

Edyta Dębińska

*Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Niekonwencjonalne zaczyny cementowe z dodatkiem nanokrzemionki

Wysokie temperatury i ciśnienia panujące w otworze wiertniczym, a także występujące dopływy gazu bardzo często wymagają stosowania szczególnie odpornych zaczynów cementowych, zawierających zaawansowane technologicznie dodatki pomagające uzyskać odpowiednią izolację międzystrefową. W artykule zaprezentowano wyniki badań trzech nowo opracowanych zaczynów cementowych z dodatkiem nanokrzemionki. Badania prowadzono dla temperatur: 25°C, 60°C i 90°C. Do zaczynów dodawano 0,1 lub 1,0% nanokrzemionki. Zaczyny przeznaczone do temperatur 25 i 60°C bazowały na cemencie portlandzkim 32,5R, natomiast zaczyny dla temperatury 90°C na cemencie wiertniczym G. Opracowane zaczyny charakteryzowały się dobrymi parametrami technologicznymi. Uzyskane z nich kamienie cementowe posiadały niską porowatość, a rozkład ich porów charakteryzował się niewielką ilością porów o średnicach powyżej 100 nm (średnio w granicach 1,3÷2,5%), co świadczy o ich zwartej strukturze i niskiej przepuszczalności. Ponadto stwardniałe zaczyny wykazywały nieznaczną przepuszczalność dla gazu. Na uwagę zasługuje również fakt, że kamienie cementowe uzyskane z badanych zaczynów charakteryzowały się wysokimi wartościami wytrzymałości na ściskanie i zginanie, a także przyczepności do rur – w porównaniu z kamieniami z zaczynu bazowego, co było spowodowane dodatkiem nanocząsteczek krzemionki.

Słowa kluczowe: nanokrzemionka, zaczyn cementowy, stwardniały zaczyn cementowy, wytrzymałość mechaniczna.

### Unconventional cement slurries with nanosilica

High temperature and high pressure conditions in the borehole often require the use of highly resistant cement slurries containing technologically advanced additives to help obtain proper zonal isolation. The paper presents the results of newly developed cement slurries with the addition of silica nanoparticles. Studies were carried out for temperatures 25°C, 60°C and 90°C. To the slurries 0.1 or 1.0% of nanosilica was added. Slurries for temperatures 25°C and 60°C were based on Portland cement 32.5R, and the slurry for the temperature of 90°C on drilling cement G. Developed slurries were characterized by good technological parameters. The obtained set cement slurries had low porosity and their pore distribution were characterized by a small number of pores with diameters greater than 100 nm, in the range 1.3÷2.5%, which prove their compact structure and low permeability. Moreover they exhibited low gas permeability. Noteworthy is the fact that the set cements were characterized by high values of compressive strength and flexural strength as well as adhesion to pipes – compared with basic cement stone, which was caused by the addition of silica nanoparticles.

Key words: nanosilica, cement slurry, set cement, mechanic strength.

### Wstęp

Zabieg cementowania w otworach wiertniczych ma dwa główne cele: ograniczanie migracji płynów (np. wody słodkiej, solanki, gazu ziemnego, ropy naftowej) między strefami w formacjach skalnych oraz uzyskanie szczelnego wypełnienia przestrzeni pierścieniowej pomiędzy ścianą otworu wiertniczego a kolumną rur okładzinowych. Poza

tym powstający płaszcz cementowy zapobiega korozji rur, chroni je przed znacznymi obciążeniami uderzeniowymi podczas dalszego wiercenia oraz uszczelnia strefy ucieczek płuczki i inne odcinki otworu, w których występują komplikacje podczas wiercenia. Technologia cementowania oraz jakość zaczynu cementowego powinny zapewnić jak najlepszą

szczelność między kolumną rur okładzinowych a poziomem skał zbiornikowych.

Zaczyn cementowy powinien być płynny przez dostatecznie długi okres czasu, aby można było przetłoczyć go przez kolumnę rur okładzinowych i wytłoczyć w pozarurową przestrzeń pierścieniową. Powinien charakteryzować się również dobrymi parametrami reologicznymi, niską filtracją, brakiem odstoju wody i odpowiednim czasem wiązania, a powstały kamień cementowy – brakiem przepuszczalności dla gazu i dużą wytrzymałością mechaniczną.

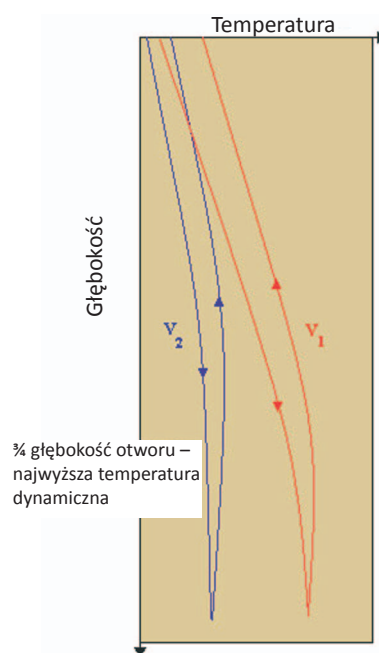
Stwardniały zaczyn cementowy w otworze wiertniczym narażony jest na działanie ekstremalnych warunków, takich jak m.in.: wysoka temperatura i ciśnienie panujące na dużych głębokościach. W większości otworów występujące temperatury często przekraczają  $100\div 120^{\circ}\text{C}$ , a ciśnienie dochodzi do 70 MPa [15]. Również obecność wysoko zmineralizowanych solanek złożowych niekorzystnie wpływa na trwałość powstałego kamienia cementowego.

Na wartość temperatury dynamicznej w otworze wiertniczym bardzo duży wpływ, poza głębokością, ma również prędkość przepływu (krążenia cieczy), średnica otworu, właściwości przepływających cieczy i ciepło właściwe skał. Stosunkowo mała przewodność cieplna skał osadowych oraz duży opór cieplny stawiany przez osad filtracyjny powodują, że różnice wartości temperatury statycznej i dynamicznej na dnie otworu, jak również temperatury cieczy wiertniczej na wypływie mogą sięgać kilkudziesięciu stopni [16].

### Nanocząsteczki – nowe możliwości

Potrzeba wprowadzania innowacyjnych rozwiązań i produktów o coraz wyższej jakości pozwoliła zaistnieć nanotechnologii w dużej grupie branż, również w wiertnictwie. Niezwykle właściwości nanocząsteczek i nanokompozytów sprawiły, że są one synonimem nowoczesności i rozwoju [4].

Literatura [2, 3, 10, 11, 13] podaje przykłady zastosowania nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wpływającego na wzrost wytrzymałości na ściskanie, a także dodatków nano- $\text{SiO}_2$  i nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , poprawiających wytrzymałość na ściskanie i zginanie stwardniałego zaczynu cementowego. Zauważono, że dodatek nanokrzemionki, poza poprawą właściwości mechanicznych kamieni cementowych, wpływa także w pewnym stopniu na zmniejszenie filtracji [13]. Niektórzy autorzy prowadzili również badania nad wpływem nanorurek węglowych na parametry mechaniczne stwardniałego zaczynu cementowego. Jedni [17] sugerują, że dodatek nanorurek węglowych nie przyczynia się znacząco do wzrostu wytrzymałości mechanicznej, natomiast inni [13], że dodatek nawet 0,05% nanorurek powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego nawet do 70%.



Rys. 1. Profil temperaturowy w otworze wiertniczym,  $V_1 < V_2$ , gdzie  $V_1$  i  $V_2$  to prędkości przepływu zaczynu cementowego w otworze [1, 5]

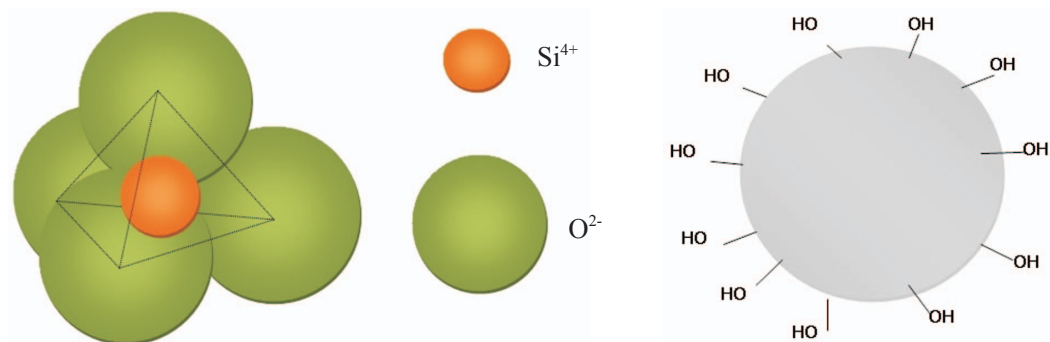
Zwiększające się wymagania odnośnie do właściwości zaczynu i kamienia cementowego wymuszają poszukiwanie niekonwencjonalnych rozwiązań i materiałów, które zapewnią zdecydowaną poprawę ich właściwości oraz odporność na działanie temperatury i czynników chemicznych w trudnych warunkach geologiczno-złożowych. W niniejszym artykule przedstawiono przykłady nowych zaczynów cementowych wzbogaconych o dodatek nanocząsteczek krzemionki.

Jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów w nanotechnologii jest ditlenek krzemu –  $\text{SiO}_2$ . Krzemionka to substancja o dużej trwałości, nieulegająca reakcjom z wodą i powietrzem. Generalnie jest chemicznie inerta i reaguje jedynie z wrzącymi, stężonymi roztworami wodnymi KOH i NaOH, stopionymi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oraz fluorowodorem lub jego wodnymi roztworami [8].

Nanocząstki mogą charakteryzować się zarówno losowym (struktura amorficzna), jak i uporządkowanym (struktura krystaliczna) ułożeniem budujących je atomów. Ponadto mogą one występować w innym materiale, np. w stopach metali [9].

Nanosfery krzemionkowe otrzymywane są poprzez rozkład związku będącego źródłem krzemionki. Na właściwości końcowego produktu mają wpływ takie parametry procesu jak: temperatura, czas trwania procesu czy prędkość mieszania. Metodą najczęściej wybieraną do tworzenia nanokrzemionki jest metoda zol-żel, a dokładniej metoda Stöbera i jej modyfikacje [6].

Zwiększenie wytrzymałości kamienia cementowego przez zastosowanie nanokrzemionki jest możliwe dzięki temu, że



Rys. 2. Schemat budowy cząsteczki krzemionki i nanosfery krzemionkowej [12]

nanocząsteczki działają jako jądra/nukleony mocno wiążące się z hydratami cementu, sprzyjając hydratacji cementu. Ponadto nanocząsteczki mogą zapobiegać wzrastaniu dużych kryształków, takich jak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , lub jako małe aglomeraty wypełnić

pory w kamieniu, podobnie jak pył krzemionkowy, zwiększając tym samym jego wytrzymałość. Jest bardzo prawdopodobne, że to właśnie ten ostatni mechanizm odgrywa wiodącą rolę we wzroście wytrzymałości na ściskanie badanych próbek [7].

### Metodyka badań

Celem badań laboratoryjnych było określenie wpływu różnych ilości nanokrzymionki ( $\text{SiO}_2$ ) na parametry technologiczne zaczynu cementowego i mechaniczne kamienia oraz opracowanie niekonwencjonalnych zaczynów z jej dodatkiem.

Badania laboratoryjne były wykonywane zgodnie z normami PN-EN 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – część 2: Badania cementów wiertniczych*, PN-85/G-02320 *Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych* oraz API SPEC 10 *Specification for materials and testing for well cements*.

Dla zaczynów cementowych wykonywano badania parametrów reologicznych (w tym lepkości, granicy płynięcia oraz wytrzymałości strukturalnej), gęstości, rozlewności i odstoju wody. Wyznaczano również ich czas gęstnienia, tj. czas, w którym zaczyn cementowy pozostaje płynny i przelączalny. Ustalano czas osiągnięcia przez zaczyn wartości 30 Bc i 100 Bc, której uzyskanie oznacza, że zaczyn jest już nieprzelączalny (koniec czasu gęstnienia). Natomiast badania kamieni cementowych dotyczyły określania wytrzymałości na ściskanie metodą destrukcyjną, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej, po 2, 7, 14 i 28 dniach, oraz wczesnej wytrzymałości na ściskanie, którą określano metodą nieniszczącą przy zastosowaniu UCA (Ultradźwiękowego Analizatora Cementu). Wykonano także badania ich poro-

watości (porozymetr rtęciowy) i przepuszczalności dla gazu (przepuszczalnościomierz cementowy). Ponadto określano *transition time*, tzw. czas przejścia, czyli czas od rozpoczęcia budowy statycznej wytrzymałości strukturalnej (SGS – 50 Pa) do uzyskania wartości granicznej SGS – 250 Pa, której osiągnięcie oznacza, że gaz nie powinien migrować przez wiążący zaczyn. Im krótszy czas przejścia, tym mniejsze prawdopodobieństwo zjawiska migracji gazu [14, 18].

W artykule zamieszczono wyniki badań zaczynu bazowego oraz trzech zaczynów cementowych wzbogaconych dodatkiem nanokrzymionki, których parametry technologiczne określone zostały dla temperatur: 25, 60 i 90°C.

Do badań wykorzystano nanokrzymionki hydrofilowe o dwóch średnich rozmiarach ziaren: 200 nm i 7÷40 nm. W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement portlandzki CEM I 32,5R i cement wiertniczy G (temp. 90°C). Zaczyny cementowe sporządza- no na wodzie wodociągowej, a nanokrzymionkę dodawano w stosunku do masy cementu. Nanokrzymionki w ilości 0,1% lub 1,0% dodawano do wody i dyspergowano je przy użyciu sonifikatora Sonics VC505 (amplituda: 70%, czas: 5 minut). Taka ilość nanokrzymionki wynika z trudności w odpowiedniej homogenizacji większych jej ilości ze względu na jej dużą powierzchnię właściwą, która powoduje tworzenie się aglomeratów nanokrzymionki, a co za tym idzie – osłabienie struktury powstającego kamienia cementowego.

### Wyniki badań

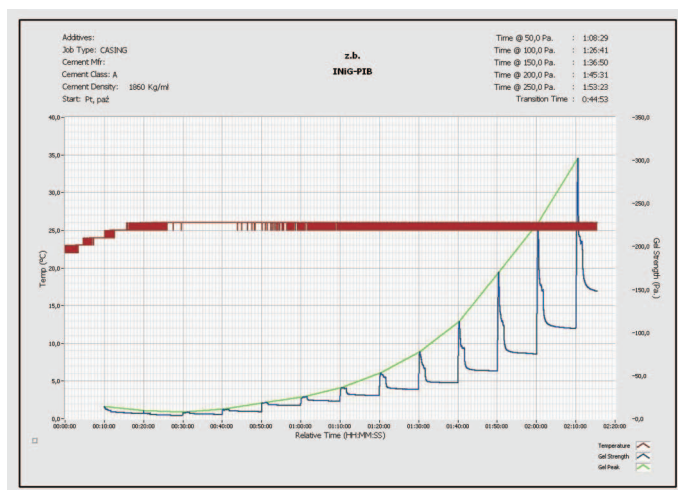
Poniżej przedstawiono wyniki badań bazowego zaczynu cementowego oraz optymalnych zaczynów cementowych wybranych do temperatur: 25, 60 i 90°C.

Zaczyn bazowy charakteryzował się w miarę dobrymi parametrami reologicznymi. Wartość 100 Bc uzyskał po 8 godz. 26 min. Początek wiązania nastąpił po 6 godz.



Tablica 1. Bazowy zaczyn cementowy (temperatura 25°C)

Skład zaczynu		Parametry zaczynu		
Woda	w/c = 0,48	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,86	
KCl (bwow)	3,0%	Rozlewność [mm]	230	
Dodatek odpinający	0,5%	Odstój wody [%]	0,0	
Dodatek antyfiltracyjny	0,4%	Lepkość plastyczna [mPa · s]	217,5	
Dodatek upłynniający	0,1%	Granica płynięcia [Pa]	17,5	
Dodatek przyspieszający czas wiązania	4,0%	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	11,5	
CEM I 32,5R	100,0%	Czas gęstnienia	30 Bc [h-min]	2-01
Dodatek spęczniający	0,3%		100 Bc [h-min]	8-26
		Wiązanie	początek [h-min]	6-10
			koniec [h-min]	<20 h
		Porowatość [%]	37,8	

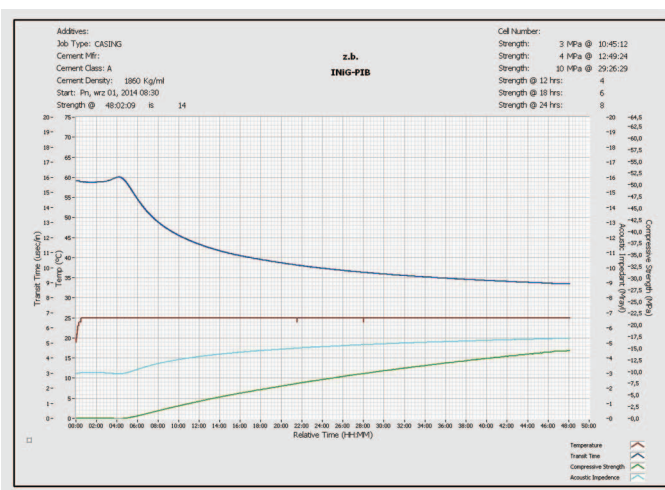


Rys. 3. Wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 1

10 min, a pełne związanie zaczynu miało miejsce w czasie poniżej 8 godz.

Na rysunku 3 przedstawiono wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu bazowego wykonany w temperaturze 25°C. Po zakończeniu mieszania rozpoczyna się narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej. *Transition time* wyniósł 42 min, co sugeruje, że nie powinno dojść do migracji gazu przez zaczyn.

Rysunek 4 obrazuje rozwój wczesnej wytrzymałości na ściskanie dla zaczynu bazowego. Badanie wykonano w temperaturze 25°C. Wartość 3,5 MPa (tzw. WOC – czas oczekiwania na związanie cementu, po którym można rozpocząć dalsze prace w otworze wiertniczym) została osiągnięta po około 12 godz. Wytrzymałość na ściskanie wzrasta z upływem czasu, natomiast prędkość przejścia fali ultradźwiękowej maleje, co związane jest z przejściem od płynnego do związanego zaczynu cementowego. W czasie badania obserwujemy równomierny wzrost wczesnej wytrzymałości (8,2 MPa po 24 godz., 14,5 MPa po 48 godz.).

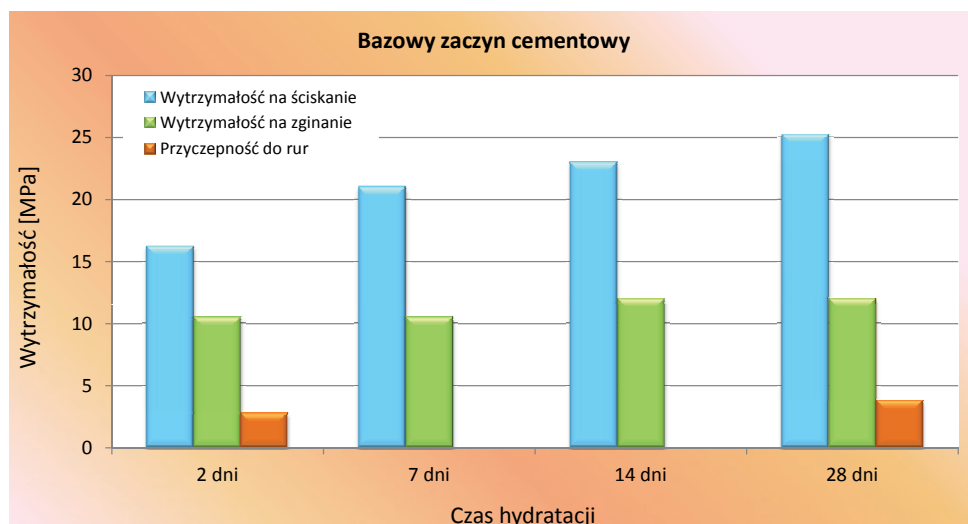


Rys. 4. Wykres wczesnej wytrzymałości mechanicznej dla wiążącego zaczynu nr 1

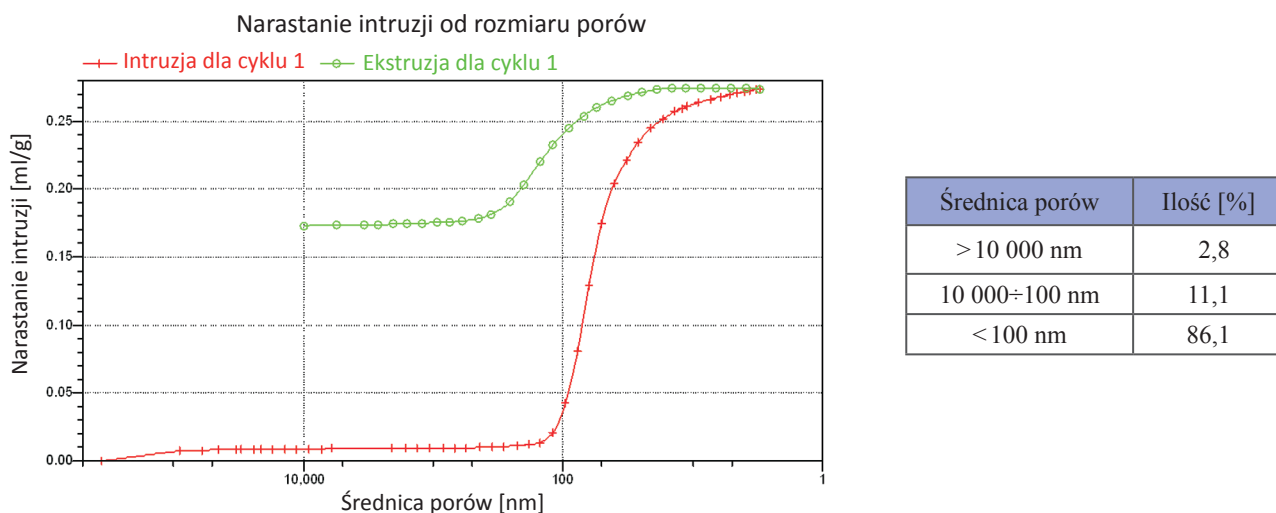
Wartości wytrzymałości kamienia cementowego uzyskane po 2, 7, 14 i 28 dniach hydratacji przedstawia rysunek nr 5. Kamień otrzymany z zaczynu bazowego charakteryzował się porowatością równą 37,8%, a około 13% jego porów przekraczało średnicę 100 nm (rysunek 6).

Zaczyn nr 1, zawierający 0,1% n-SiO<sub>2</sub>, charakteryzował się dobrymi parametrami technologicznymi. Na rysunku 7 przedstawiono wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej dla tego zaczynu wykonany w temperaturze 25°C. Po zakończeniu mieszania rozpoczyna się narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej. *Transition time* był krótki i wyniósł 19 min, co sugeruje, że nie powinno dojść do migracji gazu przez zaczyn.

Rysunek 8 obrazuje rozwój wczesnej wytrzymałości na ściskanie dla zaczynu nr 1. Badanie wykonano w temperaturze 25°C. Wartość 3,5 MPa (tzw. WOC – czas oczekiwania na związanie cementu, po którym można rozpocząć dalsze prace w otworze wiertniczym) została osiągnięta po około 8 godz. Wytrzymałość na ściskanie wzrasta z upływem czasu,



Rys. 5. Wytrzymałość mechaniczna bazowego kamienia cementowego



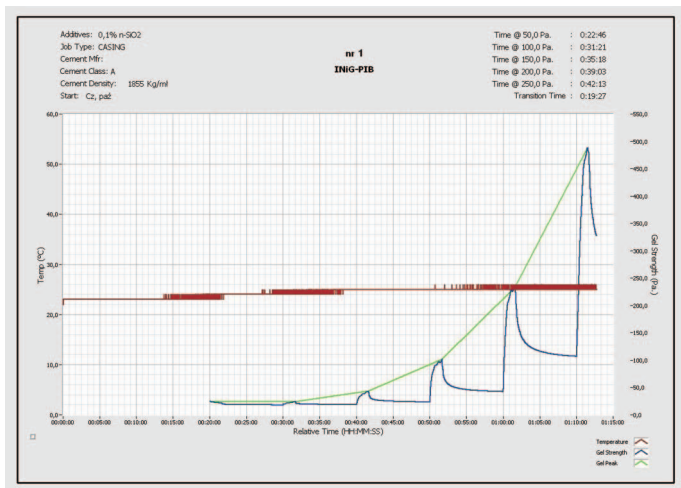
Rys. 6. Rozkład porów próbki nr 1 po dwóch dniach hydratacji

Tablica 2. Zaczyn cementowy nr 1 (temperatura 25°C).

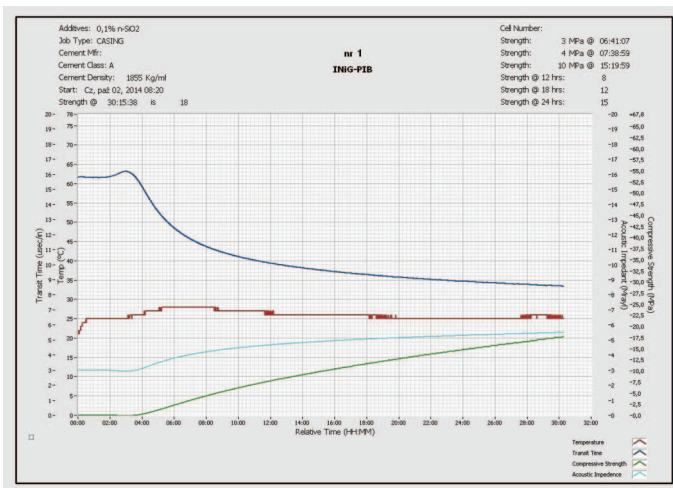
Skład zaczynu		Parametry zaczynu		
Woda	w/c = 0,48	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,86	
SiO <sub>2</sub>	0,1%	Rozlewność [mm]	240	
KCl (bwow)	3,0%	Odstój wody [%]	0,0	
Dodatek odpieniający	0,5%	Lepkość plastyczna [mPa · s]	202,5	
Dodatek antyfiltracyjny	0,4%	Granica płynięcia [Pa]	15,6	
Dodatek upłynniający	0,1%	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	15,4	
Dodatek przyspieszający czas wiązania	4,0%	Czas gęstnienia	30 Bc [h–min]	2–53
CEM I 32,5R	100,0%		100 Bc [h–min]	5–20
Dodatek spęczniający	0,3%	Wiązanie	początek [h–min]	2–45
			koniec [h–min]	3–25
Porowatość [%]			35,0	

natomiast prędkość fali ultradźwiękowej maleje, co związane jest z przejściem od płynnego do związanego zaczynu cementowego. W czasie pierwszej doby obserwujemy największy wzrost wczesnej wytrzymałości (15 MPa).

Na rysunku 9 zaprezentowano wykres wytrzymałości na ściskanie, zginanie i przyczepność do rur kamienia cementowego. Można stwierdzić, że wytrzymałość wzrasta wraz z upływem czasu. Kamień otrzymany z zaczynu nr 1



Rys. 7. Wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 1

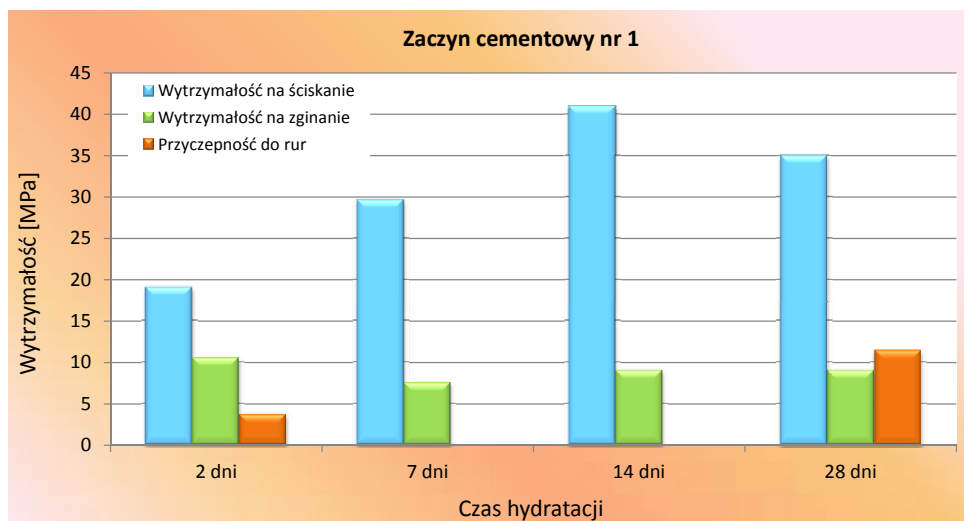


Rys. 8. Wykres wczesnej wytrzymałości mechanicznej dla wiążącego zaczynu nr 1

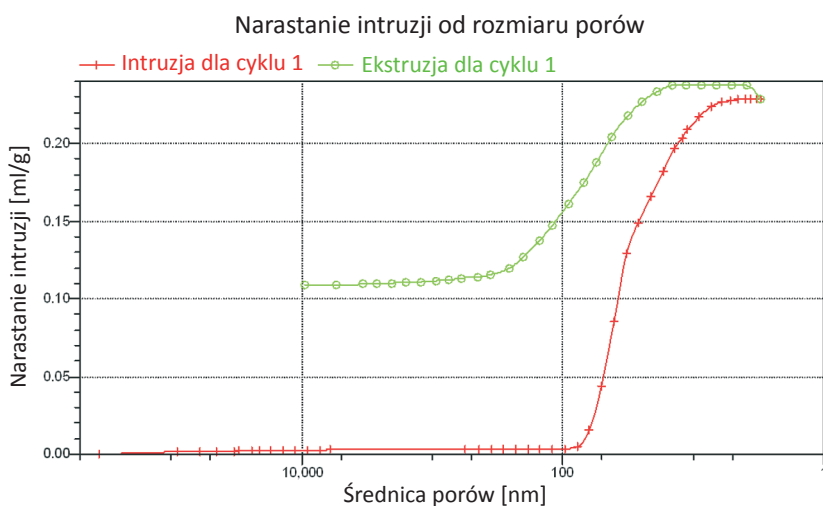
charakteryzował się niską porowatością oraz nieznaczną ilością porów o średnicy przekraczającej 100 nm (rysunek 10).

Zaczyn nr 2 z dodatkiem 1% n-SiO<sub>2</sub>, podobnie jak zaczyn nr 1, charakteryzował się dobrymi parametrami technologicz-

nymi. Rysunek 11 obrazuje przebieg narastania statycznej wytrzymałość żelu zaczynu nr 2 w temperaturze 60°C. Po zakończeniu mieszania następuje natychmiastowy rozwój statycznej wytrzymałości strukturalnej. Czas przejścia (do



Rys. 9. Wytrzymałość mechaniczna kamienia nr 1



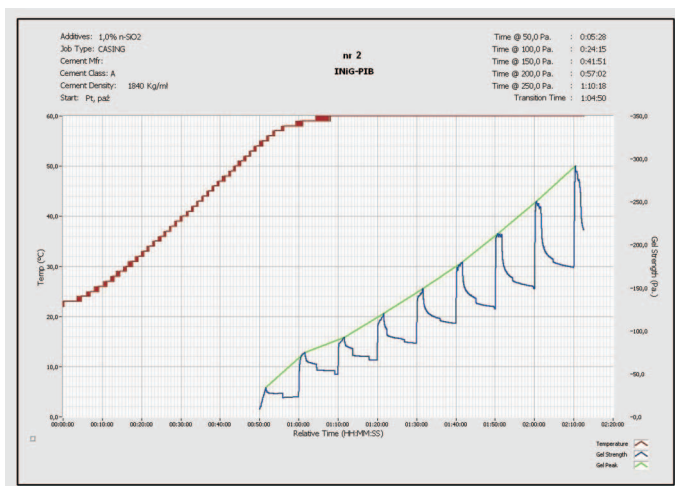
Rys. 10. Rozkład porów próbki nr 1 po dwóch dniach hydratacji

Średnica porów	Ilość [%]
> 10 000 nm	1,1
10 000÷100 nm	0,2
< 100 nm	98,7



Tablica 3. Zaczyn cementowy nr 2 (temperatura 60°C)

Skład zaczynu		Parametry zaczynu		
Woda	w/c = 0,5	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,84	
SiO <sub>2</sub>	1,0%	Rozlewność [mm]	230	
KCl (bwow)	3,0%	Odstój wody [%]	0,0	
Dodatek odpieniający	0,5%	Lepkość plastyczna [mPa · s]	138,0	
Dodatek antyfiltracyjny	0,4%	Granica płynięcia [Pa]	12,0	
Dodatek upłynniający	0,25%	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	20,6	
Dodatek przyspieszający czas wiązania	0,5%	Czas gęstnienia	30 Bc [h–min]	3–00
Cement CEM I 32,5R	100,0%		100 Bc [h–min]	3–55
Dodatek spęczniający	0,3%	Wiązanie	początek [h–min]	> 7 h
			koniec [h–min]	< 24 h
Porowatość [%]			34,32	
Przepuszczalność [mD]			7 dni	0,05
			28 dni	0,04

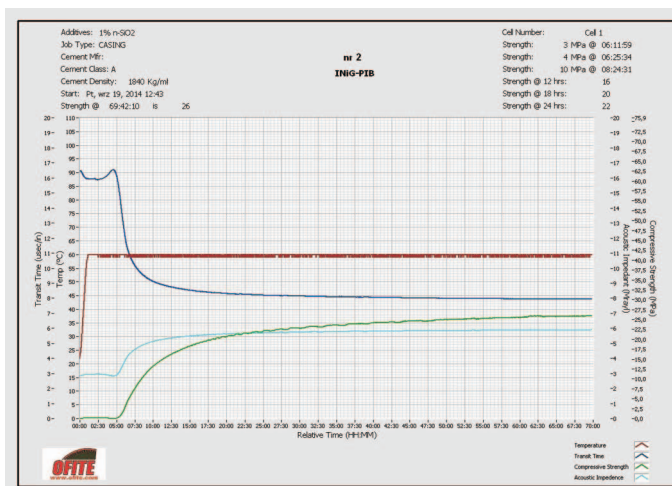


Rys. 11. Wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 2

osiągnięcia wartości 250 Pa) w przypadku tego zaczynu wynosi 1 godz. 5 min. Wykres wzrostu statycznej wytrzymałości strukturalnej jest niemalże prostoliniowy, co świadczy o równomiernym narastaniu wytrzymałości strukturalnej zaczynu i tym samym wskazuje, że zaczyn będzie wykazywał odporność na migrację gazu.

Na rysunku 12 możemy zaobserwować rozwój wczesnej wytrzymałości na ściskanie dla zaczynu nr 2. Badanie wykonano w temperaturze 60°C. Wartość 3,5 MPa zostaje osiągnięta po około 7 godz. Przez pierwsze 12 godzin obserwujemy największy wzrost wytrzymałości na ściskanie (16 MPa), który z czasem maleje, po 24 godzinach wytrzymałość osiąga wartość 22 MPa, a po 48 godzinach – 26 MPa.

Na rysunku 13 zaprezentowano wykres wytrzymałości na ściskanie, zginanie i przyczepność do rur kamienia cementowego. Można stwierdzić, że dodatek 1% nanokrzemionki wpłynął znacząco na wzrost wytrzymałości tego kamienia

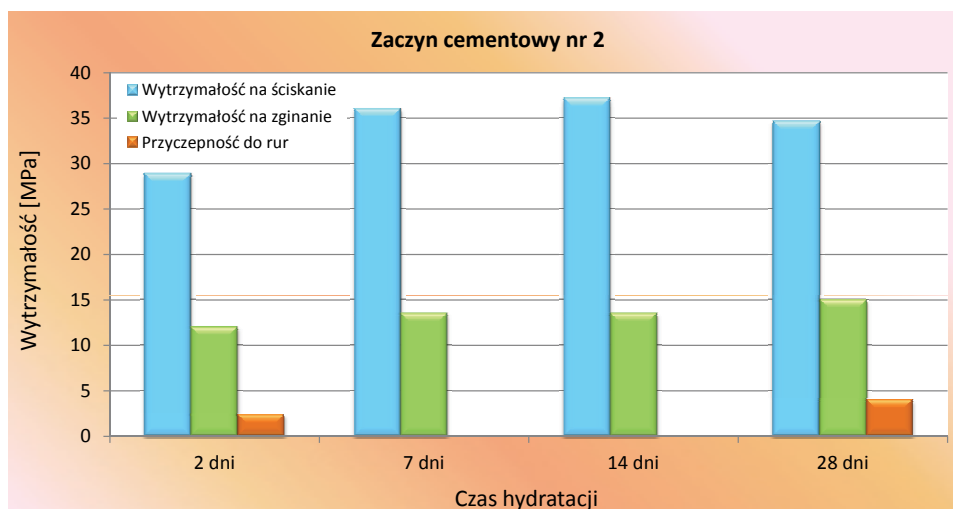


Rys. 12. Wykres wczesnej wytrzymałości mechanicznej dla wiążącego zaczynu nr 2

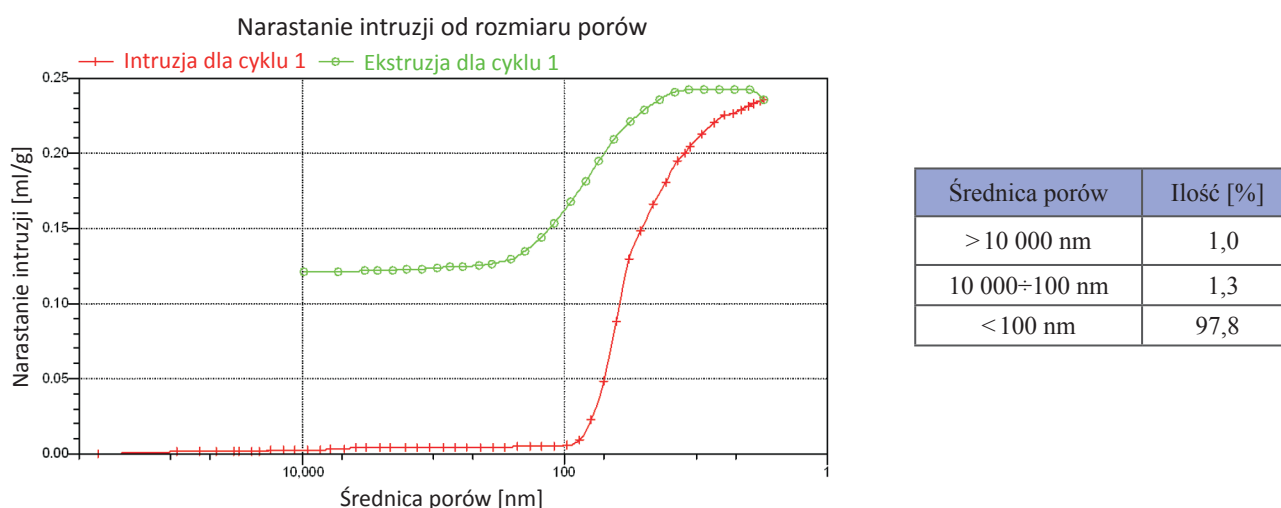
cementowego w porównaniu z zaczynem bazowym. Zaczyn nr 2, podobnie jak poprzedni, charakteryzował się niską porowatością oraz nieznaczną zawartością porów o średnicy przekraczającej 100 nm (rysunek 14).

Zaczyn nr 3, do sporządzenia którego zastosowano cement G i 1% n-SiO<sub>2</sub>, posiadał dobre parametry reologiczne oraz zerowy odstój wody. Rysunek 15 obrazuje narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynu nr 3 w temperaturze 90°C. Po zakończeniu mieszania zaczyn w krótkim czasie osiąga wartość wytrzymałości strukturalnej równą 150 Pa, po czym utrzymuje się ona na zbliżonym poziomie, co grozi wystąpieniem migracji gazu przez wiążący zaczyn.

Na rysunku 16 możemy zaobserwować rozwój wczesnej wytrzymałości na ściskanie dla zaczynu nr 3 (90°C). Wartość 3,5 MPa zostaje osiągnięta po około 11 godz. Przez pierwsze 10 godz. zaczyn pozostaje w postaci płynnej. Następne 8 godzin to etap intensywnego wzrostu wytrzymałości na ściskanie



Rys. 13. Wytrzymałość mechaniczna kamienia nr 2



Rys. 14. Rozkład porów próbki nr 2 po dwóch dniach hydratacji

Tablica 4. Zaczyn cementowy nr 3 (temperatura 90°C)

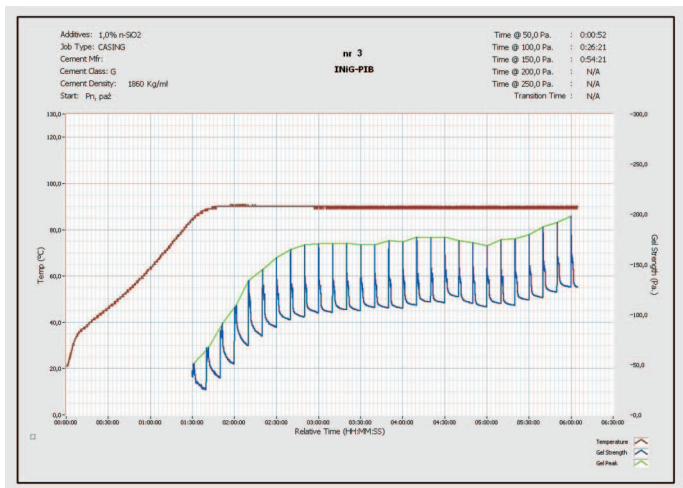
Skład zaczynu		Parametry zaczynu		
Woda	w/c = 0,5	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,84	
SiO <sub>2</sub>	1,0%	Rozlewność [mm]	270	
KCl (bwow)	3,0%	Odstój wody [%]	0,0	
Dodatek odpieniający	0,5%	Lepkość plastyczna [mPa · s]	143,0	
Dodatek antyfiltracyjny	0,4%	Granica płynięcia [Pa]	19,7	
Dodatek upłynniający	0,25%	Wytrzymałość strukturalna [Pa]	9,6	
Dodatek przyspieszający czas wiązania	0,35%	Czas gęstnienia	30 Bc [h-min]	4-43
Cement G	100,0%		100 Bc [h-min]	5-20
Dodatek spęczniający	0,3%	Wiązanie	początek [h-min]	> 8 h
			koniec [h-min]	< 24 h
		Porowatość [%]	36,19	
		Przepuszczalność [mD]	7 dni	0,07
			28 dni	0,03

(15 MPa po 18 godz.). Po 24 godzinach wytrzymałość osiąga wartość 18 MPa, a po 48 godzinach – 20 MPa.

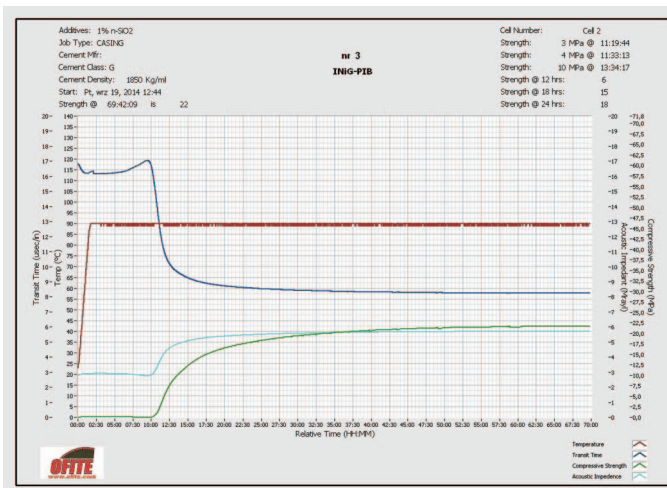
Kamień cementowy uzyskany z zaczynu nr 3 charaktery-

zował się wysokimi wartościami wytrzymałości na ściskanie i zginanie oraz przyczepności do rur (rysunek 17), a także posiadał niewielką ilość porów o średnicy przekraczającej





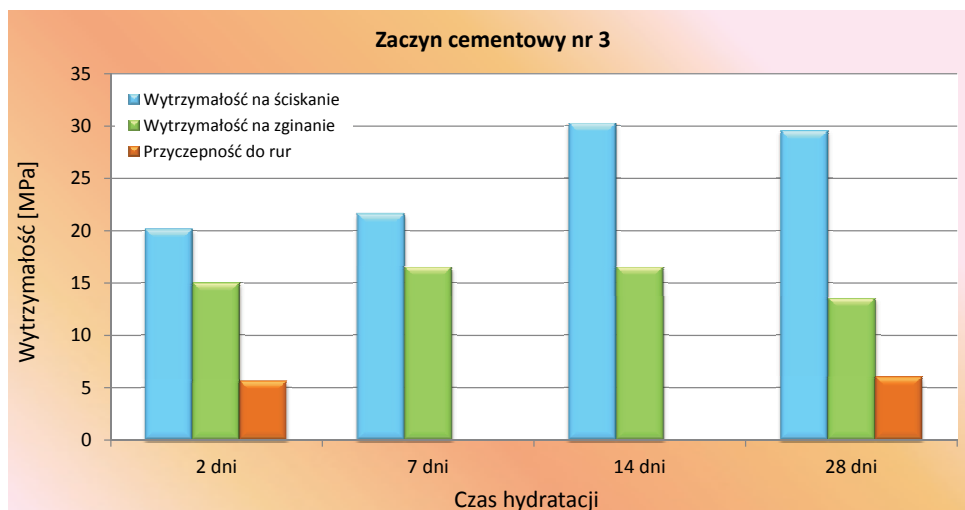
Rys. 15. Wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu nr 3



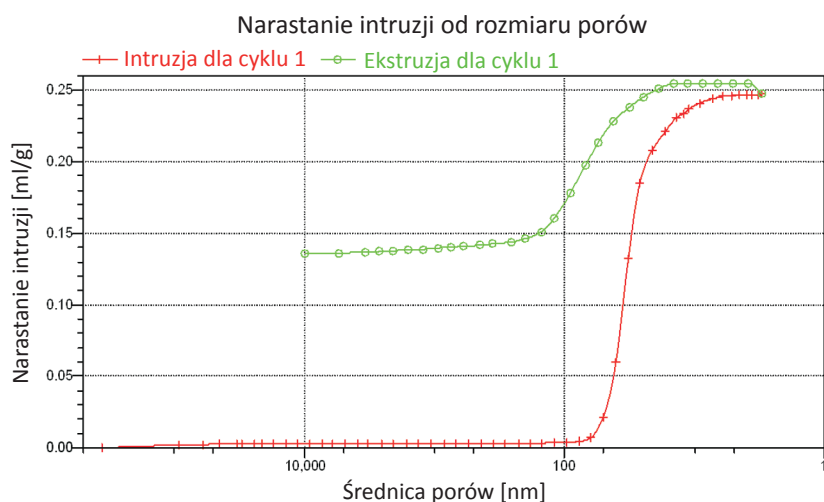
Rys. 16. Wykres wczesniej wytrzymałości mechanicznej dla wiążącego zaczynu nr 3

100 nm, co sugeruje jego zwartą strukturę i niską przepuszczalność dla gazu (rysunek 18). Niepewność uzyskanych wyników pomiarów zaprezentowanych w tablicach 1–4 oznaczono na podstawie klasy dokładności urządzeń pomiarowych

na poziomie: dla pomiarów reologicznych – 0,2%, dla pomiaru przepuszczalności – 0,5%, dla pomiaru porowatości – 0,0001% oraz dla pomiarów wytrzymałości na ściskanie i przyczepności do rur (rysunki 5, 9, 13 i 17) – 0,6%.



Rys. 17. Wytrzymałość mechaniczna kamienia nr 3



Rys. 18. Rozkład porów próbki nr 3 po dwóch dniach hydratacji

Średnica porów	Ilość [%]
> 10 000 nm	1,1
10 000÷100 nm	0,2
< 100 nm	98,7

## Podsumowanie

Wysokie temperatury i ciśnienia panujące w otworze wiertniczym bardzo często wymagają stosowania szczególnie odpornych zaczynów cementowych, zawierających zaawansowane technologicznie dodatki pomagające uzyskać odpowiednią izolację międzystrefową.

W artykule przedstawiono wyniki badań zaczynu bazowego bez nanokrzemionki oraz trzech nowo opracowanych zaczynów cementowych z dodatkiem nanokrzemionki przeznaczonych do temperatur: 25, 60 i 90°C. Zaczyny przydzielone do temperatur 25 i 60°C bazowały na cemencie portlandzkim 32,5R, natomiast w przypadku temperatury 90°C – na cemencie wiertniczym G.

Zaczyn bazowy nie posiadał najlepszych parametrów reologicznych, a czas gęstnienia od 30 Bc do 100 Bc był zbyt długi. Wytrzymałość na ściskanie kamienia cementowego po 28 dniach wynosiła 25 MPa, a jego porowatość 37,8 mD. Posiadał on ponad 13% porów o średnicy przekraczającej 100 nm.

Zaczyn nr 1 przeznaczony do temperatury 25°C zawierał 0,1% n-SiO<sub>2</sub>. Charakteryzował się dobrymi parametrami reologicznymi, był łatwo przetłaczany. Uzyskany z niego kamień cementowy posiadał wysokie wartości wytrzymałości na ściskanie – po 14 dniach ponad 40 MPa, na zginanie – około 9 MPa, oraz przyczepności do rur dochodzące nawet do 11 MPa po 28 dniach. Kamień cementowy charakteryzował się także porowatością wynoszącą 35,00%.

Dla temperatury 60°C wybrano zaczyn nr 2, w składzie którego zastosowano 1,0% nanokrzemionki. Charakteryzował

się on dobrymi parametrami reologicznymi oraz wysokimi wytrzymałościami mechanicznymi kamienia cementowego. Posiadał porowatość równą 34,42% oraz niską przepuszczalność dla gazu kamienia cementowego (poniżej 0,05 mD).

Badany w temperaturze 90°C zaczyn nr 3 odznaczał się dobrymi parametrami reologicznymi, a uzyskany z niego kamień cementowy charakteryzował się wysokimi wartościami wczesnej wytrzymałości na ściskanie (18 MPa po 24 godz., 21 MPa po 48 godz.) oraz wytrzymałością po 28 dniach sięgającą około 28 MPa. Ponadto posiadał wysokie wartości wytrzymałości na zginanie oraz przyczepności do rur. Dodatkowo jego porowatość wynosiła 36,19%, a przepuszczalność 0,03 mD po 28 dniach.

Stwardniałe zaczyny cementowe z dodatkiem nanokrzemionki charakteryzowały się zbliżonym rozkładem wielkości porów w próbkach kamienia cementowego. Posiadały bardzo niską zawartość porów o średnicach powyżej 100 nm (średnio w granicach 1,3÷2,5%). Świadczy to o ich zwartej strukturze i niskiej przepuszczalności.

Na uwagę zasługuje fakt, że kamienie cementowe uzyskane z zaczynów z dodatkiem nanokrzemionki charakteryzowały się znacznie wyższymi wartościami wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z zaczynem bazowym. Badane próbki nawet w temperaturach 25°C osiągały wysokie wartości wytrzymałości. Zaczyny te mogą być podstawą do opracowania receptur, dla których wymagane są wysokie wytrzymałości mechaniczne.

## Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań można przedstawić następujące wnioski:

- dodatek nanokrzemionki do zaczynu cementowego powoduje nieznaczne pogorszenie jego mieszalności, co może być w prosty sposób zniwelowane poprzez dodatek większej ilości upłynniacza,
- nanokrzemionka wpływa na skrócenie czasu gęstnienia oraz wiązania zaczynu z jej dodatkiem, w porównaniu z zaczynem bazowym,
- dodatek nanokrzemionki w próbce zaczynu powoduje

- wzrost wytrzymałości mechanicznej kamienia cementowego w porównaniu z zaczynem bazowym bez jej dodatku,
- kamienie cementowe z dodatkiem nanokrzemionki charakteryzują się większą zawartością struktury niż kamienie bez jej dodatku. Probki z nanokrzemionką posiadają mniejszą ilość porów kapilarnych o średnicach powyżej 100 nm (w ilości do 2,5% całkowitej liczby porów), w porównaniu z zaczynem bazowym, w którym ilość ta wynosi około 13%. W związku z tym charakteryzują się niższą przepuszczalnością dla gazu.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 5, s. 290–300

Artykuł nadesłano do Redakcji 24.11.2014 r. Zatwierdzono do druku 9.02.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania nad opracowaniem nowych rodzajów zaczynów cementowych z dodatkiem nanokrzemionki* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-30/2014, nr zlecenia: 0030/14/01.

## Literatura

- [1] Adamson K., Birch G., Gao E., Hand S., Macdonald C., Mack D., Quadri A.: *High-Pressure, High-Temperature Well Construction*. Oilfield Review, Summer 1998, pp. 36–49.
- [2] Birgisson B., Beatty C. L.: *Nanomodified Concrete Additive and High Performance Cement Paste and Concrete Therefrom*. International Patent Application, PCT/US2007/073430.
- [3] Campillo I., Guerrero A., Dolado J. S., Porro A., Ibanez J. A., Goni S.: *Improvement of Initial Mechanical Strength by Nanoalumina in Belite Cements*. Materials Letters 2007, vol. 61, pp. 1889–1892.
- [4] Czarnecki L.: *Nanotechnologia w budownictwie*, www.inzynierbudownictwa.pl/drukuj,4234 (dostęp: kwiecień 2014).
- [5] Debinska E.: *Ocena działania dodatków opóźniających czas wiązania zaczynów cementowych na podstawie badań laboratoryjnych*. Nafta-Gaz 2012, nr 4, s. 225–232.
- [6] Debinska E.: *Wpływ nanokrzemionki na parametry mechaniczne kamienia cementowego*. Nafta-Gaz 2014, nr 4, s. 229–235.
- [7] Guskos N., Zolnierkiewicz G., Typek J., Blyszko J., Kiernozycki W., Narkiewicz U.: *Ferromagnetic Resonance and Compressive Strength Study of Cement Mortars Containing Carbon Encapsulated Nickel and Iron Nanoparticles*. Reviews on Advanced Materials Science 2010, vol. 23, pp. 113–117.
- [8] Jankiewicz B. J., Choma J., Jamiola D., Jaroniec M.: *Nanostruktury krzemionkowo-metaliczne*. Wiadomości Chemiczne 2010, vol. 64, pp. 11–12.
- [9] Kelsall R. W., Hamley I. W., Geoghegan M.: *Nanotechnologie*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2008.
- [10] Li H., Xiao H., Ou J.: *A Study on Mechanical and Pressure-Sensitive Properties of Cement Mortar with Nanophase Materials*. Cement and Concrete Research, 34 (2004), pp. 435–438.
- [11] Li H., Xiao H., Ou J.: *Microstructure of Cement Mortar with Nano-Particles*. Composites: Part B, 35 (2004), pp. 185–189.
- [12] Mijowska S., Sikora P.: *Wybrane właściwości zapraw cementowych modyfikowanych nanomateriałami*. Praca inżynierska. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie. Szczecin 2012.
- [13] Patil R., Deshpande A.: *Use of Nanomaterials in Cementing Applications*. Conference materials: SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands, 12–14 June 2012, pp. 120–123.
- [14] Rogers M. J., Dillenbeck R. L., Eid R. N.: *Transition Time of Cement Slurries, Definitions and Misconceptions, Related to Annular Fluid Migration*. Conference materials: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 26–29 September 2004, SPE-90829-MS.
- [15] Rzepka M., Stryczek S.: *Laboratoryjne metody oceny trwałości stwardniałych zaczynów cementowych stosowanych do uszczelniania otworów wiertniczych*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz 2007, tom 24, zeszyt 1, s. 443–449.
- [16] Rzepka M.: *Zaczyny cementowe do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w głębokich otworach wiertniczych, w temperaturze dynamicznej do ok. 120°C*. Nafta-Gaz 2010, nr 4, s. 274–279.
- [17] Santra A., Boul P. J., Pang X.: *Influence of Nanomaterials in Oilwell Cement Hydration and Mechanical Properties*. Conference materials: SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition, Noordwijk, The Netherlands, 12–14 June 2012, pp. 177–189.

## Akty prawne i normatywne

- [18] Norma PN-EN ISO 10426-6 *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 6: Metody określenia statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynów cementowych*, 2012.



Mgr Edyta DĘBIŃSKA

Asystent w Zakładzie Technologii Wiercenia.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [debinska@inig.pl](mailto:debinska@inig.pl)