

## Zmiana parametrów zaczynu cementowego w obecności kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego

### Change of cement slurry parameters under the influence of butadiene styrene-amide copolymer

Ewa Kątna

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Wodna dyspersja kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z zastosowaniem środków modyfikujących to najczęściej wykorzystywany rodzaj lateksu w branży wiertniczej. Zaczyny cementowe zawierające ten dodatek nazywane są zaczynami lateksowymi. Zawierają one w składzie od kilku do kilkudziesięciu procent lateksu. Dodatek lateksu do zaczynu w ilości nieprzekraczającej 10% zwykle nie wpływa na właściwości mechaniczne związanego zaczynu cementowego, ale zapobiega migracji gazu. Przy zawartości mniejszej od około 5% masy cementu lateks nie ma znaczącego wpływu na plastyczność. Ilość stosowanego w zaczynie lateksu wpływa na parametry technologiczne decydujące o efektywności uszczelnienia. W związku z tym niezbędne jest prowadzenie badań wpływu zmiany parametrów zaczynu wynikającej z zastosowania dodatku kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego. W niniejszym artykule, na podstawie badań laboratoryjnych, przedstawione zostały receptury zmodyfikowanych zaczynów cementowych, które charakteryzują się zwiększoną ilością lateksu. Zawartość tego materiału dochodzi do 20%, natomiast w celu doszczelnienia matrycy płaszczu cementowego zastosowano również mikrocement w ilości 50%. Przeprowadzono analizę właściwości technologicznych sporządzonych zaczynów cementowych w przedziale temperatur od 25°C do 60°C. Głównym celem stosowania w zaczynach cementowych dodatku lateksu i mikrocementu jest minimalizowanie lub wyeliminowanie zjawiska migracji gazu oraz powstrzymanie procesu tworzenia się kanałów gazowych w strukturze wiążącego zaczynu cementowego. Przedstawione w publikacji wyniki badań przyczyniają się do projektowania nowych receptur przeznaczonych do uszczelniania otworów w warunkach podwyższonego ryzyka wystąpienia migracji gazu. Tego rodzaju zaczyny mogą być używane do uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych w różnych warunkach geologiczno-złożowych, przy temperaturze do 60°C i ciśnieniu do około 40 MPa.

**Słowa kluczowe:** kopolimer butadienowo-styrenowo-amidowy, lateks, zaczyn lateksowy, migracja gazu, cementowanie otworów wiertniczych.

**ABSTRACT:** The aqueous dispersion of butadiene styrene-amide copolymer with the addition of modifying agents is the most commonly used type of latex in the drilling industry. Cement slurries containing this additive are called latex slurries. They contain from a few to several dozen percent of latex. The addition of latex to the slurry in an amount not exceeding 10% usually does not affect the mechanical properties of the bound cement slurry, but prevents gas migration. At less than about 5% by weight of cement, latex has no significant effect on plasticity. The amount of latex used in the slurry affects the technological parameters that determine the effectiveness of the seal. Therefore, it is necessary to conduct research on the effect of changing the parameters of the slurry under the influence of the addition of butadiene styrene-amide copolymer. This article presents, based on laboratory tests, the recipes of modified cement slurries, which are characterized by an increased amount of latex. The amount of this material is up to 20%, while a microcement in the amount of 50% was also used to seal the matrix of the cement sheath. The technological properties of prepared cement slurries were analyzed in the temperature range from 25°C to 60°C. The main objective of the use of latex and microcement in cement slurries is to minimize or eliminate the phenomenon of gas migration and to stop the process of the formation of gas channels in the structure of the binding cement slurry. The research results presented in the publication contribute to the design of new recipes for sealing boreholes in conditions of increased risk of gas migration. This type of slurry can be used to seal casing pipes in boreholes in various geological and deposit conditions under temperature up to 60°C and pressure up to approx. 40 MPa.

**Key words:** butadiene styrene-amide copolymer, latex, latex slurry, gas migration, well cementing.

## Wprowadzenie

Kopolimer butadienowo-styrenowo-amidowy, popularnie nazywany lateksem, to środek służący głównie do doszczelniania mikrostruktury płaszcza cementowego powstałego z zaczynu. Zaczyn cementowy po zatłoczeniu do otworu wiąże, a znajdujące się w zaczynie cząstki lateksu zajmują przestrzenie międzyziarnowe i w ten sposób zmniejszają skłonność do skurczu i występowania niekontrolowanych przepływów przez powstałe mikropęknięcia (Kremieniewski i Stryczek, 2019; Kremieniewski, 2020c; Tahir et al., 2020).

Hydratacja cementów portlandzkich z lateksem przebiega z pewnym opóźnieniem. Jest to spowodowane fizycznym i chemicznym oddziaływaniem lateksu na ziarna cementu (Tao et al., 2019; Kremieniewski, 2020a). Może to być skompensowane zdolnością do zmniejszania stosunku wody do cementu – i w ten sposób zawartości pustych przestrzeni – przy zachowaniu możliwej do przyjęcia konsystencji mieszaniny. Lateksy tworzą cienkie warstewki na powierzchniach ziaren cementu. Wiązania mogą powstać pomiędzy aktywnymi centrami wapniowymi na hydratyzujących ziarnach cementu i aktywnymi grupami obecnymi na cząstkach lateksu. Lateksy zwiększają wytrzymałość na rozciąganie zwłaszcza przez tworzenie warstewek i mikrowłókien, które łączą razem przeciwległe brzegi mikropęknięć (Dębińska, 2013; Ali et al., 2020).

Zaczyn lateksowy, ze względu na zwiększanie przyczepności hydratyzującej matrycy cementowej, jest szczególnie przydatny do zmniejszania migracji gazu. Stosuje się go często, gdy w mieszankach do cementowania obecne są włókna, jak również w celu nadania im dodatkowej plastyczności i zwiększenia trwałości.

Najważniejsze właściwości cementów lateksowych w porównaniu z cementami klasycznymi są następujące:

- większa wytrzymałość na zginanie;
- większa wytrzymałość na rozciąganie;
- większa odporność na pękanie;
- mniejsza przepuszczalność;
- mniejszy skurcz;
- większa przyczepność;
- dobra wytrzymałość na ściskanie;
- ograniczona migracja gazu;
- korzystniejsze właściwości reologiczne bez stosowania domieszki dyspergującej;
- niższa filtracja;
- niższy stosunek wody do cementu;
- krótszy okres przejściowy (czas pomiędzy gęstnieniem i dostrzegalnym stwardnieniem) (Dębińska, 2013; Stryczek et al., 2013; Tao et al., 2020; Wiśniowski et al., 2020).

Obecnie stosowane w warunkach otworowych zaczyny cementowo-lateksowe zawierają w swoim składzie od 5% do 20%

lateksu oraz do 20% mikrocementu. W artykule przedstawione zostały wyniki badań dla większych ilości lateksu. Określono wpływ kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego na właściwości zaczynu pod kątem ograniczenia zjawiska migracji. Stosowane obecnie zaczyny cementowo-lateksowe poddano modyfikacjom poprzez zastosowanie zwiększonej ilości lateksu i mikrocementu. Opracowano nowe receptury zaczynów cementowych, charakteryzujących się zawartością 20% lateksu i 50% mikrocementu w stosunku do masy cementu. Zaczyny te mogą znaleźć zastosowanie w uszczelnianiu rur okładzinowych w otworach wiertniczych, ze szczególnym uwzględnieniem otworów gazowych.

## Migracja gazu w zaczynie cementowym

Migracja gazu w otworach wiertniczych po zakończeniu zabiegu cementowania występuje od czasu, kiedy zaczęto cementować otwory wiertnicze. Pomimo iż firmy wykonujące zabiegi cementacyjne prowadzą ciągle badania nad doskonaleniem zaczynów cementowych, w wyniku których powinna nastąpić poprawa jakości uszczelnienia kolumn rur w otworach gazowych, nie wyeliminowano zjawiska międzystrefowych przepływów gazu. Wprawdzie literatura (Kremieniewski i Stryczek, 2019; Kremieniewski et al., 2021a) zawiera szeroki przegląd na temat mechanizmu migracji gazu i metod jej zapobiegania, jednak badania w tym zakresie nadal trwają. Symulacja warunków otworowych poprzez równoczesną rejestrację zmian ciśnienia porowego, objętości filtratu, dopływu gazu i wywieranego ciśnienia hydrostatycznego umożliwiła analizę współzależności tych czynników w czasie transformacji zaczynu cementowego. W czasie hydratacji zaczynu tworzy się struktura krystaliczna, cząsteczki cementu, przylegając do siebie, powodują zmniejszenie płynności i objętości zaczynu, a kolumna cementowa traci zdolność przenoszenia ciśnienia hydrostatycznego, co umożliwia swobodną migrację gazu przez zaczyn cementowy. W późniejszym stadium hydratacji wolna woda może odpływać od zaczynu, powodując skurcz wiążącego zaczynu cementowego (Kurdowski, 2010). Obserwacje poczynione podczas skomplikowanej symulacji warunków otworowych pozwalają stwierdzić, że najkorzystniejszym rozwiązaniem w zapobieganiu migracji gazu jest stosowanie odpowiednich dodatków i domieszek do zaczynów cementowych. Takim dodatkiem jest np. **kopolimer butadienowo-styrenowo-amidowy**. Składa się on z polimerów emulsyjnych, zwykle dostarczanych jako mleczne zawiesiny bardzo małych cząstek kulistych, o średnicy 200–500 nm, które doszczelniają pory w matrycy cementowej, dzięki czemu tworzona jest bariera nieprzepuszczalnego polimeru. Jest on trwały nawet w temperaturach przekraczających 150°C (Kremieniewski, 2018; Ali et al., 2020).

Zaczyny lateksowe zawierają w składzie dodatek od kilku do kilkudziesięciu procent lateksu. Po zatłoczeniu takiego zaczynu do otworu wiąże on, a znajdujące się w zaczynie cząstki lateksu zajmują przestrzenie międzyziarnowe i redukują skurcz oraz występowanie innych przyczyn mikrospektań. Taki „efekt rusztowania” lateksu, który daje okresowe związanie z matrycą cementową, zwiększa wytrzymałość na rozciąganie. Wiązanie jest nieregularne w stwardniałym zaczynie cementowym, więc nie można powiedzieć jednoznacznie, że lateks utworzył związek chemiczny z płaszczem cementowym.

Koncentracja lateksu do 10% nie wpływa na właściwości mechaniczne płaszcza cementowego, ale zapobiega migracji gazu. Koncentracja około 30% kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego tworzy tzw. cementy hybrydowe, w których duża ilość użytego lateksu może powodować zmianę mechanicznych właściwości kamienia cementowego, zwiększając plastyczność stwardniałych powłok cementowych w przestrzeni pierścieniowej otworu (Stryczek et al., 2007; Ali et al., 2020).

Drugim materiałem doszczelniającym matrycę płaszcza cementowego jest **mikrocement**. To podstawowy składnik zaczynów cementowych stosowany w technologii sporządzania zaczynów do doszczelniania przestrzeni pierścieniowej, w której istnieje możliwość wystąpienia migracji gazu. Zaczyny z mikrocementem są często używane w praktyce przemysłowej podczas cementowania doszczelniającego pod ciśnieniem (Dohnalik i Zalewska, 2013; Kremieniewski, 2020d).

Jedną z metod stosowanych w celu przeciwdziałania rozszczelnieniu przestrzeni pierścieniowej jest uszczelnienie tworzącej się mikrostruktury poprzez wypełnienie mikroporów substancją stałą o granulacji wielokrotnie drobniejszej od granulacji cementu. Ziarna mikrocementu są dziesięciokrotnie mniejsze od ziaren cementu, przez co mikrocement ma powierzchnię właściwą dochodzącą do 1200 m<sup>2</sup>/kg. Mikrocement doszczelnia matrycę stwardniałego kamienia cementowego powstałego z zaczynu utworzonego na bazie zwykłego cementu. Skraca również czas przejścia zaczynu z fazy płynnej do fazy stałej oraz podnosi wczesną wytrzymałość na ściskanie. Jednak najlepszym połączeniem jest stosowanie mikrocementu i kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego, ponieważ zróżnicowane uziarnienie drobin w zaczynie cementowym działa synergicznie i jeszcze lepiej doszczelnia matrycę płaszcza cementowego (Kremieniewski et al., 2021b).

### Statyczna wytrzymałość strukturalna jako wstępny parametr podczas określania zdolności antymigracyjnych zaczynu cementowego

Istotnym badaniem, które pozwala określić zdolności antymigracyjne zaczynu cementowego, jest statyczna wytrzymałość

strukturalna (SGS, ang. *static gel strength*). Podczas badania określa się czas przejścia (ang. *transition time*), czyli czas między rozpoczęciem budowy SGS a osiągnięciem wartości granicznej SGS (od 50 Pa do 250 Pa). Opóźnienie czasu początku budowy statycznej wytrzymałości strukturalnej pozwala na wydłużenie przenoszenia przez zaczyn ciśnienia hydrostatycznego wyższego niż ciśnienie złożowe (Brown i Ferg, 2005; Kremieniewski, 2020b). Zaczyn w przestrzeni pierścieniowej początkowo działa, zachowując się jak ciecz, i utrzymuje ciśnienie hydrostatyczne, równoważąc ciśnienie złożowe. Następnie zaczyn żeluje i buduje statyczną wytrzymałość strukturalną (SGS) do momentu związania zaczynu. Na tym etapie ogranicza się zdolność zaczynu do utrzymywania ciśnienia hydrostatycznego wyższego niż ciśnienie złożowe i występuje możliwość wtargnięcia gazu do przestrzeni pierścieniowej. Badania wykazują, że wartość SGS 250 Pa to wartość graniczna, która może zablokować przepływ gazu przez wiązający zaczyn. Im krótszy czas przejścia od 50 Pa do 250 Pa, tym mniejsze prawdopodobieństwo powstawania zjawiska migracji przez zaczyn cementowy (Wiśniowski i Skrzypaszek, 2006; Stryczek et al., 2009). Do pomiaru statycznej wytrzymałości strukturalnej używa się ultradźwiękowego analizatora cementu z modułem SGSM (ang. *static gel strength measurement*) (rys. 1).



Rys. 1. Aparat SGSM do pomiaru statycznej wytrzymałości strukturalnej

Fig. 1. SGSM apparatus for measuring static structural strength

W urządzeniu pomiar następuje po czasie mieszania zaczynu, który jest potrzebny do zatłoczenia go do przestrzeni pierścieniowej. Urządzenie pozwala symulować warunki otworowe, które można kontrolować w czasie badania. Pomiar statycznej wytrzymałości strukturalnej prowadzony jest za pomocą łopatek, wprawianych w ruch przez napęd magnetyczny. Metoda ta pozwala na stały pomiar momentu obrotowego, z którego, znając geometrię łopatek, oblicza się statyczną wytrzymałość strukturalną (Dębińska, 2013).

**Badania laboratoryjne**

Prace badawcze nad określeniem zmiany parametrów zaczynu cementowego w obecności kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego przeprowadzone zostały w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających INiG – PIB na podstawie norm: 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*.

Do badań wytypowano zaczyny cementowo-lateksowe z dodatkiem 10% i 20% lateksu oraz mieszaninę 50% cementu i 50% mikrocementu. Dla zaczynów wykonano oznaczenia parametrów reologicznych wraz z wykreśleniem krzywych płynięcia, określano gęstość i rozlewność oraz odstój wody. W temperaturach 25°C, 40°C i 60°C oznaczony został czas gęstnienia, początek i koniec wiązania oraz filtracja. Wykonywano również oznaczanie statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynu.

**Zaczyny cementowe z dodatkiem 10% lateksu, 50% cementu i 50% mikrocementu**

W tabeli 1 przedstawiono składy zaczynów zawierających 10% lateksu, 50% mikrocementu i cementu CEM I 32,5R. Zaczyny sporządzono na osnowie wody wodociągowej z dodatkiem 3% KCl (zaczyny od 1 do 3).

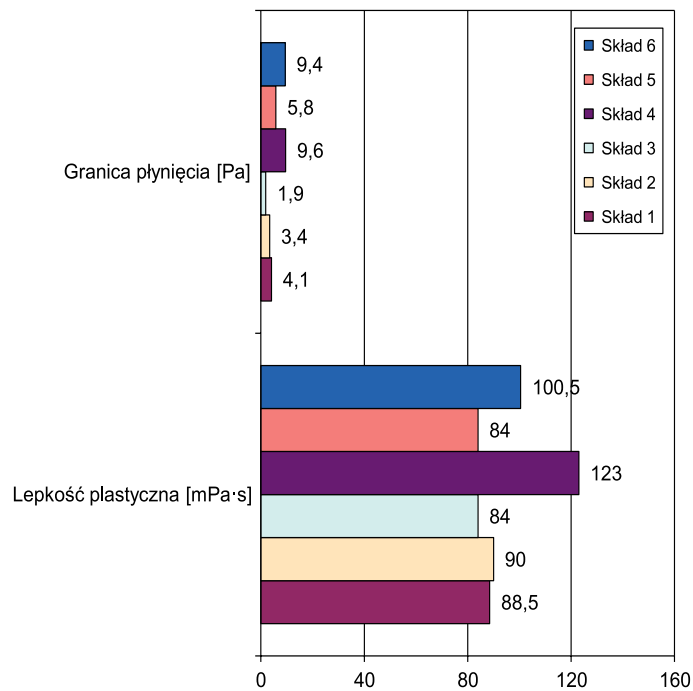
**Tabela 1.** Receptury zaczynów cementowych

**Table 1.** Recipes of cement slurries

Składniki zaczynu	Numer zaczynu					
	1	2	3	4	5	6
Temperatura/ciśnienie	25°C/3 MPa	40°C/15 MPa	60°C/40 MPa	25°C/3 MPa	40°C/15 MPa	60°C/40 MPa
Woda, w/c	0,45	0,45	0,42	0,35	0,40	0,38
KCl bwow	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Dodatek odpieniający	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Dodatek antyfiltracyjny	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Dodatek upłynniający	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Dodatek opóźniający	–	–	0,05	–	–	0,05
CaCl <sub>2</sub>	4,0	1,0	–	2,0	–	–
Lateks	<b>10,0</b>	<b>10,0</b>	<b>10,0</b>	<b>20,0</b>	<b>20,0</b>	<b>20,0</b>
Stabilizator lateksu	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Mikro cement	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Cement CEM I 32,5	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	–
Cement G	–	–	–	–	–	50,0
Dodatek spęczniający	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	–

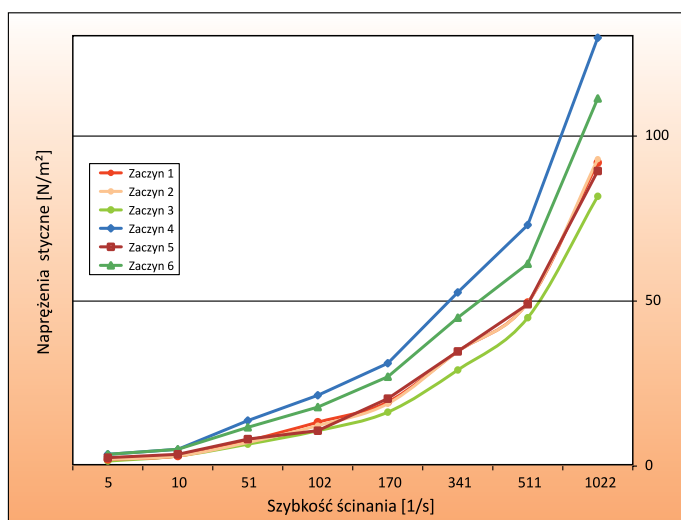
Gdy nie zaznaczono inaczej, to wszystkie składniki dozowano w stosunku do masy mieszaniny cement–mikro cement

Parametry zaczynów badano w temperaturach 25°C, 40°C i 60°C. Sporządzone zaczyny charakteryzowały się odpowiednimi parametrami reologicznymi (lepkość plastyczna w granicach od 84 mPa·s do 123 mPa·s, a granica płynięcia w zakresie od 1,9 Pa do 9,6 Pa (rys. 2). Również przebieg krzywych płynięcia był najniższy spośród badanych 6 receptur, co zestawiono na rysunku 3.



**Rys. 2.** Zestawienie wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia badanych zaczynów cementowych

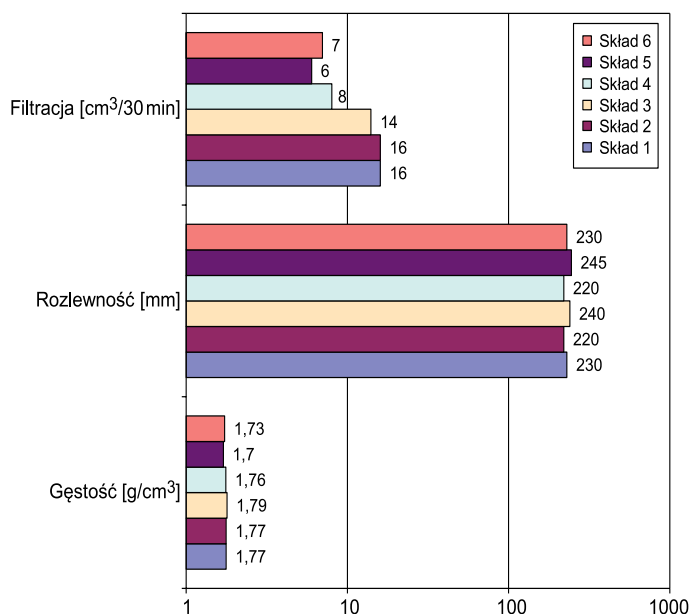
**Fig. 2.** Comparison of the values of plastic viscosity and the yield point of the tested cement slurries



Rys. 3. Zestawienie przebiegu krzywych płynięcia badanych zacinów cementowych

Fig. 3. Summary of the flow curves of the tested cement slurries

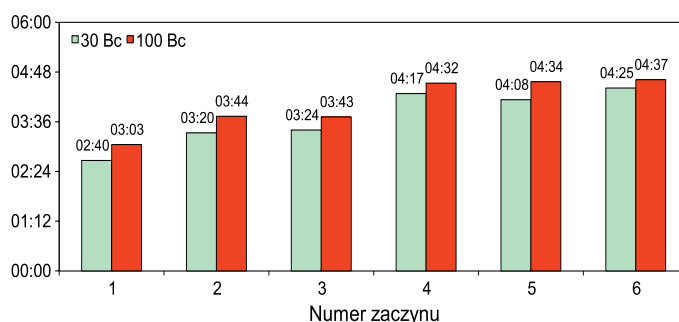
Badane składy wykazywały zerowy odstęp wody, a ich filtracja zawierała się w zakresie 14–16 cm<sup>3</sup>/30 min (rys. 4). Wartość 30 Bc w zacinie nr 1, który zawierał 4% CaCl<sub>2</sub>, w temperaturze 25°C osiągnięto po upływie 2 godzin 40 minut natomiast 100 Bc – po upływie 3 godzin 3 minut. Skład nr 2 w temperaturze 40°C charakteryzował się wartością czasu gęstnienia równą 30 Bc po upływie 3 godzin 20 minut, natomiast 100 Bc odnotowano po czasie 3 godzin 44 minut. Z kolei ostatnia w tej grupie receptura, oznaczona numerem 3, badana w temperaturze 60°C wykazała wartość 30 Bc po upływie 3 godzin 51 minut, a koniec gęstnienia, przypadający na wartość 100 Bc, uzyskano po upływie 4 godzin 20 minut.



Rys. 4. Zestawienie podstawowych parametrów technologicznych badanych zacinów cementowych

Fig. 4. Summary of basic technological parameters of the tested cement slurries

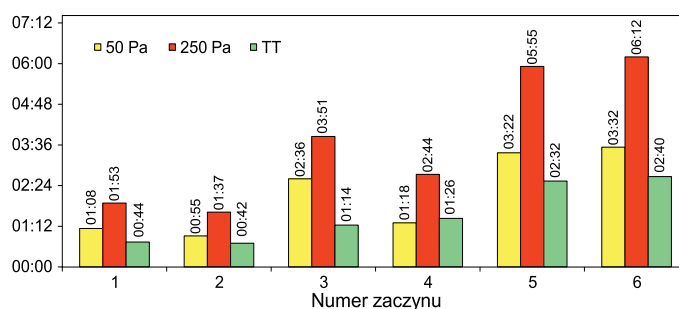
Zestawienie wartości czasów gęstnienia dla badanych receptur przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Zestawienie wartości czasu gęstnienia badanych zacinów cementowych (30 Bc – początek czasu gęstnienia i 100 Bc – koniec czasu gęstnienia)

Fig. 5. Summary of thickening time values of the tested cement slurries (30 Bc – beginning of thickening time and 100 Bc – end of thickening time)

Na rysunku 6 przedstawiono wartości statycznej wytrzymałości strukturalnej badanych zacinów.



Rys. 6. Zestawienie czasu narastania statycznej wytrzymałości strukturalnej: czas wartości początkowej przypada na wytrzymałość strukturalną 50 Pa (kolor żółty), czas wartości końcowej przypada na wytrzymałość strukturalną 250 Pa (kolor czerwony), czas od 50 Pa do 250 Pa to czas przejścia (kolor zielony)

Fig. 6. Summary of the rise time of the static gel strength: the time of the initial value corresponds to the structural strength of 50 Pa (yellow), the time of the final value corresponds to the structural strength of 250 Pa (red), the time from 50 Pa to 250 Pa is the transition time (green)

Zaczyn cementowy numer 1 (temperatura badania: 25°C) uzyskał wartość 50 Pa po czasie 1 godziny i 8 minut, natomiast wartość 250 Pa – po czasie 1 godziny 53 minut. Czas przejścia od wartości 50 Pa do 250 Pa wynosił 44 minuty. Jest to czas odpowiedni do przeciwdziałania migracji gazu w warunkach otworowych. Drugi zaczyn, pomimo że w składzie miał mniej aktywatora wiązania, ale hydratyzował w temperaturze 40°C pod ciśnieniem 15 MPa, wykazał osiągnięcie statycznej wytrzymałości strukturalnej równej 50 Pa po czasie 55 minut i 250 Pa po czasie 1 godziny 37 minut. Czas przejścia wynosił 42 minuty i wartość ta była podobna do poprzedniego zacinu. Natomiast w trzecim zacinie, który hydratyzował w temperaturze 60°C pod ciśnieniem 40 MPa, odnotowano wartość statycznej wytrzymałości strukturalnej po 2 godzinach

i 36 minutach, a wartość 250 Pa po 3 godzinach 51 minutach. Czas przejścia wynosił 1 godzinę 14 minut, co jest wartością akceptowalną dla zaczynu badanego w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu. Z reguły badanie statycznej wytrzymałości strukturalnej prowadzi się w warunkach niższych wartości ciśnienia i temperatury, ponieważ tego rodzaju test jest niezbędny w przypadku złóż o podwyższonym ryzyku migracji gazu. A takie warunki występują na niewielkich głębokościach, do około 2000 metrów.

Na podstawie przeprowadzonych prac stwierdza się, że badane w temperaturach 25°C, 40°C i 60°C zaczyny cementowo-lateksowe, które zawierają 10% lateksu i po 50% mikrocementu i cementu CEM I 32,5R, mają odpowiedni dla danych warunków otworowych czas gęstnienia i charakteryzują się krótkim czasem gęstnienia pomiędzy konsystencją 30 Bc a 100 Bc, wynoszącym około 30 minut. Cechuje je również krótki czas przejścia TT (ang. *transition time*) – od 42 minut do 74 minut.

W drugiej grupie zaczynów przedstawione są składy o dwudziestoprocentowej koncentracji kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego. W tablicy 1 widnieją składy zaczynów od 4 do 6, które zawierają cement CEM I 32,5R lub cement wiertniczy G. Zaczyny sporządzono na bazie wody wodociągowej z dodatkiem 3% KCl. Badania, podobnie jak w poprzedniej grupie, przeprowadzono w temperaturach 25°C, 40°C i 60°C.

Zaczyny charakteryzowały się odpowiednimi parametrami reologicznymi (lepkość plastyczna w granicach od 84,0 mPa·s do 123,0 mPa·s, a granica płynięcia od 5,8 Pa do 9,6 Pa (rys. 2). Najwyższy przebieg krzywych płynięcia zaobserwowano w zaczynach nr 4 i 6 (rys. 3), co może być związane z najniższą wartością współczynnika wodno-cementowego. Zaczyny nie wykazały odstojów wody, a filtracja nie przekraczała wartości 8,0 cm<sup>3</sup>/30 min (rys. 4). Czas gęstnienia zaczynu cementowego nr 4, zawierającego 2% CaCl<sub>2</sub>, oznaczany w temperaturze 25°C wynosił 4 godziny 17 minut dla wartości 30 Bc, natomiast 100 Bc odnotowano po czasie 4 godzin i 32 minut. Zaobserwowano krótki czas gęstnienia pomiędzy konsystencją 30 Bc a 100 Bc, wynoszący 15 minut. Skład nr 5, który został poddany testowi w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 15 MPa, osiągnął konsystencję 30 Bc po 4 godzinach 8 minutach, natomiast 100 Bc uzyskano po upływie 4 godzin i 34 minut. Przejście pomiędzy konsystencją 30 Bc a 100 Bc trwało 26 minut. Natomiast w zaczynie nr 6 badanym w temperaturze 60°C czas gęstnienia dla wartości 30 Bc wynosił 4 godziny 25 minut, a dla wartości 100 Bc – 4 godziny 37 minut. Przejście od wartości konsystencji 30 Bc do 100 Bc uzyskano w czasie 12 minut. Zestawienie wartości czasów gęstnienia zaczynów przedstawiono na rysunku 5. Dla drugiej grupy zaczynów, które zawierają 20% kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego, na rysunku 6 zestawiono wartości

stycznej wytrzymałości strukturalnej badanych zaczynów. W przypadku zaczynu numer 4 (temperatura badania: 25°C) uzyskano wartość 50 Pa po czasie 1 godziny i 18 minut, natomiast wartość 250 Pa – po czasie 2 godzin 44 minut. Czas przejścia od wartości 50 Pa do 250 Pa wynosił 1 godzinę 26 minut. Kolejny zaczyn, oznaczony numerem 5, który hydratyzował w temperaturze 40°C pod ciśnieniem 15 MPa, wykazał wartości statycznej wytrzymałości strukturalnej 50 Pa po czasie 3 godzin 22 minut, a 250 Pa po czasie 5 godzin 55 minut. Czas przejścia wynosił 2 godziny i 32 minuty. Jest to bardzo długi czas i nie zapewnia on zdolności antymigracyjnych. Natomiast w trzecim zaczynie z tej grupy, oznaczonym numerem 6, który hydratyzował w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 40 MPa, odnotowano wartość statycznej wytrzymałości strukturalnej po 3 godzinach 32 minutach, a wartość 250 Pa po 6 godzinach 12 minutach. Czas przejścia wynosił 2 godziny i 40 minut. Tak długie wartości mogą być spowodowane brakiem aktywatora wiązania w postaci CaCl<sub>2</sub> w zaczynach nr 5 i 6.

Podsumowując drugą grupę receptur, zawierających 20% kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego, można stwierdzić, że zaczyny mają odpowiedni dla danych warunków otworowych czas gęstnienia i charakteryzują się krótkim czasem gęstnienia pomiędzy konsystencją 30 Bc a 100 Bc, wynoszącym około 30 minut. Cechuje je jednak dłuższy (w porównaniu do zaczynów nr 1, 2 i 3) czas przejścia TT od 1 godziny i 26 minut do 2 godzin 40 minut.

## Wnioski

Po wykonaniu analizy zmian parametrów zaczynów cementowych w obecności kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego stwierdzono, że:

- dodatek kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego powoduje wzrost wartości parametrów reologicznych (rys. 2). Granica płynięcia wzrosła np. z 4,1 Pa dla zaczynu nr 1 do 9,6 Pa dla zaczynu nr 4, natomiast lepkość plastyczna wzrosła z wartości 88,5 mPa·s w przypadku zaczynu nr 1 do wartości 123 mPa·s dla zaczynu nr 4, który zawierał 20% kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego;
- wzrost koncentracji kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego powoduje zmniejszenie wartości filtracji we wszystkich badanych zaczynach (rys. 4). Przykładowo odnotowano obniżenie wartości filtracji z 13 cm<sup>3</sup>/30 min dla zaczynu nr 1 o koncentracji 10% kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego do wartości 8 cm<sup>3</sup>/30 min przy zwiększeniu koncentracji kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego do wartości 20%;
- zwiększenie ilości kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego wpływa również na wydłużenie czasu gęstnienia

zaczynów cementowych, co przedstawiono na rysunku 5. Ponadto receptury zawierające od 10% do 20% tego dodatku oraz sporządzone na mieszaninie 50% mikrocementu i cementu portlandzkiego CEM I 32,5R lub cementu wiertniczego G mogą być stosowane do uszczelniania rur w otworach gazowych – ze względu na:

- odpowiednie wartości parametrów reologicznych;
- brak wydzielającej się wody wolnej;
- niską wartość filtracji, która jest ograniczana przez dodatek kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego;
- odpowiednie wartości czasu gęstnienia dla danych warunków otworowych oraz krótki czas gęstnienia pomiędzy konsystencją 30 Bc a 100 Bc;
- krótki czas przejścia TT dla receptur zawierających 10% kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego. Takie wartości są istotne z punktu widzenia przeciwdziałania migracji gazu przez wiążący zaczyn i kamień cementowy.

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt. *Analiza możliwości regulowania współczynnika przewodności cieplnej stwardniałego zaczynu cementowego* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0015/KW/2021, nr archiwalny: DK-4100-0003/2021.

## Literatura

- Ali M., Jarni H.H., Aftab A., Ismail A.R., Saady N.M.C., Sahito M.F., Keshavarz A., Iglauer S., Sarmadivaleh M., 2020. Nanomaterial-Based Drilling Fluids for Exploitation of Unconventional Reservoirs: A Review. *Energies*, 13: 3417. DOI: 10.3390/en13133417.
- Brown D.L., Ferg T.E., 2005. The Use of Lightweight Cement Slurries and Downhole Chokes on Air-Drilled Wells. *Society of Petroleum Engineers*, 20(2): 123–132. DOI: 10.2118/84561-PA.
- Dębińska E., 2013. Wyznaczanie statycznej wytrzymałości strukturalnej i wczesnej wytrzymałości mechanicznej zaczynów cementowych. *Nafta-Gaz*, 2: 134–142.
- Dohnalik M., Zalewska J., 2013. Korelacja wyników laboratoryjnych uzyskanych metodą rentgenowskiej mikrotomografii, jądrowego rezonansu magnetycznego i porozymetrii rtęciowej. *Nafta-Gaz*, 10: 735–743.
- Kremieniewski M., 2018. Wpływ środków regulujących czas wiązania na parametry reologiczne zaczynu cementowego. *Nafta-Gaz*, 11: 828–838. DOI: 10.18668/NG.2018.11.07.
- Kremieniewski M., 2020a. Recipe of Lightweight Slurry with High Early Strength of the Resultant Cement Sheath. *Energies*, 13(7): 1583. DOI: 10.3390/en13071583.
- Kremieniewski M., 2020b. Ultra-Lightweight Cement Slurry to Seal Wellbore of Poor Wellbore Stability. *Energies*, 13(12): 3124. DOI: 10.3390/en13123124.
- Kremieniewski M., 2020c. Zmiana parametrów reologicznych zaczynu lateksowego pod wpływem dodatku mikrosfery. *Nafta-Gaz*, 1: 37–45. DOI: 10.18668/NG.2020.01.05.
- Kremieniewski M., 2020d. Zmiana wczesnej wytrzymałości na ściskanie pod wpływem wybranych środków poprawiających stabilność sedimentacyjną. *Nafta-Gaz*, 7: 466–473. DOI: 10.18668/NG.2020.07.05.
- Kremieniewski M., Jasiński B., Zima G., Kut Ł., 2021a. Reduction of Fractionation of Lightweight Slurry to Geothermal Boreholes. *Energies*, 14(12): 3686. DOI: 10.3390/en14123686.
- Kremieniewski M., Stryczek S., 2019. Zastosowanie cementu wysokoglinowego do sporządzania zaczynów uszczelniających w technologiach wiertniczych. *Cement Wapno Beton*, 3: 215–226.
- Kremieniewski M., Wiśniowski R., Stryczek S., Łopata P., 2021b. Comparison of Efficient Ways of Mud Cake Removal from Casing Surface with Traditional and New Agents. *Energies*, 14(12): 3653. DOI: 10.3390/en14123653.
- Kurdowski W., 2010. Chemia cementu i betonu. *Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa*.
- Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., 2007. Wpływ plastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów uszczelniających do prac geoinżynierskich. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 24(1): 535–552.
- Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., Ferens W., 2009. Parametry reologiczne świeżych zaczynów uszczelniających w zależności od czasu ich sporządzania. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 26(1–2): 369–382.
- Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., Złotkowski A., Ziaja J., 2013. Influence of polycarboxylate superplasticizers on rheological properties of cement slurries used in drilling technologies. *Archives of Mining Sciences*, 58(3): 719–728.
- Tahir M., Hincapie R.E., Ganzer L., 2020. Influence of Sulfate Ions on the Combined Application of Modified Water and Polymer Flooding – Rheology and Oil Recovery. *Energies*, 13(9): 2356. DOI: 10.3390/en13092356.
- Tao C., Kutchko B.G., Rosenbaum E., Massoudi M., 2020. A Review of Rheological Modeling of Cement Slurry in Oil Well Applications. *Energies*, 13(3): 570. DOI: 10.3390/en13030570.
- Tao C., Kutchko B.G., Rosenbaum E., Wu W.-T., Massoudi M., 2019. Steady Flow of a Cement Slurry. *Energies*, 12(13): 2604. DOI: 10.3390/en12132604.
- Wiśniowski R., Skrzypaszek K., 2006. Analiza modeli reologicznych stosowanych w technologiach inżynierskich. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 23(1): 523–532.
- Wiśniowski R., Skrzypaszek K., Małachowski T., 2020. Selection of a Suitable Rheological Model for Drilling Fluid Using Applied Numerical Methods. *Energies*, 13(13): 3192. DOI: 10.3390/en13123192.

## Akty prawne i dokumenty normatywne

- 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.



Mgr inż. Ewa KAŁTINA  
Specjalista inżynierijsko-techniczny  
w Zakładzie Technologii Wiercenia  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków  
E-mail: ewa.katna@inig.pl