

Marcin Rzepka

*Instytut Nafty i Gazu, Oddział w Krośnie*

## Mieszaniny uszczelniające na bazie granulowanego żużla wielkopieczowego do likwidowania odwiertów w rejonie przedgórze Karpat

Artykuł przedstawia wyniki badań laboratoryjnych mieszanin uszczelniających sporządzanych z granulowanego żużla wielkopieczowego. Mieszaniny te badano w warunkach otworopodobnych w temperaturach od 20 do 60°C. Po wykonaniu szeregu badań opracowano receptury, które mogą być zastosowane do uszczelniania likwidowanych odwiertów naftowych na obszarze przedgórze Karpat.

### Sealing mixtures on the base of ground granulated blast furnace slag used for the elimination of wells in the Carpathian foreland

The article presents the research results of the sealing mixtures made from ground granulated blast furnace slag. The mentioned mixtures can be used for sealing the oil wells in the foreland of the Carpathians.

### Wprowadzenie

Na obszarze przedgórze Karpat istnieje wiele odwiertów naftowych, które przez dziesiątki lat zostały w znacznym stopniu wyeksploatowane. Z uwagi na występowanie częstych ekshalacji gazowych, część z tych odwiertów czeka likwidacja. Przyczynami ekshalacji jest m.in. skomplikowana budowa geologiczna tego rejonu (głównie wiele płytko zalegających horyzontów gazonośnych). Ekshalacje gazowe często notowane są w znacznej odległości od osi odwiertu (do kilkudziesięciu metrów), co stanowi poważne zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi oraz stwarza groźbę dla środowiska naturalnego.

Celem likwidacji odwiertu jest wyeliminowanie wpływu wyrobiska górniczego (jakim jest odwiert) na naturalne warunki geologiczno-złożowe panujące w górotworze oraz na warunki powierzchniowe [2, 3]. Przyczyn likwidacji odwiertu może być wiele. Likwidacja może nastąpić np. po zakończeniu wiercenia, w sytuacji gdy wykonany odwiert nie jest przeznaczony do dalszego wykorzystania, lub gdy odwiert zostanie wyłączony z produkcji z powodu zaniku czy też bardzo

małego wydobycia. Istotną przesłanką do likwidacji odwiertu jest również wystąpienie realnego zagrożenia dla środowiska i dla bezpieczeństwa publicznego, wynikające ze złego stanu technicznego odwiertu.

Likwidację odwiertu przeprowadza się przy użyciu sprzętu i materiałów, które są dostosowane do istniejących warunków geologiczno-złożowych. W razie stwierdzenia szkodliwego dla środowiska naturalnego naruszenia stosunków wodnych, ropnych czy gazowych, lub też stwierdzenia możliwości wystąpienia takiego niebezpieczeństwa, niezbędne jest przeprowadzenia rekonstrukcji odwiertu zanim zostanie on poddany likwidacji. Odwierty stanowiące zagrożenie dla środowiska naturalnego oraz dla bezpieczeństwa publicznego należy likwidować w pierwszej kolejności. Każda likwidacja odwiertu powinna być poprzedzona analizą geologiczno-techniczną obejmującą dane na temat: przewiercanego profilu geologicznego, przebiegu eksploatacji, stanu technicznego odwiertu, a także warunków terenowych i położenia lokalnej infrastruktury napowierzchniowej.

### Zastosowanie mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego do sporządzania mieszanin uszczelniających

Mielony granulowany żużel wielkopieczowy jest najważniejszym i najpowszechniejszym dodatkiem hydraulicznym stosowanym do produkcji cementów

hutniczych. Powstaje on jako produkt uboczny w procesie wielkopieczowym. W wyniku szybkiego schłodzenia stopionego żużla wielkopieczowego uzyskuje się

granulowany żużel wielkopiecowy, który ze względu na utajone właściwości hydrauliczne jest cennym dodatkiem mineralnym do cementów.

Żużle mają charakter zasadowy. Skład chemiczny i fazowy granulowanych żużli wielkopiecowych zależy przede wszystkim od rodzaju zastosowanych w procesie wielkopiecowym rud żelaza, a także od ilości i jakości topników, w postaci wapienia lub dolomitu [5, 7]. Hydratacja żużli wielkopiecowych w wodzie jest procesem dość powolnym i zależy w dużym stopniu od zawartości fazy szklistej. Szkło żużlowe reaguje z wodą znacznie intensywniej aniżeli krystaliczne minerały żużlowe, dlatego też do cementu stosuje się dodatki żużli o wysokim stopniu zeszklenia. Wysoki stopień zeszklenia żużli, uzyskiwany w wyniku gwałtownego chłodzenia ciekłego żużla cechującego się możliwie wysoką temperaturą (najlepiej bezpośrednio po spuszczeniu z wielkiego pieca), jest podstawowym, chociaż nie jedynym warunkiem zwiększenia aktywności hydraulicznej żużla. Żużel wielkopiecowy, pomimo podobieństwa chemicznego do cementu, posiada „ukryte” właściwości hydrauliczne. Oznacza to, że sam nie wiąże się z wodą, lub wiąże bardzo powoli, a uaktywnia się dopiero pod wpływem środowiska alkalicznego lub siarczanowego.

W literaturze określa się tzw. współczynnik aktywności żużli – Z. Współczynnik ten mówi nam o tym, kiedy żużel wykazuje zadawalającą aktywność hydrauliczną w reakcji z wodą w normalnych warunkach (wartość współczynnika Z powyżej 0,95 zapewnia dobrą aktywność hydrauliczną).

$$Z = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$$

W tabelicy 1 przedstawiono składy chemiczne typowych żużli wielkopiecowych produkowanych w trzech krajach. Jak można zauważyć, żużle z Polski cechują się wyższą zawartością SiO<sub>2</sub> i niższymi zawartościami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz CaO.

### Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne, mające na celu opracowanie zaczynów uszczelniających na bazie granulowanego żużla wielkopiecowego do likwidowania otworów wiertniczych na obszarze przedgórza Karpat, były wykonywane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG Oddział w Krośnie zgodnie z normami:

- PN-85/G-02320 *Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych*,

**Tabela 1.** Składy chemiczne typowych żużli granulowanych

Składnik	Żużel z Niemiec	Żużel z Wielkiej Brytanii	Żużel z Polski
	Zawartość składników w % wagowych		
SiO <sub>2</sub>	29,6 – 31,8	27,0 – 28,7	39,0 – 40,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,9 – 15,0	18,4 – 20,6	7,6 – 9,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 – 0,2	1,0 – 1,1	0,3 – 1,7
CaO	46,1 – 46,4	42,9 – 43,2	41,0 – 42,2
MgO	4,0 – 4,4	5,4 – 5,6	6,9 – 7,0

### Aktywatory wiązania żużli

Hydratacja granulowanych żużli wielkopiecowych z wodą, bez ich aktywacji, jest procesem bardzo powolnym. Proces ten w sposób zasadniczy różni się od hydratacji cementu portlandzkiego mechanizmem reakcji. Główną rolę odgrywają tu aktywatory wiązania, które wprowadzone do fazy ciekłej zaczynu powodują intensywne wytrącanie się produktów hydratacji żużla. Aktywatory wiązania wpływają bowiem na rozpuszczalność wapna, krzemionki, a zwłaszcza glinu, przez zmianę pH roztworu. W literaturze rozróżnia się zwykle aktywację alkaliczną i siarczanową.

Pod pojęciem aktywacji alkalicznej rozumie się zapewnienie alkalicznego środowiska podczas hydratacji żużla; bądź to przez dodatek wapna lub klinkieru portlandzkiego, bądź też przez wprowadzenie innych alkaliów. Produktami hydratacji żużla w tym przypadku są uwodnione krzemiany wapniowe i glinian czterowapniowy.

W przypadku aktywności siarczanowej istotną rolę odgrywa stężenie jonów SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> w fazie ciekłej zaczynu. Z badań wynika, że na początku reakcji hydratacji jony SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> przechodzą do fazy ciekłej. Dla zapoczątkowania reakcji konieczne jest zapewnienie pewnego minimalnego stężenia tych jonów. Gdy ta graniczna wartość zostanie przekroczona mogą się ujawnić właściwości hydrauliczne żużla i rozpocząć proces hydratacji.

- PN-EN 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – część 2: Badania cementów wiertniczych*,
- API SPEC 10 *Specification for materials and testing for well cements*.

Zaczyny sporządzano z wody wodociągowej. Dla wzbudzenia aktywności hydraulicznej mieszanin żużlowych podczas prowadzonych badań laboratoryj-

nych używano wodorotlenków sodu i potasu oraz węgla-  
nu sodu, a także cementu portlandzkiego CEM I 32,5  
w ilości 5% w stosunku do masy granulowanego żużla.

Mielony granulowany żużel wielkopiecowy pozy-  
skano z cementowni Góraźdże. Jego skład chemiczny  
to: SiO<sub>2</sub> – ok. 39,6%, CaO – ok. 41,7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ok.  
8,3%, MgO – ok. 7,0%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ok. 0,4% i in. Współ-  
czynnik jego aktywności Z = 1,44.

Po sporządzeniu mieszanin wykonywano badania  
parametrów reologicznych oraz określano gęstość  
i odstój wody. Za pomocą pierścienia Vicat'a oznaczano  
czas początku i końca wiązania, a następnie wybrane  
mieszaniny utwardzono w stalowych formach. Po  
utwardzeniu próbek wykonywano oznaczenia: wytrzy-  
małości na ściskanie, przyczepności do rur stalowych  
oraz przepuszczalności dla gazu po czasie 7 i 28 dni  
w temperaturach 20, 40 i 60°C.

Przy opracowywaniu receptur kierowano się wyma-  
ganiami, jakie powinien spełniać zaczyn uszczelniający  
przeznaczony do zabiegu li-  
kwidacji odwiertu. Zwracano  
więc głównie uwagę na to,  
aby zaczyn ten był dobrze  
przetłaczalny i wiązał nie-  
długo po wtłoczeniu go do  
otworu. Obserwowano też czy  
zaczyn posiadał niewielki od-  
stój wody i nie rozwarstwiał  
się na frakcję wodną i fazę  
stałą. Ważne jest też, aby  
kamień powstały po utwar-  
dzeniu zaczynu cechował się  
dużą odpornością na procesy  
starzenia w warunkach panu-  
jących w odwiercie (ciśnienie  
i temperatura złożowa, obec-  
ności płuczki oraz solanki).

Po przeprowadzeniu sze-  
regu badań laboratoryjnych  
wytypowano najlepsze re-  
ceptury zaczynów przezna-  
czonych do likwidowania  
odwiertów, proponowane do  
zastosowania w warunkach  
terenowych. Zestawiono je  
w tabelicy 2 i 3. Wyboru re-  
ceptur dokonano uwzględ-  
niając parametry techno-  
logiczne poszczególnych

zaczynów, a zwłaszcza czasy początku i końca wiązania  
danej mieszaniny w określonej temperaturze statycznej,  
odzwierciedlającej warunki otworowe.

### Ramowe składy zaczynów uszczelniających

- Dla zaczynów na bazie 100% granulowanego żużla wielkopiecowego (tablica 2). Gęstość 1770 kg/m<sup>3</sup>:
  - a) w temperaturze ok. 20°C najwłaściwsze receptury to: woda – 500 ml (w/m = 0,5), żużel – 1000 g oraz od 20 do 30 g aktywatora I, bądź kombinacja dwóch aktywatorów spośród aktywatorów I, II i III (w ilości po 5 g),
  - b) w temperaturze ok. 40°C najlepsze receptury to: woda – 500 ml (w/m = 0,5), żużel – 1000 g oraz kombinacja dwóch aktywatorów spośród aktywatorów I, II i III (w ilościach po 3 g),
  - c) w temperaturze ok. 60°C najwłaściwsza receptura to: woda – 500 ml (w/m = 0,5), żużel – 1000 g oraz 5 g aktywatora I.

**Tablica 2.** Receptury zaczynów proponowane do likwidowania odwiertów (100% żużla)

Temperatura [°C]	Skład zaczynu uszczelniającego	Lepkość plastyczna [mPa·s]	Granica płynięcia [Pa]	Początek wiązania [h:min]	Koniec wiązania [h:min]
20	Woda – 500 ml Aktywator I – 20 g Żużel – 1000 g	79,5	9,4	3:50	4:40
	Woda – 500 ml Aktywator I – 30 g Żużel – 1000 g	78,0	8,2	2:35	3:35
	Woda – 500 ml Aktywator I – 5 g Aktywator II – 5 g Żużel – 1000 g	64,5	7,9	4:50	6:10
	Woda – 500 ml Aktywator I – 5 g Aktywator III – 5 g Żużel – 1000 g	58,5	6,5	3:45	6:05
	Woda – 500 ml Aktywator II – 5 g Aktywator III – 5 g Żużel – 1000 g	54,0	8,6	3:35	6:55
40	Woda – 500 ml Aktywator I – 3 g Aktywator II – 3 g Żużel – 1000 g	60,0	7,7	2:40	4:40
	Woda – 500 ml Aktywator I – 3 g Aktywator III – 3 g Żużel – 1000 g	67,5	13,2	2:00	4:25
	Woda – 500 ml Aktywator II – 3 g Aktywator III – 3 g Żużel – 1000 g	63,0	7,2	4:45	6:05
60	Woda – 500 ml Aktywator I – 5 g Żużel – 1000 g	69,0	12,9	2:20	4:00

• Dla zaczynów na bazie 95% granulowanego żużla wielkopieczowego i 5% cementu portlandzkiego (tablica 3). Gęstość 1790 kg/m<sup>3</sup>:

- a) w temperaturze ok. 20°C najwłaściwsze receptury to: woda – 500 ml (w/m = 0,5), żużel – 950 g, cement CEM I 32,5 – 50 g oraz aktywatory wiązania w postaci 20 g aktywatora II, bądź 10 g aktywatora I oraz 5 g aktywatora II,
- b) w temperaturze ok. 40°C najlepsze receptury to: woda – 500 ml (w/m = 0,5), żużel – 950 g, cement CEM I 32,5 – 50 g oraz aktywatory wiązania w postaci od 10 do 20 g aktywatora I, bądź kombinacja dwóch aktywatorów spośród aktywatorów I, II lub III (w ilościach po 5 g),
- c) w temperaturze ok. 60°C najwłaściwsza receptura to: woda – 500 ml (w/m = 0,5), żużel – 950 g, cement CEM I 32,5 – 50 g bez dodatku aktywatora alkalicznego lub z dodatkiem 5 g aktywatora I.

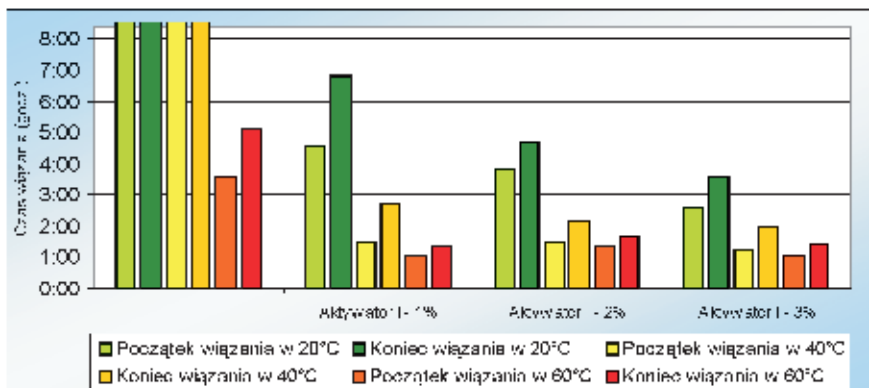
Na rysunkach od 1 do 5 zamieszczono przykładowe czasy wiązania mieszanin uszczelniających w temperaturach od 20 do 60°C z dodatkiem różnych ilości aktywatorów wiązania. Na rysunkach 6 i 7 pokazano przykładowe wartości: wytrzymałości na ściskanie, przyczepności do rur stalowych i przepuszczalności dla gazu, kamienia uszczelniającego na bazie 100% żużla oraz 95% żużla i 5% cementu CEM I 32,5.

Trwałość kamieni uszczelniających sporządzonych na bazie granulowanego żużla wielkopieczowego potwierdzona jest badaniami prowadzonymi w INiG przez szereg lat [6].

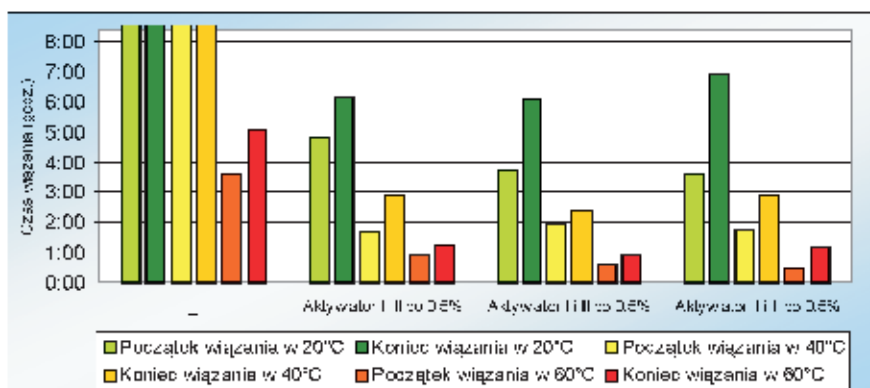
Próbki na bazie żużła długo zachowują wysoką trwałości w otoczeniu środowiska otworu wiertniczego.

**Tablica 3.** Receptury zaczynów przeznaczonych do likwidowania odwiertów (95% żużla, 5% cementu)

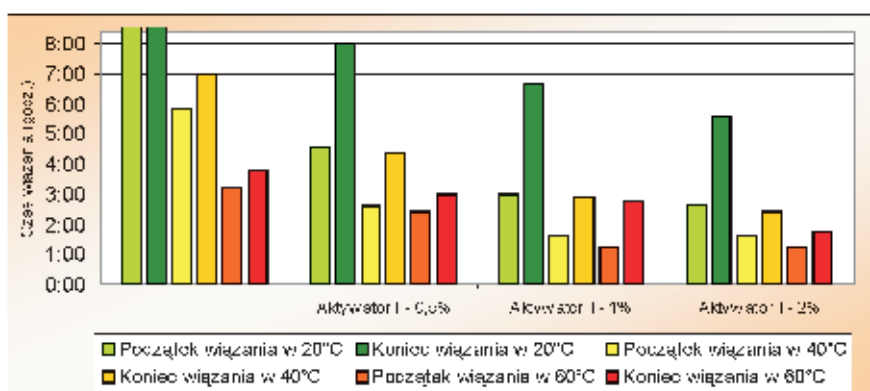
Temperatura [°C]	Skład zaczynu uszczelniającego	Lepkość plastyczna [mPa·s]	Granica płynięcia [Pa]	Początek wiązania [h:min]	Koniec wiązania [h:min]
20	Woda – 500 ml Aktywator II – 20 g Żużel – 950 g Cement – 50 g	85,5	8,4	2:40	5:35
	Woda – 500 ml Aktywator I – 10 g Aktywator II – 5 g Żużel – 950 g Cement – 50 g	72,0	19,7	3:00	5:00
40	Woda – 500 ml Aktywator I – 10 g Żużel – 950 g Cement – 50 g	70,5	16,1	3:35	5:10
	Woda – 500 ml Aktywator I – 20 g Żużel – 950 g Cement – 50 g	69,0	12,0	2:35	4:45
	Woda – 500 ml Aktywator I – 5 g Aktywator II – 5 g Żużel – 950 g Cement – 50 g	63,0	24,0	2:00	4:10
	Woda – 500 ml Aktywator I – 5 g Aktywator III – 5 g Żużel – 950 g Cement – 50 g	60,0	13,4	2:20	5:40
	Woda – 500 ml Aktywator II – 5 g Aktywator III – 5 g Żużel – 950 g Cement – 50 g	67,5	22,8	3:35	6:50
60	Woda – 500 ml Żużel – 950 g Cement – 50 g	60,0	12,0	3:10	3:45
	Woda – 500 ml Aktywator I – 5 g Żużel – 950 g Cement – 50 g	64,5	15,1	2:50	3:25



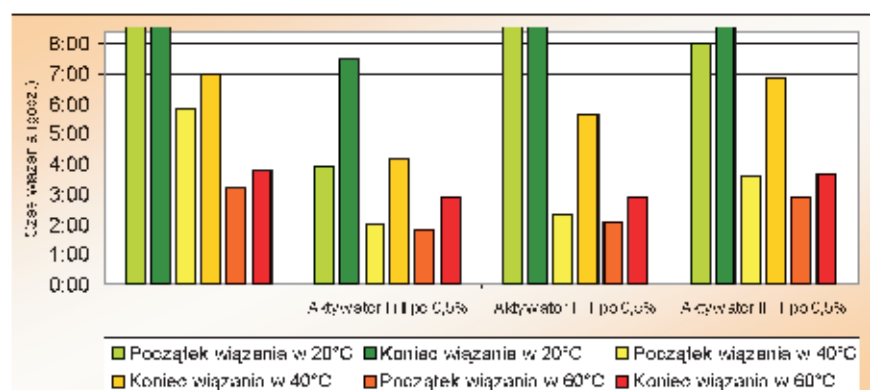
**Rys. 1.** Czas wiązania próbek kamienia uszczelniającego (100% żużla) deponowanego w temperaturach 20-60°C



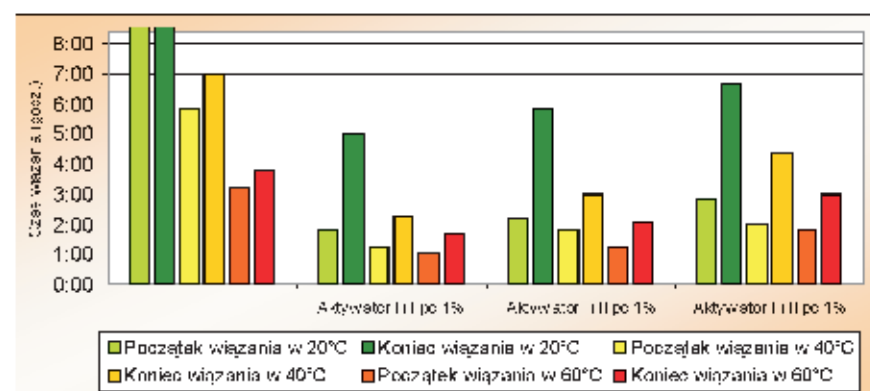
Rys. 2. Czas wiązania próbek kamienia uszczelniającego (100% żuźla) deponowanego w temperaturach 20-60°C



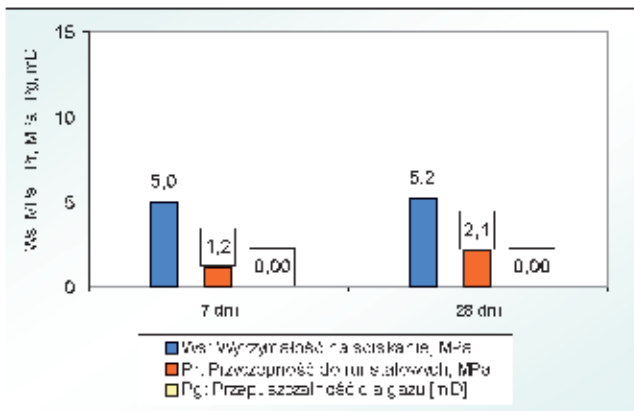
Rys. 3. Czas wiązania próbek kamienia uszczelniającego (95% żuźla i 5% cementu) deponowanego w temperaturach 20-60°C



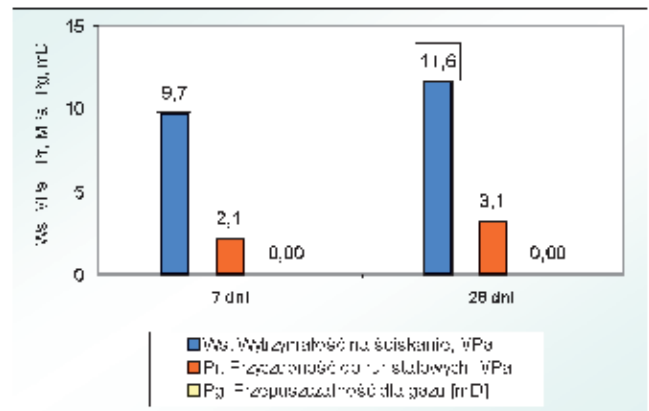
Rys. 4. Czas wiązania próbek kamienia uszczelniającego (95% żuźla i 5% cementu) deponowanego w temperaturze 20-60°C



Rys. 5. Czas wiązania próbek kamienia uszczelniającego (95% żuźla i 5% cementu) deponowanego w temperaturach 20-60°C



**Rys. 6.** Wytrzymałość na ściskanie, przyczepność do rur i przepuszczalność dla gazu dla kamienia żużlowego po 7 i 28 dniach. Woda w/m = 0,5, aktyw. I – 0,5%, aktyw. III – 0,5%, Żużel – 100%. T = 60°C



**Rys. 7.** Wytrzymałość na ściskanie, przyczepność do rur i przepuszczalność dla gazu dla kamienia żużlowego po 7 i 28 dniach. Woda w/m = 0,5, aktyw. II – 2%, Cement – 5%, Żużel – 95%. T = 60°C

Na fotografiach 1 i 2 przedstawiono przykładowe kamienie żużlowe A i B, eksponowane przez 11 lat (132 miesiące) w solance złożowej o mineralizacji 34 g/l (o zawartości jonów Cl<sup>-</sup>: 20,6 g/l, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 0,4g/l, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>:

0,03g/l, Ca<sup>+2</sup>: 1,0 g/l, Mg<sup>+2</sup>: 0,4 g/l, Na<sup>+</sup>: 11,7 g/l). Kamienie te nie wykazują żadnych oznak destrukcji po długim czasie ekspozycji, a na ich powierzchni niedostrzegalne są ubytki ani spękania.



**Fot. 1.** Kamień żużlowy „A” po 11 latach ekspozycji w 40°C



**Fot. 2.** Kamień żużlowy „B” po 11 latach ekspozycji w 40°C

### Podsumowanie

- Zaczyny uszczelniające na bazie granulowanego żużla wielkopiecowego mogą znaleźć szerokie zastosowania w warunkach terenowych, jako mieszaniny do wypełniania likwidowanych odwiertów.
- Sporządzanie zaczynów żużlowych w warunkach kopalnianych jest bardzo proste (oprócz wody zarobowej zawierają one jedynie dwa lub trzy składniki), zaś ich mieszanie na wiertni może trwać około 10-15 minut.
- Kamienie powstałe po związaniu mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego zachowują bardzo dużą trwałość przez szereg lat przechowywania w warunkach otworopodobnych, a w otoczeniu solanek złożowych znacznie wolniej ulegają destrukcji niż kamienie sporządzone z cementu portlandzkiego. Jest to uwarunkowane faktem, iż kamienie żużlowe w swoim składzie nie posiadają wrażliwego na korozję portlandytu (ma to szczególne znaczenie w przypadku otworów likwidacyjnych, gdzie przez długi okres wymagana jest wysoka trwałość masy uszczelniającej).
- Granulowany żużel wielkopiecowy (jako produkt uboczny i odpadowy przy wytopie stali w hutach) jest komponentem znacznie tańszym od cementu i użycie go do zabiegu uszczelniania likwidowanych odwiertów obniża koszty przeprowadzanej inwestycji.

- W celu pobudzenia w żuźlach właściwości wiążących konieczne jest (zwłaszcza w niższych temperaturach) wprowadzenie do zaczynów aktywatorów wiązania. W zależności od temperatury wiązania zaczynu należy dobrać odpowiednią koncentrację aktywatorów.

## Literatura

- [1] Giergiczny Z., Małolepszy J., Szwabowski J., Śliwiński J.: *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*. Opole 2002.
- [2] Herman Z., Bujok P.: *Zasady likwidacji odwiertów*. Nafta-Gaz 9, Kraków 2004.
- [3] Herman Z., Pudło J.: *Problemy likwidacji i rekonstrukcji odwiertów na złożach szcerpanych przedgórza Karpat*. Techniczne Uniwersytetu Ostrava, monografie 15, rocznik LI, Ostrawa 2005.
- [4] Peukert S.: *Cementy specjalne*. Prace Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych, Opole 1990.
- [5] Raczkowski J. i in.: *Zaczyny do uszczelniania w otworach wiertniczych*. Skrypt AGH nr 612, Kraków 1978.
- [6] Rzepka M. i in.: *Badanie odporności korozyjnej kamienia cementowego*. Praca INiG Kraków 2006.
- [7] Stryczek S. i in.: *Wpływ granulowanego mielonego żuźla wielkopiecowego na parametry zaczynu i kamienia cementowego przy likwidacji stref chłonnych*. Praca Wydziału Wiertnictwa Nafty i Gazu AGH, Kraków 1995.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski



Dr inż. Marcin RZEPKA – Absolwent AGH w Krakowie. Pracownik INiG Oddział w Krośnie. Zajmuje się doбором i opracowywaniem składów zaczynów cementowych o zróżnicowanych właściwościach technologicznych dla różnorodnych warunków złożowych oraz badaniami testującymi parametry świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych.

← Oferta →



### ZAKŁAD TECHNOLOGII WIERCENIA

**Kierownik: dr inż. Małgorzata Uliasz**  
 38-400 Krosno, ul. Armii Krajowej 3 tel.: +48 013 436 89 41 wew. 219

---

#### LABORATORIUM ZACZYNÓW USZCZELNIAJĄCYCH

OFERUJEMY:

- Dobór i opracowywanie składów zaczynów cementowych o zróżnicowanych gęstościach dla różnorodnych warunków otworowych (zaczyny pęczniące, typu antygaz, tiksotropowe, o normalnej gęstości, lekkie lub obciążone);
- Pomiary parametrów zaczynów i kamieni cementowych w warunkach otworopodobnych;
- Badania odporności korozyjnej kamienia cementowego;
- Testy odporności na migrację gazu w wiążącym zaczynie cementowym w warunkach otworopodobnych;
- Badania testujące materiałów wiążących i dodatków modyfikujących parametry zaczynów i tworzyw cementowych.



Prasa filtracyjna (Stored Fluid Loss Cell)  
Model 7120 Terry Chandler

**INSTYTUT NAFTY I GAZU**  
 ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
 tel.: +48 12 421 00 33 fax: +48 12 430 38 85  
 www.inig.pl office@inig.pl