

Badania laboratoryjne przyczepności stwardniałych zaczynów cementowych z dodatkiem nanotlenku glinu do wybranych formacji skalnych

Laboratory tests of adhesion of hardened cement slurries with an addition of aluminum nanoxide to various rock formation

Marcin Rzepka, Miłosz Kędzierski

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Artykuł przedstawia wyniki badań laboratoryjnych przyczepności zaczynów cementowych do trzech formacji skalnych, tj. rdzeni powstałych z piaskowca, mułowca oraz węgla kamiennego. Przygotowane rdzenie skalne (przed zalaniem zaczynem cementowym) poddawane były procesowi przemywania w różnych cieczach (prowadzono też badania dla tzw. rdzeni suchych). Do badań przyczepności wytypowano recepturę zaczynu cementowego zawierającą 1% nanotlenku glinu ($n\text{-Al}_2\text{O}_3$) oraz recepturę konwencjonalną (porównawczą, tj. bez udziału nanokomponentu). Badane zaczyny cementowe miały dobre parametry technologiczne, umożliwiające ich zastosowanie do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych o temperaturze dynamicznej około 35°C oraz ciśnieniu około 15 MPa. Po wykonaniu szeregu badań laboratoryjnych stwierdzono, że zaczyn zawierający dodatek 1% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ w wyraźny sposób podnosił przyczepność kamienia cementowego do formacji skalnej. Uzyskane wartości przyczepności dla zaczynu z $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ w porównaniu z wartościami otrzymanymi dla zaczynu konwencjonalnego są około 30–40% wyższe. Analizując przyczepność kamienia cementowego (z dodatkiem i bez dodatku nanokomponentu) do różnego rodzaju formacji skalnych, należy zaznaczyć, że: najwyższą przyczepność zanotowano w przypadku piaskowca, nieco niższą – mułowca (około 80–85% wartości przyczepności uzyskanej dla piaskowca), a najniższą – węgla (około 70–75% wartości przyczepności uzyskanej dla piaskowca). Zależność ta zachodzi w podobny sposób w przypadku rdzeni „suchych”, jak i przemytych płuczką, buforem oraz cieczą przemywającą. Należy podkreślić niezwykle istotną rolę odpowiedniego procesu przemywania otworu wiertniczego przed wykonaniem zabiegu cementowania rur okładzinowych. Zastosowanie samego buforu może okazać się niewystarczające. Dodatkowe użycie odpowiednio dobranej cieczy przemywającej pozwala skutecznie usunąć resztki osadu filtracyjnego pozostającego na powierzchni formacji skalnej po jej przewierceniu, co powinno znacznie poprawić stan zacementowania otworu wiertniczego.

Słowa kluczowe: nanotlenek glinu, zaczyn cementowy, kamień cementowy, przyczepność na kontakcie cement–skała.

ABSTRACT: The article presents the results of laboratory tests of adhesion of cement slurries to three rock formations, i.e. sandstone, mudstone and hard coal cores. The prepared rock cores (before being poured over with cement slurry) were washed in various fluids (tests were also conducted for the so-called “dry” cores). The adhesion tests were carried out for two selected cement slurries recipes: cement slurry containing 1% aluminum nanoxide ($n\text{-Al}_2\text{O}_3$) and conventional cement slurry (comparative, i.e. without the addition of nanocomponents). The tested cement slurries had good technological parameters, enabling their use for sealing casing columns in boreholes with a dynamic temperature of approx. 35°C and a pressure of approx. 15 MPa. After a series of laboratory tests, it was found that the slurry containing the addition of 1% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ significantly increased the adhesion of the cement stone to the rock formation. The obtained values of adhesion for the $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ slurry, compared to the values obtained for the conventional slurry, are about 30–40% higher. When analyzing the results of adhesion of cement stone (with and without the addition of a nanocomponent) to various types of rock formations, it is stated that the highest values of adhesion was obtained for sandstone, slightly lower for mudstone (about 80–85% of the adhesion value obtained for sandstone) and the lowest for coal (about 70–75% of the adhesion value obtained for sandstone). This dependence is similar in the case of “dry” cores and those washed with mud, spacer fluid and washing fluid. It should be emphasized that the proper process of washing the borehole is very important prior to cementing the casing. The use of a spacer fluid alone may not be sufficient. The additional use of a properly selected washing liquid increases the mud-cake removal efficiency, which should significantly improve the quality of borehole cementing.

Key words: nano aluminum oxide, cement slurry, cement stone, cement-formation bonding.

Autor do korespondencji: M. Rzepka, e-mail: marcin.rzepka@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 08.11.2021 r. Zatwierdzono do druku: 05.01.2022 r.

Wprowadzenie

Zasadniczym zadaniem zaczynu cementowego, który po związaniu tworzy płaszcz cementowy, jest zapewnienie szczelnej izolacji międzystrefowej w przestrzeni pierścieniowej otworu wiertniczego. Ewentualna utrata szczelności pomiędzy poszczególnymi strefami w otworze może objawiać się przepływem płynów z poszczególnych horyzontów. Potencjalne ścieżki przepływu mogą znajdować się w różnych miejscach w otworze, a więc ich pochodzenie może być wielorakie. Prawdopodobna droga migracji płynów złożowych przebiega przez związany kamień cementowy lub też wzdłuż granic poszczególnych faz, tj. na granicy połączenia kamienia cementowego z rurą okładzinową albo też na granicy połączenia kamienia cementowego z formacją skalną. Dokładne poznanie procesu wiązania zaczynu cementowego z różnymi formacjami skalnymi może być zatem pomocne w planowaniu zabiegu cementowania oraz ograniczeniu konieczności ewentualnego wdrażania kosztownego i czasochłonnego docementowywania kolumn rur okładzinowych.

W literaturze światowej (Ladva et al., 2005) omawiana jest tematyka interakcji zaczynu cementowego z formacją skalną. W publikacjach tych uwzględniane są jednak tradycyjne (konwencjonalne) zaczyny cementowe. Poza tym niewiele jest informacji dotyczących zagadnień związanych z procesami przemiany osadu filtracyjnego powstałego na powierzchni różnych typów skały i co się z tym wiąże – z trwałością połączenia płaszcz cementowy–skała w warunkach otworopodobnych.

W niniejszym artykule skupiono się na omówieniu i analizie wyników badań laboratoryjnych przyczepności innowacyjnych zaczynów cementowych zawierających dodatek nanokomponentu do różnych rodzajów formacji skalnych. Jako nanododatek w badanych zaczynach wykorzystano sprawdzony we wcześniejszych testach laboratoryjnych nanotlenek glinu – $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rzepka i Kędzierski, 2020). Poza tym w celu uzyskania jak najlepszej przyczepności (tj. wysokiej trwałości połączenia płaszcz cementowego z formacją skalną) zastosowano wypróbowane w praktyce przemysłowej ciecze buforowe i ciecze przemysłowe. Testy przyczepności kamieni cementowych do formacji skalnych prowadzono dla trzech rodzajów skał: piaskowca, mułowca i węgla kamiennego.

Możliwości zastosowania nanomateriałów, w tym nanotlenku glinu ($n\text{-Al}_2\text{O}_3$), do sporządzania zaczynów cementowych do uszczelniania otworów wiertniczych

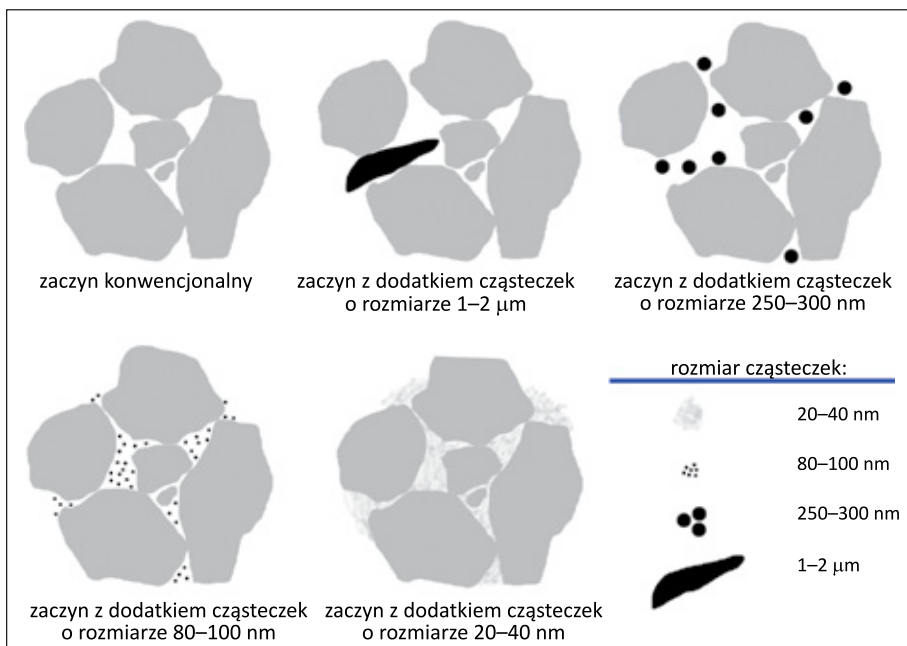
Po roku 2010 w literaturze światowej wydanych zostało szereg publikacji, w których opisano możliwości wykorzystania

różnego rodzaju nanomateriałów w przemyśle naftowym i wydobywczym (Patil i Deshpande, 2012; Santra et al., 2012; Wilk et al., 2014; Dębińska, 2016; Dębińska i Rzepka, 2016; Hadi i Ameer, 2017; León et al., 2014). Zwłaszcza w branży cementowej następuje szybki rozwój nanotechnologii, której wytworem są różnego rodzaju komponenty mające wymiar mniejszy niż 100 nm. Innowacyjność nanotechnologii polega na tym, że morfologia i rozmiar poszczególnych elementów nanostruktury mogą mieć wyjątkowo korzystny wpływ na parametry kompozycji cementowych (w tym zaczynów cementowych wykorzystywanych w wiertnictwie).

Technologia sporządzania zaczynu cementowego w ostatnich latach wykorzystywała coraz to drobniejsze dodatki wypełniające pustki w matrycy cementowej. W kolejnych etapach rozwoju technologii cementowej ograniczeniu ulegały wielkości ziaren stosowanych dodatków wprowadzanych do zaczynu cementowego, np. poprzez zastosowanie odpowiednio przygotowanego pyłu krzemionkowego (mikrokrzemionki), mikrocementu (mielonego cementu portlandzkiego) i innych. Obecnie coraz częściej wykorzystuje się kompozycje cementowe, w których nanocząsteczki o rozmiarach np. około 20–40 nm bardzo szczelnie wypełniają przestrzenie pomiędzy ziarnami cementu, podnosząc przy tym w wyraźny sposób wytrzymałość mechaniczną matrycy cementowej. Na rysunku 1 zamieszczono przykładowy schemat ułożenia się w zaczynie cementowym ziaren poszczególnych dodatków o danych rozmiarach. Można zauważyć, że nanocząsteczki o rozmiarach 20–40 nm niezwykle szczelnie upakowują się pomiędzy ziarnami cementu, powodując znaczny wzrost trwałości powstałego produktu.

Po upakowaniu się pomiędzy ziarnami cementu dobrze zdyspergowane nanocząsteczki prowadzą do przyspieszenia hydratacji zaczynu cementowego i sprzyjają tworzeniu kryształów o dużej trwałości (np. jednorodnych skupisk fazy C-S-H). Dodatkowo nanocząsteczki mogą uczestniczyć w reakcjach pucolanowych, co w efekcie powoduje tworzenie się „dodatkowego” żelu fazy C-S-H, budującego szkielet matrycy cementowej (Nazari i Riahi, 2011).

W publikacjach dotyczących możliwości zastosowania w recepturach cementowych nanotlenku glinu autorzy (Li et al., 2006; Hadi i Ameer, 2017), wykonując badania laboratoryjne, wykazali wysokie zalety takich zaczynów. Zwrócili oni szczególnie uwagę na poprawę wytrzymałości mechanicznej otrzymanych próbek. Po zastosowaniu nanoglinu zauważyli pewien wzrost lepkości plastycznej i granicy płynięcia badanych receptur, a także obniżenie odstoju wody, tj. wolnej wody (co stanowi wyraźną zaletę w przypadku uszczelniania otworów naftowych). W innych publikacjach (Patil i Deshpande, 2012; Santra et al. 2012) również podkreślano znaczenie obecności w zaczynie cementowym nanododatków oraz ich wpływ na poprawę własności stwardniałego zaczynu cementowego. Au-



Rysunek 1. Schemat ułożenia się w zaczynie cementowym ziaren poszczególnych materiałów o danych rozmiarach (Rzepka i Kędzierski, 2020)

Figure 1. Schematic dispersion of differently sized grains of particular materials in the cement pore structure (Rzepka and Kędzierski, 2020)

torzy wykazali, że nanocząsteczki działają jako swego rodzaju „jądra” mocno łączące się z hydratami cementu. Oprócz tego nanocząsteczki mogą zapobiegać wzrastaniu dużych kryształków, np. nieodpornego na korozję wodorotlenku wapniowego, i wypełniać pory w stwardniałym zaczynie cementowym, zwiększając tym samym trwałość matrycy cementowej.

Interakcja zaczynu cementowego z formacjami skalnymi w warunkach otworopodobnych

Interakcja zaczynu cementowego z formacją skalną w otworach wiertniczych była rozważana w publikacjach w światowej literaturze naukowej (Ladva et al., 2005, Radonjic i Oyibo, 2014). Związek między obecnością płuczki wiertniczej, tworzeniem się osadu filtracyjnego na ścianie otworu i na kolumnie rur okładzinowych oraz wskaźnikiem mówiącym o jakości zacementowania rur okładzinowych omawiali w swoich artykułach np. Al-Awad (1997) i Rueda et al. (2003). W badaniach prowadzonych przez tych autorów wykorzystywane były konwencjonalne zaczyny cementowe. Niezależne badania nad stanem wiązania zaczynu cementowego z utworami skalnymi (takimi jak piaskowiec i łupki) w symulowanych warunkach otworopodobnych prowadzili inni badacze (Radonjic i Oyibo, 2014). Wykazali oni szkodliwy wpływ osadu powstałego z płuczki wiertniczej na siłę wiązania (czyli tzw. przyczepność) kamienia cementowego do skały. Zaobserwowali również, że wartość przyczepności kamienia cementowego do skał jest wyższa

w przypadku piaskowców w porównaniu z tą, jaką uzyskano dla formacji łupkowych. Inni badacze (Ladva et al., 2005) również analizowali proces wiązania kamienia cementowego ze skałą w obecności płuczki wiertniczej dla próbek powstałych z łupków i piaskowców. W odniesieniu do skały, jaką był przepuszczalny piaskowiec, autorzy ci zaobserwowali, że w idealnych warunkach (tj. w przypadku braku kontaktu skały z płuczką wiertniczą) przyczepność kamienia cementowego do piaskowca była wielokrotnie wyższa niż w przypadku skały, na której wytworzony był osad filtracyjny. Wynioskowali również, że lepsze wiązanie (tj. większe przyczepności) osiągnięto w przypadku skał, na których wytworzony był osad filtracyjny powstały z płuczek wiertniczych na bazie wody (niższe przyczepności zanotowano dla próbek z osadami filtracyjnymi z płuczek na bazie oleju).

Opedal et al. (2014) przedstawili eksperymentalne badania wiązania na kontakcie stwardniały zaczyn cementowy–formacja skalna dla różnych rodzajów skał. Badania te dotyczyły wiązania cementu ze skałami takimi jak piaskowiec, kreda, wapień oraz łupki ilaste. Uzyskane wyniki pokazały, że poszczególne formacje skalne wykazywały różne interakcje na kontakcie z cementem. Najwyższe wartości przyczepności kamienia cementowego otrzymano dla piaskowca, nieco niższe dla wapieni i łupków ilastych. Najślabszą przyczepnością cechowały się próbki kredy.

W omówionych wyżej publikacjach nie rozważano jednak szerzej zagadnienia przemywania próbek skalnych (nasączonych wcześniej płuczką) buforem i cieczą przemywającą, co ma zasadnicze znaczenie w trakcie procesu cementowania otworu wiertniczego. Dlatego też w niniejszym artykule oprócz omówienia wyników badań na próbkach wzorcowych oraz próbkach nasączonych płuczką skoncentrowano się głównie na analizie wyników badań rdzeni skalnych przemywanych cieczą buforową oraz odpowiednio dobraną cieczą przemywającą.

Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne zaczynów cementowych były wykonywane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG – PIB w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających zgodnie z normami PN-EN ISO 10426-1:2009 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 1:*

Specyfikacja oraz PN-EN ISO 10426-2:2003 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 2: Badania cementów wiertniczych.*

Podczas prowadzenia testów wybrano receptury przeznaczone do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych o głębokości końcowej około 1000 metrów. W otworach takich na terenie Polski panuje przeważnie temperatura denna około 35°C oraz ciśnienie hydrodynamiczne słupa płuczki około 15 MPa.

Do badań przygotowanych zostało szereg rdzeni wykonanych z piaskowca, mułowca oraz węgla. Z rdzenia wiertniczego lub litej bryły skalnej wycinano za pomocą rdzeniówki próbki skalne o średnicy 1 cala (2,54 cm) i wysokości 6,5 cm (rysunek 2).



Rysunek 2. Wycięte rdzenie skalne. Od lewej: rdzenie z piaskowca, węgla i mułowca

Figure 2. Core samples. From the left, cores of sandstone, coal and mudstone

Wykonywano trzy serie pomiarowe. Pierwszą serię prowadzono na tzw. próbkach suchych rdzeni (były to wycięte rdzenie skalne, zalewane od razu zaczynem cementowym). Drugą serię stanowiły rdzenie nasączone beziłową płuczką wiertniczą, a następnie przemyte cieczą buforową (skład w tabeli 1). Ostatnią (trzecią) serię stanowiły próbki nasączone płuczką beziłową, przemyte cieczą buforową, a następnie przemyte jeszcze raz cieczą przemywającą z dodatkiem środka o symbolu DC (skład w tabeli 2).

Nasączenie i przemywanie rdzeni wiertniczych odbywało się na specjalnym stanowisku (rysunek 3). Rdzenie umieszczone w stelażu były mieszane w odpowiednich cieczach przy prędkości obrotowej około 200 obr/min. Mieszanie w płuczce odbywało się przez 30 minut. Po tym procesie można było zauważyć wyraźną warstwę płuczki wiertniczej utrzymującą się na powierzchni skały. Następnie po procesie przemywania w cieczy buforowej (czas kontaktu cieczy buforowej z rdzeniem wynosił 3 minuty) zaobserwowano częściowe usunięcie płuczki z powierzchni skał. Po zastosowaniu odpowiednio dobranej przemywki uzyskano bardzo dobre usunięcie resztek płuczki

Tabela 1. Skład cieczy buforowej użytej do przemywania rdzeni skalnych

Table 1. Composition of the spacer fluid used to wash the rock cores

Składnik	Ilość
Woda wodociągowa	1030 ml
KCl	3% bwow*
Cement portlandzki CEM I 42,5	1000 g
* w stosunku do masy wody zarobowej (bwow)	

Tabela 2. Skład cieczy przemywającej użytej do przemywania rdzeni skalnych

Table 2. Composition of the washing fluid used to wash the rock cores

Składnik	Ilość
Woda wodociągowa	1000 ml
KCl	3% bwow*
Dodatek do przemywek (DC)	7% bwow*
* w stosunku do masy wody zarobowej (bwow)	



Rysunek 3. Stanowisko do mieszania rdzeni skalnych w poszczególnych cieczach

Figure 3. Stand for mixing rock cores in different fluids

wiertniczej z powierzchni skalnej. Następnie wszystkie trzy serie rdzeni zalewano zaczynem cementowym i utwardzano. Utwardzanie odbywało się przez okres 2 dni i 7 dni, a próbki przechowywano w pojemnikach z wodą umieszczonych w komorach cieplnych (deponowanie w temperaturze 35°C).

Przykładowe rdzenie zalane zaczynem cementowym, który następnie związał (tworząc kamień cementowy), pokazano na rysunku 4 po lewej stronie. Po związaniu zaczynów wykonywano badania przyczepności na kontakcie cement–skała na maszynie wytrzymałościowej. Próbki po przeprowadzeniu badań („wyciśnięte” rdzenie skalne) przedstawiono na rysunku 4 po prawej stronie.



Rysunek 4. Rdzenie skalne zalane zaczynem cementowym po utwardzeniu przez 7 dni (po lewej: przed pomiarem, po prawej: po wykonaniu pomiaru przyczepności na kontakcie cement–skała)

Figure 4. Rock cores poured over with cement slurry after hardening for 7 days (left: before the measurement, right: after the measurement of adhesion on the cement–rock contact)

Do badań laboratoryjnych nad przyczepnością zaczynów cementowych z dodatkiem nanokomponentów do różnych formacji skalnych wytypowano dwie receptury zaczynów cementowych (tabela 3).

Tabela 3. Składy zaczynów cementowych A oraz B badanych w temperaturze 35°C i pod ciśnieniem 15 MPa

Table 3. Compositions of cement slurries A and B tested at 35°C and 15 MPa

Składniki zaczynu cementowego w [%] bwoc*	Zaczyn A	Zaczyn B
Woda wodociągowa, w/c =	0,48	0,48
Nanotlenek glinu, n-Al ₂ O ₃	1,0	–
KCl**	3,0	3,0
Dodatek odpinający	0,5	0,5
Dodatek upłynniający	0,4	0,4
Przyspieszacz wiązania	0,5	0,5
Dodatek spęczniający	0,3	0,3
Mikrocement	5,0	5,0
Cement portlandzki CEM I 42,5	100	100

w/c – współczynnik wodno-cementowy
 * bwoc, tj. w stosunku do masy suchego cementu
 ** dodatek KCl stosowany w stosunku do masy wody zarobowej (bwow)

Zaczyny oznaczono symbolami A oraz B. Składy zaczynów cementowych były do siebie zbliżone (różniły się tylko zawartością nanokomponentu). W recepturze A zastosowano 1% nanotlenku glinu (n-Al₂O₃) bwoc, natomiast recepturę B (porównawczą) stanowił tzw. czysty zaczyn cementowy. Poza tym obydwa zaczyny zawierały w swoim składzie KCl, dodatek spęczniający, odpinający, upłynniacz, przyspieszacz wiązania i mikrocement. Sporządzano je na bazie cementu

portlandzkiego CEM I 42,5. Wyniki badań podstawowych parametrów technologicznych testowanych zaczynów zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Parametry technologiczne zaczynów cementowych A oraz B

Table 4. Parameters of cement slurries A and B

Parametry technologiczne zaczynu cementowego	Zaczyn A	Zaczyn B
Gęstość zaczynu [kg/m ³]	1830	1825
Odstój wody z zaczynu mierzony pod kątem 90° [%]	0,0	0,2
Lepkość plastyczna zaczynu [mPa · s]	133,0	118,5
Czas przejścia – TT (ang. <i>transition time</i>) [minuty]	18	50
Czas uzyskania przez zaczyn konsystencji 30 Bc (35°C, 10 MPa) [h:min]	3:14	3:27
Czas uzyskania przez zaczyn konsystencji 100 Bc (35°C, 10 MPa) [h:min]	3:45	3:49

Gęstość zaczynu A wynosiła 1830 kg/m³, natomiast zaczynu B (porównawczego) – 1825 kg/m³. Odstój wody w przypadku zaczynu A były zerowy, a w przypadku zaczynu B wynosił 0,2%. Zaczyn A z dodatkiem n-Al₂O₃ żelował bardzo szybko, uzyskując czas przejścia, tzw. *transition time* „TT” (tj. czas pomiędzy przyrostem statycznej wytrzymałości strukturalnej SGS od 50 Pa do 250 Pa), wynoszący 18 minut. Czas „TT” dla zaczynu B (porównawczego) wyniósł 50 minut. Obydwa zaczyny cementowe badane na konsystometrze cementowym uzyskały konsystencję 30 Bc po czasie powyżej 3 godzin, a 100 Bc po czasie poniżej 4 godzin. Zestawienie wyników badań przyczepności poszczególnych kamieni cementowych do

piaskowców, mułowców oraz węgla kamiennego zamieszczono w tabelach od 5 do 7 oraz na rysunkach od 5 do 7.

Badania rdzeni zalanych zaczynem o składzie A (zawierającym nanotlenek glinu, $n\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Receptury zaczynu cementowego o składzie A, zawierające 1% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, po okresie od 2 do 7 dni posiadały przyczepność wzorcową do piaskowca wynoszącą około 4,6–5,5 MPa (rozważamy tu przyczepność dla rdzeni „suchych”, niemających kontaktu z płuczką wiertniczą, buforem czy też przemywką). Te same próbki nasączone płuczką wiertniczą, a następnie

przemyte cieczą buforową uzyskały znacznie niższe wartości przyczepności (rzędu 0,9 MPa). Zastosowanie dodatkowo cieczy przemywającej spowodowało ponowny wzrost wartości przyczepności (po 2 i 7 dniach przyczepność kamienia cementowego do próbek piaskowców osiągnęła wartość około 4,4–5,2 MPa).

W przypadku rdzeni mułowców podczas prowadzenia testów uzyskano nieco niższe wartości przyczepności kamienia cementowego. Przyczepność wzorcową po 2 i 7 dniach wynosiła odpowiednio około 4,2–4,6 MPa. Wartość przyczepności dla rdzeni mułowców nasączonych płuczką wiertniczą

Tabela 5. Przyczepność kamienia cementowego powstałego z zaczynu A (zawierającego dodatek $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) oraz zaczynu B (bez zawartości dodatku $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) do poszczególnych formacji skalnych po 2 i 7 dniach hydratacji. Rdzenie nie miały kontaktu z płuczką wiertniczą, buforem ani cieczą przemywającą, tzw. rdzenie suche

Table 5. Adhesion of cement stone from A slurry (containing $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) and B slurry (without $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) to various rock formations after 2 and 7 days of hydration. The cores had no contact with the drilling mud, spacer fluid or washing fluid

Rdzenie „suche” (bez kontaktu z płuczką wiertniczą, buforem i cieczą przemywającą)		Przyczepność kamienia cementowego		
		do piaskowca	do mułowca	do węgla kamiennego
		[MPa]	[MPa]	[MPa]
Zaczyn A (zawierający dodatek $n\text{-Al}_2\text{O}_3$)	po 2 dniach	4,57	4,19	3,63
	po 7 dniach	5,51	4,65	3,94
Zaczyn B (bez nanododatku)	po 2 dniach	3,32	3,09	2,92
	po 7 dniach	3,92	3,44	3,16

Tabela 6. Przyczepność kamienia cementowego powstałego z zaczynu A (zawierającego dodatek $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) oraz zaczynu B (bez zawartości dodatku $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) do poszczególnych formacji skalnych po 2 i 7 dniach hydratacji. Rdzenie nasączone zostały płuczką wiertniczą, a następnie przemyte cieczą buforową

Table 6. Adhesion of cement stone from A slurry (containing $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) and B slurry (without $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) to various rock formations after 2 and 7 days of hydration. Cores soaked in drilling mud and then washed with a spacer fluid

Rdzenie nasączone płuczką wiertniczą a następnie przemyte cieczą buforową		Przyczepność kamienia cementowego		
		do piaskowca	do mułowca	do węgla kamiennego
		[MPa]	[MPa]	[MPa]
Zaczyn A (zawierający dodatek $n\text{-Al}_2\text{O}_3$)	po 2 dniach	0,91	0,85	0,76
	po 7 dniach	0,93	0,88	0,80
Zaczyn B (bez nanododatku)	po 2 dniach	0,79	0,77	0,74
	po 7 dniach	0,82	0,81	0,76

Tabela 7. Przyczepność kamienia cementowego powstałego z zaczynu A (zawierającego dodatek $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) oraz zaczynu B (bez zawartości dodatku $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) do poszczególnych formacji skalnych po 2 i 7 dniach hydratacji. Rdzenie nasączone zostały płuczką wiertniczą, a następnie przemyte cieczą buforową oraz cieczą przemywającą

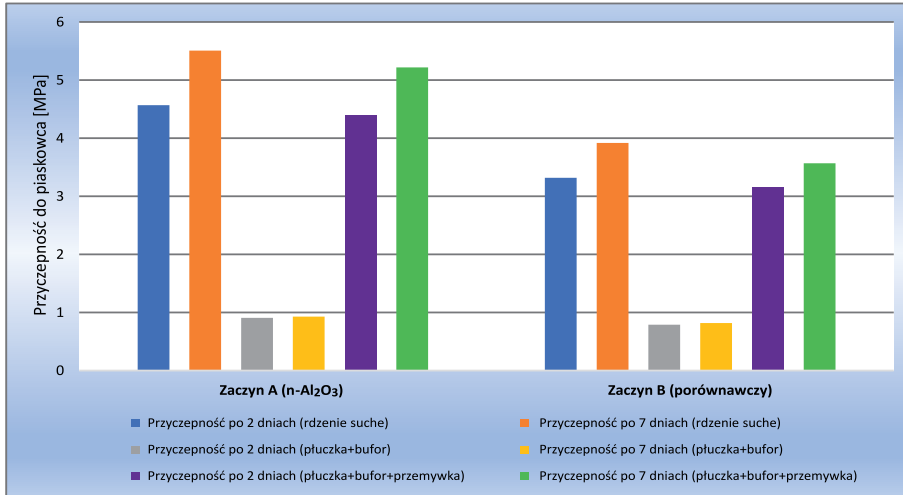
Table 7. Adhesion of cement stone from A slurry (containing $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) and B slurry (without $n\text{-Al}_2\text{O}_3$) to various rock formations after 2 and 7 days of hydration. Cores soaked in drilling mud and then washed with a spacer fluid and washing fluid

Rdzenie nasączone płuczką wiertniczą, a następnie przemyte cieczą buforową oraz cieczą przemywającą		Przyczepność kamienia cementowego		
		do piaskowca	do mułowca	do węgla kamiennego
		[MPa]	[MPa]	[MPa]
Zaczyn A (zawierający dodatek $n\text{-Al}_2\text{O}_3$)	po 2 dniach	4,40	4,00	3,55
	po 7 dniach	5,22	4,14	3,83
Zaczyn B (bez nanododatku)	po 2 dniach	3,15	2,90	2,70
	po 7 dniach	3,57	3,16	3,02

i przemytych cieczą buforową spadła wyraźnie – do około 0,85 MPa. Użycie w kolejnych testach cieczy przemywającej wpłynęło na poprawę przyczepności kamienia cementowego do rdzeni mułowców. Przyczepność ta wyniosła około 4,0–4,1 MPa po 2 i 7 dniach hydratacji.

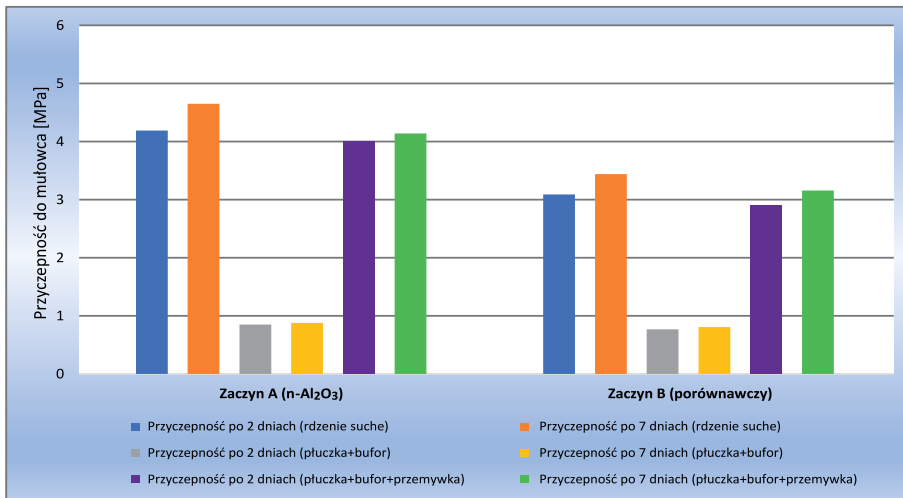
W przypadku próbek wzorcowych wykonanych z węgla po 2 i 7 dniach przyczepność wynosiła około 3,6–3,9 MPa. Na

skutek działania płuczki wiertniczej i cieczy buforowej, podobnie jak we wcześniejszych sytuacjach, zanotowano znaczny spadek wartości przyczepności (po 2 i 7 dniach wyniosła ona około 0,8 MPa). Zastosowanie dodatkowo cieczy przemywającej spowodowało ponowny wzrost wartości przyczepności (po 2 i 7 dniach kamień cementowy uzyskał przyczepność do próbek węgla wynoszącą około 3,6–3,8 MPa).



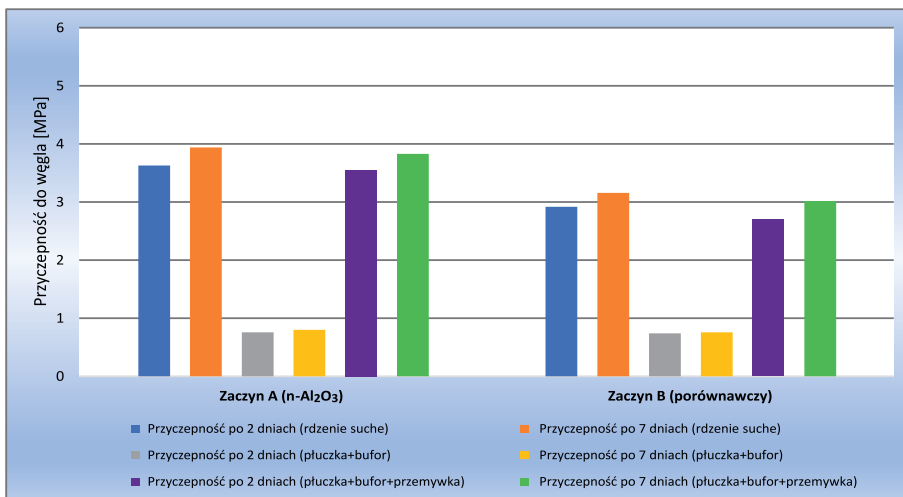
Rysunek 5. Zmiany przyczepności kamienia cementowego do piaskowca po 2 i 7 dniach hydratacji

Figure 5. Changes in adhesion of cement stone to sandstone after 2 and 7 days of hydration



Rysunek 6. Zmiany przyczepności kamienia cementowego do mułowca po 2 i 7 dniach hydratacji

Figure 6. Changes in adhesion of cement stone to mudstone after 2 and 7 days of hydration



Rysunek 7. Zmiany przyczepności kamienia cementowego do węgla po 2 i 7 dniach hydratacji

Figure 7. Changes in adhesion of cement stone to coal after 2 and 7 days of hydration

Badania rdzeni zalanych zaczynem o składzie B (niezawierającym nanododatku)

Próbki zaczynu cementowego o składzie B, niezawierające $n\text{-Al}_2\text{O}_3$, po okresie od 2 do 7 dni posiadały przyczepność wzorcową do piaskowca wynoszącą około 3,3–3,9 MPa (dotyczy to przyczepności dla rdzeni „suchych”, które nie miały kontaktu z płuczką wiertniczą, buforem czy też przemywką). Próbki rdzeni nasączone płuczką wiertniczą, a następnie przemyte cieczą buforową uzyskały znacznie niższe wartości przyczepności (rzędu 0,8 MPa). Po zastosowaniu cieczy przemywającej nastąpił ponowny wzrost wartości przyczepności (po 2 i 7 dniach przyczepność kamienia cementowego do próbek piaskowców uzyskała wartość około 3,2–3,6 MPa).

Z kolei nieco niższe wartości przyczepności kamienia cementowego otrzymano dla rdzeni mułowców. Przyczepność wzorcowa po 2 i 7 dniach wynosiła odpowiednio 3,1–3,4 MPa. Wartość przyczepności w przypadku rdzeni mułowców nasączonych płuczką wiertniczą i przemytych cieczą buforową spadła wyraźnie – do około 0,8 MPa. W kolejnych testach użycie cieczy przemywającej wpłynęło na poprawę przyczepności kamienia cementowego do rdzeni mułowców. Przyczepność ta wyniosła około 2,9–3,2 MPa po 2 i 7 dniach hydratacji.

W ostatniej serii badawczej testowano próbki rdzeni powstałych z węgla kamiennego. W przypadku próbek wzorcowych po 2 i 7 dniach przyczepność wynosiła około 2,9–3,2 MPa. Na skutek działania płuczki wiertniczej i cieczy buforowej, podobnie jak we wcześniejszych przypadkach, zanotowano znaczny spadek wartości przyczepności (do około 0,75 MPa). Zastosowanie dodatkowo cieczy przemywającej spowodowało ponowny wzrost wartości przyczepności (po 2 i 7 dniach kamień cementowy uzyskał przyczepność do próbek węgla kamiennego wynoszącą około 2,7–3,0 MPa).

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych można stwierdzić, że wprowadzenie do receptur dodatku $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ w wyraźny sposób polepsza parametry technologiczne otrzymanych zaczynów cementowych. Optymalna koncentracja dodatku $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ w zaczynie cementowym wynosi około 1% w stosunku do masy cementu (w badaniach prowadzonych w INiG – PIB dla mniejszych i większych koncentracji nanotlenku glinu uzyskano słabsze rezultaty). Generalnie należy podkreślić, że zaczyn zawierający dodatek 1% $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ znacznie zwiększał przyczepność kamienia cementowego do formacji skalnej. Uzyskane wartości przyczepności dla zaczynu z $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ w porównaniu z wartościami otrzymanymi dla zaczynu konwencjonalnego (tj. bez dodatku nanokomponentu) są około 30–40% wyższe.

Po analizie przyczepności kamienia cementowego (z dodatkiem i bez dodatku nanokomponentu) do różnego rodzaju badanych skał stwierdzono, że: najwyższą przyczepność zanotowano w przypadku piaskowca, nieco niższą – mułowca (około 80–85% wartości przyczepności uzyskanej dla piaskowca), a najniższą – węgla (około 70–75% wartości przyczepności uzyskanej dla piaskowca). Zależność ta zachodzi w podobny sposób w przypadku rdzeni „suchych”, jak i przemytych płuczką, buforem oraz cieczą przemywającą.

Należy też zwrócić uwagę na niezwykle istotną rolę odpowiedniego procesu przemywania otworu przed wykonaniem zabiegu cementowania rur okładzinowych. Zastosowanie samej cieczy buforowej (jak pokazują przytoczone w artykule badania) często nie jest wystarczające. Osad z płuczki wiertniczej może zostać wówczas jedynie częściowo usunięty. Dlatego też użycie odpowiednio dobranej cieczy przemywającej podczas zabiegu cementowania będzie skutkowało znacznym wzrostem przyczepności na kontakcie cement–formacja skalna, poprawiając w ten sposób ogólny stan zacementowania otworu wiertniczego.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania przyczepności zaczynów cementowych z dodatkiem nanokomponentów do różnych formacji skalnych* – praca INiG – PIB na zlecenie MEiN; nr archiwalny: DK-4100-0082/2021, nr zlecenia: 0094/KW/2021.

Literatura

- Al-Awad M.N.J., 1997. A Laboratory Study of Factors Affecting Primary Cement Sheath Strength. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 9(1): 113–127. DOI: 10.1016/S1018-3639(18)30670-6.
- Dębińska E., 2016. Wpływ nanotlenków glinu i cynku na parametry świeżego i stwardniałego zaczynu cementowego. *Nafta-Gaz*, 72(4): 251–261. DOI: 10.18668/NG.2016.04.04.
- Dębińska E., Rzepka M., 2016. Nanocząsteczki – nowa droga w kształtowaniu parametrów świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych. *Nafta-Gaz*, 72(12): 1084–1091. DOI: 10.18668/NG.2016.12.11.
- Hadi H.A., Ameer H.A., 2017. Experimental Investigation of Nano Alumina and Nano Silica on Strength and Consistency of Oil Well Cement. *Journal of Engineering*, 23(12): 51–69.
- Ladva H.K.J., Craster B., Jones T.G.J., Goldsmith G., Scott D., 2005. The Cement-to-Formation Interface in Zonal Isolation. *SPE Drill & Compl.*, 20(03): 186–197. DOI: 10.2118/88016-PA.
- León N., Massana J., Alonso F., Moragues A., Sánchez-Espinosa A., 2014. Effect of nano- Si_2O and nano- Al_2O_3 on cement mortars for use in agriculture and livestock production. *Biosystems Engineering*, 123: 1–11. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2014.04.009.
- Li Z., Wang H., He S., Lu Y., Wang M., 2006. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters*, 60(3): 356–359. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.08.061.
- Nazari A., Riahi S., 2011. Al_2O_3 nanoparticles in concrete and different curing media. *Energy and Buildings*, 43(6): 1480–1488. DOI: 10.1016/j.enbuild.2011.02.018.

- Opedal N., Todorovic J., Torsæter M., Vrålstad T., Mushtaq W., 2014. Experimental Study on the Cement-Formation Bonding. *Society of Petroleum Engineers*. DOI: 10.2118/168138-MS.
- Patil R., Deshpande A., 2012. Use of Nanomaterials in Cementing Applications. *Society of Petroleum Engineers*. DOI: 10.2118/155607-MS.
- Radonjic M., Oyibo A., 2014. Experimental Evaluation of Wellbore Cement-Formation Shear Bond Strength in Presence of Drilling Fluid Contamination. *5th International Conference on Porous Media and Their Applications in Science, Engineering and Industry, Kona, Hawaii, USA*. <https://dc.engconfintl.org/porous_media_V/17/> (dostęp: 05.09.2021).
- Rueda F., Heathman J., Serrano M., 2003. Hole Cleaning and Cement Design for Specific Formation Types. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado*. DOI: 10.2118/84560-MS.
- Rzepka M., Kędziński M., 2020. Możliwości zastosowania nanotlenku glinu w zaczynach cementowych przeznaczonych do uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych. *Nafta-Gaz*, 76(1): 46–56. DOI: 10.18668/NG.2020.01.06.
- Santra A., Boul P.J., Pang X., 2012. Influence of Nanomaterials in Oilwell Cement Hydration and Mechanical Properties. *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*. DOI: 10.2118/156937-MS.
- Wilk K., Kasza P., Czupski M., 2014. Zastosowanie nanocieczy jako dodatków wspomagających proces wypierania ropy naftowej. *Nafta-Gaz*, 70(1): 14–20.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- PN-EN ISO 10426-1:2009 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 1: Specyfikacja.
- PN-EN ISO 10426-2:2003 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych – Część 2: Badania cementów wiertniczych.



Dr inż. Marcin RZEPKA
Kierownik Laboratorium Zaczynów Uszczelniających
w Zakładzie Technologii Wiercenia
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: marcin.rzepka@inig.pl



Mgr inż. Miłosz KĘDZIERSKI
Asystent w Zakładzie Technologii Wiercenia
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: milosz.kedzierski@inig.pl