

Edyta Dębińska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Wpływ nanotlenków glinu i cynku na parametry świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego

Nanomateriały i ich unikatowe właściwości znalazły już zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, umożliwiając tworzenie materiałów o bardzo korzystnych właściwościach, pozwalając poprawić cechy produktów już istniejących oraz tworzyć nowe. Poprawa parametrów mechanicznych materiałów zawierających dodatek nanocząstek to tylko jedna z wielu możliwości ich zastosowania. W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań wpływu nanotlenków: glinu (nano- Al_2O_3) i cynku (nano-ZnO) na właściwości zaczynów i kamieni cementowych. W trakcie badań do cementu portlandzkiego CEM I 32,5R dodawano 1%, 3%, 5% roztworu nano- Al_2O_3 oraz 0,01% i 0,1% nano-ZnO. Przeprowadzone badania potwierdziły, że dodatek nawet niewielkich ilości nano- Al_2O_3 oraz nano-ZnO poprawia parametry wytrzymałościowe kamienia cementowego w porównaniu z próbką bazową bez takiego dodatku, jak również powoduje zagęszczenie jego mikrostruktury, a tym samym obniżenie porowatości i przepuszczalności dla gazu. Tak zmodyfikowane kamienie charakteryzują się wysoką wytrzymałością na ściskanie oraz wysoką przyczepnością do rur stalowych. Kamienie cementowe charakteryzują się zwartą mikrostrukturą o niskiej zawartości makroporów. Na podstawie wykonanych badań można również stwierdzić, że zbyt duża ilość nanotlenków powoduje obniżenie wytrzymałości kamienia cementowego, co może być spowodowane trudnościami w równomiernym rozmieszczeniu dużych ilości nanocząsteczek w zaczynie i tworzeniem dużych aglomeratów nanocząsteczek, które osłabiają strukturę kamienia cementowego.

Słowa kluczowe: zaczyn cementowy, nano- Al_2O_3 , nano-ZnO, stwardniały zaczyn cementowy, wytrzymałość na ściskanie.

The effects of Al_2O_3 and ZnO nanoparticles on properties of fresh and set cement slurry

Nanomaterials and their unique properties have already been used in many branches of the industry, enabling the creation of materials having very favorable properties, allowing to improve the properties of existing products and creating new ones. Improving the mechanical properties of materials containing nanoparticles as an additive is just one of the many possibilities of their use. The article presents the preliminary results of the influence of nano alumina oxide (nano- Al_2O_3) and nano zinc oxide (nano-ZnO) on the properties of fresh and set cement slurries. In the research, to Portland cement CEM I 32.5R were added 1, 3, 5% nano- Al_2O_3 solution and 0.01 and 0.1% nano-ZnO powder. The study confirmed that the addition of even small amounts of nano- Al_2O_3 and nano-ZnO improves the strength of set cement as compared to the sample base without such additive, and also causes compaction of the microstructure and thereby reducing the porosity and gas permeability. Such modified set cement slurries exhibit high compressive strength and high adhesion to steel pipes. Set cement slurries have a compact microstructure with a low content of macropores. On the basis of tests it may also be noted, that too much nano oxides reduces the strength of the hardened cement slurry, which may be due to difficulty in uniform distribution of large quantities of nanoparticles in the slurry and the formation of large agglomerates of nanoparticles, which weaken the structure of set cement slurries.

Key words: fresh cement slurry, nano- Al_2O_3 , nano-ZnO, set cement slurry, compressive strength.

Wstęp

Jednymi z bardzo istotnych operacji wykonywanych w czasie wiercenia otworów wydobywczych (ropy lub gazu) są rurowanie i cementowanie przestrzeni pierścieniowej.

Trwałość i efektywność wydobywania zależą w bardzo dużym stopniu od sukcesu tego etapu prac. W czasie rurowania do otworu zapuszczane są stalowe segmenty rur, tzw. kolumny

rur okładzinowych, a powstała przestrzeń pierścieniowa między formacją skalną a rurami zostaje wypełniona odpowiednio przygotowanym zaczynem cementowym. Po zatłoczeniu zaczynu cementowego do przestrzeni pierścieniowej zaczyna się proces jego hydratacji. Tworzy się stan przejściowy między stanem płynnym a stałym – struktura żelowa. W tym czasie następuje również redukcja ciśnienia hydrostatycznego. Brak równowagi ciśnień między ciśnieniem hydrostatycznym słupa zaczynu cementowego i ciśnieniem złożowym przyczynia się do migracji gazu lub cieczy w przestrzeni pierścieniowej, co stanowi duży problem w perspektywie dalszej eksploatacji odwiertu. Następnym etapem jest wiązanie zaczynu cementowego. Może ono trwać od kilku godzin do kilku dni w zależności od warunków otworowych oraz składu zaczynu cementowego, aż do wykształcenia szczelnego płaszcz cementowego. Powstały płaszcz cementowy musi przede wszystkim zapewnić uszczelnienie na granicy cement–rura–skała, a także być na tyle wytrzymały, aby oprzeć się działającemu w otworze ciśnieniu złożowemu. Ponadto musi być w stanie oprzeć się ciśnieniu hydrostatycznemu powstającemu w czasie wiercenia otworu, termicznemu obciążeniu spowodowanemu przez wzrost temperatury w otworze, a także okresowym obciążeniom powstałym na skutek hydratacji cementu, eksploatacji

węglowodorów, zabiegów stymulacyjnych, oraz zmianom ciśnienia i temperatury [7, 9, 10, 17].

Wysokie wymagania w stosunku do właściwości zaczynu i kamienia cementowego, wynikające z wiercenia coraz głębszych otworów, wymuszają poszukiwanie niekonwencjonalnych rozwiązań i materiałów, które zapewnią uzyskanie jak najlepszych rezultatów. Poszukiwane są innowacyjne rozwiązania pozwalające na otrzymanie wysokiej klasy produktu końcowego. Ostatnio synonimem rozwoju i postępu stała się nanotechnologia – prężnie rozwijający się dział nauki zajmujący się zarówno tworzeniem, jak i badaniem materiałów, których przynajmniej jeden wymiar zawiera się w zakresie od 1 nm do 100 nm. Materiały te można zaprojektować w taki sposób, aby wykazywały pożądane właściwości fizyczne, chemiczne czy też biologiczne właśnie dzięki wielkości ich cząstek. Sprawia to, że nanotechnologia jest obiecującym obszarem badań umożliwiających tworzenie materiałów o niezwykłych właściwościach [8]. Cząsteczki takie są zazwyczaj stosowane w małych ilościach, co jest korzystne z ekonomicznego punktu widzenia. Użycie odpowiednich ilości tych cząsteczek umożliwi zaprojektowanie zaczynu cementowego o dobrych parametrach reologicznych, dużej wytrzymałości, a równocześnie charakteryzującego się niską filtracją.

Nanocząsteczki a zaczyny cementowe

Od pewnego czasu prowadzone są badania nad zastosowaniem nanomateriałów jako dodatków do zaczynów cementowych. Największym zainteresowaniem cieszą się nanotlenki krzemionki, glinu oraz żelaza. Literatura [2, 4, 5, 11, 12, 15] podaje przykłady wykorzystania nanotlenku glinu, wpływającego w pewnej mierze na wzrost wytrzymałości na ściskanie, a także dodatków nano-SiO₂ i nano-Fe₂O₃, 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 [15].

Wytrzymałość na ściskanie i zginanie zaczynu cementowego z dodatkiem nano-SiO₂ i nano-Fe₂O₃ okazuje się wyższa niż wytrzymałość zwykłego zaczynu cementowego o tym samym stosunku w/c, co wykazuje, że dodatek nanocząsteczek wpływa wzmacniająco na zaczyn cementowy. Oprócz wytrzymałości dodatek nano-Fe₂O₃ poprawia zdolność monitorowania naprężeń w kamieniu cementowym. Zdolność samodiagnostyki wzrasta z ilością dodanego nano-Fe₂O₃, tak więc zaczyn z dodatkiem nano-Fe₂O₃ jest tzw. inteligentnym materiałem, który może monitorować i sygnalizować powstające naprężenia [2, 4, 5, 11, 12, 15].

Coraz częściej naukowcy sięgają także po mniej popularne nanotlenki, jak na przykład nanotlenek cynku i tytanu. Jak podaje literatura [1, 14], dodatek nanotlenku cynku (nano-ZnO) poprawia nie tylko wytrzymałość na zginanie, ale także powoduje polepszenie mikrostruktury kamienia cementowego poprzez wypełnianie pustych przestrzeni między ziarnami cementu. Dodatkowo działa jako aktywator hydratacji i miejsce osadzania produktów hydratacji. Częściowe zastąpienie cementu nanotlenkiem tytanu powoduje wzrost wczesnej wytrzymałości mechanicznej (po 2 dniach) o ponad 40%, jednak po 28 dniach można zauważyć spadek wytrzymałości kamienia dochodzący do 10% [13].

Związany zaczyn cementowy zbudowany jest 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 nanocząsteczek, aby poprawiły właściwości zaczynu cementowego. Jednak z powodu dużej energii powierzchniowej nanocząsteczki łatwo łączą się w agregaty, co skutkuje znacznymi trudnościami w ich dyspersji (zwłaszcza większych ilości). W tym przypadku powstawanie agregatów nanocząsteczek powoduje tworzenie się pustych przestrzeni, które wpływają na osłabienie właściwości mechanicznych zaczynów cementowych [6].

Kiedy małe ilości nanocząsteczek są rozmieszczone równomiernie w zaczynie cementowym, produkty hydratacji cementu osadzają się na nanocząsteczkach ze względu na ich wysoką energię powierzchniową (działają jako miejsca nukleacji). Poza tym osadzanie produktów hydratacji na nanocząsteczkach sprzyja hydratacji cementu i ją przyspiesza. Najprościej wyjaśnić to na przykładzie nanocząsteczek krzemionki, która jest najpopularniejszym tego rodzaju dodatkiem. Zastosowanie koloidalnej krzemionki skutkuje przyspieszeniem rozpuszczania C_3S i gwałtownym tworzeniem się fazy C-S-H w zaczynie cementowym.

Pozostałe mechanizmy poprawy zwartości struktury są następujące: a) nanocząsteczki wypełniają nanopory w zaczynie cementowym; b) nano- SiO_2 reaguje z $Ca(OH)_2$ (reakcje pucolanowe) i powoduje powstawanie dodatkowej fazy

C-S-H. Obydwa procesy są powodowane rozmiarem cząsteczek oraz odpowiednim ich rozproszeniem w zaczynie cementowym. W przypadku stosowania nanokrzemionki można wyróżnić cztery drogi jej działania na zaczyn cementowy: a) działa jako miejsce zarodkowania; b) powoduje zwiększenie powstawania żelu C-S-H poprzez występowanie reakcji pucolanowych; c) kontroluje krystalizację; d) poprawia efekt mikrowypełniania przestrzeni w matrycy cementowej. Mieszany efekt tych mechanizmów powoduje powstawanie gęstej mikrostruktury [3].

Osiągając równomierne rozproszenie nanocząsteczek, można uzyskać zwartą mikrostrukturę z równomiernie rozproszonymi konglomeratami, charakteryzującą się niską porowatością i przepuszczalnością, a także wysoką wytrzymałością mechaniczną.

Metodyka badań

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych mających na celu określenie wpływu nanocząsteczek tlenku glinu i cynku na właściwości zaczynu i kamienia cementowego.

Dla zaczynów cementowych wykonywano badania parametrów reologicznych (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 (punkt, po którym następuje skokowy wzrost konsystencji zaczynu) i 100 Bc, której uzyskanie oznacza, że zaczyn jest już nieprzelączalny (koniec czasu gęstnienia). Istotne jest, aby czas między 30 Bc a 100 Bc był możliwie krótki, zmniejsza to prawdopodobieństwo migracji gazu przez zaczyn o takich parametrach. Natomiast badania stwardniałych zaczynów cementowych dotyczyły wyznaczania wczesnej wytrzymałości na ściskanie, którą określano metodą nieniszczącą przy zastosowaniu UCA (ultradźwiękowego analizatora cementu), oraz długoterminowej wytrzymałości na ściskanie metodą destrukcyjną, przy użyciu maszyny wytrzymałościowej, po 2, 7, 14 i 28 dniach. Wykonano także badania ich porowatości (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

wiązący zaczyn. Im krótszy czas przejścia, tym mniejsze prawdopodobieństwo zjawiska migracji gazu [16].

W artykule zamieszczono wyniki badań zaczynu bazowego oraz zaczynów zmodyfikowanych nanocząsteczkami tlenku glinu i cynku.

W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement portlandzki CEM I 32,5R. Zaczyny sporządzano na wodzie wodociągowej. Ilość nanocząsteczek dodawano w stosunku do masy cementu.

W badaniach zastosowano dwa rodzaje nanocząsteczek (zamówione do badań w US Research Nanomaterials, Inc.):

- 20-proc. wodny roztwór nanocząsteczek tlenku glinu (nano- Al_2O_3) o średnim rozmiarze cząsteczki 10 nm;
- nanocząsteczki tlenku cynku (nano-ZnO) o średnim rozmiarze cząsteczki 10÷30 nm.

Nanocząsteczki tlenku glinu w postaci wodnego roztworu dodawano do wody zarobowej i mieszano na mieszadle przez 5 min przy obrotach 3000 rpm. Natomiast nanocząsteczki tlenku cynku w postaci proszku dodawano do wody zarobowej z dodatkiem plastyfikatora w celu lepszego rozproszenia nanocząsteczek i dyspergowano je przy użyciu sonifikatora Sonics VC505 (amplituda – 70%, czas mieszania 15 min).

Skład nr 1 był zaczynem bazowym bez dodatku nanocząsteczek. Składy od nr. 2 do nr. 4 zawierały kolejno 1%, 3%, 5% nanotlenku glinu, a składy nr 5 i nr 6 odpowiednio 0,01% i 0,1% nanotlenku cynku. Badania prowadzono w temperaturze 25°C. Poniżej omówiono ich wyniki.

Wyniki badań

Zaczyn bazowy (nr 1) zawierał w swoim składzie wodę i cement portlandzki CEM I 32,5R. Charakteryzował się nie-

wielkim odstożem wody – 0,4% oraz dobrymi parametrami reologicznymi (tablica 1). Zaczyn osiągnął wartość 30 Bc

po 4 godz. 15 min. W trakcie testu po 6 godz. nie uzyskano wartości 100 Bc. *Transition time* tego zaczynu wynosił 39 min, co jest wynikiem świadczącym o akceptowalnych właściwościach, jeśli chodzi o blokowanie ekshalacji gazowych (rysunek 1).

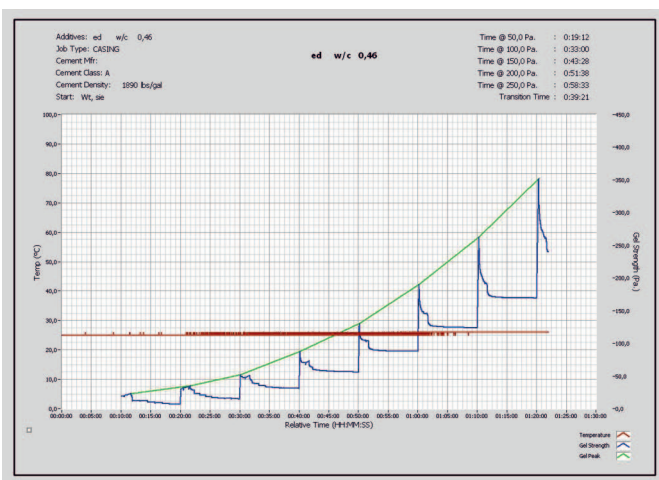
Stwardniały zaczyn cementowy nr 1 wykazywał wysoką wczesną wytrzymałość na ściskanie: 18,6 MPa po 24 godz. i 28,8 MPa po 48 godz. (rysunek 2), a także wysokie wartości długoterminowej wytrzymałości na ściskanie, po 28 dniach hydratacji – 35,6 MPa. Odznaczał się porowatością

na poziomie 30% z niską zawartością porów o średnicach większych niż 100 nm.

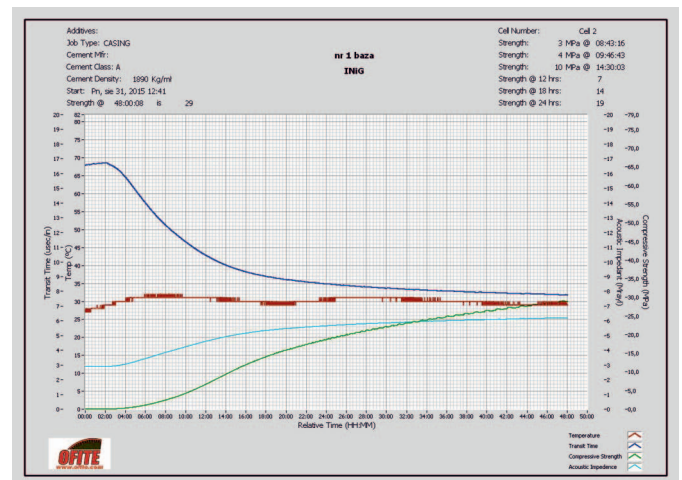
Kolejnym krokiem w badaniach było dodanie 1% roztworu nanotlenku glinu do zaczynu bazowego (nr 2). Stwierdzono niewielkie obniżenie odstoju zaczynu do 0,3% oraz zmniejszenie rozlewności. Nie zaobserwowano znaczących zmian parametrów reologicznych w porównaniu z zaczynem bazowym, jedynie lepkość plastyczna zaczynu wzrosła do 54 mPa · s. Dodatek 1% roztworu nano- Al_2O_3 spowodował znaczne opóźnienie czasu gęstnienia zaczynu, po 7 godz.

Tablica 1. Parametry cementu bazowego

Skład zaczynu bazowego 1			Parametry zaczynu									
Woda	w/c = 0,46		Gęstość [g/cm ³]							1,88		
CEM 32,5R	100,0%		Rozlewność [mm]							195		
			Odstój wody [%]							0,4		
			Lepkość plastyczna [mPa · s]							46,5		
			Granica płynięcia [Pa]							27,1		
			Wytrzymałość strukturalna [Pa]							9,6		
			Czas gęstnienia (25°C, 5 MPa)					30 Bc [h-min]		4–15		
								100 Bc [h-min]		*		
			Wiązanie (25°C)					początek [h-min]		3–45		
								koniec [h-min]		5–05		
Odczyty z aparatu Fann (25°C)	600 obr./min	300 obr./min	200 obr./min	100 obr./min	60 obr./min	30 obr./min	6 obr./min	3 obr./min	3 obr./min po 10 min			
	140	103	91	72	64	54	22	15	20			
UCA/SGSM (25°C, 5 MPa)					Przepuszczalność dla gazu [mD]					2 dni	0,26	
<i>Transition time</i> [h-min]					0–39					28 dni	0,78	
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]					24 h		18,6		Porowatość [%]			30,0
					48 h		28,8		Uwagi:			
WOC [h-min]					9–14					* Zaczyn po 6 godz. miał konsystencję 40 Bc.		
Maszyna wytrzymałościowa (25°C)												
	2 dni		7 dni		14 dni		28 dni			Średnica porów [nm]	Ilość [%]	
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	10,5		8,3		7,5		9,0			> 100 000	0,7	
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	24,0		28,5		32,0		35,6			100 000÷100	1,5	
Przyczepność do rur [MPa]	4,3		0,0		0,0		5,3			< 100	97,8	



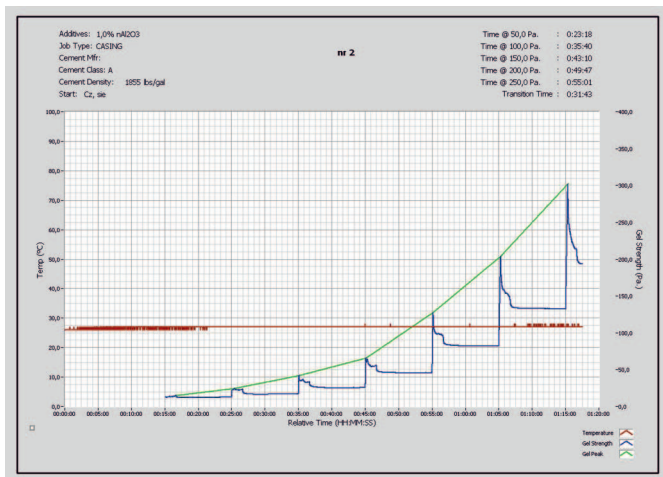
Rys. 1. Wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej cementu bazowego



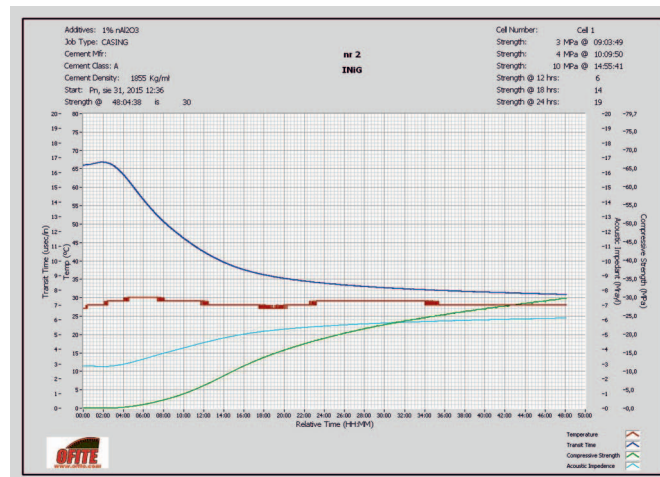
Rys. 2. Wykres wczesnej wytrzymałości mechanicznej cementu bazowego

Tablica 2. Parametry cementu z dodatkiem 1,0% roztworu nano- Al_2O_3

Skład zaczynu nr 2			Parametry zaczynu							
Woda	w/c = 0,45		Gęstość [g/cm^3]				1,88			
nano- Al_2O_3	1,0%		Rozlewność [mm]				190			
CEM 32,5R	100,0%		Odstój wody [%]				0,3			
			Lepkość plastyczna [$\text{mPa} \cdot \text{s}$]				54,0			
			Granica płynięcia [Pa]				25,4			
			Wytrzymałość strukturalna [Pa]				8,2			
			Czas gęstnienia (25°C, 5 MPa)				30 Bc [h-min]		*	
							100 Bc [h-min]		-	
			Wiązanie (25°C)				początek [h-min]		3-00	
							koniec [h-min]		5-00	
Odczyty z aparatu Fann (25°C)	600 obr./min	300 obr./min	200 obr./min	100 obr./min	60 obr./min	30 obr./min	6 obr./min	3 obr./min	3 obr./min po 10 min	
	148	107	92	71	60	49	21	13	17	
UCA/SGSM (25°C, 5 MPa)				Przepuszczalność dla gazu [mD]				2 dni		0,17
Transition time [h-min]								0-32		28 dni
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			24 h		18,8		Porowatość [%]			29,74
			48 h		29,6		Uwagi:			* Zaczyn po 6 godz. ciągle był płynny – 25 Bc.
WOC [h-min]			9-35							
Maszyna wytrzymałościowa (25°C)										
	2 dni		7 dni		14 dni		28 dni			
Wytrzymałość na zginanie [MPa]			12,0		8,3		12,0		9,8	
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			26,9		33,6		31,3		37,5	
Przyczepność do rur [MPa]			4,9		-		-		9,1	
							Średnica porów [nm]		Ilość [%]	
							> 100 000		0,6	
							100 000÷100		2,4	
							< 100		97,0	



Rys. 3. Wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynu nr 2



Rys. 4. Wykres wczesnej wytrzymałości mechanicznej zaczynu nr 2

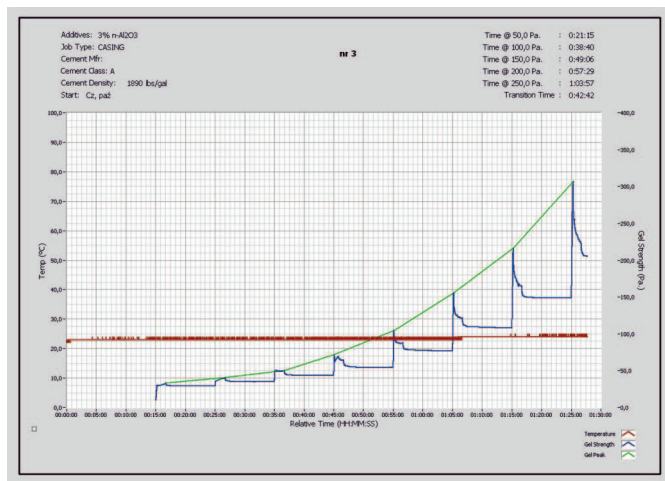
wciąż pozostawał on płynny – 20 Bc. Skróceniu natomiast uległ czas wiązania zaczynu nr 2 w porównaniu z zaczynem bazowym (tablica 2) oraz *transition time* (rysunek 3).

Dodatek 1% nano- Al_2O_3 wpłynął na obniżenie przepuszczalności w porównaniu z zaczynem bazowym oraz na wzrost wczesnej wytrzymałości na ściskanie (rysunek 4), a także długoterminowej wytrzymałości na ściskanie, zginanie oraz przyczepności do rur. Nastąpił niewielki spadek porowatości w porównaniu z zaczynem bazowym.

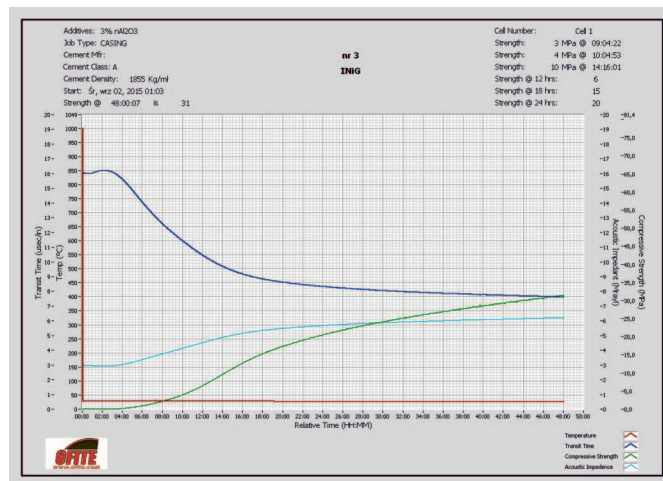
Zaczyn nr 3 zawierał dodatek 3% roztworu nano- Al_2O_3 . Zmniejszono w nim ilość wody, aby zachować współczynnik wodno-cementowy $w/c = 0,46$. Dodatek nano- Al_2O_3 spowodował niewielkie obniżenie lepkości plastycznej i granicy płynięcia w porównaniu z zaczynem bazowym, a także wzrost rozlewności zaczynu. Podobnie jak w przypadku zaczynu nr 2 nie zanotowano osiągnięcia przez zaczyn wartości 30 Bc i po 7 godz. pozostawał on płynny – 26 Bc (tablica 3).

Tablica 3. Parametry cementu z dodatkiem 3,0% roztworu nano-Al₂O₃

Skład zaczynu nr 3				Parametry zaczynu						
Woda	w/c = 0,46			Gęstość [g/cm ³]			1,885			
nano-Al ₂ O ₃	3,0%			Rozlewność [mm]			225			
CEM I 32,5R	100,0%			Odstój wody [%]			1,2%			
				Lepkość plastyczna [mPa·s]			43,5			
				Granica płynięcia [Pa]			24,2			
				Wytrzymałość strukturalna [Pa]			9,1			
				Czas gęstnienia (25°C, 5 MPa)			30 Bc [h-min]		*	
							100 Bc [h-min]		-	
				Wiązanie (25°C)			początek [h-min]		2-50	
							koniec [h-min]		5-00	
Odczyty z aparatu Fann (25°C)	600 obr./min	300 obr./min	200 obr./min	100 obr./min	60 obr./min	30 obr./min	6 obr./min	3 obr./min	3 obr./min po 10 min	
	126	94	82	65	56	47	21	16	19	
UCA/SGSM (25°C, 5 MPa)				Przepuszczalność dla gazu [mD]				2 dni		0,20
Transition time [h-min]								0-43		28 dni
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			24 h	20,5		Porowatość [%]			31,22	
			48 h	31,4						
WOC [h-min]			9-33		Uwagi: * Zaczyn po 6 godz. ciągle był płynny – 26 Bc.					
Maszyna wytrzymałościowa (25°C)										
		2 dni	7 dni	14 dni	28 dni	Średnica porów [nm]		Ilość [%]		
Wytrzymałość na zginanie [MPa]		9,0	8,3	7,5	9,0	> 100 000		0,8		
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		23,0	27,9	37,1	35,8	100 000±100		3,4		
Przyczepność do rur [MPa]		5,0	-	-	9,6	< 100		95,8		



Rys. 5. Wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynu nr 3



Rys. 6. Wykres wczesnej wytrzymałości mechanicznej zaczynu nr 3

Zaobserwowano obniżenie przepuszczalności w porównaniu z zaczynem bazowym. Dodatek 3% roztworu nano-Al₂O₃ spowodował niewielkie wydłużenie *transition time* (rysunek 5). Zaobserwowano, że w zaczynie z taką ilością nano-Al₂O₃ (w porównaniu z zaczynem bazowym) szybciej nastąpił proces hydratacji, początek wiązania uzyskano po 2 godz. 50 min. Otrzymano również wysokie wartości wczesnej wytrzymałości na ściskanie (rysunek 6).

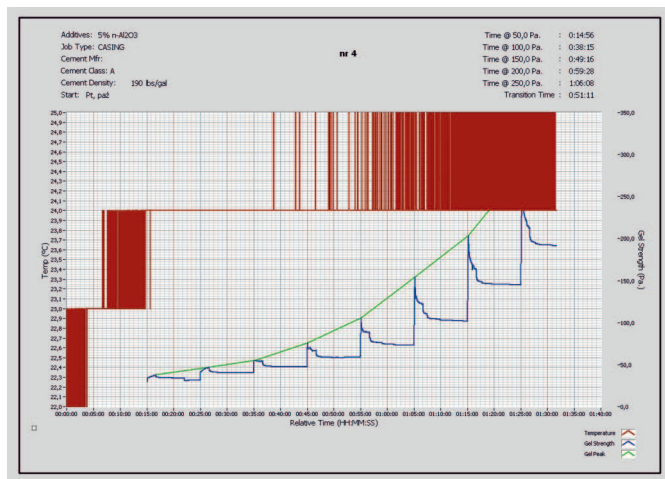
Kolejnym krokiem było zwiększenie ilości nano-Al₂O₃ w zaczynie do 5% (nr 4). Nie spowodowało to znaczących

różnic w reologii w porównaniu z zaczynem bazowym. Uzyskano wzrost rozlewności.

Wydłużeniu uległ czas wiązania zaczynu w porównaniu z zaczynem bazowym. Po 6 godz. zaczyn osiągnął wartość konsystencji równą 30 Bc. W porównaniu z zaczynem bazowym nastąpiło wydłużenie czasu gęstnienia o około 2 godz., natomiast odnosząc ten wynik do zaczynów nr 2 i nr 3, można zauważyć, że zwiększenie ilości nano-Al₂O₃ w zaczynie spowodowało skrócenie czasu gęstnienia (tablica 4).

Tablica 4. Parametry cementu z dodatkiem 5,0% roztworu nano- Al_2O_3

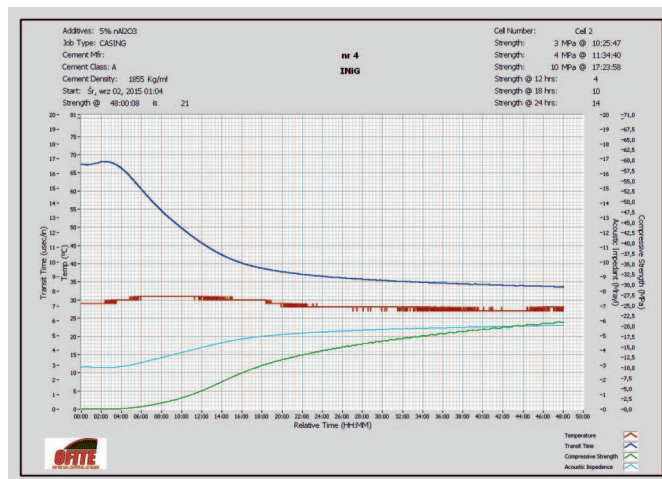
Skład zaczynu nr 4			Parametry zaczynu							
Woda	w/c = 0,46		Gęstość [g/cm^3]		1,89					
nano- Al_2O_3	5,0%		Rozlewność [mm]		230					
CEM 32,5R	100,0%		Odstój wody [%]		1,3					
			Lepkość plastyczna [$\text{mPa} \cdot \text{s}$]		48,0					
			Granica płynięcia [Pa]		24,5					
			Wytrzymałość strukturalna [Pa]		9,1					
			Czas gęstnienia (25°C, 5 MPa)		30 Bc [h-min]		6–02			
					100 Bc [h-min]		*			
			Wiązanie (25°C)		początek [h-min]		3–40			
					koniec [h-min]		5–40			
Odczyty z aparatu Fann (25°C)	600 obr./min	300 obr./min	200 obr./min	100 obr./min	60 obr./min	30 obr./min	6 obr./min	3 obr./min	3 obr./min po 10 min	
	129	99	86	67	57	49	23	18	19	
UCA/SGSM (25°C, 5 MPa)					Przepuszczalność dla gazu [mD]				2 dni	0,26
Transition time [h-min]				0–51					28 dni	0,55
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			24 h	13,9	Porowatość [%]				33,95	
			48 h	20,9						
WOC [h-min]			10–58		* Zaczyn po 6 godz. ciągle miał konsystencję 36 Bc.					
Maszyna wytrzymałościowa (25°C)										
	2 dni		7 dni		14 dni		28 dni			
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	8,3		8,3		7,5		8,3			
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	28,3		31,4		38,9		43,4			
Przyczepność do rur [MPa]	3,0		–		–		5,9			
							Średnica porów [nm]		Ilość [%]	
							> 100 000		0,7	
							100 000÷100		3,1	
							< 100		96,2	



Rys. 7. Wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynu nr 4

Dodatek 5% roztworu nano- Al_2O_3 w zaczynie nr 4 spowodował, w porównaniu z zaczynem bazowym, wzrost długoterminowej wytrzymałości na ściskanie kamienia cementowego. Po 28 dniach wynosiła ona 43,4 MPa. Nastąpiło wydłużenie *transition time* (rys. 7), zarówno w porównaniu z zaczynem bazowym, jak i z zaczynami zawierającymi mniejszą ilość nano- Al_2O_3 .

Ilość 5% nano- Al_2O_3 w zaczynie spowodowała niewielki wzrost porowatości stwardniałego zaczynu cementowego.



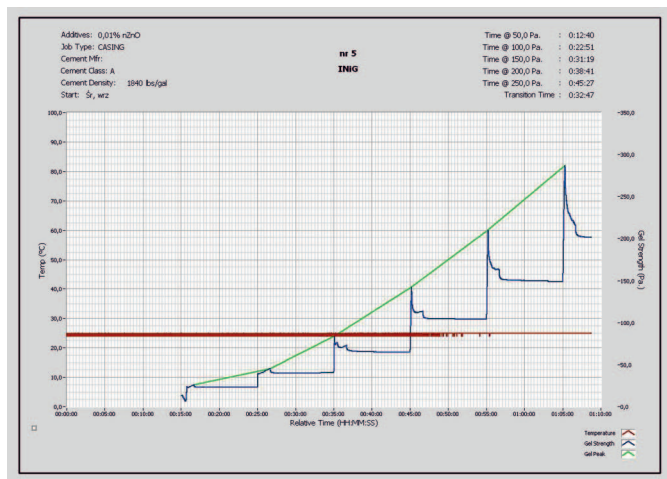
Rys. 8. Wykres wczesnej wytrzymałości mechanicznej zaczynu nr 4

Drugim tlenkiem, który wytypowano do badań nad możliwościami zastosowania go do modyfikacji zaczynów cementowych, był tlenek cynku – nano-ZnO.

Do zaczynu nr 5 wprowadzono 0,01% nano-ZnO. Nie zaobserwowano znaczących różnic w parametrach reologicznych między tym zaczynem a zaczynem bazowym. Stwierdzono niewielki wzrost lepkości plastycznej z 46,5 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ do 51 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, natomiast granica płynięcia oraz wytrzymałość strukturalna uległy obniżeniu. Wzrósł także odstój wody (tablica 5).

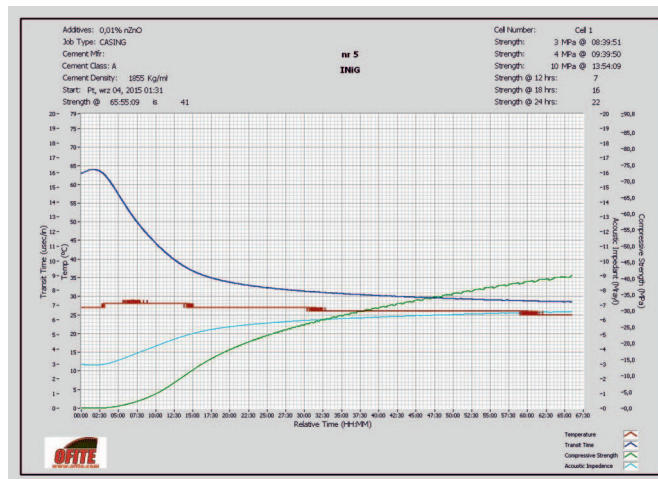
Tablica 5. Parametry cementu z dodatkiem 0,01% nano-ZnO

Skład zaczynu nr 5				Parametry zaczynu							
Woda	w/c = 0,46			Gęstość [g/cm ³]					1,84		
nano-ZnO	0,01%			Rozlewność [mm]					200		
Plastyfikator	0,1%			Odstój wody [%]					1,6		
CEM 32,5R	100,0%			Lepkość plastyczna [mPa · s]					51,0		
				Granica płynięcia [Pa]					22,1		
				Wytrzymałość strukturalna [Pa]					7,2		
				Czas gęstnienia (25°C, 5 MPa)					30 Bc [h-min]		*
									100 Bc [h-min]		-
				Wiązanie (25°C)					początek [h-min]		> 6 godz.
									koniec [h-min]		< 24 godz.
Odczyty z aparatu Fann (25°C)	600 obr./min	300 obr./min	200 obr./min	100 obr./min	60 obr./min	30 obr./min	6 obr./min	3 obr./min	3 obr./min po 10 min		
	143	97	84	63	54	44	19	13	15		
UCA/SGSM (25°C, 5 MPa)					Przepuszczalność dla gazu [mD]				2 dni	8,01	
Transition time [h-min]				0–33		28 dni				0,21	
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			24 h	21,7	Porowatość [%]				32,27		
			48 h	34,4	Uwagi:						
WOC [h-min]			9–08		* Zaczyn po 6 godz. ciągle był płynny – 21 Bc.						
Maszyna wytrzymałościowa (25°C)											
		2 dni	7 dni	14 dni	28 dni	Średnica porów [nm]		Ilość [%]			
Wytrzymałość na zginanie [MPa]		7,5	9,0	9,0	10,5	> 100 000		0,8			
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		18,3	22,8	30,9	29,1	100 000±100		2,8			
Przyczepność do rur [MPa]		1,5	–	–	6,5	< 100		96,4			



Rys. 9. Wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynu nr 5

Zaczyn nie uzyskał wartości 30 Bc podczas 6 godz. testu. W warunkach statycznych również wiązał bardzo długo. Wartość *transition time* zaczynu nr 5 była niższa od tej wartości dla zaczynu bazowego (rysunek 9). W przypadku zaczynu nr 5 otrzymano za to bardzo dobre wyniki wytrzymałości mechanicznej. Wczesna wytrzymałość na ściskanie po 24 godz. wynosiła 21,7 MPa, a po 48 godz. – 34,4 MPa. Są to wartości wyższe zarówno od wartości określonych dla zaczynu bazowego, jak i dla zaczynów z dodatkiem nano-Al₂O₃ (rysunek 10).



Rys. 10. Wykres wczesnej wytrzymałości mechanicznej zaczynu nr 5

Stwardniały zaczyn nr 5 charakteryzował się niską porowatością o niewielkiej zawartości makroporów, co świadczy o jego zwartej strukturze.

W zaczynie nr 6 zwiększono ilość nano-ZnO do 0,1%. Zaobserwowano jego zagęszczenie oraz wzrost zarówno granicy płynięcia, jak i lepkości plastycznej w porównaniu z zaczynem bazowym, jak również z zaczynem nr 5 (tablica 6). Ponadto po 5 godz. zanotowano konsystencję 30 Bc. Dodatek ten spowodował skrócenie czasu wiązania –

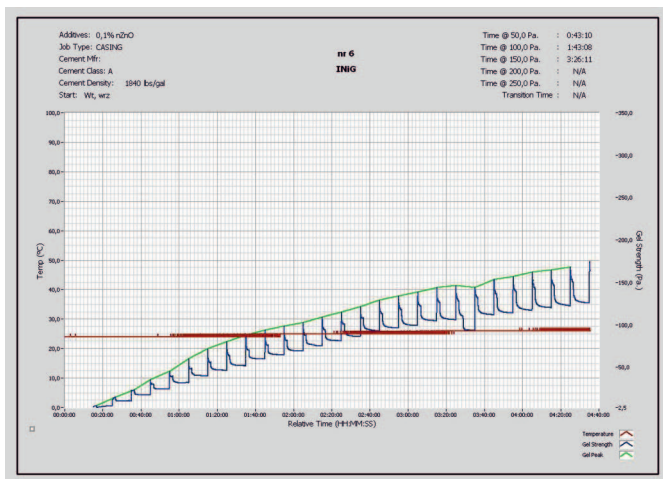
poniżej 5 godz. – w porównaniu z zaczynem bazowym. Znaczemu wydłużeniu uległ *transition time*. Po ponad 3 godz. zaczyn nie osiągnął wartości granicznej 250 Pa (rysunek 11). Jest to niekorzystne ze względu na możliwość wystąpienia migracji gazu przez taki zaczyn. Wartości wczesnej wytrzymałości na ściskanie tego zaczynu były niższe niż zaczynu bazowego: po 24 godz. – 14,7 MPa, po 48 godz. – 28 MPa (rysunek 12). Podobnie wartości długoterminowej wytrzy-

małości na ściskanie okazały się niższe. Może być to spowodowane niedostatecznym rozproszeniem cząsteczek nano-ZnO w zaczynie.

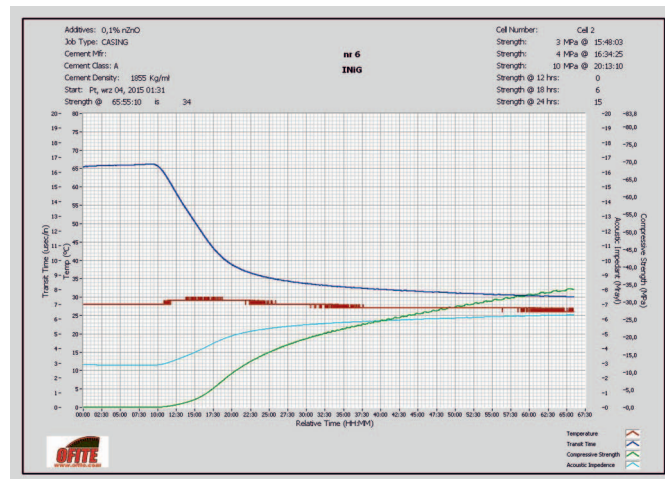
Stwardniały zaczyn nr 6 charakteryzował się zwartą mikrostrukturą o niewielkiej zawartości makroporów (porów o średnicach powyżej 100 nm). Jego porowatość była niska, wynosiła 30%. Cechowała go także niska przepuszczalność dla gazu po 28 dniach, wynosząca 0,2 mD.

Tablica 6. Parametry cementu z dodatkiem 0,1% nano-ZnO

Skład zaczynu nr 6			Parametry zaczynu							
Woda	w/c = 0,46		Gęstość [g/cm ³]							1,84
nano-ZnO	0,1%		Rozlewność [mm]							175
Plastyfikator	0,1%		Odstój wody [%]							0,0
CEM 32,5R	100,0%		Lepkość plastyczna [mPa · s]							55,5
			Granica płynięcia [Pa]							30,0
			Wytrzymałość strukturalna [Pa]							8,6
			Czas gęstnienia (25°C, 5 MPa)		30 Bc [h-min]					5–02
					100 Bc [h-min]					*
			Wiązanie (25°C)		początek [h-min]					2–45
					koniec [h-min]					4–50
Odczyty z aparatu Fann (25°C)	600 obr./min	300 obr./min	200 obr./min	100 obr./min	60 obr./min	30 obr./min	6 obr./min	3 obr./min	3 obr./min po 10 min	
	165	118	103	81	69	55	20	13	18	
UCA/SGSM (25°C, 5 MPa)					Przepuszczalność dla gazu [mD]				7 dni	0,23
Transition time [h-min]		> 3 h		28 dni					0,20	
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		24 h		14,7		Porowatość [%]				30,04
		48 h		28,0		Uwagi:				
WOC [h-min]		16–10		* Zaczyn po 6 godz. miał konsystencję 50 Bc.						
Maszyna wytrzymałościowa (25°C)										
		2 dni	7 dni	14 dni	28 dni	Średnica porów [nm]		Ilość [%]		
Wytrzymałość na zginanie [MPa]		7,5	9,0	9,0	9,0	> 100 000		0,7		
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		8,4	26,8	30,9	30,1	100 000÷100		2,5		
Przyczepność do rur [MPa]		3,0	–	–	6,5	< 100		96,8		



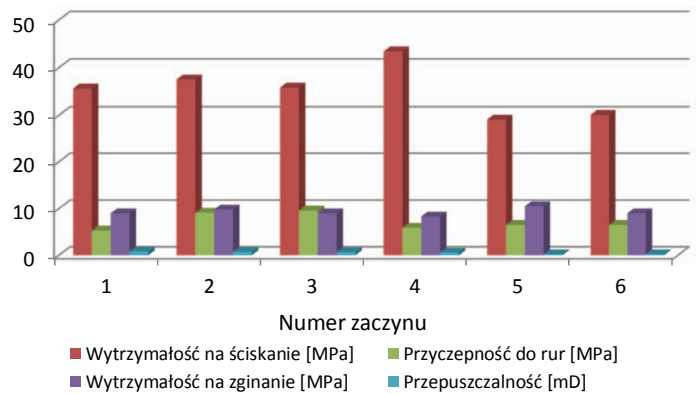
Rys. 11. Wykres statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynu nr 6



Rys. 12. Wykres wczesnej wytrzymałości mechanicznej zaczynu nr 6

Dyskusja wyników

W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań wpływu nanotlenków: glinu (nano-Al₂O₃) i cynku (nano-ZnO) na właściwości zaczynów i kamieni cementowych. W trakcie badań do cementu portlandzkiego CEM I 32,5R dodawano 1%, 3%, 5% roztworu nano-Al₂O₃ oraz 0,01% i 0,1% nano-ZnO. W tabelicy 7 przedstawiono podsumowanie uzyskanych wyników, natomiast na rysunku 13 zobrazowano wartości wytrzymałości na ściskanie, zginanie, przyczepności do rur oraz przepuszczalności dla gazu po 28 dniach dla badanych zaczynów i kamieni cementowych.



Rys. 13. Porównanie wartości długoterminowej wytrzymałości mechanicznej i przepuszczalności dla gazu dla badanych zaczynów po 28 dniach

Tabela 7. Podsumowanie uzyskanych wyników badań

Zaczyn cementowy	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	
w/c	0,46	0,45	0,43	0,41	0,46	0,46	
nano-Al ₂ O ₃	–	1%	3%	5%	–	–	
nano-ZnO	–	–	–	–	0,01%	0,1%	
Badany parametr (25°C)							
Lepkość plastyczna [mP · s]	46,5	54,0	43,5	48,0	51,0	55,5	
Granica płynięcia [Pa]	27,1	25,4	24,2	24,5	22,1	30,0	
Wytrzymałość strukturalna [Pa]	9,6	8,2	9,1	9,1	7,2	8,6	
Transition time* [h-min]	0–39	0–32	0–43	0–51	0–33	> 3 h	
Wytrzymałość kamienia cementowego na ściskanie [MPa]	24 h	18,6	18,8	20,5	13,9	21,7	14,7
	48 h	28,8	29,6	31,4	20,9	34,4	28,0
WOC** [h-min]	9–14	9–35	9–33	10–58	9–08	16–10	

* Transition time – czas przejścia; jest to czas między rozpoczęciem budowy statycznej wytrzymałości strukturalnej (SGS) a osiągnięciem wartości granicznej SGS (od 50 Pa do 250 Pa, czyli od 100 lb/100 ft² do 500 lb/100 ft²).

** WOC (wait on cement) – czas, po którym zaczyn cementowy uzyskuje wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 3,5 MPa, odpowiednią do prowadzenia dalszych prac na otworze.

Wnioski

Zaczyny z dodatkiem nanocząsteczek posiadają szereg korzystnych właściwości technologicznych w porównaniu z zaczynami konwencjonalnymi.

1. Składy z dodatkiem nano-Al₂O₃ wraz ze wzrostem jego ilości wykazywały zmiany w parametrach reologicznych w stosunku do zaczynu bazowego. Dodatek 1% nano-Al₂O₃ spowodował znaczny wzrost lepkości plastycznej w porównaniu z zaczynem bazowym. Natomiast zwiększenie jego ilości do 3% wywołało spadek lepkości plastycznej. Wraz ze wzrostem ilości nano-Al₂O₃ następuje spadek granicy płynięcia. W przypadku dodatku 5% nano-Al₂O₃ (zaczyn nr 4) można zauważyć, że zaczyn nie

wykazywał zwiększonego żelowania (wytrzymałość strukturalna ulega niewielkim zmianom), tak jak w przypadku zaczynu bazowego i zaczynów z dodatkami 1% i 3% nano-Al₂O₃. Dodatek nano-ZnO powoduje wzrost lepkości plastycznej. Dodatek 0,01% nano-ZnO obniża granicę płynięcia, natomiast 0,1% nano-ZnO podwyższa ją w porównaniu z zaczynem bazowym.

2. Czas wiązania ulegał skróceniu po dodaniu do zaczynu nano-Al₂O₃ w ilości do 3%. Przy wyższych ilościach następuje wydłużenie czasu wiązania. Dodatek 0,01% nano-ZnO powoduje wydłużenie czasu wiązania zaczynu cementowego, ale już dodatek 0,1% – jego przyspieszenie.

3. Stwardniałe zaczyny cementowe zarówno z dodatkiem nano- Al_2O_3 , jak i nano- ZnO charakteryzują się niską porowatością oraz małą, w granicach 3%, zawartością porów o średnicach powyżej 100 nm, co świadczy o ich zwartej strukturze.
4. *Transition time* ulega skróceniu po dodaniu 1% nano- Al_2O_3 oraz 0,01% nano- ZnO . Większe ilości tych nanotlenków dodanych do zaczynu powodują wydłużenie *transition time*, co nie jest korzystne.
5. Dodatki nanocząsteczek powodują wzrost wytrzymałości mechanicznej kamienia cementowego. Optymalną ilością w przypadku nano- Al_2O_3 jest 3%. W przypadku dodania 5% uzyskano niższe wartości wczesnej wytrzymałości na ściskanie, ale wyższe dla wytrzymałości długoterminowej (dochodzące do 43 MPa po 28 dniach). W przypadku nano- ZnO optymalny wydaje się dodatek 0,01%. Większa ilość tego nanotlenku powoduje obniżenie wczesnej wytrzymałości na ściskanie, co może być spowodowane niedostatecznym rozproszeniem nanocząsteczek w zaczynie.
6. Po dodaniu 1% i 3% nano- Al_2O_3 uzyskano bardzo wysokie wartości przyczepności kamienia cementowego do rur, wynoszące odpowiednio: 9,1 MPa i 9,6 MPa po 28 dniach. Dodatek nano- ZnO również poprawił przyczepność do rur (6,5 MPa po 28 dniach).
7. Na podstawie wykonanych badań można również stwierdzić, iż dodatek zbyt dużej ilości nanotlenków skutkuje obniżeniem wytrzymałości kamienia cementowego, co może być spowodowane trudnościami w równomiernym rozmieszczeniu dużych ilości nanocząsteczek w zaczynie i tworzeniem dużych aglomeratów nanocząsteczek, które mogą osłabić strukturę kamienia cementowego. Istnieje konieczność dobrania optymalnego czasu mieszania nanocząsteczek w celu ich najlepszego rozproszenia w roztworze.
8. Niezbędne jest prowadzenie dalszych badań nad określeniem optymalnych ilości i rodzajów nanocząsteczek oraz doбором najbardziej kompatybilnych dodatków do zaczynów cementowych działających w sposób najkorzystniejszy w różnych warunkach otworowych.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2016, nr 4, s. 251–261, DOI: 10.18668/NG.2016.04.04

Artykuł nadesłano do Redakcji 10.11.2015 r. Zatwierdzono do druku 25.01.2016 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Kształtowanie parametrów technologicznych zaczynów cementowych cząsteczkami tlenku glinu i cynku* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-37/2015, nr zlecenia: 0037/15/01.

Literatura

- [1] Arefi M. R., Rezaei-Zarchi S.: *Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Effect on the Compressive Strength and Setting Time of Self-Compacted Concrete Paste as Cementitious Composites*, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3344217/> (dostęp: wrzesień 2015).
- [2] Birgisson B., Beatty C. L.: *Nanomodified Concrete Additive and High Performance Cement Paste and Concrete Therefrom*. International Patent Application, PCT/US2007/073430.
- [3] Birgisson B., Mukhopadhyay A. K., Geary G., Khan M., Sobolev K.: *Nanotechnology in Concrete Materials: A Synopsis*. Transportation Research Circular, Nr E-C170, December 2012.
- [4] Campillo I., Guerrero A., Dolado J. S., Porro A., Ibáñez J. A., Goñi S.: *Improvement of Initial Mechanical Strength by Nanoalumina in Belite Cements*. Materials Letters 2007, vol. 61, no. 8–9, s. 1889–1892.
- [5] Dębińska E.: *Wpływ nanokrzemionki na parametry mechaniczne kamienia cementowego*. Nafta-Gaz 2014, nr 4, s. 229–235.
- [6] Guskos N., Zolnierkiewicz G., Typek J., Blyszko J., Kiernozycycki 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, no. 1, s. 113–117.
- [7] Herman Z.: *Problemy migracji i ekshalacji gazu w odwiertach*, <http://www.inig.pl/hercules/reports/thirdyear/files/3WP2-3.3.pdf> (dostęp: 16.08.2012).
- [8] Kelsall R. W., Hamley I. W., Geoghegan M.: *Nanotechnologie*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008.
- [9] Kremieniewski M.: *Proces migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego*. Nafta-Gaz 2011, nr 3, s. 175–181.
- [10] Labibzadeh M., Zahabizadeh B., Khajehdefzuly A.: *Early-age compressive strength assessment of oil well class G cement due to borehole pressure and temperature changes*. Journal of American Science 2010, vol. 6, no. 7, s. 38–45.
- [11] Li H., Xiao H., Ou J.: *A Study on Mechanical and Pressure-Sensitive Properties of Cement Mortar with Nanophase Materials*. Cement and Concrete Research 2004, vol. 34, no. 3, s. 435–438.
- [12] Li H., Xiao H., Ou J.: *Microstructure of Cement Mortar with Nano-Particles*. Composites: Part B 2004, nr 35, no. 2, s. 185–189.
- [13] Meng T., Yu Y., Qian X., Zhan S., Qian K.: *Effect of nano-TiO₂ on the mechanical properties of cement mortar*, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061811005964> (dostęp: wrzesień 2015).
- [14] Nazari Riahi S.: *The effects of ZnO, nanoparticles on properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder*, http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392011005000052 (dostęp: wrzesień 2015).
- [15] Patil R., Deshpande A.: *Use of Nanomaterials in Cementing Applications*. SPE 155607, 2012.
- [16] 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.
- [17] 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.



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