

Renata Cicha-Szot, Sławomir Falkowicz  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Wpływ modyfikatora na właściwości wiskoelastyczne żeli krzemianowych

### Wprowadzenie

W przemyśle wydobywania złóż węglowodorów – a zwłaszcza w zabiegach nawadniania tych złóż oraz w klasycznych zabiegach zamykania dopływu wód złożowych do produkcyjnych odwiertów naftowych – występuje potrzeba modyfikacji własności filtracyjnych porowatych skał zbiornikowych. W przypadku nawadniania modyfikacja ta dotyczy znacznego zmniejszenia przepuszczalności skał zbiornikowych w ściśle określonej strefie złożowej, aby

zmienić w złożu drogi przepływu zatłaczanej wody, w celu objęcia procesem nawadniania większych partii złoża.

Zatłaczając do porowatej skały zbiornikowej koloidalny roztwór krzemianu sodu, a następnie obniżając jego wyjściowe pH, można w znaczącym stopniu, w dużej objętości, obniżyć przepuszczalność początkową tej skały. Obniżenie pH zatłoczonego do złoża roztworu krzemianu sodu inicjuje powstanie trójwymiarowej struktury żelu krzemianowego.

### Dotychczasowe zastosowania modyfikowanych cieczy na bazie krzemianów

Krzemiany to związki dwutlenku krzemu i tlenków metali alkalicznych, znane ludzkości od czasów starożytnego Egiptu. Jako związki nietoksyczne i przyjazne dla środowiska, o unikalnych właściwościach fizykochemicznych, znajdują one różnorodne zastosowania. W przemyśle naftowym po raz pierwszy zastosowanie cieczy na bazie krzemianów odnotowano na początku ubiegłego wieku [6]. Przeprowadzone w kolejnych latach badania laboratoryjne oraz testy złożowe wykazały, że związki te mogą być z powodzeniem stosowane w zabiegach intensyfikacji wydobywania węglowodorów – jako alternatywa dla wysokozęsteczkowych polimerów [3, 16, 19].

Żele krzemianowe, oprócz niewątpliwych zalet, jakimi są m.in.: niska lepkość cieczy zabiegowej, nietoksyczność, odporność termiczna i wysoka stabilność chemiczna, wykazują również szereg wad, m.in.: ograniczoną penetrację cieczy zabiegowej w skały o wysokiej pojemności buforowej, kruchość, skłonność do synerезy i wytrącania [17, 18, 20].

Rozpoznanie czynników mających niekorzystny wpływ na właściwości żeli krzemianowych oraz dobór odpowied-

nych dodatków sieciujących i modyfikujących właściwości żelu był tematem wielu prac. Dobór dodatku sieciującego jest szczególnie istotny, gdyż warunkuje on zasięg penetracji cieczy zabiegowej.

Przejście zol-żel w roztworach krzemianów można wywołać poprzez zmianę pH roztworu. Jednym ze sposobów takiej zmiany jest zatłaczanie do odwiertu ditlenku węgla, który w wodzie występuje w postaci kwasu węglowego ( $H_2CO_3$ ) i pełni rolę czynnika żelującego, poprzez neutralizację zasadowości roztworu krzemianu [1, 4]. Głębszą penetrację cieczy zabiegowej umożliwia bufor – w postaci gazu inertnego lub powietrza, który izoluje krzemiany. Tego typu modyfikacja cieczy zabiegowej może być stosowana w złożach o szerokim zakresie przepuszczalności i miąższości strefy produktywnej oraz wodonośnej [7].

Zasolenie wody złożowej ma istotny wpływ na stabilność roztworu krzemianu. Kationy dwuwartościowe powodują modyfikację właściwości fizykochemicznych krzemianów, znacznie skracają czas żelowania, a nawet mogą powodować wytrącanie krzemianu [10]. Te niekorzystne reakcje mogą być zniwelowane poprzez dodatek

roztworu fosforanu. Czas żelowania oraz wytrzymałość żelu może być również modyfikowana poprzez zawartość w cieczy zabiegowej lignosulfonianu [2, 11].

Jedną z wad krzemianów jest tworzenie sztywnego żelu, który łatwo ulega kruszeniu. Z kolei bardziej elastyczne żele polimerowe mogą być wyparte i rozpuszczone przez ciecz złożową. Z połączenia tych dwóch żeli powstaje bardziej wytrzymały materiał, podobny w swej strukturze do kopolimeru ABS (styren-butadien-akrylonitryl), który może zaabsorbować dużą energię – zachowując swój kształt i właściwości [9]. Zaproponowana przez Sandiforda [17, 18] ciecz zabiegowa zawierała rozpuszczalny w wodzie polimer (poliakryloamid lub częściowo zhydrolizowany poliakryloamid) oraz krzemian sodu o module krzemianowym 3,2. Polimer i krzemian były sekwencyjnie zatłaczane do złoża, gdzie następowało ich mieszanie. Sandiford stwierdził, że roztwory te bez dodatku czynnika sieciującego i żelującego tworzą ciecz o wysokiej lepkości, z niewielkimi oznakami struktury żelu.

Proces żelowania może zachodzić w roztworze krzemianu również przy stałym, alkalicznym pH (pH = 11). Przejście zol-żel może zostać zainicjowane przez dodatek hydrolizujących estrów w postaci mikroemulsji. Poprzez tego typu żelowanie następuje poprawa właściwości żelu i znacząco zwiększa się szansa na całkowite odizolowanie formacji w trudnych warunkach złożowych [20].

W ostatnich latach opracowano ciecz zabiegową z dwoma czynnikami aktywującymi żelowanie: mocznikiem (czynnik wewnętrzny) i chlorkiem wapnia (czynnik zewnętrzny) [14]. Zarówno wyniki badań laboratoryjnych, jak i przeprowadzonych zabiegów pilotażowych wykazały, że układ krzemian sodu-mocznik żeluje jedynie w wysokich temperaturach (powyżej 70°C), gdyż dopiero wówczas następuje rozkład mocznika, którego produkty wywołują żelowanie. Jest to niewątpliwą zaletą w zastosowaniach polowych, gdyż ciecz ta może być magazynowana przez długi czas w temperaturze otoczenia. Czas żelowania ściśle

zależy od stężenia mocznika. Stwierdzono jednak, że przy stężeniu krzemianu sodu wynoszącym 7÷8% wag. i przy stężeniu mocznika równym 3,6% wag. zależność czasu żelowania od stężeń zostaje zminimalizowana. Wyższe stężenie mocznika powoduje skrócenie czasu żelowania i wywołuje proces synerzy. Ponadto badania wykazały, iż zaproponowana ciecz toleruje NaCl w stężeniu maksymalnie do 3% wag. i CaCl<sub>2</sub> do około 0,08% wag. Wysoka wrażliwość na zasolenie sprawia, że do przygotowania cieczy konieczna jest woda słodka z bardzo małą zawartością kationów dwuwartościowych, co w warunkach polowych jest znacznym utrudnieniem.

Zastosowanie podczas zabiegów modyfikacji przepuszczalności żeli wrażliwych na zmiany pH jest interesującą alternatywą dla żeli chemicznie sieciowanych. Związki żelujące przy zmianie tego współczynnika są zazwyczaj stabilne w roztworach o wysokim pH i tworzą żel pod wpływem spadku jego wartości. Mechanizm tworzenia żelu za pomocą takich systemów polega na zatłaczaniu alkalicznego roztworu substancji żelującej pod wpływem zmiany pH, a następnie – sekwencyjnym wprowadzaniu czynnika modyfikującego pH. Mechanizm pozornie wydaje się prosty, jednak zatłoczenie z odpowiednim opóźnieniem modyfikatora pH – ze względu na nie do końca poznany mechanizm reakcji zachodzących w złożu – stanowi złożony problem. Badania przeprowadzone na początku XXI wieku, w których do modyfikacji pH wykorzystywano hydrolizę estrów, rozkład mocznika lub wymianę jonową ze skałą zbiornikową, wykazały, że wszystkie z powyższych systemów są niezwykle złożone, a co za tym idzie – trudne do zastosowania na skałę przemysłową.

Z powyższych przyczyn, w Instytucie Nafty i Gazu podjęto próbę modyfikacji żeli krzemianowych w celu zwiększenia wytrzymałości mechanicznej oraz ograniczenia kurczliwości żeli za pomocą dodatków, które w łatwy technologicznie sposób można wykorzystać w warunkach polowych.

### Modyfikacja żeli krzemianowych

Bazując na danych literaturowych wytypowano następujące dodatki: 1,3-β-glukan, chlorek żelaza, chlorek glinu oraz aktywowany bentonit sodowy.

1,3-β-glukan jest wielocukrem, złożonym z połączonych wiązaniami glikozydowymi cząsteczek glukozy. Stan skupienia tego rozpuszczalnego w wodzie polisacharydu silnie zależy od pH. Przy pH poniżej 9 tworzy on wytrzymały żel (nierozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych); stabilny zarówno w środowisku kwaśnym,

jak i neutralnym. Charakteryzuje się on również dość wysoką wytrzymałością termiczną – do 90°C.

Kolejnymi wytypowanymi dodatkami były chlorki metali. Zarówno glin jak i żelazo to metale powszechnie występujące w skorupie ziemskiej. Kationy wyżej wymienionych metali przejściowych przy zachowaniu odpowiednich warunków często występują w formie chelatów, czyli związków kompleksowych, w których cząsteczka organiczna – za pomocą najczęściej dwóch lub trzech grup organicznych

– łączy się z jonem centralnym, którym najczęściej jest dwu- lub trójwartościowy kation metalu (np.  $Fe^{+3}$ ). Chelaty charakteryzują się wysoką trwałością termodynamiczną i kinetyczną, co jest skutkiem utworzenia tzw. pierścienia chelatowego – cyklicznego fragmentu, którego jednym z elementów jest koordynujący atom metalu. Ponadto związanie cząsteczek wody w związkach kompleksowych może spowodować ograniczenie kurczliwości modyfikowanego żelu. Zarówno żelazo jak i glin tworzą szereg związków

z krzemem, dlatego też możliwe są również inne drogi modyfikacji struktury żelu. Jak wynika z rozważań teoretycznych, oba typy związków mogą wzmacniać strukturę żeli.

Ostatnim wytypowanym dodatkiem jest aktywowany bentonit sodowy – powszechnie stosowany w przemyśle wiertniczym jako składnik płuczek wiertniczych. Wykazuje on bardzo dobre własności absorbujące wodę, co może przyczynić się do ograniczenia kurczliwości żeli sporządzonych na bazie roztworu szkła wodnego.

### Dynamiczna Analiza Mechaniczna (DMA)

Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA) to metoda badania materiału poddanego działaniu siły dynamicznej (oscylacyjnej), w funkcji temperatury lub czasu. Według danych literaturowych, najbardziej kompletną charakterystykę wytrzymałości mechanicznej żeli możemy otrzymać za pomocą pomiarów reologicznych [8]. Najbardziej rozpowszechnionym badaniem wytrzymałości żeli są pomiary oscylacyjne, w których w wyniku oscylacji o małej amplitudzie otrzymujemy składowe  $G'$  oraz  $G''$  – moduły zespolonego  $G^*$ . Zasada pomiaru oscylacyjnego polega na pomiarze odkształcenia spowodowanego sinusoidalnie zmiennymi naprężeniami. Kąt wychylenia rotora wynosi około  $1^\circ$  (rysunek 1).

Moduł zespolony przedstawia całkowity opór próbki na zadane odkształcenie:

$$|G^*| = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$$

„Odpowiedź” reologiczna próbki może być podzielona na dwie składowe: sprężystą oraz lepką, dlatego też próbki wykazujące własności sprężysto-lepkie – czyli takie,

których charakterystyki płynięcia znajdują się pomiędzy ciałami stałymi a płynem Newtonowskim – mogą być opisane następująco:

$$G' = G^* \cdot \cos \delta$$

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta$$

Moduł zachowawczy  $G'$  (moduł sprężystości) jest stosunkiem amplitudy naprężenia sprężystego do amplitudy odkształcenia. Obrazuje on jaka część energii zostaje zachowana przez układ w wyniku odkształcenia sprężystego – w odróżnieniu od modułu stratności (moduł sił lepkości)  $G''$ , który jest stosunkiem amplitudy naprężenia lepkiego do amplitudy odkształcenia i wskazuje ile energii podczas odkształcenia zostało rozproszonej w formie ciepła. Moduły zachowawczy i stratności powiązane są poprzez następującą zależność:

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{G''}{G'}$$

Zarówno zadane odkształcenie jak i naprężenie jest przedstawione w postaci kąta fazowego  $\delta$ . Rozmiar kąta



Rys. 1. Zasada pomiaru oscylacyjnego za pomocą układu płytka-płytką

daje informację o ilości zawartej w próbce składowej sprężystej i lepkiej. Całkowicie lepkie substancje wykazują przesunięcie fazowe równe  $90^\circ$ , natomiast przesunięciem fazowym wynoszącym  $0^\circ$  charakteryzują się substancje całkowicie elastyczne. Jak wspomniano wyżej, substancje sprężysto-lepkie są połączeniem cech płynu i ciała sprężystego, dlatego też wykazują kąt fazowy między  $0$  a  $90^\circ$ .

W przypadku substancji całkowicie lepkich, wartość

modułu zespolonego  $G^*$  jest równa wartości modułu stratności  $G''$ , zaś w przypadku substancji całkowicie sprężystych – równa wartości modułu zachowawczego  $G'$ .

Wykorzystanie reometrii oscylacyjnej pozwala na obserwację procesu żelowania bez jednoczesnego niszczenia powstającej sieci żelu [15], dlatego też pomiary te mogą być wykorzystane zarówno do obserwacji przejścia zolu w żel, jak również do badania próbek żelowanych wcześniej.

### Preparatyka modyfikowanych żeli krzemianowych

Do badań wpływu dodatków na wytrzymałość mechaniczną żeli zostało przygotowanych szereg próbek, różniących się rodzajem i zawartością dodatku. Procentowy udział modyfikatora wynosił  $0,01 \pm 0,5\%$  wagowego. W celach porównawczych przygotowano również żel krzemianowy bez dodatku.

Wszystkie dodatki były dodawane do sporządzonego wcześniej 3-proc. roztworu krzemianu i intensywnie mieszane przez około 10 minut. Proces żelowania następował na skutek obniżenia pH z 11 do 9, przy miareczkowaniu

przygotowanego roztworu 0,5 N kwasem solnym w obecności tymoloftaleiny.

Przygotowane roztwory były kolejno przenoszone do specjalnych foremek, w których następował proces żelowania i starzenia żelu. Po 20-godzinnym okresie starzenia próbki zostały poddane dynamicznej analizie mechanicznej, wykonanej na reometrze MCR-301 firmy Anton Paar, wyposażonym w system pomiarowy płytka-płytką (średnica płytki 50 mm). Pomiary odbywały się w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , która była kontrolowana i utrzymywana za pomocą płytki Peltiera.

Tablica 1. Zawartość procentowa modyfikatorów w przygotowanych próbkach żelu

Dodatek	Oznaczenie	Zawartość [% wag.]					
		0,02	0,04	0,060	0,08	0,090	0,16
1,3- $\beta$ -glukan	A	0,02	0,04	0,060	0,08	0,090	0,16
Fe	B	0,02	0,08	0,210	0,37	0,470	-
Al	C	0,02	0,08	0,120	0,16	0,310	-
Bentonit sodowy	D	0,01	0,02	0,025	0,04	0,060	0,08

### Badanie wpływu modyfikatora na właściwości reologiczne otrzymanych żeli

Według danych literaturowych, żele dla których moduł sprężystości wynosi 10 Pa możemy uznać za żele wytrzymałe, natomiast gdy  $G'$  jest mniejszy od 1 Pa to wówczas mamy do czynienia z żelami słabymi [8, 12]. Bazując na tym kryterium, wszystkie przebadane żele – zarówno zmodyfikowane, jak i czysty żel krzemianowy – możemy uznać za żele o znacznej wytrzymałości. Jednak z obserwacji wynika, iż w przypadku żelu bez dodatku, mimo wysokiego modułu sprężystości – rzędu 14 kPa, mamy do czynienia z żelem kruchym oraz kurczliwym.

Niewielki dodatek 1,3- $\beta$ -glukanu (A) powodował zmniejszenie kurczliwości żelu, jednak prowadził również do znacznego obniżenia modułu sprężystości. Wraz ze wzrostem stężenia dodatku A wytrzymałość mechaniczna żelu maleje. Na rysunku 2a został przedstawiony wykres zależności zmian modułu sprężystości w czasie.

We wszystkich analizowanych przypadkach wytrzymałość mechaniczna żelu została przedstawiona za pomocą modułu zachowawczego. Zaobserwowano, że dla wszystkich przygotowanych żeli wartość modułu stratności była dwa rzędy wielkości mniejsza niż wartość modułu zachowawczego, co świadczy o silnych własnościach sprężystych otrzymanych żeli. Zarówno dla żelu krzemianowego bez dodatku, jak i dla żeli z dodatkiem A możemy zauważyć niewielki wzrost modułu zachowawczego w czasie. Wzrost ten spowodowany jest zbyt krótkim czasem starzenia próbki. Zmiany w wiązaniach na poziomie cząsteczkowym mogą znacznie wpływać na właściwości makroskopowe – takie jak sprężystość koloidalnych żeli [13], dlatego też możemy przypuszczać, że w przypadku badanych żeli po czasie starzenia dłuższym niż 20 h otrzymamy wyższe wartości  $G'$ .

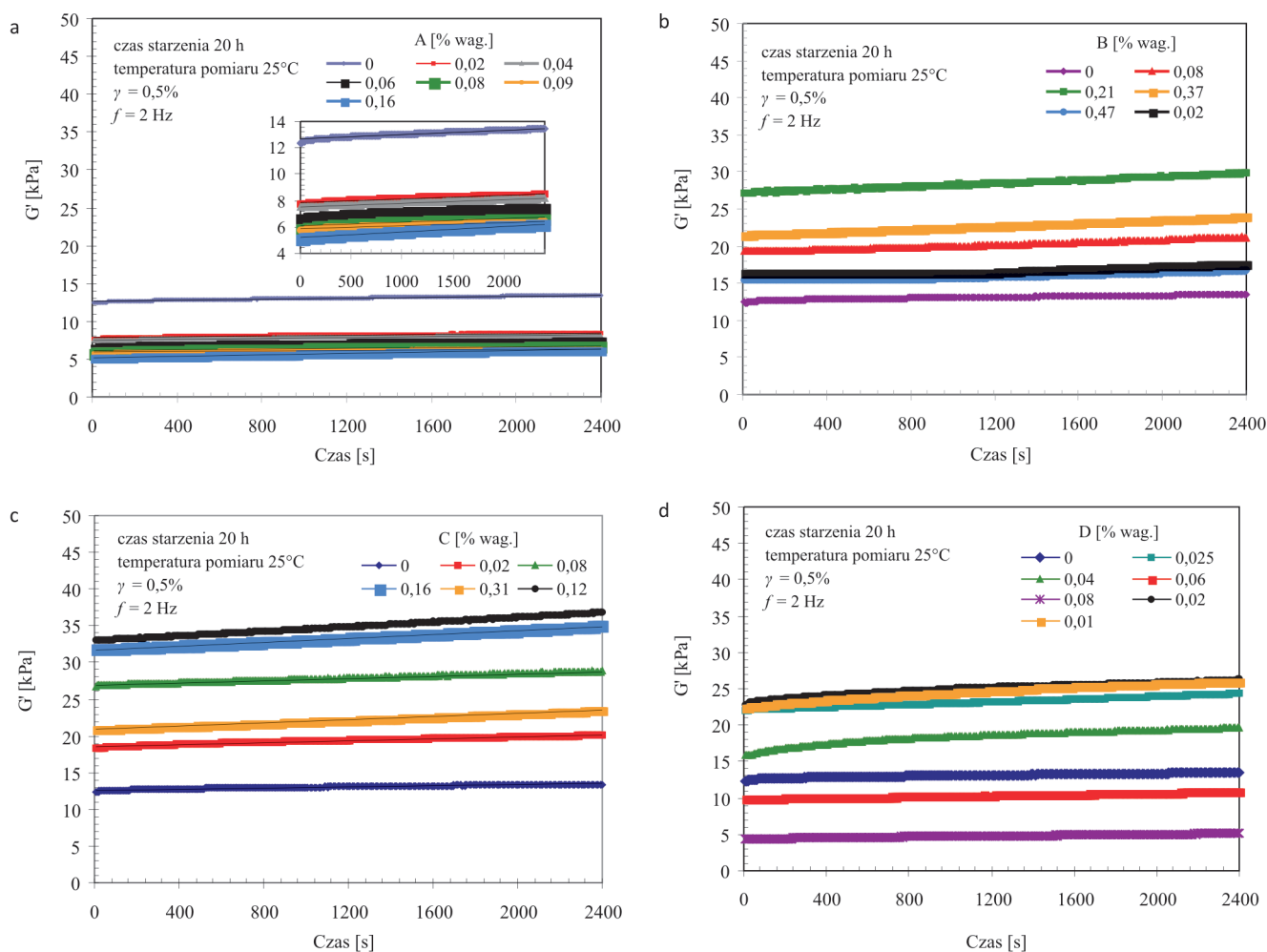
Znacznie lepsze wyniki wytrzymałości żelu krzemianowego otrzymano po modyfikacji struktury żelu chlorkiem żelaza (B). Jak wynika z wykresu zależności modułu sprężystości od czasu (rysunek 2b) oraz od częstotliwości (rysunek 3b), aby nastąpiła znaczna poprawa wytrzymałości mechanicznej żelu stężenie procentowe dodatku B nie może przekroczyć 0,21%. W zależności od dodatku procentowego żelaza, próbki żeli możemy zaszeregować w następujący sposób – zaczynając od najwyższej wytrzymałości mechanicznej: 0,21% B >> 0,37% B > 0,08% B > 0,02% B > 0,47% B > 0% B.

W przypadku żeli modyfikowanych chlorkiem aluminium (C) możemy zauważyć wzrost wartości modułu sprężystości w czasie (rysunek 2c). Efekt ten najbardziej widoczny jest dla próbek zawierających 0,12 oraz 0,16% dodatku C. Tak jak w przypadku żeli modyfikowanych dodatkiem A, wzrost ten może być spowodowany zbyt krótkim czasem starzenia próbki przed pomiarem, a co za tym idzie – ciągłymi zmianami w strukturze żelu na

poziomie cząsteczkowym podczas przeprowadzanego pomiaru. Jak widać z poniższych wykresów, już niewielka zawartość dodatku C powoduje znaczący wzrost wytrzymałości mechanicznej żelu krzemianowego.

Kolejnym dodatkiem modyfikującym wytrzymałość mechaniczną żelu był bentonit sodowy (D). Jak wynika z wykresu (rysunek 2d), zawartość dodatku D poniżej 0,02% powoduje wzrost wytrzymałości mechanicznej żelu krzemianowego o około 11 kPa. Zwiększanie zawartości dodatku D (zawartość > 0,06%) powoduje obniżenie wytrzymałości mechanicznej żelu, w stosunku do niemodyfikowanego żelu krzemianowego.

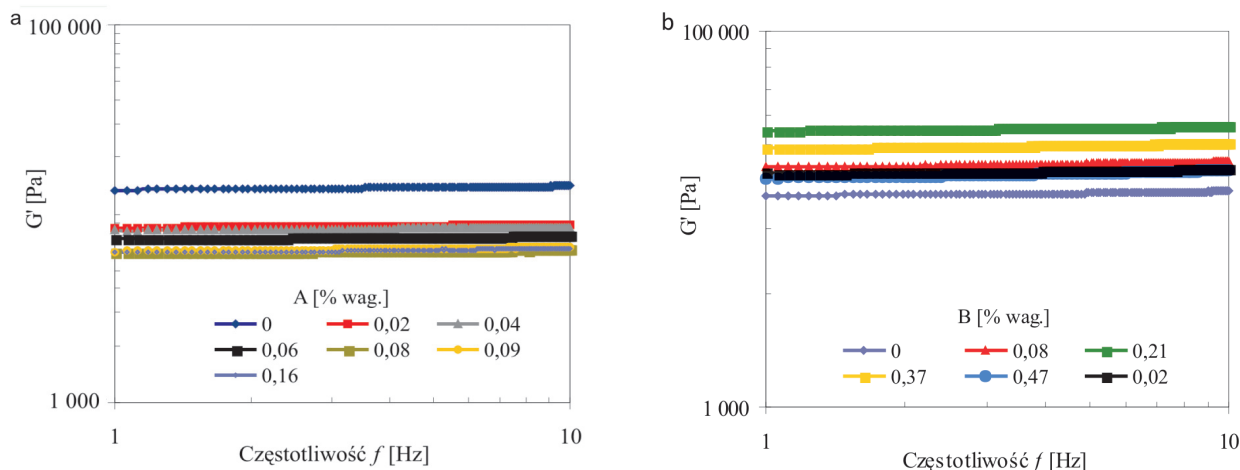
Rysunek 3 przedstawia przykładowe wykresy zależności modułu zachowawczego od częstotliwości. Z zależności tych można wywnioskować trzy istotne informacje: nachylenia krzywych  $\log G' \text{ vs. } \log f$  we wszystkich przypadkach były mniejsze od 2, co wskazuje na utworzenie usieciowanej struktury we wszystkich przebadanych próbkach; w całym zakresie częstotliwości moduł  $G'$  był znacznie



Rys. 2. Zmiana modułu zachowawczego w czasie, dla żelu krzemianowego z dodatkiem: a) 1,3-β-glukanu, b) FeCl<sub>3</sub>, c) AlCl<sub>3</sub>, d) bentonitu sodowego

wiekszy od modułu  $G''$ ; a trzecią obserwacją wynikającą z wykresów przedstawionych na rysunku 2 jest słaba zależność  $G'$  od częstotliwości w zakresie od 1÷10 Hz. Można również zaobserwować *plateau* modułu zachowawczego

w zakresie od 0,1÷2 Hz, które zależne jest od składu badanego żelu. Obserwacje te są bardzo zbliżone do wyników uzyskanych dla polimerów używanych w zabiegach odcinania dopływu wody [5, 8, 11, 15].



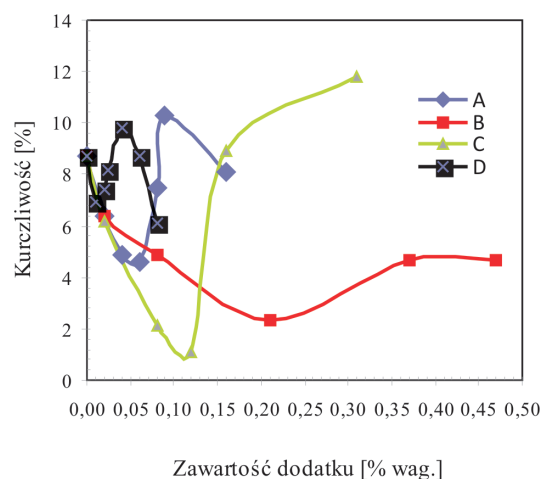
Rys. 3. Zmiana modułu zachowawczego od częstotliwości, dla żelu krzemianowego z dodatkiem: a) 1,3-β-glukanu, b) FeCl<sub>3</sub>

### Kurczliwość modyfikowanego żelu krzemianowego

Na rysunku 4 przedstawiono wykres zależności kurczliwości żelu od stężenia dodatku modyfikującego. Jak widać, nawet niewielka zawartość dodatku A (do 0,06%) powoduje spadek kurczliwości żelu. Przy wyższych stężeniach dodatku brak jest jednoznacznej zależności, co może być spowodowane różnicami w strukturze utworzonego żelu na poziomie cząsteczkowym. Z kolei zawartość dodatku B wynosząca 0,21% nie tylko znacząco zwiększa wytrzymałość mechaniczną żeli lecz również ogranicza ich kurczliwość.

Jak wynika z rysunku 4, dodatek aluminium powyżej 0,12% jest ekonomicznie nieopłacalny, gdyż nie zwiększa on wytrzymałości mechanicznej żelu. Optymalnym wydaje się być dodatek 0,12% Al, który powoduje wzrost modułu sprężystości o 23,4 kPa, względem niemodyfikowanego żelu krzemianowego. Ponadto żel ten charakteryzuje się najniższym stopniem kurczliwości, który po 7 dniach wyniósł 1,1%. Wzrost zawartości aluminium powoduje znaczne zwiększenie kurczliwości żelu.

Bentonit sodowy jest bardzo dobrym absorbentem wody, jednak jako dodatek do żelu nie wpływał na znaczne zmniejszenie jego kurczliwości (rysunek 4).



Rys. 4. Wpływ zawartości dodatku na kurczliwość żelu krzemianowego (czas starzenia żelu: 168 h)

### Wnioski

Żele krzemianowe wykazują dużą kurczliwość i kruchość. Nawet niewielki dodatek modyfikatora w znaczącym stopniu wpływa na sposób żelowania i właściwości otrzymanego żelu. Zarówno zastosowanie dodatku w postaci chlorku żelaza, jak i aluminium powoduje

wzrost wytrzymałości mechanicznej żelu oraz obniża jego kurczliwość. W przypadku modyfikacji chlorkiem żelaza, najlepsze rezultaty uzyskano dodając do roztworu krzemianu 0,21% Fe. Dodatek ten powodował wzrost wytrzymałości mechanicznej o ok. 16 kPa w stosun-

ku do niemodyfikowanego żelu krzemianowego oraz spadek kurczliwości żelu – do 2,3%. Z przeprowadzonych badań wynika, iż optymalnym modyfikatorem żelu krzemianowego jest 0,12% Al. Dodatek ten powoduje znaczny wzrost wytrzymałości mechanicznej (o 23 kPa) oraz redukuje kurczliwość żelu do 1,1%. Konieczne są

jednak dalsze badania, w celu poznania wpływu modyfikatorów na strukturę żelu na poziomie cząsteczkowym. Znajomość rodzaju wiązań jak również umiejscowienia modyfikatora w strukturze żelu pozwoliłaby na lepsze sterowanie procesem żelowania, w celu uzyskania pożądaných parametrów.

Artykuł nadesłano do Redakcji 12.10.2010 r. Przyjęto do druku 9.11.2010 r.

Recenzent: dr hab. inż. Jan Lubaś

## Literatura

- [1] Anderson K.H.: *Method of Oil Recovery*. U.S. Patent 2,402,588, 1946.
- [2] Beecroft W.H., Maier L.F.: U.S. Patent 808312, 1969.
- [3] Cole R.C., Mody B., Pace J.: *Water Control for Enhanced Oil Recovery*. European Offshore Conference, 1981.
- [4] Elfrink E.B.: *Selective plugging method*. U.S. Patent 3,261,400, 1966.
- [5] Grattoni C.A., Al-Sharji H.H., Yang C., Muggeridge A.H., Zimmerman R.W.: *Rheology and permeability of crosslinked polyacrylamide gel*. J. Colloid Interface Sci, 240, 601–607, 2001.
- [6] Hills R.V.A.: *Process of excluding water from oil and gas wells*. U.S. Patent 1,421,706, 1922.
- [7] Islam M.R., Farouq Ali S.M.: *Use of Silica Gel for Improving Waterflooding Performance of Bottom-water Reservoirs*. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 8, p. 303–313, 1993.
- [8] Kakadijan S., Rauseo O., Mejias F.: *Dynamic Rheology as a Method for Quantify Gel Strength of Water Shutoff Systems*. SPE 50751, 1999.
- [9] Lakatos I., Lakatos-Szabó J., Kosztin B., Palásthy G., Kristóf P.: *Polymer/Silicate Well Treatment Techniques: State-of-Art and Experiences at the Algyo Field Hungary*. Erdöl Erdgas Kohle, 116, 4, 186–191, 2000.
- [10] Lawrence D.D., Feiber B.J.: *Formation treatment with silicate activated lignosulfonate gel*. U.S. Patent 4257813, 1981.
- [11] Liu J., Seright R.S.: *Rheology of gels used for conformance control in fractures*. Paper SPE 59318 SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, April 3–5, 2000.
- [12] Lukach G., Sun S.T.: *Gelled Aqueous composition*. Patent USA 4604217, 1985.
- [13] Manley S., Davidovitch B., Davies N.R. i in.: *Time-Dependent Strength of Colloidal Gels*. Physical Review Letters nr 95, s. 048302-1–048302-4, 2005.
- [14] Nasr-El-Din H.A., Taylor K.C.: *Evaluation of sodium silicate/urea gels used for water shut-off treatments*. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 48, Issue 3–4, p. 141–160, 2005.
- [15] Prud'homme R.K., Uhl J., Poinssatte J.P., Halverson F.: *Rheological monitoring of the formation of polyscrylamide/Cr<sup>3+</sup> gels*. SPE, 804–808, 1983.
- [16] Robertson J.O., Oefelein F.H.: *Plugging Thief Zones in Water Injection Wells*. Journal of Petroleum Technology, p. 999–1004, 1967.
- [17] Sandiford B.B.: *Plugging High Permeability Zones of Reservoirs Having Heterogeneous Permeability*. U.S. Patent 4069869, 1978.
- [18] Sandiford B.B.: *Selectively controlling fluid flow through the higher permeability zones of subterranean reservoirs*. U.S. Patent 4332297, 1982.
- [19] Sparlin D.D., Hagen R.W.: *Controlling Water in Producing Operations. Part 4 – Grouting Materials and Techniques*. World Oil, 6:149, 1984.
- [20] Vinot B., Schechter R.S., Lake L.W.: *Formation on Water/Soluble Silicate Gels by the Hydrolysis of a Diester of Dicarboxylic Acid Solubilized as Microemulsion*. SPE Technical Paper 14236, SPE RE 8:391, 1989.



Mgr inż. Renata CICHA-SZOT – absolwentka Wydziału Wiertnictwa Nafty i Gazu oraz Wydziału Paliw i Energii AGH w Krakowie. Pracuje w Zakładzie Inżynierii Naftowej Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Realizuje prace badawcze dotyczące modyfikacji przepuszczalności skał zbiornikowych oraz uszkodzenia strefy przyodwiertowej.

Dr inż. Sławomir FALKOWICZ – absolwent AGH w Krakowie. Obecnie zatrudniony na stanowisku adiunkta w Zakładzie Inżynierii Naftowej INiG w Krakowie. Autor i współautor wielu publikacji krajowych i zagranicznych, opracowań przemysłowych, patentów oraz wdrożeń. Obecnie specjalizuje się w ocenie niektórych właściwości skał zbiornikowych oraz w projektowaniu zabiegów mikrobiologicznej obróbki odwiertów i stymulacji złóż ropy naftowej.