

Edyta Dębińska

*Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Wpływ nanokrzemionki na parametry mechaniczne kamienia cementowego

W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem szeregu dziedzin nauki cieszą się nanomateriały, tj. cząsteczki o przynajmniej jednym wymiarze zawierającym się w granicach 100 nm. W związku z rosnącymi wymaganiami stawianymi przed zaczynami cementowymi stosowanymi w zabiegach uszczelniania otworów wiertniczych, a także magazynach gazu, wynikającymi z wierceń w głębszych horyzontach, z czym wiąże się wysokie temperatury i ciśnienia, istnieje konieczność stosowania innowacyjnych środków, które poprawią w znaczący sposób parametry technologiczne zaczynu i kamienia cementowego. Takimi dodatkami mogą być nanomateriały. Artykuł przedstawia wyniki badań wpływu nanokrzemionki na parametry reologiczne zaczynu oraz mechaniczne kamienia cementowego. Do zaczynów cementowych dodawano 0,5, 1,0 i 1,5% nanokrzemionki. Badania wytrzymałości na ściskanie prowadzono po 2, 7, 14 i 28 dniach, natomiast pomiar przyczepności do rur oraz przepuszczalności dla gazu wykonano po 2 i 28 dniach hydratacji. Wraz ze wzrostem ilości nanokrzemionki w zaczynie cementowym pogorszeniu ulegały urabialność zaczynu i parametry reologiczne, zaczyn silnie żelował przy stężeniu 1,5% nanokrzemionki. Zwiększanie ilości nanokrzemionki spowodowało głównie poprawę takich parametrów jak: wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur oraz wpłynęło na spadek przepuszczalności kamienia cementowego dla gazu. Uzyskane wyniki umożliwiają określenie wpływu dodatku nanokrzemionki na zaczyn i kamień cementowy i są wstępem do dalszych badań w tym kierunku.

Słowa kluczowe: nanokrzemionka, kamień cementowy, parametry mechaniczne, wytrzymałość na ściskanie, zaczyn cementowy.

### The impact of nanosilica on the mechanical parameters of cement stone

In recent years, nanomaterials i.e. molecules containing at least one dimension in the range of 100 nm, have been of growing interest in a number of areas of science. In connection with the growing requirements for cement slurries used in the procedure of boreholes sealing, as well as gas storage, resulting from drilling in deeper and deeper horizons, which implies high temperatures and pressures, there is a need for innovative additives to improve the significantly technological parameters of cement slurry and stone. Such additives may be nanomaterials. The article presents the results of the influence of silica nanoparticles on the mechanical and rheological properties of cement slurry and stone. To cement slurry 0.5, 1.0 and 1.5% nanosilica was added. Compressive strength tests were carried out after 2, 7, 14 and 28 days, while measuring adhesion to the pipe and permeability at 2 and 28 days. With the increase of the amount of silica nanoparticles in the cement slurry workability and rheological parameters deteriorated, the slurry became highly gelled at a concentration of 1.5% silica nanoparticles. Increasing the amount of silica nanoparticles improved parameters such as permeability, strength and other mechanical properties of cement stone. The results obtained allow to determine the effect of silica nanoparticles on the cement slurry and stone and are a prelude to further research in this direction.

Key words: nanosilica, cement stone, mechanical parameters, compressive strength, cement slurry.

### Wstęp

W ostatnim dziesięcioleciu obserwuje się dynamiczny rozwój nauki i technologii obiektów o wymiarach od 1 do 100 nm, czyli nanotechnologii. Szczególnie jest to widoczne w odniesieniu do nanocząstek, gdzie badania koncentrują

się na projektowaniu, wytwarzaniu, charakteryzowaniu oraz stosowaniu struktur i przyrządów pomiarowych, których właściwości oraz specyficzne funkcje, jakie pełnią, można kontrolować poprzez ich kształt i wymiar w skali nanometrycznej. Potencjalne możliwości zastosowań tzw. nanomateriałów są ogromne, a intensywny rozwój w tej dziedzinie sprawia, że początek XXI wiek jest określany początkiem ery nanotechnologii [6].

Jak w każdej dziedzinie nauki, także w wiertnictwie wymagane jest stałe dążenie ku tworzeniu nowych, zmodernizowanych produktów. Dlatego też trwają nieprzerwane badania mające na celu wytworzenie trwalszych, tańszych czy też bardziej ekologicznych materiałów wiążących. Poszukiwane są innowacyjne rozwiązania, które pozwolą na otrzymanie wysokiej klasy produktu. W szybkim tempie rośnie ilość materiałów wiążących wzbogaconych różnego rodzaju nanostrukturami, a co za tym idzie – udoskonalonych.

Spośród szeregu materiałów poddanych modyfikacji za

pomocą nanotechnologii możemy także wyróżnić powszechnie znany i używany budulec, jakim jest beton. Szerokie możliwości jego zastosowania sprawiają, że jest on doceniany nie tylko ze względu na właściwości mechaniczne, ale również jako nowoczesny materiał architektoniczny. Współcześnie kładzie się bardzo duży nacisk na jego unowocześnianie w celu zwiększenia parametrów wytrzymałościowych i fizycznych. Nanobeton już dziś można określić jako trwalsze, bardziej wytrzymałe czy też posiadające idealnie gładką powierzchnię w porównaniu z betonami konwencjonalnymi. Warto zaznaczyć, że badania tych nanokompozytów dopiero zaczynają się rozwijać [4].

Włączenie nanocząsteczek do zaczynów cementowych, zapraw i betonu może poprawić ich funkcjonalność i pozwoli uzyskać polepszenie ich parametrów technologicznych [16].

W artykule przedstawiono wyniki badań nad wpływem nanokrzemionki na parametry mechaniczne kamienia cementowego.

### Nanotechnologia i nanomateriały

Termin nanotechnologia często jest używany jako wspólne pojęcie obejmujące nanonaukę i nanotechnologię. Nanotechnologia pozwala projektować i wytwarzać struktury na poziomie pojedynczych atomów i cząsteczek o rozmiarach nanometrycznych od 1 do 100 nanometrów. Nanotechnologię uznano za jedną z kluczowych nauk i technologii w rozwiązywaniu problemów z zakresu biologii, informacji (informatyki), środowiska i energetyki. Jej znaczenie zaczyna być również doceniane w wiertnictwie i budownictwie [11].

Miniaturyzacja obiektów po raz pierwszy została przewidziana przez znanego fizyka, naukowca odznaczonego nagrodą Nobla – Richarda Feynmana, w jego wykładzie pt.: *There's a Plenty of Room at the Bottom* (1959). Wyobrażał on sobie fabryki, w których używałoby się wyłącznie nanomaszyn do wytwarzania złożonych produktów. Uważał, że taka inżynieria stwarza wiele możliwości. Jako pierwszy termin *nanotechnologia* wprowadził Norio Taniguchi w 1974 roku [17]. Przedrostek nano- pochodzi od greckiego słowa *nanos* oznaczającego karła i odnosi się do miliardowej części metra [17]. Nanomateriałami nazywamy taki rodzaj materiałów, w których przynajmniej jeden z wymiarów wielkości jest mniejszy niż 100 nm [13].

Nanocząsteczki możemy podzielić ze względu na wymiar w skali nano na:

- całe w skali nano (0-D),
- dwa wymiary w skali nano (1-D),
- jeden w skali nano (2-D) [4].

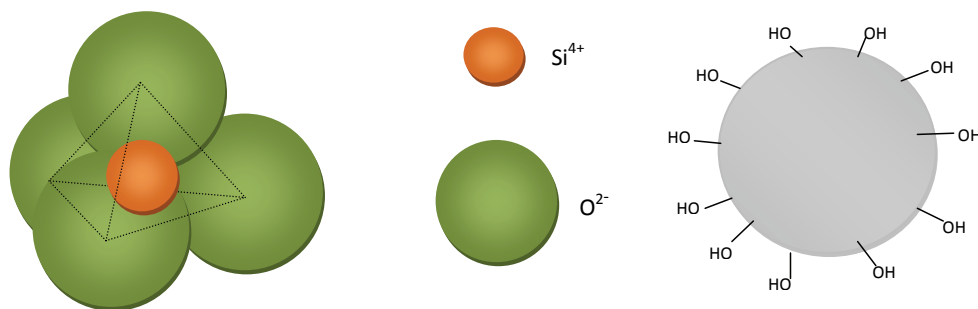
Jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów w nanotechnologii jest ditlenek krzemu (krzemionka –  $\text{SiO}_2$ ). Szerokie zastosowanie ditlenku krzemu związane jest zarówno

z ogólną dostępnością tego materiału, jak również z jego specyficznymi właściwościami, wykorzystywanymi zarówno w badaniach naukowych, jak i w przemyśle. Jest on trwały w wodzie i w podwyższonych temperaturach, a dodatkowo – to bardzo dobry izolator. Zaletą  $\text{SiO}_2$  jest również brak absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie od 300 do 800 nm. Krzemionka jest chemicznie inerta i ulega reakcjom 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. Kwas fluorowodorowy (HF) reaguje z krzemionką z wytworzeniem kwasu fluorokrzemowego [6].

Ditlenek krzemu, jak wspomniano, znalazł zastosowanie w nanotechnologii do tworzenia różnego rodzaju nanostruktur krzemionkowych (składających się tylko z  $\text{SiO}_2$ ) lub hybrydowych ( $\text{SiO}_2$  z innym materiałem). Średnica otrzymywanych nanocząstek ditlenku krzemu najczęściej zawiera się w przedziale od 5 do 1000 nm (możliwe są i większe cząstki), a ich powierzchnia właściwa (ang. *Specific Surface Area*, SSA) – w przedziale od 545 do 2,73 m<sup>2</sup>/g. Głównymi formami nanocząstek krzemionkowych są: strącana amorficzna krzemionka, żele, zole, koloidy oraz krzemionki – płomiennowa i pirogeniczna [12].

Cząsteczka krzemionki ma postać tetraedru (rysunek 1), w którego centrum znajduje się atom krzemu, otoczony czterema atomami tlenu znajdującymi się w rogach tej struktury geometrycznej [11].

Struktury krzemowe charakteryzują się nieregularnym rozłożeniem tetraedrów, co jest przyczyną ich amorficznego



Rys. 1. Schemat budowy cząsteczki krzemionki i nanosfery krzemionkowej

(nieokreślonego) charakteru. Powierzchnia nanosfery pokryta jest grupami -OH [11].

Sferyczne nanocząstki krzemionkowe o średnicy od 5 nm do kilku mikronów mogą być otrzymywane za pomocą takich metod jak:

- odwrócone micelle oraz zol-żel (najczęściej stosowana),

- synteza w płomieniowym reaktorze aerozoli (ang. *flame aerosol reactor*),
- wysokotemperaturowa hydrolyza  $\text{SiCl}_4$  w reaktorze płomieniowym,
- termiczne utlenianie tetratoxysilanu (TEOS) w fazie gazowej,
- technika matrycy koloidalnej i matrycy na bazie surfaktantu,

- mikroemulsja woda-w-oleju,
- rozdrabnianie w młynie kulowym,
- ciągła hydrotermiczna synteza mikrofalowa,
- samoorganizowanie się nanocząstek krzemionkowych w zasadowych roztworach organicznych i nieorganicznych kationów [6].

### Wpływ nanomateriałów na właściwości zaczynów cementowych

Podczas zabiegów cementowania niezwykle ważne jest, aby zastosowany zaczyn cementowy szczelnie wypełnił przestrzeń pierścieniową pomiędzy rurami a ścianą otworu, co w znacznym stopniu ogranicza migrację gazu, która jest bardzo niepożądanym zjawiskiem. Równie ważne jest, aby powstały kamień cementowy charakteryzował się brakiem przepuszczalności, niską porowatością oraz znacznymi wytrzymałościami mechanicznymi, które zapewnią odpowiednią trwałość otworu i przedłużą jego żywotność [7, 8, 15]. Przemysł wydobywczy napotyka często na duże trudności w trakcie wiercenia coraz to głębszych otworów w poszukiwaniu złóż ropy i gazu. Skutkuje to stale rosnącymi kosztami i ciągłą potrzebą tworzenia lepszych materiałów i technologii w celu ograniczenia ewentualnych strat. Technologia wiercenia musi zmagać się z wysokimi temperaturami i ciśnieniami panującymi w otworze oraz innymi nieprzyjawnymi warunkami środowiskowymi, jak na przykład solanki złożowe o dużej mineralizacji. Materiały o właściwościach potrzebnych do realizacji tych wyzwań są bliskie technologii nanomateriałów, które w przemyśle naftowym wykorzystuje się jeszcze w bardzo małym zakresie. Może być to spowodowane dużymi kosztami, związanymi zarówno z wytworzeniem, jak i wprowadzeniem takich nowoczesnych materiałów, a także ryzykiem związanym z użyciem niesprawdzonych w sposób dostateczny technologii. Jednakże już zastąpienie konwencjonalnych materiałów zamiennikami z dodatkiem nanomateriałów może przynieść znaczące korzyści. Przykładami mogą być nanośrodki chemiczne dodawane do płuczek wiertniczych i innych cieczy zabiegowych (m.in. zaczynów cementowych) [1].

Dopiero od niedawna prowadzone są badania nad zastosowaniem nanomateriałów jako dodatków do zaczynów cementowych. Literatura [2, 3, 9, 10, 13] podaje przykłady zastosowania nanoglinu wpływającego w pewnej mierze 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 matrycy cementowej. Zauważono, że dodatek nanokrzemionki poza poprawą właściwości mechanicznych kamieni cementowych wpływa także w pewnym stopniu na zmniejszenie filtracji [13].

Wytrzymałość na ściskanie i zginanie kamienia cementowego z dodatkiem nano- $\text{SiO}_2$  i nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  okazuje się być wyższa niż wytrzymałość zwykłego kamienia cementowego o tym samym współczynniku wodno-cementowym (w/c), co wykazuje, że dodatek nanocząsteczek wpływa wzmacniająco na zaczyn cementowy. Oprócz poprawy wytrzymałości dodatek nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poprawia zdolność monitorowania naprężeń w kamieniu cementowym. Zdolność samodiagnostyki wzrasta z ilością dodanego nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tak więc zaczyn z jego zawartością jest inteligentnym materiałem, który może monitorować i sygnalizować powstające naprężenia [2, 3, 9, 10, 13].

Niektórzy autorzy prowadzili również badania nad wpływem nanorurek węglowych na parametry mechaniczne stwardniałego zaczynu cementowego. Jedni [16] sugerują, że dodatek nanorurek węglowych nie wpływa znacząco na wzrost wytrzymałości mechanicznej, natomiast inni [14], że dodatek nawet 0,05% nanorurek powoduje wzrost wytrzymałości na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego nawet do 70%.

Badania prowadzone przy zastosowaniu metody MAS-NMR (*Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance*)

wykazały, że dodatek nanokrzemionki do zaczynu cementowego nie tylko wpływa na zwiększenie średniej długości łańcucha żelu C-S-H, ale również powoduje powstawanie wysokoszytywnej fazy tego żelu kosztem fazy niskoszytywnej, co znacznie wpływa na wzrost wytrzymałości powstającego kamienia [12].

Wysokie temperatury i ciśnienia panujące w otworze wiertniczym bardzo często wymagają stosowania szcze-

gólnie odpornych zaczynów cementowych, zawierających zaawansowane technologicznie dodatki, pomagające uzyskać odpowiednią izolację międzystrefową. Odnosząc się do pożądaných właściwości mechanicznych, należy zauważyć, że ważne jest, aby moduł Young'a dla cementu był jak najniższy, natomiast wytrzymałość na rozciąganie jak największa [16]. Dodatek nanomateriałów może spowodować uzyskanie przez kamień cementowy korzystnych właściwości elastycznych.

### Mechanizm działania nanomateriałów

Zaczyn cementowy składa się z małych ziaren uwodnionego żelu krzemianów wapnia i dużych kryształków uwodnionych produktów hydratacji, między którymi znajdują się nanopory i pory kapilarne. Jest to miejsce idealne dla ulokowania się nanocząsteczek, poprawiających właściwości zaczynu cementowego. Jednak z powodu dużej energii powierzchniowej nanocząsteczki łatwo łączą się w agregaty, co sprawia znaczne trudności w ich dyspersji (zwłaszcza w przypadku większych ilości). W takiej sytuacji tworzenie się agregatów nanocząsteczek powoduje powstawanie pustych przestrzeni, które wpływają na osłabienie właściwości mechanicznych zaczynów cementowych [5].

Mechanizm odpowiedzialny za poprawę zwartości mi-

crostruktury i wzrost wytrzymałości kamieni cementowych można przedstawić w poniższy sposób. Kiedy małe ilości nanocząsteczek zostaną równomiernie rozproszone w zaczynie cementowym, wówczas produkty hydratacji cementu zaczną się osadzać na nanocząsteczkach, ze względu na ich dużą energię powierzchniową, i podczas hydratacji zaczną wzrastać na nich do postaci konglomeratów zawierających nanocząsteczki jako jądra. Nanocząsteczki zlokalizowane w zaczynie cementowym będą dodatkowo wspierać i przyspieszać hydratację cementu ze względu na ich wysoką reaktywność. Osiągając równomierne rozproszenie nanocząsteczek, można uzyskać odpowiednią mikrostrukturę z równomiernie rozproszonymi konglomeratami [10].

### Badania laboratoryjne zaczynów cementowych

Badania laboratoryjne mające na celu określenie wpływu nanokrzemionki na właściwości kamienia cementowego były wykonywane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG Oddział Krosno w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających, 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 każdego zaczynu cementowego wykonano pomiar parametrów reologicznych, a dla uzyskanych kamieni cementowych – badania wczesnej wytrzymałości na ściskanie metodą ultradźwiękową oraz metodą destrukcyjną po 2, 7, 14 i 28 dniach, a także badanie przepuszczalności dla gazu oraz przyczepności do rur stalowych.

W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążą-

ce zastosowano cement portlandzki CEM I 32,5R. Zaczyny cementowe sporządzano na wodzie wodociągowej. Zawierały one w swoim składzie: upłynniacz (0,25%), odpieniacz (1,0%), dodatek przyspieszający wiązanie ( $\text{CaCl}_2$  – 3%) i dodatek różnych ilości nanokrzemionki (0,1; 0,5; 1; 1,5%). Stosunek w/c dla mniejszych stężeń nanokrzemionki wynosił 0,5, a dla większych 0,6. Nanokrzemionkę dodawano do wody i dyspergowano ją przy użyciu sonifikatora (amplituda 70%, czas 5 minut). Badania prowadzono w temperaturze 25°C. Dla każdej grupy zaczynów cementowych wykonano próbkę porównawczą niezawierającą dodatku nanokrzemionki. W tabelicy 1 zamieszczono charakterystykę zastosowanej nanokrzemionki.

Tabela 1. Właściwości stosowanej nanokrzemionki

Średnia średnica	Powierzchnia BET	Metoda otrzymywania
~300 nm	300 ± 30 m <sup>2</sup> /g	metoda Stöbera

### Wyniki badań

Dodatek 0,5% nanokrzemionki powodował znaczne pogorszenie parametrów reologicznych i mieszalności zaczynów, dlatego też przy większych ilościach nanokrzemionki

zwiększono stosunek w/c z 0,5 do 0,6, co ułatwiło rozmieszanie zaczynu. W trakcie prowadzonych badań zmieniono również rodzaj upłynniacza, co wpłynęło na poprawę pa-

Tablica 2. Parametry reologiczne badanych zaczynów cementowych

Parametry reologiczne (odczyty z aparatu Fann, układ R1-B1)	Zaczyn nr 1 (0,5% nanokrzemionki)	Zaczyn nr 2 (1,0% nanokrzemionki)	Zaczyn nr 3 (1,5% nanokrzemionki)
600	90	73	93
300	52	49	62
200	39	40	49
100	24	29	34
60	18	26	29
30	13	22	24
6	6	18	20
3	5	17	19
3 po 10 min	10	29	79
Granica płynięcia [Pa]	4,8	9,1	15,8
Lepkość plastyczna [mPa · s]	42,0	30,0	36,0
Wytrzymałość strukturalna [Pa]	4,8	13,9	37,9

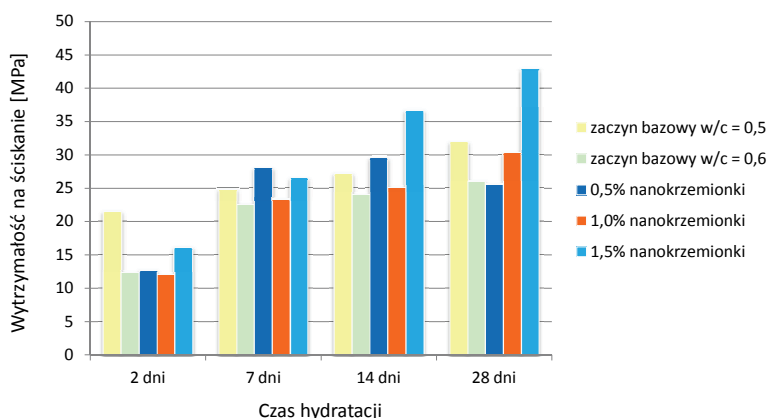
rametrów reologicznych zaczynu. Wraz ze zwiększeniem ilości nanokrzemionki pogarszała się mieszalność i reologia badanych zaczynów (zaczyny silnie żelowaly). W tablicy 2 zamieszczono parametry reologiczne badanych zaczynów cementowych.

Najwyższe wyniki wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla zaczynów z dodatkiem 1,5% nanokrzemionki. W przypadku dodatku 1% nanokrzemionki, w początkowym okresie hydratacji, wzrost ten powodował zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie kamienia cementowego, co może być spowodowane trudnościami w optymalnym rozproszeniu cząsteczek nanokrzemionki w trakcie mieszania i tworzeniem przez nią agregatów, które mogą osłabiać wytrzymałość uzyskanego kamienia cementowego. Otrzymane wartości wytrzymałości na ściskanie zobrazowano na rysunku 2.

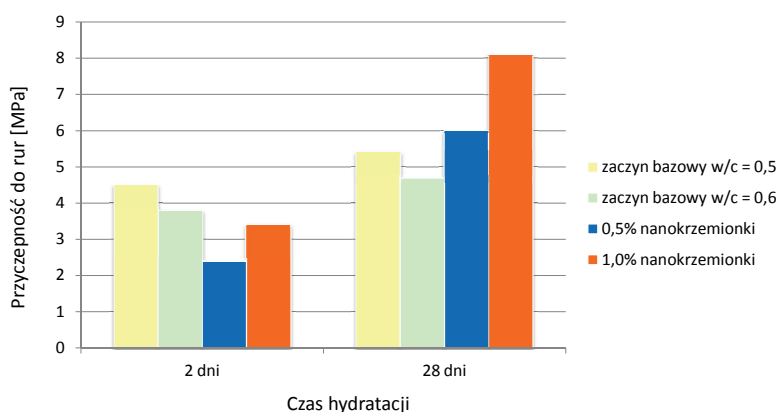
Niepewność uzyskanych wyników pomiarów zaprezentowanych w tablicy 2 i na rysunkach 2–4 oznaczono na podstawie klasy dokładności urządzeń pomiarowych na poziomie: dla pomiarów reologicznych (tablica 2) – 0,2%, dla pomiarów wytrzymałości na ściskanie i przyczepności do rur (rysunki 2 i 3) – 0,6% oraz dla pomiaru przepuszczalności (rysunek 4) – 0,5%.

Wraz ze zwiększeniem ilości nanokrzemionki w zaczynie wzrastała przyczepność kamienia cementowego do rur stalowych. Po dwóch dniach badania jej wartości były jednak niższe niż w przypadku zaczynów bazowych, ale już po 28 dniach hydratacji znacznie je przewyższyły (rysunek 3).

Przepuszczalność dla gazu próbek zawierających dodatki nanokrzemionki po 2 i 28 dniach była znacznie niższa w porównaniu z próbką bazową. Może to być spowodowane zatykaniem przez nanokrzemionkę porów i wolnych przestrzeni



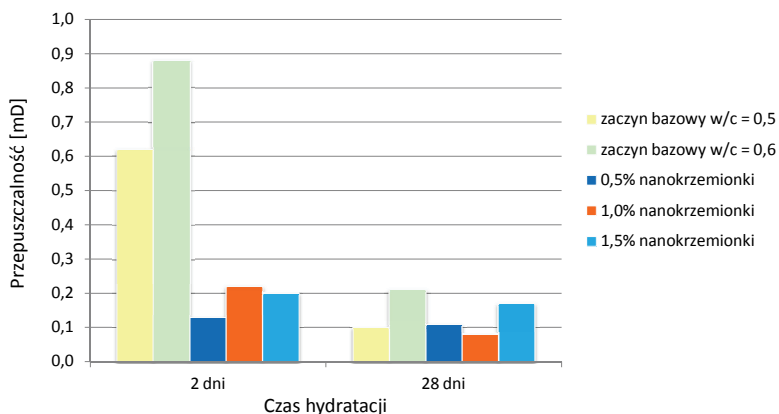
Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie próbek z dodatkiem nanokrzemionki w porównaniu z próbkami bazowymi



Rys. 3. Przyczepność do rur próbek z dodatkiem nanokrzemionki w porównaniu z próbkami bazowymi

w strukturze kamienia cementowego. Stwierdzono, że wraz z upływem czasu hydratacji przepuszczalność dla gazu była

coraz niższa. Na rysunku 4 przedstawiono przepuszczalności dla próbek i porównano je z próbką bazową.



Rys. 4. Przepuszczalność badanych kamieni cementowych w porównaniu z próbkami bazowymi

### Podsumowanie

Nanomateriały i ich unikalne właściwości znalazły dotychczas zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, umożliwiając tworzenie materiałów o bardzo korzystnych cechach. Pozwala to poprawić właściwości produktów już istniejących oraz tworzyć nowe. Poprawa parametrów mechanicznych materiałów zawierających dodatek nanocząstek to tylko jedna z wielu możliwości ich zastosowania. Niezwykle szybki rozwój nanotechnologii i jej wkraczanie w coraz więcej gałęzi przemysłu wymaga podjęcia badań nad możliwościami zastosowania nanomateriałów w przemyśle naftowym. 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 wstępne wyniki badań wpływu nanokrzemionki na właściwości zaczynów i kamieni cementowych. Otrzymane wyniki pozwoliły na uzyskanie szeregu informacji, głównie na temat wpływu nanokrzemionki na reologię zaczynu oraz właściwości kamienia cementowego. Im więcej nanokrzemionki wprowadzano do zaczynu, tym bardziej pogarszała się jego rozlewność, urabialność i parametry reologiczne, co może być spowodowane trudnościami z równomiernym rozproszaniem większych ilości nanocząstek w zaczynie. Stąd też zachodzi konieczność dyspersji nanocząstek przy użyciu sonifikatora, który zapewnia optymalną homogenizację.

Dla próbek wykonano także pomiary przepuszczalności dla gazu kamieni cementowych. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek nanocząstek krzemionki zmniejsza przepuszczalność kamienia cementowego w porównaniu do próbek bazowych niezawierających nanokrzemionki. Po dwóch dniach hydratacji przepuszczalność dla próbek z dodatkiem nanokrzemionki była nawet trzykrotnie mniejsza od przepuszczalności próbki bazowej.

Można zauważyć również pozytywny wpływ nanokrzemionki na wartość wytrzymałości na ściskanie kamieni cementowych z jej dodatkiem. Wraz ze wzrostem ilości nanokrzemionki wytrzymałość na ściskanie rosła. Najwyższe wyniki uzyskano dla stężeń na poziomie 1,5%. Wartości wytrzymałości na ściskanie uzyskane w przypadku dodatku 1% nanokrzemionki w początkowym okresie hydratacji były niższe niż próbek z dodatkiem 0,5% nanokrzemionki, co mogło wynikać z różnych wartości współczynnika w/c dla obydwu zaczynów. Po dłuższym okresie hydratacji próbki z dodatkiem 1% nanokrzemionki, mimo wyższego współczynnika w/c, uzyskały większe wartości wytrzymałości na ściskanie.

Nanotechnologia należy do niezwykle szybko rozwijającej się gałęzi nauki, dlatego też konieczne jest prowadzenie dalszych badań nad możliwościami zastosowania nanomateriałów w przemyśle wiertniczym. Ważnym zagadnieniem będzie między innymi określenie optymalnych ilości tych środków oraz dobór najbardziej kompatybilnych dodatków dobrze działających w połączeniu z nanocząsteczkami.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 4, s. 229–235

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Wpływ nanomateriałów na parametry technologiczne zaczynów i kamieni cementowych* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-70/13, nr zlecenia: 0070/KW/13/01.

## Literatura

- [1] Bell M. R. G.: *A Case for Nanomaterials in the Oil and Gas Exploration and Production Business*. International Congress of Nanotechnology (ICNT). November 7–10.2004, San Francisco.
- [2] Birgisson B., Beatty C. L.: *Nanomodified Concrete Additive and High Performance Cement Paste and Concrete Therefrom*. International Patent Applicaton, PCT/US2007/073430.
- [3] Campillo I., Guerrero A., Dolado J. S., Porro A., Ibanez J. A., Goni S.: *Improvement of Initial Mechanical Strenght by Nanoalumina in Belite Cements*. Materials Letters 2007, vol. 61 (8–9), pp. 1889–1892.
- [4] Czarnecki L.: *Nanotechnologia w budownictwie*. www.inzynierbudownictwa.pl/drukuj,4234
- [5] Guskos N., Zolnierkiewicz G., Typek J., Blyszko J., Kiernozycy 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.
- [6] Jankiewicz B. J., Choma J., Jamiola D., Jaroniec M.: *Nanostruktury krzemionkowo-metaliczne*. Wiadomości Chemiczne 2010, z. 64, s. 11–12.
- [7] Kremieniewski M.: *Modyfikacja przestrzeni porowej kamieni cementowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 3, s. 165–170.
- [8] Kremieniewski M.: *Wpływ warunkow hydratacji na strukture przestrzenna kamieni cementowych*. Nafta-Gaz 2013, nr 1, s. 51–56.
- [9] Li H., Xiao H., Ou J.: *A Study on Mechanical and Pressure-Sensitive Properties of Cement Mortar with Nanophase Materials*. Cement and Concerne Research 2004, vol. 34, pp. 435–438.
- [10] Li H., Xiao H., Ou J.: *Microstructure of Cement Mortar with Nano-Particles*. Composites: Part B 2004, vol. 35, pp. 185–189.
- [11] Mijowska S., Sikora P.: *Wybrane wlasciwosci zapraw cementowych modyfikowanych nanomaterialami*. Praca inzynierska. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny. Szczecin 2012.
- [12] Mondal P., Shah S. P., Marks L. D., Gaitero J. J.: *Comparative Study of the Effects of Microsilica and Nanosilica in Concrete*. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, No. 2141, Transportation Research Board of the National Academies, Washington 2010, pp. 6–9.
- [13] Patil R., Deshpande A.: *Use of Nanomaterials in Cementing Applications*. SPE 155607.
- [14] Rahimirad M., Baghbadorani J. D.: *Properties of Oil Well Cement Reinforced by Carbon Nanotubes*. SPE 156985.
- [15] Rzepka M.: *Zaczyny cementowe do uszczelniania kolumn rur okladzinowych w podziemnych magazynach gazu*. Nafta-Gaz 2011, nr 10, s. 714–718.
- [16] Santra A., Boul P. J., Pang X.: *Influence of Nanomaterials in Oilwell Cement Hydration and Mechanical Properties*. SPE 156937.
- [17] Zych L.: *Formowanie i spiekanie nanometrycznego proszku tlenku cyrkonu*. Praca doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza. Krakow 2006.



Mgr Edyta DĘBIŃSKA

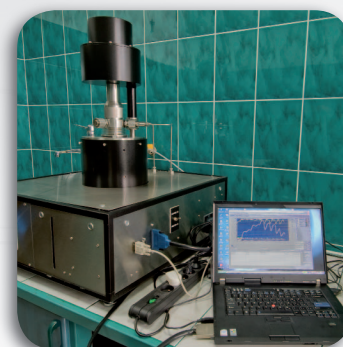
Asystent w Zakładzie Technologii Wiercenia.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: edyta.debinska@inig.pl

## OFERTA

## ZAKŁAD TECHNOLOGII WIERCENIA

Zakres działania:

- opracowywanie składów i technologii sporządzania płuczek wiertniczych, cieczy do dowiercania, opróbowania i rekonstrukcji odwiertów, zaczynów cementowych i mieszanin wiążących dla różnych warunków geologiczno-technicznych wiercenia;
- kompleksowe badania i ocena nowych rodzajów środków chemicznych, materiałów płuczkowych i wiążących, przeznaczonych do sporządzania i regulowania właściwości płuczek wiertniczych i zaczynów cementowych;
- pomiary parametrów technologicznych cieczy wiertniczych i kamienia cementowego w warunkach normalnej i wysokiej temperatury oraz ciśnienia;
- badania wpływu płuczek wiertniczych na przewiercane skały;
- dobór płuczek wiertniczych, zaczynów cementowych, cieczy buforowych w celu poprawy skuteczności cementowania otworów wiertniczych;
- badania serwisowe dla bieżących zabiegów cementowania;
- specjalistyczne badania laboratoryjne dotyczące oznaczania: współczynnika tarcia cieczy wiertniczych i napięcia powierzchniowego na granicy faz, czystości i temperatury krystalizacji solanek, typu emulsji, sedymentacji fazy stałej, efektywności wynoszenia zwiercin w otworach kierunkowych i poziomych oraz wypłukiwania osadów ilowych ze skał przed zabiegiem cementowania, odporności na migrację gazu w wiążącym zaczynie cementowym w warunkach otworopodobnych, wczesnej wytrzymałości na ściskanie kamienia cementowego, odporności korozyjnej kamienia cementowego w różnym środowisku złożowym, porowatości oraz przepuszczalności dla gazu kamienia cementowego i skał, zawartości związków chemicznych w cieczach wiertniczych, stopnia toksyczności środków chemicznych i cieczy wiertniczych przy użyciu bakterii bioindykatorów;
- badania właściwości fizyczno-mechanicznych skał pod kątem ich zwiercalności.



**Kierownik:** dr inż. Małgorzata Uliasz  
**Adres:** ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno  
**Telefon:** 13 436-89-41 w. 5219  
**Faks:** 13 436-79-71  
**E-mail:** malgorzata.uliasz@inig.pl

