
- [34] Habrat S., Raczkowski J., Zawada S.: *Technika i technologia cementowań w wiertnictwie*. Warszawa, Wydawnictwo Geologiczne, 1980.
- [35] Hakkinen T.: *Microstructure of alkali activated slag concrete*. Technical Research Centre of Finland, Finland Notes 540, 1986.
- [36] Helfen L., Dehn F., Mikulik P., Baumbach T.: *Synchrotron radiation X-ray tomography: a method for the 3D verification of cement microstructure and its evolution during hydration*. Proceedings of the First International Congress on Nanotechnologies in the Construction Industry, Glasgow, June 2003.
- [37] Herman Z.: *Problemy migracji i ekshalacji gazu w odwiertach*. Technické univerzity Ostrava, Řada hornicko-geologická, 2005.
- [38] Herman Z., Migdał M.: *Problemy cementowania rur okładzinowych na Niżu Polskim*. Nafta-Gaz 1998, nr 12.
- [39] Kątna Z.: *Metodyka badania migracji gazu przez zaczyn cementowy w czasie wiązania*. Praca INiG, Kraków 2005.
- [40] Kaczmarczyk J., Dohnalik M., Zalewska J., Cnudde V.: *The interpretation of X-ray computed microtomography images of rocks as an application of volume image processing and analysis*. 18th International Conference on Computer Graphics, Visualization and Computer Vision '2010 (WSCG 2010), 1–4 lutego 2010, Pilzno, WSCG2010 Communication Papers Proceedings, s. 23–30, ISBN 978-80-86943-87-9.
- [41] Klonecki W.: *Statystyka dla inżynierów*. Warszawa–Wrocław, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999.
- [42] Kozeny J.: *Über kapillare Leitung der Wassers im Boden, Sitzungsber. Akademie der Wissenschaften Wien*, 136, 1927, s. 271–306.

- [43] Kozeny J.: *Hydraulik*. Wien, Springer, 1953.
- [44] Kremieniewski M.: *Badania porowatości stwardniałych zaczynów cementowych*. Praca naukowo-badawcza, zlec. wew. INiG nr 24/KW/11. Kraków 2011.
- [45] Kremieniewski M.: *Proces migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego*. Nafta-Gaz 2011, nr 3, s. 175–181.
- [46] Kremieniewski M., Rzepka M.: *Zaczyny typu Gas-Stop przeznaczone do uszczelniania otworów kierunkowych i horyzontalnych*. Wiadomości Naftowe i Gazownicze 2013, nr 9 (185).
- [47] Kremieniewski M.: *Modyfikacje receptur zaczynów uszczelniających w celu zminimalizowania przepuszczalności powstałych kamieni cementowych*. Nafta-Gaz 2014, nr 3, s. 170–175.
- [48] Kunert J.: *Fraktale*. Prezentacja. Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2010.
- [49] Kurdowski W.: *Chemia cementu i betonu*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010.
- [50] Kurdowski W.: *Poradnik technologa przemysłu cementowego*. Warszawa, Wydawnictwo Arkady, 1981.
- [51] Labibzadeh M., Zahabizadeh B., Khajehdezfuly A.: *Early-age compressive strength assessment of oil well class G cement due to borehole pressure and temperature changes*. Journal of American Science 2010, nr 6(7), s. 38–45.
- [52] Levine D. C., Thomas E. W., Bezner H. P., Talle G. C.: *Annular Gas Flow After Cementing: A Look at Practical Solutions*. Paper SPE 8255, 1979.
- [53] Liszka K.: *Podstawy eksploatacji złóż ropy*. Skrypt uczelniany nr 869. AGH, Kraków 1982.
- [54] Lu S., Landis E. N., Keane D. T.: *X-ray microtomographic studies of pore structure and permeability in Portland cement concrete*. Materials and Structures 2006, vol. 39, s. 611–620.
- [55] Marsh H. (ed.): *Introduction to carbon science*. London, Butterworth, 1989.
- [56] Małolepszy J., Wójcik J.: *Wpływ dodatków chemicznych na procesy hydratacji genelitu, cz. I*. Cement–Wapno–Gips 1987, nr 6, s. 114–118.
- [57] Mammadbayli R., Greener J.: *Foamed cement successfully applied in shallow water environment in Caspian Sea*. Drilling Contractor 2006, nr 9/10, s. 64–69.
- [58] McEnaney B., Mays T. J.: *Characterization of Macropores in Carbons*. [W:] Patrick J. W. (ed.): *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. London, Edward Arnold, 1995.

- [59] Miska S., Stryczek S.: *Projektowanie otworów wiertniczych*. Skrypt uczelniany AGH nr 75, Kraków 1980.
- [60] Murray S. J.: *Determination of strenght and stiffness of calcium silicate hydrate using molecular dynamics*. <http://www.grin.com/en/doc/241967/determination-of-strength-and-stiffness-of-calcium-silicate-hydrate-using>, dostęp: 2009.
- [61] *IUPAC: Compendium of Chemical Terminology. 2nd ed. („The Gold Book”)*. Hasło: „micropore in catalysis”.
- [62] Myślińska E.: *Laboratoryjne badanie gruntów*. Warszawa, PWN, 1997.
- [63] Najduchowska M.: *Wodoszczelność i odporność korozyjna betonu*. Izolacje, ISSN 1427-6682.
- [64] Nelson E. B. *et al.*: *Well Cementing*. Schlumberger Educational Service, Houston, Teksas, USA, 1990.
- [65] Oskarsen R. T., Wright J. W., Walzel D.: *Analysis of gas flow yields recommendations for best cementing practices*. World Oil 2010, nr 1, s. 33–39.
- [66] Parcevaux P. *et al.*: *Annular Gas Flow, a Hazard Free Solution*. Pet. Inform. 1983, July 15, s. 34–36.
- [67] Parcevaux P.: *Gas Migration and GASBLOCK Technology*. Drilling & Pumping 1987, August, s. 11–22.
- [68] Pedam S. K.: *Determining the strength parameters of oil well cement*. University of Texas at Austin, May 2007.
- [69] Petigen H. O., Jurgens H., Saupe D.: *Granice chaosu – fraktale*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 1995.
- [70] Przemysłowe Laboratorium Technologii Chemicznej IIB: *Struktura porowata ciał stałych – porozymetria rtęciowa*. Politechnika Wroclawska, ćwiczenie.
- [71] Raczkowski J. i in.: *Zaczyny do uszczelniania w otworach wiertniczych*. Skrypt AGH nr 612, Kraków 1978.
- [72] Raczkowski J. i in.: *Ekspertyza dotycząca stanu technicznego odwiertów na PMG Husów-105K, Husów-132K i Wierzchowice WM-A*. Dokumentacja IGNiG, Kraków 1997.
- [73] Radecki S., Witek W.: *Zapobieganie migracji gazu. Dobór technik i technologii cementowania*. Nafta-Gaz 1999, nr 4.
- [74] Radecki S., Witek W.: *Dobór technik i technologii cementowania w aspekcie występowania zjawiska migracji gazu*. Nafta-Gaz 1999, nr 5.
- [75] Regourd M.: *8th ICCO Rio De Janeiro*. T. 1, s. 199, Rio de Janeiro 1986.

- [76] Rogers M. J., Dillenbeck R. L., Eid R. N.: *Transition Time of Cement Slurries, Definitions and Misconceptions, Related to Annular Fluid Migration*. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 26–29 September 2004.
- [77] Roy D. M.: *Alkali – activated cements. Opportunities and challenges*. Cement and Concrete Research 1999, vol. 29, s. 249–254.
- [78] Rzepka M.: *Obciążone zaczyny polimerowe zapobiegające migracji gazu w warunkach występowania pokładów solnych*. Praca naukowo-badawcza. Kraków 1999.
- [79] Rzepka M.: *Receptury zaczynów cementowych z dodatkiem mikrocementu do warunków wysokich temperatur i ciśnień złożowych*. Praca naukowo-badawcza. Kraków 2005.
- [80] Rzepka M.: *Wpływ warunków otworowych na procesy korozyjne zachodzące w stwardniałych zaczynach cementowych stosowanych w wiertnictwie*. Projekt badawczy nr 5T12B00724. Kraków 2005.
- [81] Rzepka M.: *Badanie odporności korozyjnej kamieni cementowych w warunkach działania płynów złożowych o zróżnicowanym składzie chemicznym*. ETAP I. Kraków 2011.
- [82] Sabins F. L. i in.: *Acoustic method for determining the static gel strength of a cement slurry*. United States Patent nr 5992223, data wydania: 30.11.1999.
- [83] Sabins F. L., Tinsley J. M., Sutton D. L.: *Transition Time Of Cement Slurries Between The Fluid And Set States*. SPE 1982, Dec., s. 875–882.
- [84] Scheidegger A. E.: *Physics of Flow through Porous Media*. Toronto, University of Toronto Press, 1974.
- [85] Skrzyński W.: *Rentgenowska tomografia komputerowa, cz. 2*. Zakład Radiologii Centrum Onkologii w Bydgoszczy, 2004.
- [86] Smith R. C., Beirute R. M., Holman G. B.: *Postanalysis of Abnormal Cementing Jobs Using a Cementing Simulator*. Paper SPE 14201, 1985.
- [87] SPE ATW: *Cementing the interface – best practices and techniques*. Moscow, 15–17 November 2004.
- [88] Stewart R. B., Schouten F. C.: *Gas Invasion and Migration in Cemented Annuli: Causes and Cures*. Paper IADC/SPE 14779, 1986.
- [89] Stone W. H., Christian W. W.: *The Inability of User Cement To Control Formation Pressure*. SPE 4783, 1974.
- [90] Stryczek S., Gonet A.: *Kierunki ograniczania migracji gazu z przestrzeni pierścieniowej otworu wiertniczego*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie (miesięcznik WUG) 2005, nr 3.

- [91] Stryczek S., Gonet A.: *Wymagania odnośnie zaczynów uszczelniających stosowanych w technologiach wiertniczych*. Sympozjum Naukowo-Techniczne: „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła–Płotki 2001.
- [92] Stryczek S., Gonet A., Brylicki W.: *Pucolanowe zaczyny do prac geoinżynierskich*. *Wiertnictwo Nafta Gaz* 2000, R. 17, s. 167–179.
- [93] Stryczek S.: *Wpływ stopnia rozdrobnienia spoiw hydraulicznych na właściwości reologiczne zaczynów uszczelniających*. *Górnictwo* 1998, z. 3.
- [94] Such P.: *Metodyka i interpretacja pomiarów porozymetrycznych*. Prace IGNIG, Kraków 1994.
- [95] Such P.: *Model fizyczny przestrzeni filtracji basenu czerwonego spągowca*. Prace IGNIG, Kraków 1996.
- [96] Such P.: *Przestrzeń porowa skał łupkowych*. *Nafta-Gaz* 2012, nr 9.
- [97] Such P.: *Zastosowanie rachunku fraktalowego w badaniach przestrzeni porowej skał zbiornikowych*. Prace Instytutu Górnictwa Naftowego i Gazownictwa 2002, nr 115, s. 27.
- [98] Szczerba J., Garbacik A., Mróz H.: *Właściwości betonów z nowych rodzajów cementów portlandzkich z dodatkami według PN-B-19701*. *Cement, Wapno, Beton* 2000, nr 4.
- [99] Szostak L.: *Dowiercanie i udostępnianie złóż ropy i gazu*. Warszawa, Wydawnictwo Geologiczne, 1971.
- [100] Śliwiński A.: *Ultradźwięki i ich zastosowanie*. Warszawa, WNT, 2001.
- [101] Tarabani S., Hareland G.: *New cement additives that eliminate cement body permeability*. SPE 29269, 20–22 March 1995.
- [102] Turcotte D. L.: *Fractals and Chaos in Geology and Geophysics*. Cambridge University Press, 1997.
- [103] Uliasz M.: *Kompleksowa analiza przyczyn migracji gazu w otworach realizowanych na przedgórzu Karpat i w Karpatach pod kątem właściwości cieczy wiertniczych stosowanych w czasie wiercenia i cementowania kolumn rur okładzinowych*. Praca niepubl. Instytut Nafty i Gazu, Kraków 2012.
- [104] Walker P. L. Jr., Verma S. K., Rivera-Utrilla J, Davis A.: *Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids*. *Fuel* 1988, vol. 67, s. 1615–1623.
- [105] Watters L., Beirute R.: *Formation-Fluid Migration After Cementing*. Chapter 9. [W:] Economides M. J., Watters L. T., Dunn-Norman S.: *Petroleum Well Construction*. 1997.

- [106] Webster W. W., Eikerts J. V.: *Flow After Cementing – Field and Laboratory Study*. Paper SPE 8259, 1979.
- [107] Wiśniowski R.: *Metodyka określania modelu reologicznego cieczy wiertniczej*. Wiertnictwo Nafta Gaz 2001, R. 18/1.
- [108] Wiśniowski R.: *Zastosowanie modelu Herschela–Bulkleya w hydraulice płuczek wiertniczych*. Nowoczesne Techniki i Technologie Bezwykopowe 2000, z. 2.
- [109] Wiśniowski R., Skrzypaszek K.: *Komputerowe wspomaganie wyznaczania modelu reologicznego cieczy – program Flow Fluid Coef*. Nowoczesne Techniki i Technologie Bezwykopowe 2001, nr 2–3.
- [110] Wiśniowski R., Stryczek S., Skrzypaszek K.: *Wyznaczanie oporów laminarnego przepływu zaczynów cementowych, opisywanych modelem Herschela–Bulkleya*. Wiertnictwo Nafta Gaz 2006, R. 23/1.
- [111] Wojnar K.: *Wiertnictwo. Technika i technologia*. Warszawa–Kraków, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1993.
- [112] Wojtanowicz A. K., Manowski W., Nishikawa S.: *Final Report: Gas flow in wells after cementing*. Louisiana State University, Louisiana, 2000.
- [113] Zalewska J., Poszytek A., Dohnalik M.: *Wizualizacja i analiza przestrzeni porowej piaskowców czerwonego spągowca metodą rentgenowskiej mikrotomografii komputerowej (micro-CT)*. Monografia. Prace Instytutu Nafty i Gazu 2009, nr 161, s. 1–83.
- [114] Zima G.: *Analiza przyczyn ekshalacji gazu w rejonach płytkiego miocenu w strefach występowania warstw gazonośnych i wtórnych nagromadzeń gazu w otworze Przeworsk 17 oraz propozycje rozwiązań dla nowych otworów planowanych na złożu Przeworsk*. Praca niepubl. Kraków 2013.
- [115] Volk W.: *Statystyka stosowana dla inżynierów*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1973.
- [116] <http://www.microblend.ca> dostęp 20.10.2012.
- [117] OFI Testing Equipment, Inc.: *Przepuszczalnościomierz cementu*. Instrukcja. Autoryzowany przedstawiciel: EUROTECH INT Sp. z o.o.
- [118] Norma PN-EN ISO 10426-1:2006 *Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych*.
- [119] Serene Energy: *Cement Additives*. <http://www.sereneenergy.org/Cement-Additives.php>, dostęp: 16.10.2012.

