

Łukasz Kut

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Wpływ mikrocementu na parametry zaczynu i kamienia cementowego

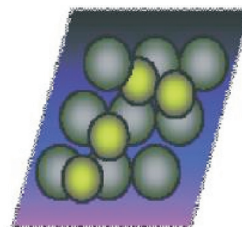
Wprowadzenie

Mikro cement jest środkiem o bardzo szerokim zastosowaniu; zarówno w wiertnictwie, geotechnice, jak i budownictwie. Może on być stosowany do sporządzania zaczynów cementowych, poprawiając niektóre ich właściwości. Mikro cement na bazie cementu odznacza się dużą miąższością (ponad 95% jego cząstek ma wielkość poniżej 12 μm) oraz charakteryzuje się odpornością na działanie siarczanów.

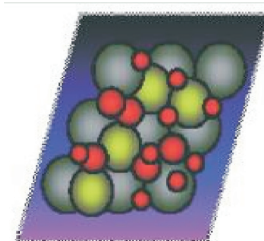
Powierzchnia właściwa produkowanych w naszym kraju mikro cementów wynosi od 1100 do 1500 m^2/kg , jest więc trzy- czterokrotnie większa od powierzchni właściwej zwykłych cementów portlandzkich. Wysokie rozdrobnienie, a przy tym korzystny, wąski przedział wielkości ziaren (w większości od 2 do 16 μm) sprawia, iż zaczyny mikro cementowe odznaczają się doskonałymi właściwościami penetracyjnymi.

Mikro cement znalazł zastosowanie m.in. przy iniekcji wzmacniającej i uszczelniającej, w budownictwie podziemnym, wzmacnianiu luźnych skał klastycznych, podbudowywaniu i zabezpieczaniu wykopów budowlanych, przy palach iniekcyjnych, stabilizacji skał oraz zabezpieczeniu obszarów skażonych po działalności przemysłowej. Ze względu na łatwość zastosowania i brak skurczu, mikro cement zyskuje coraz większe uznanie i coraz częściej jest stosowany w wiertnictwie.

Badania laboratoryjne zaczynów cementowych z dodatkiem mikro cementów wykonywano zgodnie z normami: PN-85/G02320 *Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych* oraz API SPEC 10 *Specification for materials and testing for well cements*, przy użyciu wysokiej klasy aparatury pomiarowej, którą dysponuje Laboratorium Zaczynów Uszczelniających Instytutu



Rys. 1. Ułożenie ziaren cementu w „czystym” zaczynie cementowym (widoczne „pustki” w przestrzeni pomiędzy poszczególnymi ziarnami)



Rys. 2. Ułożenie ziaren cementu i mikro cementu w zaczynie cementowym (widoczne wypełnienie przestrzeni międzyziarnowej przez mikro cement)

Nafty i Gazu (aparatura firmy Chandler: konsystometry HTHP, konsystometr HTHP połowy, konsystometr atmosferyczny, prasa filtracyjna z mieszaniem, wiskozymetry Fann i maszyna wytrzymałościowa oraz autoklawy do sezonowania próbek).

Badania laboratoryjne, przeprowadzone w temperaturze 20°C oraz 40°C, polegały na określeniu wpływu mikro cementu na właściwości reologiczne i czasy wiązania zaczynu, a także na parametry mechaniczne kamienia cementowego. Wyniki tych badań przedstawiono w tablicach 1-4 oraz na wykresach 1-4.

Badania laboratoryjne

Do badań laboratoryjnych wykorzystano 4 składy zaczynów cementowych, różniących się proporcjami w/c, do których dodawano kolejno mikrocement w ilości od 5% do 20%. Ilość i rodzaj pozostałych składników nie ulegały zmianie. Celem badań było określenie wpływu mikrocementu na właściwości zaczynów i powstałych z nich kamieni cementowych, oznaczonych w temperaturach 20°C oraz 40°C.

Wyniki badań właściwości reologicznych zaczynów cementowych z dodatkiem 5% i 10% mikrocementu produkcji krajowej oraz mikrocementu Ultrafin zamieszczono w tablicy 1. Zastosowanie dodatku po 5% mikrocementów nie wpłynęło znacząco na reologię zaczynów – przy tej

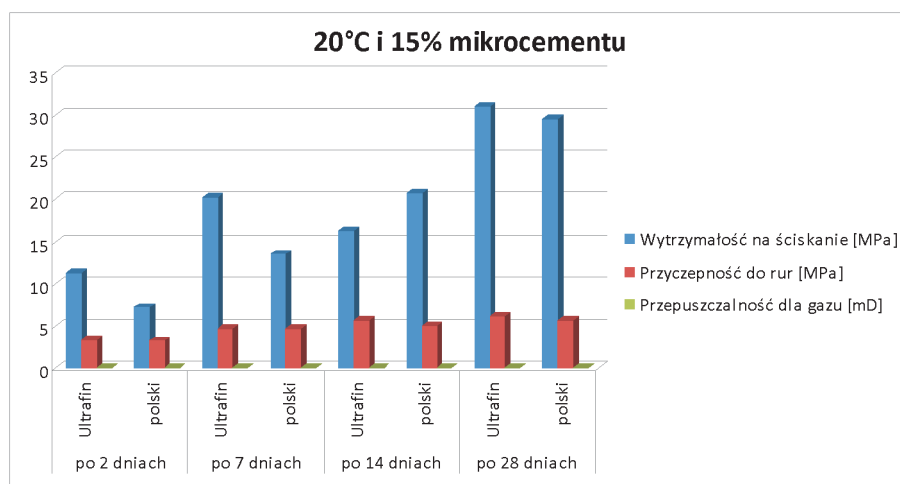
zawartości mikrocementu wyniki dla obu zaczynów były porównywalne. Niewielkie różnice we właściwościach reologicznych stwierdzono po zwiększeniu ilości mikrocementu do 10%. Zaczyn z dodatkiem mikrocementu Ultrafin posiadał mniejszą rozlewność oraz wyższą lepkość w porównaniu do zaczynu z mikrocementem produkcji polskiej. Gęstości oraz czasy początku i końca wiązania w 40°C były do siebie zbliżone, natomiast w temperaturze 20°C początek wiązania zaczynu z mikrocementem Ultrafin wystąpił o 40 minut szybciej.

Przeprowadzone badania zaczynów z dodatkiem 15% i 20% mikrocementów, których wyniki przedstawiono w tablicy 2, wykazały, że w obu przypadkach mieszaniny

| Skład 1 | Zaczyn z dodatkiem 5% mikrocementu | Zaczyn z dodatkiem 10% mikrocementu |
|---------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Woda w/c | 0,5 | 0,5 |
| Odpieniacz | 1,0 | 1,0 |
| Upłynniacz | 0,2 | 0,2 |
| Antyfiltrat | 0,2 | 0,2 |
| Stabilizator | 2,0 | 2,0 |
| Lateks | 10,0 | 10,0 |
| CaCl ₂ | 4,0 | 4,0 |
| Mikrocement | 5,0 | 10,0 |
| Cement | 100,0 | 100,0 |
| Środek spęczniający | 0,3 | 0,3 |

Tablica 1.

| | Mikrocement Ultrafin 5% | Mikrocement polski 5% | Mikrocement Ultrafin 10% | Mikrocement polski 10% | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Rozlewność [mm] | 275 | 280 | 270 | 290 | | | | |
| Gęstość [g/cm ³] | 1,72 | 1,72 | 1,74 | 1,75 | | | | |
| Odstój wody [%] | 0,2 | 0,2 | 0,0 | 0,8 | | | | |
| Odczyty z aparatu Fann [obr./min] | 600 | 108 | 108 | 136 | | | | |
| | 300 | 62 | 61 | 81 | | | | |
| | 200 | 47 | 44 | 58 | | | | |
| | 100 | 28 | 26 | 36 | | | | |
| | 60 | 20 | 17 | 26 | | | | |
| | 30 | 13 | 11 | 17 | | | | |
| | 6 | 5 | 4 | 7 | | | | |
| | 3 | 4 | 3 | 5 | | | | |
| | 3 po 10 min | 12 | 9 | 19 | 7 | | | |
| 20°C [h] | pw | kw | pw | kw | pw | kw | pw | kw |
| | 3 h 40 min | 5 h 25 min | 3 h 45 min | 5 h 30 min | 4 h 5 min | 5 h 50 min | 4 h 45 min | 6 h |
| 40°C [h] | 1 h 25 min | 2 h 30 min | 1 h 30 min | 2 h 30 min | 1 h 50 min | 3 h | 2 h | 3 h 10 min |

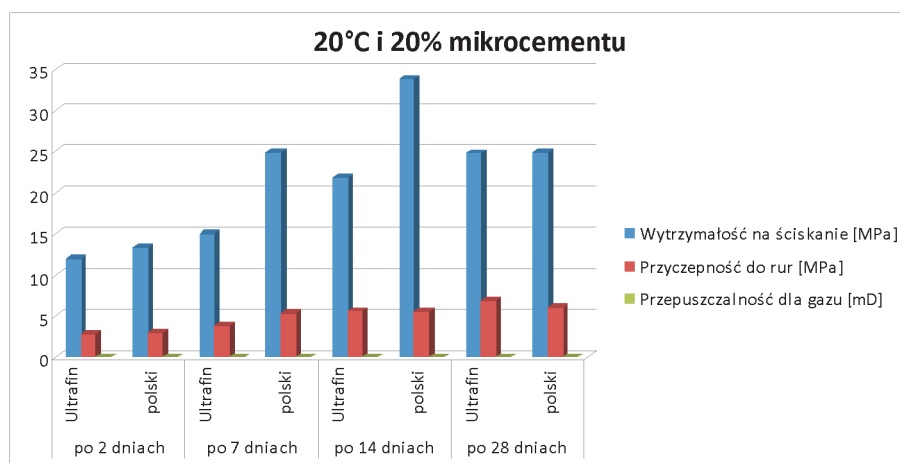


Wykres 1.

| Skład 2 | Zaczyn z dodatkiem 15% mikrocementu | Zaczyn z dodatkiem 20% mikrocementu |
|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Woda w/c | 0,52 | 0,52 |
| Odpieniacz | 1,00 | 1,00 |
| Uplynnaczn | 0,20 | 0,20 |
| Antyfiltrat | 0,20 | 0,20 |
| Stabilizator | 2,00 | 2,00 |
| Lateks | 10,00 | 10,00 |
| CaCl ₂ | 4,00 | 4,00 |
| Mikro cement | 15,00 | 20,00 |
| Cement | 100,00 | 100,00 |
| Środek spęczniający | 0,30 | 0,30 |

Tablica 2.

| | | Mikro cement Ultrafin 15% | Mikro cement polski 15% | Mikro cement Ultrafin 20% | Mikro cement polski 20% | | | | |
|-----------------------------------|-------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
| Rozlewność [mm] | | 220 | 280 | 215 | 250 | | | | |
| Gęstość [g/cm ³] | | 1,77 | 1,75 | 1,77 | 1,78 | | | | |
| Odstój wody [%] | | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | | | | |
| Odczyty z aparatu Fann [obr./min] | 600 | 150 | 114 | 196 | 179 | | | | |
| | 300 | 92 | 68 | 121 | 106 | | | | |
| | 200 | 72 | 50 | 95 | 78 | | | | |
| | 100 | 49 | 29 | 66 | 48 | | | | |
| | 60 | 38 | 19 | 53 | 35 | | | | |
| | 30 | 29 | 12 | 41 | 22 | | | | |
| | 6 | 17 | 5 | 25 | 11 | | | | |
| | 3 | 15 | 3 | 20 | 8 | | | | |
| | 3 po 10 min | 36 | 9 | 48 | 30 | | | | |
| 20°C [h] | pw | kw | pw | kw | pw | kw | pw | kw | |
| | 4 h 40 min | 6 h | 4 h 20 min | 5 h 45 min | 3 h 30 min | 4 h 45 min | 4 h 20 min | 5 h 40 min | |
| 40°C [h] | | 2 h 20 min | 3 h 20 min | 2 h 25 min | 3 h 35 min | 1 h 45 min | 2 h 45 min | 2 h | 2 h 40 min |



Wykres 2.

zawierające mikrocement Ultrafin posiadały mniejsze rozlewności oraz wyższe parametry reologiczne od tych z dodatkiem mikrocementu produkcji krajowej. Przy ilości 15% mikrocementu zaczyn cementowy z dodatkiem Ultrafin posiadał większą gęstość. Oba zaczyny nie wykazały odstoju wody wolnej. Czasy wiązań tych zaczynów przy zawartości 15% mikrocementu (zarówno w 20°C, jak i 40°C) były porównywalne, natomiast przy zawartości

20% mikrocementu proces wiązania zaczynu z dodatkiem Ultrafinu w 20°C zachodził znacznie szybciej.

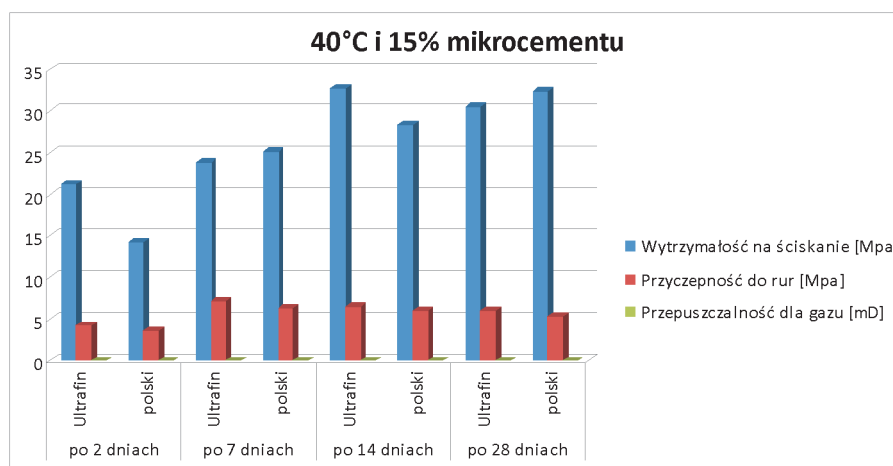
Wyniki badań właściwości mechanicznych kamieni cementowych przechowywanych w temp. 20°C oraz zawierających 15 i 20% mikrocementów zamieszczono w tabelicy 3, a także na wykresach 1 i 2. W obu tych przypadkach kamienie cementowe są nieprzepuszczalne dla gazu oraz mają porównywalną przyczepność do rur. Przy

Tablica 3. Właściwości mechaniczne kamieni cementowych w temp. 20°C

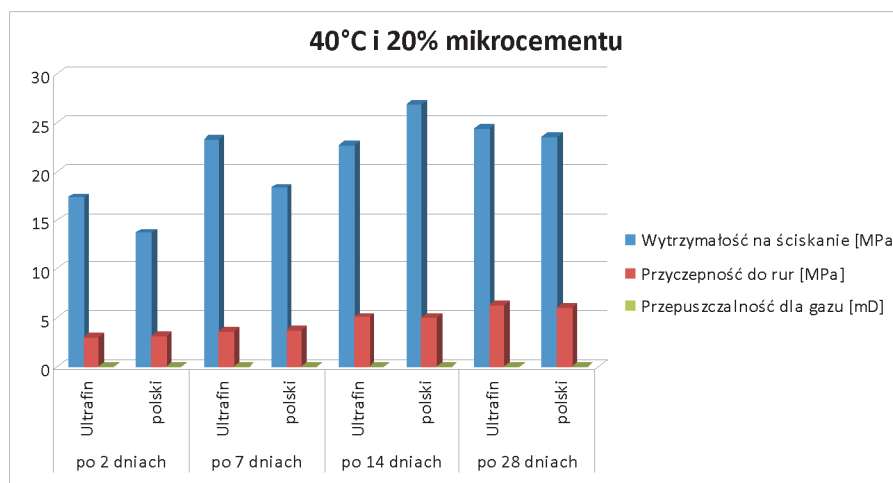
| 20°C | Po 2 dniach | | Po 7 dniach | | Po 14 dniach | | Po 28 dniach | |
|---------------------------------|-------------|--------|-------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|
| 15% mikrocementu | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski |
| Wytrzymałość na ściskanie [MPa] | 11,3 | 7,2 | 20,3 | 13,5 | 16,3 | 20,8 | 31,0 | 29,6 |
| Przyczepność do rur [MPa] | 3,3 | 3,2 | 4,6 | 4,6 | 5,6 | 5,0 | 6,1 | 5,6 |
| Przepuszczalność dla gazu [mD] | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 20% mikrocementu | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski |
| Wytrzymałość na ściskanie [MPa] | 12,0 | 13,3 | 15,0 | 24,9 | 21,8 | 33,8 | 24,8 | 24,9 |
| Przyczepność do rur [MPa] | 2,8 | 3,0 | 3,8 | 5,3 | 5,6 | 5,5 | 6,9 | 6,0 |
| Przepuszczalność dla gazu [mD] | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Tablica 4. Właściwości mechaniczne kamieni cementowych w temp. 40°C

| 40°C | Po 2 dniach | | Po 7 dniach | | Po 14 dniach | | Po 28 dniach | |
|---------------------------------|-------------|--------|-------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|
| 15% mikrocementu | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski |
| Wytrzymałość na ściskanie [MPa] | 21,2 | 14,2 | 23,8 | 25,2 | 32,7 | 28,3 | 30,6 | 32,4 |
| Przyczepność do rur [MPa] | 4,2 | 3,6 | 7,1 | 6,3 | 6,5 | 6,0 | 6,0 | 5,3 |
| Przepuszczalność dla gazu [mD] | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 20% mikrocementu | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski | Ultrafin | polski |
| Wytrzymałość na ściskanie [MPa] | 17,3 | 13,7 | 23,3 | 18,3 | 22,7 | 26,8 | 24,4 | 23,5 |
| Przyczepność do rur [MPa] | 3,0 | 3,1 | 3,6 | 3,7 | 5,1 | 5,0 | 6,3 | 6,0 |
| Przepuszczalność dla gazu [mD] | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |



Wykres 3.



Wykres 4.

zawartości 15% mikrocementu, do 7 dni od sporządzenia zaczynu, próbki z mikrocementem Ultrafin posiadały wyższą wytrzymałość na ściskanie, jednak z upływem czasu różnice te były coraz mniej widoczne. Zwiększenie zawartości mikrocementu do 20%, do 14 dnia zwiększyło wytrzymałość na ściskanie kamienia cementowego z dodatkiem mikrocementu produkcji krajowej, jednak już po 28 dniach przechowywania rodzaj mikrocementu nie miał większego znaczenia na wartość tego parametru.

Wyniki właściwości mechanicznych kamieni cementowych badanych w temp. 40°C, z zawartością 15 i 20% mikrocementu, zilustrowano na wykresach 3 i 4. Przy

tych zawartościach mikrocementów kamienie cementowe były nieprzepuszczalne dla gazu oraz charakteryzowały się porównywalną przyczepnością do rur. Przy zawartości 15% mikrocementu, po 2 dniach próbka z mikrocementem Ultrafin posiadała wyższą wytrzymałość na ściskanie od tej z mikrocementem produkcji krajowej, jednak z upływem czasu różnice te były coraz mniejsze. W przypadku dodatku 20% mikrocementów, po 2 i 7 dniach kamienie cementowe z mikrocementem Ultrafin charakteryzowały się większą wytrzymałością na ściskanie, ale już po 28 dniach przechowywania wartości te były porównywalne do kamieni z mikrocementem produkcji polskiej.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań technologicznych zaczynów i kamieni cementowych z zawartością od 5% do 20% mikrocementu produkcji krajowej i Ultrafinu oraz otrzymanych wyników można stwierdzić, że:

- Zaczyny z 5-procentowym dodatkiem mikrocementów Ultrafin i polskiego posiadały zbliżone wartości rozlewności oraz gęstości. Początki i końce ich wiązania były porównywalne – zarówno w 20°C, jak i 40°C.

- 10-procentowy dodatek mikrocementu wpływał na zwiększenie gęstości mieszanin. Zaczyn cementowy z dodatkiem mikrocementu Ultrafin w temp. 20°C osiągał początek i koniec wiązania szybciej niż z dodatkiem 10% mikrocementu polskiego, natomiast w temp. 40°C czasy te były podobne.
- Kolejne zwiększanie ilości mikrocementu do 15 i 20% wykazało mniejsze rozlewności i wyższe lepkości zaczynów z dodatkiem mikrocementu Ultrafin, zaś gęstości obu mieszanin były zbliżone.
- Zwiększenie ilości mikrocementu do 20% wpłynęło na skrócenie czasów początku i końca wiązania; zarówno dla zaczynu z mikrocementem Ultrafin, jak i tego produkcji krajowej.
- Zaczyny cementowe z dodatkiem mikrocementów w ilościach mniejszych niż 10% posiadały minimalne odstoje wody – około 0,2÷0,8%.
- Kamienie cementowe z dodatkiem 15% i 20% zawartości mikrocementów, przechowywane w obu ww. temperaturach były nieprzepuszczalne dla gazu.
- Po 2 i 7 dniach próbki kamieni cementowych z zawartością 15% mikrocementów posiadały wyższe przyczepności do rur niż te z dodatkiem 20% mikrocementów, jednak po 14 i 28 dniach wyniki te były już zbliżone.
- Kamienie cementowe z zawartością 15% mikrocementu Ultrafin w obu ww. temperaturach po dwóch dniach posiadały wyższe wytrzymałości na ściskanie od tych z domieszką mikrocementu produkcji krajowej, jednak wraz z upływem czasu różnice te zanikały.
- W przypadku zaczynów cementowych z 20-procentowym dodatkiem mikrocementów kamień cementowy z mikrocementem produkcji krajowej w 20°C posiadał do 14 dni wyższą wytrzymałość na ściskanie od tego

z mikrocementem Ultrafin, jednak już po 28 dniach wartości te były porównywalne. W temperaturze 40°C do 14 dni występowała odwrotna zależność.

- Kamienie cementowe z dodatkami 15 i 20% mikrocementów w temp. 20°C po dwóch dniach sezonowania posiadały zbliżone wartości wytrzymałości na ściskanie, jednak po 28 dniach kamienie z dodatkiem 15% mikrocementu charakteryzowały się wyższymi wartościami tego parametru. Podobna zależność wystąpiła w przypadku badań w temp. 40°C.

Mikro cement posiada ziarna mniejsze niż cement, dzięki czemu wypełniają one wolne przestrzenie między ziarnami cementu, co w późniejszym czasie wpływa na lepsze zespolenie kamienia cementowego oraz poprawia jego właściwości mechaniczne. Dodawanie do zaczynów cementowych w niewielkich ilościach różnych mikrocementów nie ma istotnego wpływu na zmiany parametrów reologicznych. Dalsze zwiększanie ilości dodawanych mikrocementów poprawia parametry zaczynu i kamienia cementowego, jednak istnieje pewna granica ilości mikrocementu w zaczynie, po przekroczeniu której parametry kamienia cementowego z upływem czasu ulegają pogorszeniu.

Właściwości reologiczne przebadanych zaczynów cementowych sporządzonych z mniejszymi ilościami mikrocementów (5%, 10%) były porównywalne, natomiast przy większych ich zawartościach (15 i 20%) można było zauważyć nieznaczne różnice w niektórych pomiarach. Analizując parametry mechaniczne wykonanych kamieni cementowych i bardzo zbliżone do siebie rezultaty, można stwierdzić, że stosowanie mikrocementu Ultrafin lub mikrocementu produkcji polskiej nie będzie miało znaczącego wpływu na różnice w efektach.

Artykuł nadesłano do Redakcji 6.09.2011 r. Przyjęto do druku 15.11.2011 r.

Recenzent: prof. zw. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] *Micro Matrix Cement*, ulotka firmy Halliburton.
- [2] Fornal J.: *Doskonalenie zaczynów cementowych z dodatkiem mikrokrzemionki i mikrocementu jako blokatorów migracji gazu*. Praca INiG, Kraków, sierpień 1999.
- [3] Kątna Z. i in.: *Opracowanie receptury zaczynu cementowego z udziałem mikrocementu „ULTRAFIN”, wraz z interpretacją wyników*. Praca INiG, Kraków, marzec 2010,
- [4] www.heidelbergcement-geotechnik.de



Mgr inż. Łukasz KUT – absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej. Pracownik Instytutu Nafty i Gazu Oddział w Krośnie. Zajmuje się badaniami zaczynów uszczelniających.