

Marcin Kremieniewski, Marcin Rzepka

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Wodna dyspersja bezpostaciowej krzemionki jako dodatek poprawiający parametry technologiczne zaczynu cementowego

W celu uzyskania wymaganych parametrów technologicznych zarówno świeżego (płynnego), jak i stwardniałego zaczynu cementowego projektowane receptury poddawane są ciągłym modyfikacjom. Obecne w składzie zaczynu dodatki i domieszki wywierają wpływ na jego poszczególne właściwości, jednak zdarza się, że poprawa jednego parametru skutkować może jednocześnie pogorszeniem innego. Należy tak dobierać stosowane środki, aby w miarę możliwości uzyskać wymagane wartości konkretnych parametrów przy jednoczesnym zachowaniu na stałym (niezmiennym) poziomie pozostałych cech technologicznych zaczynu cementowego. Zdarza się, iż w trakcie prowadzenia prac badawczych uzyskuje się wyniki, które pozwalają stwierdzić, że stosowany dodatek powoduje poprawę wielu parametrów technologicznych zaczynu cementowego, co zostało omówione w niniejszym artykule. W trakcie realizacji prac badawczych wykazano korzystny wpływ dodatku wodnej dyspersji bezpostaciowej krzemionki na parametry świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego i zastosowano dodatek szkła wodnego sodowego CB75 w określonej ilości w stosunku do ilości wody zarobowej. W celu potwierdzenia poprawy badanych parametrów technologicznych sporządzono kontrolne receptury zaczynów. Określone zostały takie własności zaczynu jak: parametry reologiczne, filtracja, czas gęstnienia, odstój wody, stabilność sedymentacyjna. Dla próbek stwardniałych zaczynów ustalono wpływ dodatku CB75 na parametry mechaniczne (wytrzymałość na ściskanie), parametry fizykomechaniczne (przyczepność do rur stalowych i przyczepność do formacji skalnej). Ponadto stwardniały zaczyn cementowy poddano analizom opisującym mikrostrukturę próbki i wykonano badania porowatości oraz przepuszczalności. W celu potwierdzenia poprawy parametrów świeżego i stwardniałego zaczynu badania przeprowadzone zostały dla receptur przeznaczonych do uszczelniania otworów w warunkach otworowych w temperaturze od 30°C do 90°C oraz przy ciśnieniu od 5 MPa do 35 MPa.

Słowa kluczowe: wodna dyspersja bezpostaciowej krzemionki, krzemionka, szkło wodne sodowe, parametry technologiczne zaczynu cementowego, sedymentacja, stabilność sedymentacyjna.

### Aqueous dispersion of amorphous silica, as an additive improving the technological parameters of cement slurry

In order to obtain the required technological parameters of both fresh (liquid) and hardened cement slurry, the designed recipes are subjected to constant modifications. The additives and admixtures present in the cement slurries formulas affect the various parameters of cement slurry, however, it may happen that the improvement of a given parameter can result in the deterioration of another parameter. The additives should be selected so that, where possible, the required values of the specific parameters will be achieved while maintaining at the constant (unchanging) level the other technological characteristics of the cement slurry. It is sometimes the case that during the implementation of the research, obtained results show that the additive used improves many of the technological parameters of the cement slurry, as discussed in this article. During the research work, the beneficial effects of the addition of an aqueous dispersion of amorphous silica on the parameters of fresh and set cement slurry have been shown. The CB75 water glass was added in a specific quantity in relation to the amount of water used. In order to confirm the improvement of the tested technological parameters, base cement slurries were prepared. The properties of the cement slurry such as: rheological parameters, fluid loss, thickening time, free water and sedimentation stability were determined. For samples of hardened cement slurry, the effect of the CB75 addition on the mechanical parameters (compressive strength), physico-mechanical parameters (adhesion to steel pipes and adhesion to rock formation) were determined. In addition, the set cement slurry was subjected to microstructure analysis and porosity and permeability tests were also performed. In order to confirm the improvement of the parameters of fresh and hardened

cement slurry, tests were conducted for cement slurries designed to seal wells under hole conditions of 30°C to 90°C and pressure from 5 MPa to 35 MPa.

Key words: water dispersion of amorphous silica, Silica, water glass soda, technological parameters of the cement slurry, sedimentation, sedimentation stability.

## Wprowadzenie

W celu uzyskania odpowiedniej szczelności płaszcz cementowego powstałego wskutek wiązania zaczynu uszczelniającego w przestrzeni pierścieniowej konieczne jest zaprojektowanie receptury spełniającej określone wymagania dla danych warunków geologiczno-technicznych. Uzależnione jest to od wielu czynników: liczby zapuszczanych kolumn rur okładzinowych, temperatury oraz ciśnienia, parametrów geologicznych, ale przede wszystkim od konstrukcji i przeznaczenia otworu wiertniczego. Zaczyny przeznaczone do uszczelniania otworów wiertniczych powinny posiadać odpowiednie własności technologiczne, takie jak: gęstość, filtracja, brak skurczu w trakcie hydratacji, a od powstałego z takiego zaczynu płaszcz cementowego wymaga się, aby wykazywał właściwe parametry mechaniczne i jak najniższą wartość przepuszczalności dla gazu. Ponadto podczas projek-

towania zaczynów przeznaczonych do uszczelniania otworów kierunkowych i poziomych należy przestrzegać dodatkowych reżimów dotyczących parametrów świeżych zaczynów. Chodzi głównie o takie cechy jak: stabilność sedymentacyjna, odstój wody oraz filtracja zaczynu. W przypadku zaczynów przeznaczonych do uszczelniania otworów kierunkowych są to najważniejsze parametry decydujące o możliwości zastosowania zaczynu w tego typu otworach [1, 2, 10, 15, 20, 21, 23]. Podczas projektowania receptury zaczynu cementowego przeznaczonego dla konkretnego otworu wiertniczego bardzo często modyfikuje się jego skład, aby poprawić parametry technologiczne zaczynu lub uzyskać ich wymagane wartości. W tym celu stosowane są różnego rodzaju dodatki i domieszki do zaczynów cementowych w ilościach określonych podczas badań laboratoryjnych.

## Wpływ dodatków i domieszek na parametry technologiczne zaczynów cementowych

Podczas opracowywania receptury zaczynu wykonywane są modyfikacje przy użyciu różnego rodzaju dodatków i domieszek w celu umożliwienia zastosowania danego składu do uszczelniania otworów wiertniczych. Prace badawcze prowadzone są w celu opracowania zaczynu, który będzie się charakteryzował:

- odpowiednią przetłaczalnością w czasie tłoczenia w przestrzeń pierścieniową. Należy doliczyć margines bezpieczeństwa do czasu tłoczenia. Jest on uzależniony od głębokości otworu i parametrów geologiczno-technicznych [7, 11, 22];
  - uzyskaniem czasu początku wiązania po wtłoczeniu do przestrzeni pierścieniowej. Jest to czas od momentu wytłoczenia płynnego zaczynu cementowego w wypełnianą przestrzeń pierścieniową do chwili, w której przechodzi on w fazę stałą, uzyskując zdolność szczelnego wypełnienia przestrzeni pierścieniowej. Czas ten powinien być możliwie krótki [6, 7, 11, 22];
  - odpowiednimi wartościami parametrów reologicznych, które pozwolą na skuteczne wyparcie płuczki i cieczy buforowej z otworu przy zachowaniu minimalnych oporów przepływu. Zaczyny tego rodzaju powinny umożliwiać uzyskanie jak największego promienia wypełnienia uszczelnianego ośrodka;
  - odpowiednią stabilnością sedymentacyjną, zerowym odstojem wody oraz filtracją w warunkach otworopodobnych o wartości niższej niż 50 cm<sup>3</sup>/30 minut [5, 9, 13, 19, 21]. Natomiast uzyskany z zaczynu płaszcz cementowy powinien wykazywać następujące cechy:
    - zapewnić odpowiednią izolację międzystrefową (po związaniu posiadać wysokie wartości przyczepności na kontakcie z kolumną rur okładzinowych oraz z formacją skalną),
    - posiadać jak najmniejsze wartości przepuszczalności dla gazu oraz porowatości,
    - wykazywać wysoką wartość wytrzymałości na ściskanie w temperaturze i przy ciśnieniu odpowiadającym uszczelnianemu interwałowi,
    - zapewnić izolację kolumny rur przed niszcącym działaniem cieczy wiertniczych, a także przed zgnieceniem spowodowanym przez pęcznienie formacji skalnych,
    - posiadać właściwości ekspansywne (nie powinien zmniejszać objętości podczas hydratacji) [3, 4, 12, 14, 16, 19];
- Podczas projektowania receptury zaczynu najczęściej wykorzystuje się polimerowe środki modyfikujące parametry zaczynu oraz dodatki i domieszki mineralne o różnych frakcjach uziarnienia. Stosowanie ich ma na celu regulację parametrów zaczynu oraz doszczelnienie mikrostruktury tworzącego się płaszcz cementowego. Oprócz standardowych

dotyków wpływających na (zgodną z oczekiwaniami) zmianę parametrów technologicznych zaczynu cementowego, tj. gęstość, filtrację, odstój wody oraz czas gęstnienia, stosuje się dodatki poprawiające parametry mechaniczne płaszcza cementowego. Dodatki tego rodzaju minimalizują, a niekiedy uniemożliwiają powstawanie mikroprzepływów gazu przez strukturę stwardniałego zaczynu cementowego. Dzieje się tak wskutek rozlokowania mikroziaren materiału drobnoziarnistego pomiędzy hydratyzującymi ziarnami klinkieru cementowego i wzrostu lepkości fazy ciekłej w miarę powstawania hydratów [8, 18]. Najczęściej stosowanym w branży wiertniczej pucolanowym dodatkiem drobnoziarnistym jest krzemian sodu w postaci drobno zmielonej mączki krzemionkowej lub mikrokrzemionki. Krzemiany na skutek reakcji z jonami wapnia w cemencie lub z chlorkiem wapnia tworzą żel wapniowo-krzemianowy. Struktura tego żelu powoduje wzrost lepkości przy mieszaniu spoiwa z dużą ilością wody. Korzystną cechą materiałów krzemianowych jest to, iż nie powodują one efektu ubocznego w postaci absorbowania wody z zaczynu – jak ma to miejsce w przypadku np. drobnoziarnistych frakcji ilastych. Należy jednak wspomnieć, że stosowanie dodatków drobnoziarnistych okupione jest niekiedy problemem frakcjonowania ziaren w wodzie zarobowej (sedymentacja fazy stałej). Jednakże w przypadku krzemianu sodu jest możliwość zastosowania tego dodatku w postaci wodnej dyspersji potocznie nazywanej szkłem wodnym sodowym, które jest roztworem krzemionki otrzymanym

na drodze syntezy. Jest to ciecz o gęstości  $1,23 \text{ g/cm}^3$  zawierająca rozdrobnione frakcje tlenku krzemu o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej. Dzięki tej powierzchni mikrokrzemionka działa stabilizująco w zaczynach cementowych, zmniejszając skłonność do sedymentacji poprzez swoje właściwości zagęszczające i tiksotropowe. Dodatkowo szybko wchodzi ona w reakcję z wolnym tlenkiem wapnia, poprawiając stopień związania kamienia cementowego. Struktura żelu wapniowo-krzemianowego powoduje wyraźny wzrost lepkości przy mieszaniu z dużą ilością wody, bez ubocznego efektu wydzielania wody wolnej z zaczynu cementowego. Powyższa cecha jest bardzo korzystna przy projektowaniu zaczynów o wysokiej stabilności sedymentacyjnej. Należy pamiętać, iż wodny roztwór krzemianu sodu  $\text{Na}_2\text{O} \times (3-5)\text{SiO}_2$  (szkło wodne) trzeba dodawać do wody zarobowej przed mieszaniem zaczynu cementowego; przy stosowaniu wraz z  $\text{CaCl}_2$ , należy najpierw rozpuścić chlorek wapnia w wodzie i dopiero wówczas dozować pozostałe składniki w celu uzyskania optymalnych efektów [17].

Podczas projektowania zaczynów o wymaganej stabilności sedymentacyjnej coraz częściej proponuje się stosowanie dodatku szkła wodnego sodowego, z powodu jego właściwości. Biorąc powyższe pod uwagę, zrealizowane zostały prace badawcze nad poprawą parametrów technologicznych zaczynu cementowego wskutek zastosowania  $\text{Na}_2\text{O} \times (3-5)\text{SiO}_2$ , a uzyskane wyniki przedstawiono w dalszej części artykułu.

### Przebieg prac badawczych

Badania mające na celu określenie wpływu wodnej dyspersji bezpostaciowej krzemionki na poprawę parametrów technologicznych zaczynów cementowych były wykonywane w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających INiG – PIB w oparciu o normy: PN-85/G-02320 *Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych*; PN-EN 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych* oraz API SPEC 10 *Specification for materials and testing for well cements*.

Przedstawione poniżej wyniki prac badawczych zmierzają do potwierdzenia tezy, iż zastosowanie wodnej dyspersji bezpostaciowej krzemionki wpływa na poprawę wybranych parametrów technologicznych zaczynu cementowego. W tym celu badaniom poddano osiem składów zaczynów. Jako punkt odniesienia wykonano cztery receptury kontrolne. Zaczynami modyfikowanymi były cztery składki z dodatkiem szkła wodnego. W celu wychwycenia działania wodnej dyspersji bezpostaciowej krzemionki na parametry zaczynu w jak najszerszym zakresie warunków otwo-

rowych, badania przeprowadzone zostały dla temperatur odpowiednio:  $30^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  i  $90^\circ\text{C}$ , a także odpowiadających im ciśnień 5 MPa, 18 MPa, 25 MPa i 35 MPa. Do badań wykorzystano szkło wodne sodowe o zakodowanej na potrzebę publikacji nazwie CB75, charakteryzujące się powierzchnią właściwą  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  i koncentracją masową krzemionki równą 15%.

Spoiwem wiążącym użytym do sporządzenia zaczynów cementowych był cement wiertniczy G HSR. Wybór taki podyktowany był stosowaniem tej klasy cementu w warunkach przemysłowych. Podczas uszczelniania otworów o niewielkich głębokościach, z czym wiąże się niska temperatura i ciśnienie hydratacji zaczynu cementowego, stosuje się cement portlandzki klasy CEM I 32,5R. Jednak w tym cyklu badawczym wykorzystano we wszystkich recepturach cement G HSR w celu wyeliminowania rozbieżności wyników związanych z zastosowaniem różnych rodzajów spoiw w zależności od temperatury (od  $30^\circ\text{C}$  do  $90^\circ\text{C}$ ). W celu doszczelnienia matrycy płaszcza cementowego we wszystkich recepturach użyto dodatku mikrocementu w ilości 20%. Przyjęto

stały iloraz wodno-cementowy równy 0,50; jedynie receptura dla warunków otworowych o temperaturze 70°C i ciśnieniu 25 MPa charakteryzowała się ilością wody o  $w/c = 0,57$ . Składniki takie jak dodatek antyfiltracyjny i dodatek spęczniający zastosowano w stałych ilościach, wynoszących odpowiednio 0,2% bwoc oraz 0,3% bwoc (tablica 1). Użyto również stałych ilości lateksu (10% bwoc) oraz stabilizatora lateksu (1% bwoc). Zaczyny sporządzono na 3-procentowym zasoleniu (bwow<sup>1</sup>) wody zarobowej. Dodatki odpieniający, upłynniający, przyspieszający i opóźniający czas wiązania zastosowano w ilościach podanych w tablicy 1. Zastosowano wodną dyspersję bezpostaciowej krzemionki (szkło wodne CB75) w stałej ilości 3,0% (bwow). Odmierzoną ilość szkła wodnego dawkowano do wody zarobowej wraz z pozostałymi składnikami (oprócz cementu, który dozowano w ostatnim etapie sporządzania zaczynu).

Na podstawie przyjętych kryteriów dotyczących warunków otworopodobnych oraz proporcji mieszanin sporządzono cztery receptury kontrolne oraz opracowano cztery zaczyny zmodyfikowane dodatkiem szkła wodnego CB75. Wskutek takiej metodyki postępowania możliwe było określenie wpływu dodatku szkła wodnego sodowego na poprawę parametrów technologicznych zaczynów w danych warunkach. Dokładne ilości poszczególnych składników zestawiono w tablicy 1.

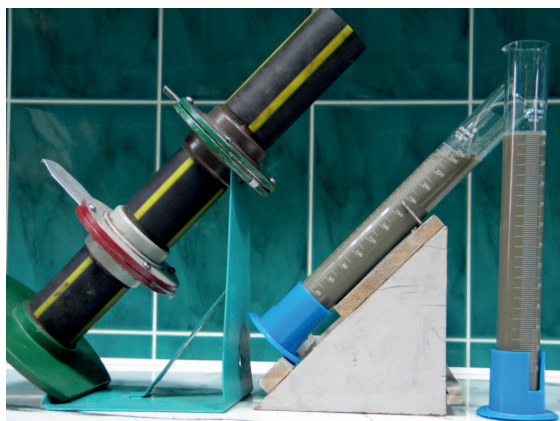
<sup>1</sup> Bwoc – w stosunku do ilości wody (z ang. *by weight of water*).

Po zapoznaniu się z uzyskanymi wynikami przeprowadzonych badań stwierdzono, iż dodatek szkła wodnego sodowego spowodował nieznaczne obniżenie gęstości zaczynów w porównaniu z recepturami bazowymi (rysunek 1, tablica 2). Najmocniejsze obniżenie gęstości nastąpiło w zaczynie przeznaczonym do uszczelniania kolumny rur w temperaturze 30°C i przy ciśnieniu 5 MPa, gdzie spadek gęstości wynosił 35 kg/m<sup>3</sup> w porównaniu z zaczynem bazowym. W pozostałych składach redukcja gęstości zachowana była na stałym poziomie wynoszącym 20 kg/m<sup>3</sup>. Zastosowanie szkła wodnego skutkowało poprawą stabilności sedymentacyjnej zaczynów z tym dodatkiem w porównaniu z zaczynami bazowymi. W tablicy 2 oraz na rysunku 2 zestawiono wartości gęstości w poszczególnych punktach pomiarowych podczas badania w kolumnie sedymentacyjnej (fotografia 1). W celu zobrazowania różnic gęstości w poszczególnych punktach pomiarowych na rysunku 3 przedstawiono wartości gęstości w kolumnie sedymentacyjnej. Zaczyny bazowe posiadały różnice gęstości pomiędzy górnym a środkowym oraz środkowym a dolnym punktem pomiaru w zakresie od 5 kg/m<sup>3</sup> do 15 kg/m<sup>3</sup> (rysunek 3). Natomiast po zastosowaniu dodatku szkła wodnego zaczyn wykazywał jednorodną strukturę, w której gęstość była jednakowa we wszystkich punktach pomiaru (górną, środkową oraz dolną część kolumny pomiarowej).

Zastosowanie szkła wodnego powodowało zmniejszenie wartości rozlewności, a najmocniejszą redukcję tego parametru zaobserwowano w zaczynie o największym współczynniku

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

Skład (Nr) współczynnik (w/c)	Temperatura [°C] Ciśnienie [MPa]	Dodatek odpieniający	Dodatek antyfiltracyjny	Dodatek upłynniający	Lateks	Stabilizator lateksu	KCl /bwow/	Szkło wodne sodowe CB75	Dodatek spęczniający	CaCl <sub>2</sub>	Dodatek opóźniający
Nr 1 w/c = 0,50	30°C 5 MPa	0,3	0,20	0,20	10,0	1,0	3,0	–	0,3	4,0	–
Nr 2 w/c = 0,50		0,3	0,20	0,20	10,0	1,0	3,0	3,0	0,3	2,0	–
Nr 3 w/c = 0,50	50°C 18 MPa	0,3	0,20	0,15	10,0	1,0	3,0	–	0,3	–	0,10
Nr 4 w/c = 0,50		0,3	0,20	0,15	10,0	1,0	3,0	3,0	0,3	–	0,20
Nr 5 w/c = 0,57	70°C 25 MPa	0,4	0,20	0,20	10,0	1,0	3,0	–	0,3	–	0,30
Nr 6 w/c = 0,57		0,4	0,20	0,20	10,0	1,0	3,0	3,0	0,3	–	0,40
Nr 7 w/c = 0,50	90°C 35 MPa	0,5	0,20	0,25	10,0	1,0	3,0	–	0,3	–	0,25
Nr 8 w/c = 0,50		0,5	0,20	0,25	10,0	1,0	3,0	3,0	0,3	–	0,35



Fot. 1. Stanowisko do oznaczania stabilności sedymentacyjnej zaczynu cementowego i odstoju wody (po lewej – kolumna sedymentacyjna, po prawej – cylindry do pomiaru odstoju wody)

wodno-cementowym (zaczyn nr 6 w tabelicy 2), w którym rozlewność wynosiła 225 mm, natomiast w zaczynie kontrolnym dla tej receptury odnotowano rozlewność 290 mm.

Porównując wartości odstoju wody, zauważono obniżenie tego parametru do wartości zerowej we wszystkich recepturach. Jedynie w zaczynie nr 6 zaobserwowano obniżenie ilości wody wolnej z wartości 0,2% w zaczynie bazowym do wartości 0,1% po zastosowaniu dodatku szkła wodnego. Osłabiony efekt redukcji wody wolnej w tym zaczynie może być wynikiem wyższego współczynnika wodno-cementowego w recepturze. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 2 oraz przedstawiono na rysunku 1.

Podczas analizy wartości filtracji zaczynu widoczne było obniżenie tego parametru we wszystkich recepturach po zastosowaniu dodatku szkła wodnego sodowego. Zaobserwowano efekt nasilającego się obniżania filtracji na skutek użycia dodatku szkła wodnego wraz ze wzrostem temperatury pomiaru (tabela 2). Najmniejszą redukcję wartości filtracji uzyskano w zaczynie nr 2 dla temperatury 30°C, w którym redukcja filtracji wynosiła 21 cm<sup>3</sup>/30 min (z wartości bazowej 46 cm<sup>3</sup>/30 min do wartości 25 cm<sup>3</sup>/30 min po zastosowaniu dodatku szkła wodnego). Natomiast najmocniejsze działanie antyfiltracyjne widoczne było w zaczynie nr 8 przeznaczonym dla temperatury 90°C, w którym uzyskano obniżenie wartości filtracji o 56 cm<sup>3</sup>/30 min (z wartości bazowej 82 cm<sup>3</sup>/30 min do wartości 26 cm<sup>3</sup>/30 min po zastosowaniu dodatku szkła wodnego).

Rozpatrując wpływ dodatku zastosowanego szkła wodnego na czas gęstnienia zaczynu cementowego, zaobserwowano skrócenie zarówno początku czasu gęstnienia wynoszącego 30 Bc<sup>2</sup>, jak i końca czasu gęstnienia opisywanego wartością 100 Bc. Powyższy efekt uzyskano dla wszystkich zaczynów modyfikowanych dodatkiem szkła wodnego CB75. Otrzymane wyniki zestawiono w tabelicy 2 oraz na rysunku 4.

Porównanie wartości parametrów reologicznych zestawiono w tabelicy 3 oraz na rysunku 5 – w celu lepszego uwidocz-

<sup>2</sup> Bc – jednostka czasu gęstnienia zaczynu cementowego podczas pomiaru w konsystometrze (jednostka Beardena).

Tabela 2. Parametry badanych zaczynów cementowych

Numer zaczynu	Rodzaj cementu	Temperatura [°C] Ciśnienie [MPa]	Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	Stabilność sedymentacyjna (gęstość w punkcie pomiaru) [kg/m <sup>3</sup> ]			Rozlewność [mm]	Odstój wody [%]	Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	Czas gęstnienia* [godz.:min]		Odczyty z aparatu Fann [j.f.** przy obr./min]					
				góra	środek	dół				30 Bc	100 Bc	600	300	200	100	6	3
1	G HSR	30°C 5 MPa	1885	1880	1885	1890	245	0,3	46,0	4:20	4:50	190	107	78	45	14	10
2			1850	1850	1850	1850	235	0,0	25,0	2:20	3:00	202	114	83	51	13	12
3		50°C 18 MPa	1840	1830	1840	1850	215	0,2	56,0	3:17	3:39	207	119	89	55	16	14
4			1820	1820	1820	1820	190	0,0	14,0	1:50	2:06	204	122	94	63	26	24
5		70°C 25 MPa	1780	1765	1780	1795	290	0,2	70,0	4:10	4:50	131	70	49	27	3	2
6			1760	1760	1760	1760	225	0,1	18,0	2:09	3:40	121	69	51	31	8	7
7		90°C 35 MPa	1840	1835	1840	1845	265	0,1	82,0	6:02	6:52	216	120	85	49	6	4
8			1820	1820	1820	1820	260	0,0	26,0	3:30	3:40	223	121	85	48	6	4

Objaśnienie:

\* Czas dojścia do temperatury: 30°C = 10 min, 50°C = 25 min, 70°C = 40 min, 90°C = 60 min

\*\* j.f. – jednostki Fann

Tablica 3. Parametry reologiczne zaczynów cementowych

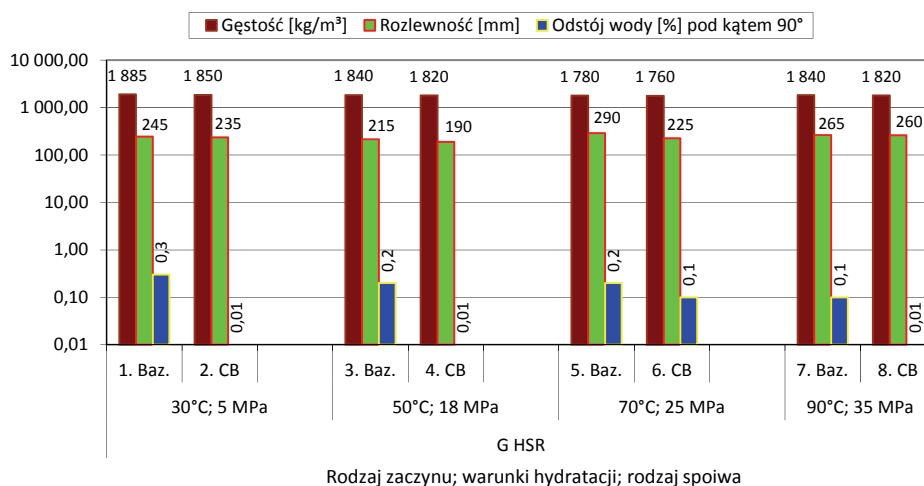
Model reologiczny	Parametry reologiczne	Zaczyn nr:							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Model Newtona	Lepkość dynamiczna [Pa·s]	0,0998	0,1063	0,1100	0,1106	0,0673	0,0640	0,1125	0,1152
	Współczynnik korelacji [-]	0,9861	0,9845	0,9775	0,9421	0,9974	0,9826	0,9939	0,9961
Model Bingham	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,0899	0,0953	0,0966	0,0900	0,0647	0,0571	0,1063	0,1098
	Granica płynięcia [Pa]	6,9568	7,7284	9,4213	14,5043	1,8117	4,8324	4,4093	3,8051
	Współczynnik korelacji [-]	0,9985	0,9982	0,9973	0,9972	0,9990	0,9975	0,9975	0,9986
Model Ostwalda de Waele'a	Współczynnik konsystencji [Pa·s <sup>n</sup> ]	2,0184	2,1719	2,7547	5,6918	0,2593	1,2944	0,5591	0,5527
	Wykładnik potęgowy [-]	0,5263	0,5256	0,4952	0,3838	0,7894	0,5285	0,7524	0,7556
	Współczynnik korelacji [-]	0,9618	0,9646	0,9643	0,9465	0,9990	0,9689	0,9963	0,9938
Model Cassona	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,0635	0,0675	0,0657	0,0504	0,0586	0,0407	0,0943	0,0972
	Granica płynięcia [Pa]	2,9038	3,1676	4,1373	8,3111	0,2450	1,9321	0,6961	0,6183
	Współczynnik korelacji [-]	0,9993	0,9997	0,9998	0,9988	0,9998	0,9999	0,9992	0,9998
Model Hershela-Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	4,8629	5,1355	6,1903	11,4099	0,5304	2,9716	0,9597	1,1764
	Współczynnik konsystencji [Pa·s <sup>n</sup> ]	0,1914	0,2271	0,2734	0,2612	0,1242	0,1579	0,2929	0,2382
	Wykładnik potęgowy [-]	0,8916	0,8755	0,8509	0,8473	0,9064	0,8543	0,8547	0,8888
	Współczynnik korelacji [-]	0,9999	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

nienia zachodzących wskutek zastosowania wybranego dodatku zmian. Zauważalny jest wzrostowy trend granicy płynięcia opisywanej modelem Hershela-Bulkleya, przy czym najmocniejszy wzrost zaobserwowano dla zaczynów przeznaczonych do uszczelniania kolumn rur w temperaturach 50°C i 70°C. Analizując wyniki lepkości plastycznej Cassona, zauważono obniżenie wartości w przypadku zaczynów nr 4 i 6 opracowanych dla temperatur 50°C oraz 70°C. Natomiast zaczyny nr 2 oraz 8, przeznaczone do uszczelniania kolumn rur w temperaturach 30°C i 90°C, wykazują nieznaczny wzrost lepkości Cassona po zastosowaniu dodatku szkła wodnego sodowego.

Podczas analizy wpływ dodatku szkła wodnego na poprawę parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych wykonane zostały badania wytrzymałości na ściskanie, przyczepności do formacji skalnej (wzorcowej próbki piaskowca) oraz przyczepności do rur stalowych. Dodatkowo przeprowadzono badania wpływu dodatku szkła wod-

nego na przepuszczalność oraz porowatość próbki. Uzyskane wyniki badań zestawiono na rysunkach 6–9.

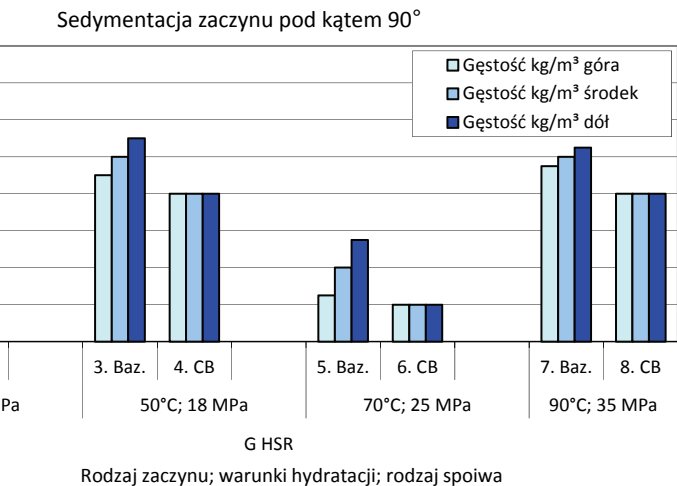
Analizując otrzymane wyniki zrealizowanych badań, zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie po każdym z przyjętych czasów hydratacji próbek oraz we wszystkich warunkach otworopodobnych. Najmocniejszy wzrost wytrzymałości na ściskanie zauważono w przypadku receptur dla temperatur 50°C i 90°C, natomiast nieco mniejszy



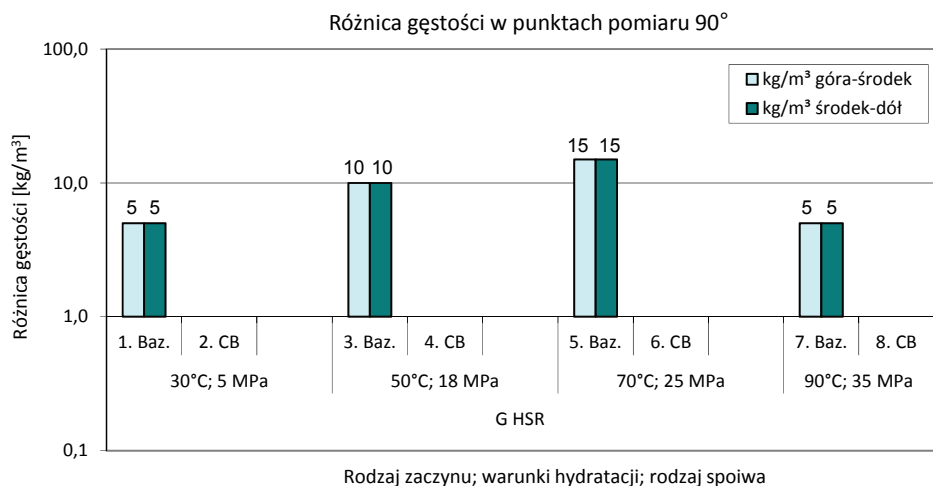
Rys. 1. Zestawienie wyników badań gęstości, rozlewności i odstoju wody świeżych zaczynów cementowych

przyrost wartości widoczny był w temperaturach 30°C i 70°C (rysunek 6). Taki efekt może być tłumaczony wzrostem wytrzymałości wraz ze zwiększaniem się temperatury i ciśnienia hydratacji. Wzrastające ciśnienie powoduje zaciskanie mikronieszczelności podczas hydratacji zaczynu cementowego. Zgodnie z tą regułą zaczyn hydratyzujący w temperaturze 30°C i przy ciśnieniu 5 MPa wykazuje mniej dynamiczny przyrost wytrzymałości niż zaczyn deponowany w temperaturze 50°C i przy ciśnieniu 18 MPa. Na rysunku 6 widoczny jest jednak mniej intensywny przyrost wytrzymałości w przypadku zaczynu przeznaczonego do uszczelniania kolumn rur w temperaturze 70°C i przy ciśnieniu 25 MPa. Niniejsze odstępstwo od wspomnianej dla tych zaczynów reguły może być wynikiem zastosowanego wyższego współczynnika wodno-cementowego w tej recepturze, który wynosił 0,57 (pozostałe zaczyny w/c = 0,50). Większa ilość wody wiąże się z występowaniem wolnych przestrzeni w strukturze próbki, czego efektem jest niższa wytrzymałość i wolniejszy jej przyrost wraz z czasem hydratacji próbki.

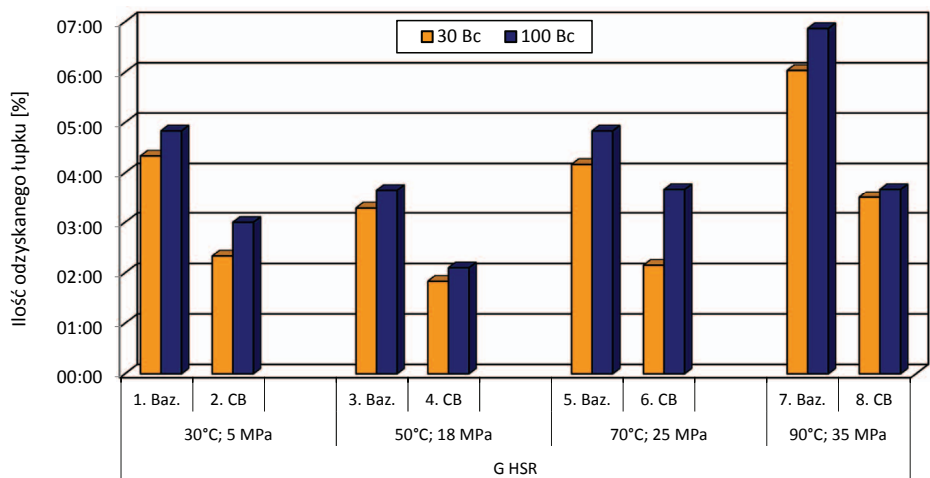
Badania przyczepności do skały wykazały wzrost wartości przyczepności dla wszystkich zaczynów modyfikowanych dodatkiem szkła wodnego sodowego CB75 w porównaniu z ich zaczynami kontrolnymi (rysunek 7). Podobnie jak podczas badania wytrzymałości na ściskanie, również pomiar przyczepności do skały skutkował wyraźniejszym wzrostem badanych parametrów w czasie deponowania próbek w temperaturach 50°C i 90°C. Zaobserwowano także poprawę przyczepności płaszcza cementowego do rur stalowych w przypadku zaczynów modyfikowanych dodatkiem szkła wodnego sodowego w porównaniu z próbkami bazowymi (rysunek 8). Przy czym najmocniejszy trend



Rys. 2. Zestawienie gęstości zaczynu w poszczególnych punktach pomiarowych kolumny sedymentacyjnej



Rys. 3. Porównanie różnic gęstości w poszczególnych punktach pomiarowych kolumny sedymentacyjnej (różnica pomiędzy górną a środkową częścią oraz różnica pomiędzy środkową a dolną częścią kolumny)

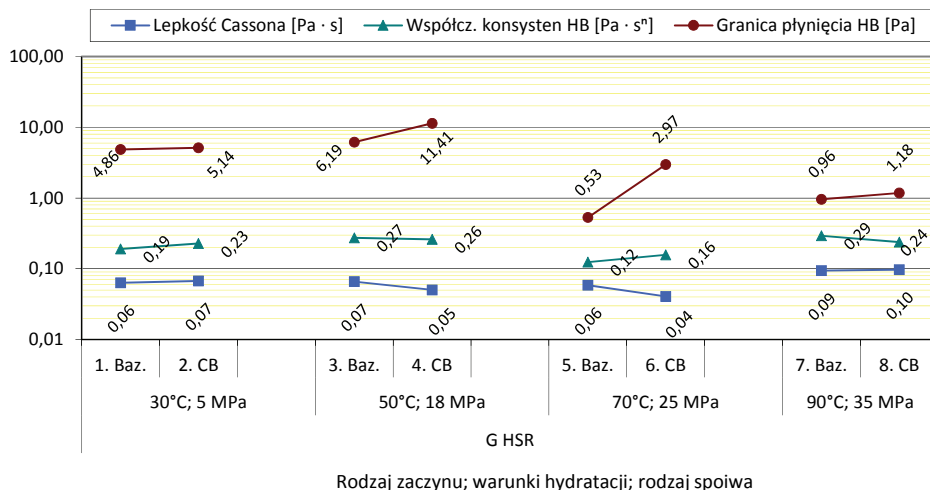


Rys. 4. Zestawienie pomiarów czasu gęstnienia zaczynów cementowych

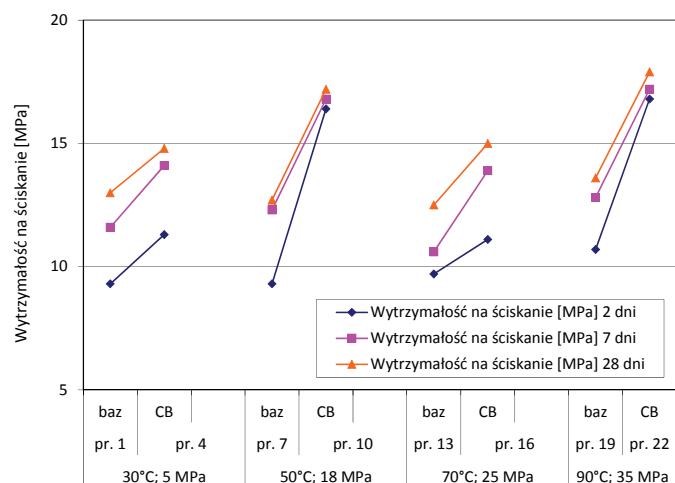
wzrostowy widoczny jest w zaczynie nr 6 przeznaczonym do uszczelniania rur okładzinowych w temperaturze 70°C,

po czasie deponowania próbek równym 28 dni.

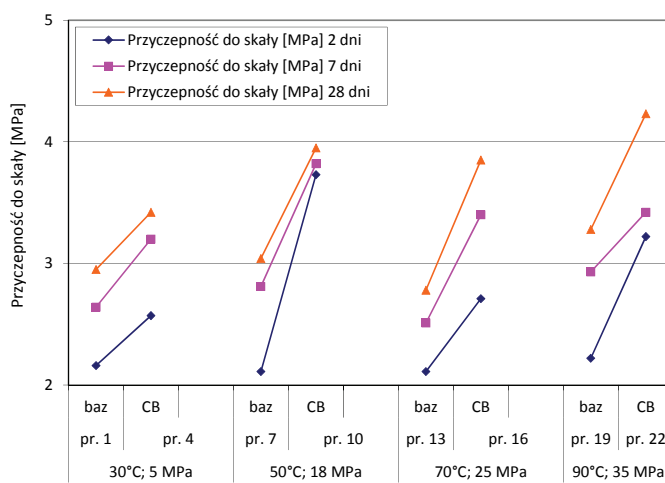
Zastosowanie dodatku szkła wodnego sodowego do receptury zaczynu skutkowało znacznym obniżeniem przepuszczalności dla gazów po 28 dniach hydratacji próbek oraz zmniejszeniem porowatości próbek (rysunek 9). Przy czym najmocniejsze obniżenie przepuszczalności i porowatości widoczne było w próbce deponowanej w temperaturze 90°C i przy ciśnieniu 35 MPa, co może mieć związek z doszczelniającym działaniem warunków hydratacji. Dodatek szkła wodnego sodowego wykazywał doszczelniające działanie dla projektowanego zaczynu cementowego, dzięki czemu możliwe jest ograniczenie występowania mikroprzepływów gazowych przez strukturę stwardniałego zaczynu cementowego.



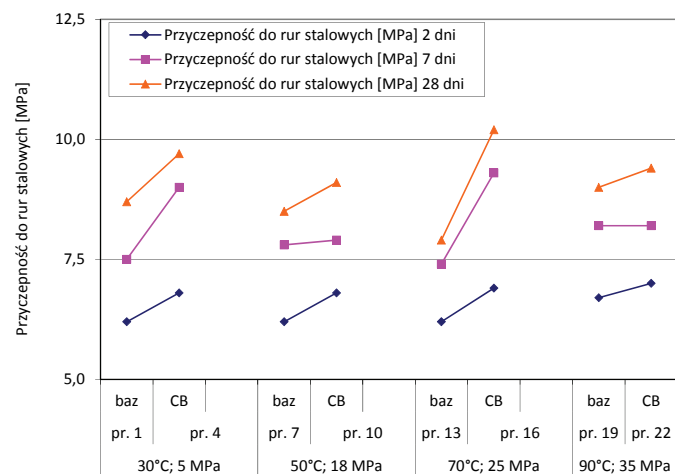
Rys. 5. Zestawienie wyników badań parametrów reologicznych zaczynów cementowych



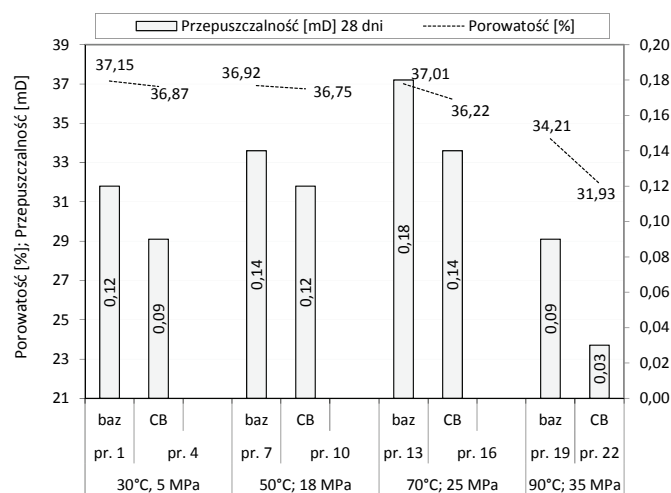
Rys. 6. Zestawienie wytrzymałości na ściskanie badanych próbek



Rys. 7. Zestawienie przyczepności do skały badanych próbek



Rys. 8. Zestawienie przyczepności do rur stalowych badanych próbek



Rys. 9. Zestawienie wyników porowatości i przepuszczalności badanych próbek



Na podstawie przeprowadzonej analizy wpływu dodatku szkła wodnego sodowego CB75 na poprawę parametrów technologicznych zaczynów cementowych potwierdzona została wcześniej postawiona teza. Dodatek szkła wodnego sodowego powoduje znaczną poprawę parametrów świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego. Uzyskano wzrost parametrów reologicznych przy jednoczesnej poprawie stabilności sedymentacyjnej płynnego zaczynu. Zastosowanie dodatku szkła wodnego sodowego skutkowało wyeliminowaniem wartości odstoju wody oraz znacznym obniżeniem filtracji zaczynu, co jest wymagane przy projektowaniu zaczynów zarówno do otworów kierunkowych i horyzontalnych, jak również przeznaczonych do uszczelniania kolumn rur okładzinowych posadowionych na obszarze o podwyższonym ryzyku migracji gazu. Szkło wodne sodowe

powoduje skrócenie czasu gęstnienia zaczynu, co należy mieć na uwadze, wykorzystując odpowiednie ilości dodatków opóźniających czas gęstnienia. Ponadto stosowanie wodnej dyspersji krzemianu sodu wpływa korzystnie na poprawę parametrów mechanicznych tworzącego się płaszczu cementowego. Uzyskano wzrost zarówno wytrzymałości na ściskanie, jak również wartości przyczepności płaszczu cementowego do formacji skalnej i do rur stalowych. Dodatkowo mikrostruktura płaszczu cementowego (opisywana w niniejszym cyklu badawczym parametrami takimi jak porowatość i przepuszczalność) została znacznie doszczelniona, co objawiło się obniżeniem wartości wspomnianych parametrów. Stosowanie dodatku szkła wodnego jest korzystne ze względu na możliwość uzyskania skompaktowanej i nieprzepuszczalnej mikrostruktury płaszczu cementowego.

### Wnioski

Na podstawie zrealizowanych prac badawczych, których celem było określenie możliwości poprawy parametrów technologicznych zaczynów cementowych poprzez zastosowanie dodatku wodnej dyspersji krzemianów sodu, wyciągnięto następujące wnioski:

- wprowadzenie szkła wodnego do receptury zaczynu cementowego zawierającego różne dodatki i domieszki wymaga przeprowadzenia badań dla konkretnego składu i warunków otworopodobnych;
- dodatek szkła wodnego powoduje nieznaczne obniżenie wartości gęstości zaczynu w porównaniu z odpowiadającymi próbkami kontrolnymi nieposiadającymi tego dodatku;
- szkło wodne sodowe powoduje niewielki wzrost granicy płynięcia, a jednocześnie pozwala na uzyskanie wymaganej stabilności sedymentacyjnej zaczynu cementowego. Receptury zaczynów z dodatkiem szkła wodnego nie sedymentują wskutek działających sił grawitacji;
- zastosowanie szkła wodnego sodowego powoduje wyeliminowanie powstawania odstoju wody oraz znaczne obniżenie wartości filtracji;
- modyfikacja zaczynu cementowego z dodatkiem szkła wodnego sodowego skutkuje skróceniem czasu gęstnienia zaczynu podczas badania w konsystometrze HTHP. Należy mieć powyższe na uwadze i zastosować odpowiednią ilość środka opóźniającego gęstnienie zaczynu;
- analizując parametry mechaniczne zaczynów cementowych z dodatkiem szkła wodnego, zaobserwowano znaczną poprawę parametrów mechanicznych i fizykomechanicznych (wytrzymałości na ściskanie, przyczepności do formacji skalnej, przyczepności do rur stalowych);
- stosowanie dodatku szkła wodnego w zaczynach cementowych skutkuje doszczelnieniem struktury stwardniałego zaczynu cementowego, objawiającym się obniżeniem porowatości oraz przepuszczalności dla gazu badanych próbek.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 10, s. 750–759, DOI: 10.18668/NG.2017.10.04

Artykuł nadesłano do Redakcji 26.04.2017 r. Zatwierdzono do druku 22.06.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt.: *Analiza możliwości poprawy stabilności sedymentacyjnej zaczynów cementowych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 36/KW/16, nr archiwalny: DK-4100/36/16.

### Literatura

- [1] Aguilera R., Artindale J.S., Cordell G., Ng M.C., Nicholl G.W., Runions G.A.: *Horizontal Wells*. Gulf Publishing Company, Houston 1991.
- [2] Armessen P., Jourdan A.P., Mariotti Ch.: *Horizontal drilling gas negative and positive factors*. PennWell Publishing Comp. 1988.
- [3] Bensted J.: *Oilwell Cements*. Cement Wapno Beton 2002, nr 6, s. 249–265.
- [4] Bensted J., Smith J.R.: *Cementy wiertnicze historycznej perspektywy*. Cz. 6. Cement Wapno Beton 2008, nr 3, s. 124–135.
- [5] Chatterji S.: *On the properties of freshly made Portland cement paste*. Part 2. *Sedimentation and strength of flocculation*. Cement and Concrete Research 1988.
- [6] Dębińska E.: *Ocena działania dodatków opóźniających czas wiązania zaczynów cementowych na podstawie badań laboratoryjnych*. Nafta-Gaz 2012, nr 4, s. 225–232.

- [7] Dębińska E.: *Wyznaczanie statycznej wytrzymałości strukturalnej i wczesnej wytrzymałości mechanicznej zaczynów cementowych*. Nafta-Gaz, 2013, nr 2, s. 134–142.
- [8] Dohnalik M., Zalewska J.: *Korelacja wyników laboratoryjnych uzyskanych metodą rentgenowskiej mikrotomografii, jądrowego rezonansu magnetycznego i porozymetrii rtęciowej*. Nafta-Gaz 2013, nr 10, s. 735–743.
- [9] Gawlik P., Szymczak M.: *Migracje gazowe w przestrzeniach międzyrurowych otworów realizowanych na przedgórzu Karpat*. Nafta-Gaz 2006, nr 7–8, s. 349–358.
- [10] Kaźna Z. i in.: *Badania modelowe wpływu odstoju wody, sedymentacji i początkowego skurczu zaczynu cementowego na jakość uszczelniania rur w otworach odchylonych od pionu i poziomych w temperaturach do 85°C*. Praca naukowo-badawcza INiG, Kraków 1997.
- [11] Kremieniewski M., Rzepka M., Dębińska E.: *Statyczna wytrzymałość strukturalna zaczynów przeznaczonych do uszczelniania otworów o podwyższonym ryzyku występowania migracji gazu*. Nafta-Gaz 2014, nr 9, s. 608–616.
- [12] Kremieniewski M., Rzepka M., Stryczek S., Wiśniowski R., Kotwica Ł., Złotkowski A.: *Korelacja przepuszczalności i parametrów opisujących strukturę stwardniałych zaczynów cementowych stosowanych do uszczelniania otworów w rejonie Basenu Pomorskiego*. Nafta-Gaz 2015, nr 10, s. 737–746, DOI: 10.18668/NG2015.10.04.
- [13] Kremieniewski M., Rzepka M.: *Badania zaczynów cementowych przeznaczonych do uszczelniania otworów wiertniczych*. Wiadomości Naftowe i Gazownicze 2012, nr 4, s. 9–13.
- [14] Kremieniewski M., Stryczek S., Kotwica Ł.: *Zmiany w mikrostrukturze płaszcza cementowego w zależności od warunków hydratacji zaczynu*. Nafta-Gaz 2014, nr 12, s. 918–926.
- [15] McNaught A.D., Wilkinson A.: *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)*. Wyd. 2. Oksford: Blackwell Scientific Publications, 1997. Wersja internetowa: Nic M., Jirat J., Kosata B.: *Colloidal dispersion (ang.)*, aktualizowana przez Jenkins A., DOI: 10.1351/goldbook.C01174.
- [16] Nelson E.B.: *Cementowanie otworów wiertniczych*. Schlumberger Educational Service, Houston, Texas, USA, 1990.
- [17] Praca zbiorowa: *Nowe aplikacje w zakresie udostępniania i eksploatacji złóż węglowodorów otworami kierunkowymi i poziomymi*. Prace INiG nr 152, Kraków 2008.
- [18] Praca zbiorowa: *Rzeczpospolita łupkowa. Studium wiedzy o gazie z formacji łupkowych*. Prace INiG nr 183, Kraków 2012.
- [19] Rzepka M., Kremieniewski M., Dębińska E.: *Zaczyny cementowe przeznaczone do uszczelniania eksploatacyjnych kolumn rur okładzinowych na Niżu Polskim*. Nafta-Gaz 2012, nr 8, s. 512–522.
- [20] Rzepka M., Stryczek S.: *Laboratoryjne metody określania parametrów technologicznych świeżych zaczynów uszczelniających przed zabiegiem związanym z procesem uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz 2008, t. 25, z. 2, s. 625–636.
- [21] Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., Złotkowski A.: *The influence of time of rheological parameters of fresh cement slurries*. AGH Drilling, Oil, Gas 2014, vol. 31, s. 123–133.
- [22] Stryczek S., Wiśniowski R., Kotwica Ł., Złotkowski A., Rzepka M., Kremieniewski M., Skrzypaszek K.: *Analysis of technological parameters of cementing slurries for horizontal casing works in Pomeranian Basin*. AGH Drilling, Oil, Gas 2015, vol. 32, nr 2, s. 431–442.
- [23] Zima G.: *Nowy rozkład płuczki wiertniczej do zastosowania w warunkach HTHP*. Nafta-Gaz 2015, nr 8, s. 556–564.



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



Dr inż. Marcin RZEPKA  
 Kierownik Laboratorium Zaczynów Uszczelniających  
 w Zakładzie Technologii Wiercenia.  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25 A  
 31-503 Kraków  
 E-mail: [marcin.rzepka@inig.pl](mailto:marcin.rzepka@inig.pl)