

**Andrzej Gonet*, Aleksandra Jamrozik*,
Witold Brylicki**, Lucyna Czekaj***

ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW WIERTNICZYCH JAKO DODATKU DO ZACZYNÓW CEMENTOWYCH***

1. WSTĘP

Prowadzenie prac wiertniczych może stwarzać zagrożenia dla środowiska naturalnego głównie na skutek powstających podczas wiercenia odpadów wiertniczych o specyficznych właściwościach.

Zaostrzające się przepisy w zakresie ochrony środowiska naturalnego stwarzają przed wiertnictwem coraz wyższe wymagania w zakresie gospodarki odpadami wiertniczymi. Odpady wiertnicze w głównej mierze składają się z zużytych płuczek wiertniczych oraz ze zwiercin powstałych w czasie wiercenia otworu. Są to odpady, które stwarzają problemy z ich zagospodarowaniem, ponieważ ich charakter może się zmieniać w zależności od charakteru chemicznego użytej płuczki, warunków geologiczno-technologicznych wiercenia. Aktualnie w światowej polityce zarządzania środowiskiem zdecydowanie preferuje się metody postępowania z odpadami wiertniczymi oparte na recyklingu, których realizacja prowadzi do kompleksowego ich zagospodarowania.

W prezentowanej pracy zostały omówione rezultaty wykorzystania odpadów wiertniczych jako dodatków mineralnych do sporządzania mieszanin wiążących na bazie cementu hutniczego CEM III/A.

Z informacji literaturowych [1, 2, 5, 11] wynika, że próby związane z wykorzystaniem zużytych płuczek wiertniczych na tworzywo uszczelniające były podjęte w latach 90. XX w. Metoda ta polegała na sporządzaniu mieszanin wiążących z wykorzystaniem zużytych płuczek jako cieczy zarobowych.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków

*** Praca została sfinansowana ze środków KBN jako projekt badawczy nr 18.18.190.387

Odpadowe płuczki, które po procesie wiercenia są skażone wodami złożowymi czy też technologicznymi, lub zawierają w swym składzie inne związki powodujące to, że taki materiał wprowadzany do matrycy cementowej sprawia, iż zaczyn cementowy nie wykazuje zdolności wiązania i twardnienia. W związku z tym, należało podjąć próbę uzdatnienia odpadowych płuczek tak, aby stworzyć warunki powtórnego wykorzystania zużytych płuczek, np. jako materiał do cementacji kolumny rur okładzinowych lub do prac wzmacniających górotwór metodami iniekcji otworowej [4].

W tej sytuacji zdecydowano się na prażenie odpadowych płuczek wiertniczych w temperaturze 650°C przy czasie ekspozycji 2 godziny. Celem obróbki cieplnej – procesu wypalania jest:

- wypalenie się zanieczyszczeń organicznych z odpadów wiertniczych w temperaturze do 500°C (są one główną przyczyną spowolnienia lub całkowitego zahamowania procesu hydratacji i hydrolizy składników mineralnych cementu);
- dehydroksylacja wodorotlenku wapniowego Ca(OH)_2 zawartego w odpadach wiertniczych w temperaturze 450–500°C do uzyskania wysoko reaktywnego nie spieczonego CaO ;
- przemiana polmofriczna β -kwarc w α' -kwarc w temperaturze 573°C i uzyskanie produktu – odmiany polimorficznej o wysokiej aktywności pucolanowej, przy krótkiej ekspozycji produktu przemiany w temperaturze 573–650°C;
- zachowanie w stanie niezdekarbonatyzowanym dolomitu soli podwójnej wapnia i magnezu oraz węglanu wapniowego w postaci kalcytu CaCO_3 , podwyższającego odporność stwardniałych zaczynów cementowych na korozję siarczanową i siarczano-magnezową, na drodze tworzenia się uwodnionego węglanoglinianu wapniowego zamiast siarczanoglinianów wapniowych, monosulfoglinianu wapniowego, wtórnego ettringitu.

2. BADANIA LABORATORYJNE

W badaniach wykorzystano:

- odpady wiertnicze po procesie odwodnienia na prasie filtracyjnej,
- filtrat po procesie odwodnienia odpadu,
- cement hutniczy CEM III/A 32,5 NA jako spoiwo mineralne.

Z tego względu, iż badane odpady charakteryzowały się znacznym uwodnieniem, konieczne było pozbawienie ich płynnych właściwości w procesie odwodnienia na prasie filtracyjnej [6]. Po procesie odwodnienia odpady wiertnicze charakteryzowały się zawartością suchej masy w przedziale od 40 do 60% zawartości. Filtrat z odwodnionego odpadu został wykorzystany jako ciecz zarobowa do sporządzania zaczynów cementowych.

W tabeli 1 podano skład chemiczny próbki odpadu wiertniczego po procesie odwodnienia (placka filtracyjnego), a w tabeli 2 skład chemiczny filtratu po odwodnieniu odpadów wiertniczych.

Odpady wiertnicze po odwodnieniu na prasie filtracyjnej zostały rozdrobnione i zhomogenizowane w celu uformowania elementów drobnowymiarowych w postaci sześcianów o wymiarach 60×60×60 mm. Następnie próbki wysuszono w temperaturze 105°C przez 24 godz. i wkładano je do pieca w celu wypalenia. Próbki w temperaturze 650°C były przetrzymane przez 2 godz. Po wypaleniu próbki zostały rozdrobnione, zmielone i użyte jako dodatek mineralny – pucolana przemysłowa do sporządzania mieszanin wiążących na bazie cementu hutniczego CEM III A.

Tabela 1

Wynik analizy chemicznej próbki placka filtracyjnego [3]

Składnik	Zawartość [% wag]
SiO ₂	47,1
Al ₂ O ₃	12,37
CaO	10,81
MgO	1,47
Fe ₂ O ₃	5,66
Na ₂ O	2,89
K ₂ O	3,17
BaO	1,14
SrO	0,11
P ₂ O ₅	0,08
SO ₃	0,214
C _{org}	1,61
CO ₂	8,01
MnO	0,07
TiO ₂	0,11
Zn ²⁺	0,0425
Pb ²⁺	0,0043
Cd ²⁺	0,00013
Cr ³⁺	0,017
Ni ²⁺	0,0021
Cu ²⁺	0,0042
Cl ⁻	0,45
F	0,00048
NH ₄	0,00025

Tabela 2

Skład chemiczny filtratu z odwodnienia odpadów wiertniczych [4]

Składnik	mg/dm ³	Niepewność pomiaru
Na ⁺	1265	± 14,52
K ⁺	2240	± 25,31
Mg ²⁺	17,25	± 0,086
Ca ²⁺	480,00	± 7,2
Ba ²⁺	0,54	± 0,032
Al ³⁺	0,66	± 0,079
Fe ³⁺	0,54	± 0,07
Zn ²⁺	0,22	± 0,011
Cd ²⁺	<0,004	± 0,00002
Cu ²⁺	0,029	± 0,001
Pb ²⁺	<0,01	± 0,001
Ni ²⁺	0,087	± 0,006
Co ²⁺	0,0084	± 0,0003
Ag ⁺	<0,003	± 0,0001
As ³⁺	<0,02	± 0,005
Cr ³⁺	<0,003	± 0,0001
Cl ⁻	220000	
SO ₄ ²⁻	593	± 29,6

Metodyka badań oparta była o poniższe normy:

- zaczyny cementowe zostały sporządzone w oparciu o normę PN:EN ISO 10426-2:2003 *Przemysł naftowy i gazowniczy. – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych. Część 2 – Badania cementów wiertniczych* [9];
- pomiar parametrów technologicznych świeżych zaczynów cementowych dokonano w oparciu o normę PN:EN ISO 10426-2:2003 [9];
- początek czasu wiązania zaczynów zbadano aparatem Vicata zgodnie z normą PN-EN 196-3:2006 *Metody badania cementu. Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości* [8]. Określono również koniec czasu wiązania aparatem Vicata. Dokładność pomiaru wynosiła ±5 minut.

Z badanych zaczynów sporządzono belki o wymiarach 40×40×160 mm. Po 24 godzinach beleczki oraz walce rozformowywano i umieszczano w kuwecie z wodą o temperaturze 20°C (± 2°C). Tak przygotowane próbki, dojrzewały przez 28 dni, a po tym czasie zosta-

ły poddane dwukrotnemu procesowi autoklawizacji. Proces autoklawizacji prowadzony był w atmosferze nasyconej pary wodnej w temperaturze 180–190°C, przy ciśnieniu 20 MPa. Czas autoklawizacji wynosił 28 godzin. Na tak przygotowanych stwardniałych zaczynach cementowych zostały przeprowadzone dalsze badania.

W celu przeprowadzenia badań chemicznych 100 gramów rozdrobnionego, stwardniałego zaczynu cementowego zalewano 1 dm³ wody. Zawartości wylugowanych elementów zostały określone przy użyciu metod absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) na spektrofotometrze Philips PU – 9100x.

W dalszej kolejności wykonano badania wytrzymałości na zginanie i ściskanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN 196-1:2006 *Metody badania cementu. Oznaczenie wytrzymałości* [7].

Natomiast pomiar składu fazowego za pomocą analizy rentgenowskiej wykonano metodą proszkową Debye’a–Scherrera–Hulla przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS PW – 1040.

3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

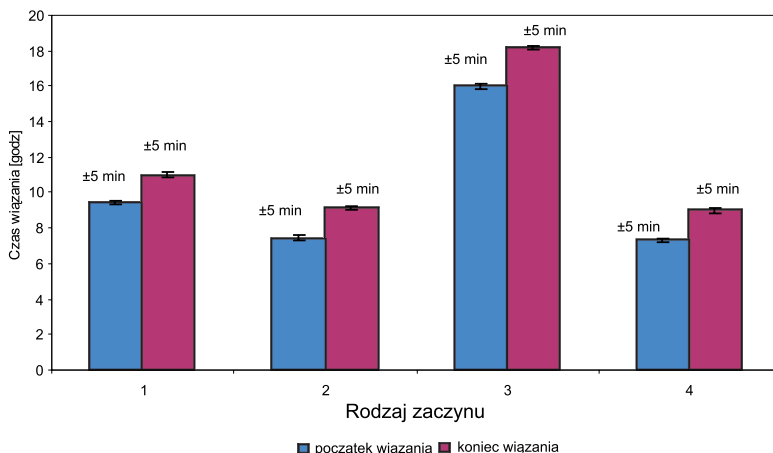
W tabeli 3 zostały przedstawione receptury badanych zaczynów oraz parametry technologiczne.

Tabela 3

Receptury zaczynów cementowych oraz parametry technologiczne świeżych zaczynów określone laboratoryjnie w temperaturze 20°C ±2°C [4]

Oznaczenie zaczynu	Współczynnik wodno-cementowy w/c	Rodzaj cieczy zarobowej		CEM III/A 32,5 [%]	Produktu prażenia zużytych płuczek wiertniczych [%]	Gęstość [kg/m ³]	Rozlewność [mm]	Filtracja [cm ³ /s]
		Woda wodociągowa	Filtrat z odwodnienia zużytych płuczek wiertniczych					
1/0,6	0,6	×		100	–	1730 ± 18	185	62/10
2/0,6	0,6		×	100	–	1760 ± 23	220	61/17
3/0,6	0,6	×		80	20	1740 ± 24	160	41,5/25
4/0,6	0,6		×	80	20	1770 ± 23	180	33/13

Wyniki badań początku i końca czasu wiązania zaczynów cementowych przedstawiono na rysunku 1.

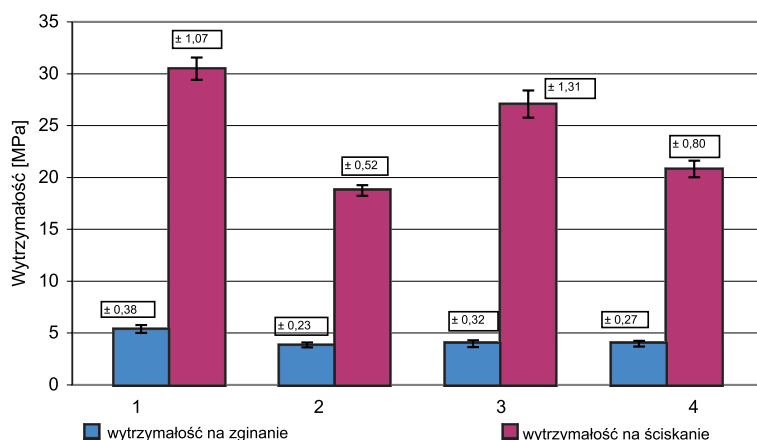


Rys. 1. Zmiany czasów początków i końca wiązania zaczynów cementowych o $w/c = 0,6$ i o składach podanych w tabeli 3 [4]

Na podstawie analizy uzyskanych wyników można stwierdzić, że dodatek produktów prażenia zużytych płuczek do sporządzania mieszanin wiążących na bazie cementu hutniczego CEM III/A 32,5 NA powoduje:

- wzrost gęstości,
- obniżenie filtracji,
- zmianę parametrów reologicznych
- wydłużenie początku i końca czasu wiązania.

Wytrzymałość mechaniczną na zginanie i ściskanie stwardniałych zaczynów cementowych dojrzewających w warunkach hydrotermalnych przez 28 godzin przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wytrzymałość na zginanie i ściskanie stwardniałych zaczynów cementowych o $w/c = 0,6$ i o składach podanych w tabeli 3 [4]

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że dodatek zużytych płuczek powodują nieznaczne obniżenie parametrów wytrzymałościowych stwardniałych zaczynów cementowych. Jednakże należy zauważyć, że dodatek 20% produktów prażenia odpadowych płuczek do zaczynu na bazie solanki powoduje podwyższenie jego wytrzymałości na ściskanie w stosunku do zaczynu zarobionego na solance, ale bez dodatku produktów prażenia płuczek.

Wyniki badań wymywalności w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi [10] przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Analiza wyciągów wodnych z badanych zaczynów cementowych [4]

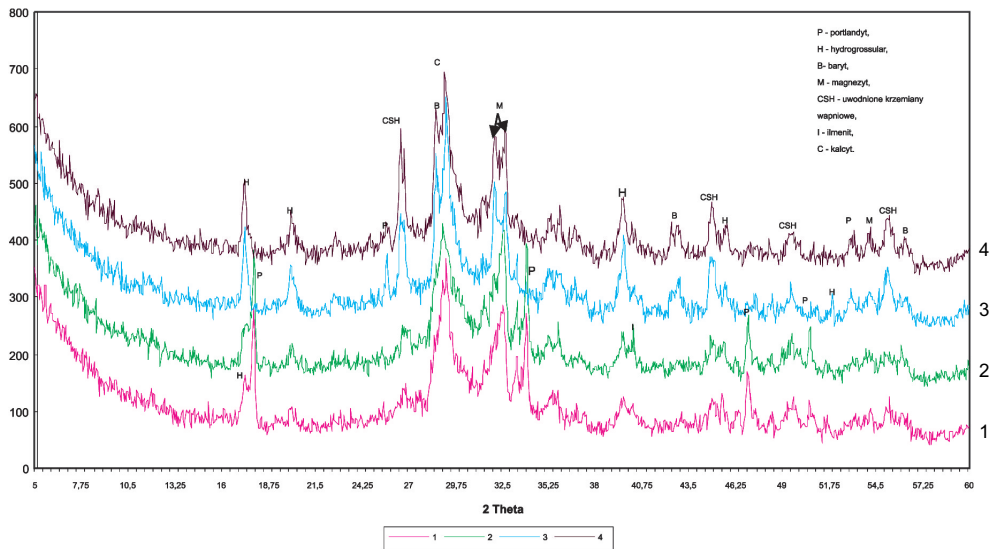
Oznaczony składnik	Wartość dopuszczalna [mg/dm ³]	CEM III/A 32,5 NA na bazie wody pitnej		CEM III/A 32,5 NA na bazie solanki z odwodnienia odpadu		CEM III/A 32,5 NA + 20% odpadu na bazie wody pitnej		CEM III/A 32,5 NA + 20% odpadu na bazie solanki	
		Wynik	Niepewność pomiaru	Wynik	Niepewność pomiaru	Wynik	Niepewność pomiaru	Wynik	Niepewność pomiaru
Na ⁺	800	125,0	± 0,65	379,90	± 1,22	198,70	± 6,46	358,20	± 0,26
K ⁺	80	174,50	± 3,30	236,70	± 2,66	306,60	± 5,43	326,70	± 0,20
Ba ²⁺	2	1,155	± 0,020	1,814	± 0,010	0,151	± 0,002	0,259	± 0,004
Fe ²⁺	10	0,012	± 0,000	0,016	± 0,000	0,024	± 0,000	0,029	± 0,000
Mn ²⁺	0,8	0,0070	± 0,000	0,0030	± 0,000	0,0060	± 0,000	0,0060	± 0,000
Zn ²⁺	2,0	0,034	± 0,0000	0,025	± 0,0000	0,014	± 0,0000	0,013	± 0,0000
Cu ²⁺	0,5	0,00510	± 0,00001	0,01280	± 0,00020	0,00520	± 0,00001	0,01100	± 0,00010
Ni ²⁺	2,0	0,00470	± 0,0000	0,00660	± 0,0000	0,00330	± 0,0000	0,00390	± 0,0000
Pb ²⁺	0,5	0,00160	± 0,0000	0,00210	± 0,0000	0,00021	± 0,0000	0,00027	± 0,0000
Cd ²⁺	0,2	0,00003	± 1×10 ⁶	0,00004	± 1×10 ⁶	0,00002	± 1×10 ⁶	0,00004	± 1×10 ⁶
Cr ³⁺	0,5	0,00850	± 0,000	0,01500	± 0,0000	0,02200	± 0,0000	0,02600	± 0,0000
Cl ⁻	1000	193,0		731,0		598,0		914,0	
SO ₄ ²⁻	500	28,50	± 0,90	28,50	± 0,90	180,00	± 0,90	200,00	± 0,90

Porównując otrzymane wyniki badań z dopuszczalnymi wartościami zanieczyszczeń, jakie można wprowadzać do wód lub do ziemi, zestawionymi w tabeli 4, należy zauważyć, że przekroczone zostały jedynie dopuszczalne wartości potasu (wg normy powinno być do 80 mg/dm³) w badanych zaczynach. Pozostałe składniki nie wykazały przekroczeń dopuszczalnej normy.

Konieczność rozdrobnienia materiału, spowodowała odsłonięcie nowych powierzchni, na których zaszło dodatkowe zjawisko ługowania. Zatem stężenie wylugowanych elementów w roztworze będzie nieco wyższe niż w przypadku kontaktu nie rozdrobnionego kamienia cementowego z wodą [4].

Na rysunku 3 przedstawiono dyfraktogramy XRD stwardniałych zaczynów o w/c równym 0,6.

Uzyskane wyniki badań składu fazowego stwardniałych zaczynów cementowych sporządzonych na bazie cementu hutniczego CEM III/A NA zarobionych na bazie wody wodociągowej świadczą o tym, że dodatek prażonych płuczek nie wpływa destrukcyjnie na hydratację badanych zaczynów. W zaczynach z dodatkiem prażonych płuczek występują głównie takie same fazy jak w zaczynie „świadku”, jedynych różnic, jakich można się dopatrywać, to zawartość ilościowa poszczególnych faz.



Rys. 3. Dyfraktogramy XRD stwardniałych badanych zaczynów cementowych [4]

4. WNIOSKI

- 1) Wpływ dodatku mineralnego w postaci produktów uzdatniania odpadów wiertniczych według opisanego sposobu powoduje:
 - istotny wpływ na parametry technologiczne zarówno świeżych, jak i stwardniałych zaczynów cementowych z cementu hutniczego CEM III/A,
 - podwyższenie potencjału immobilizacyjnego matrycy cementowej cementu hutniczego poprzez tworzenie się dodatkowych ilości fazy CSH,
 - spełnienie wymagań norm na jakość odcieków emitowanych do środowiska gruntowo-wodnego w zakresie emisji substancji szkodliwych.

- 2) Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych można stwierdzić, że celowe jest stosowanie produktów uzdatniania odpadów wiertniczych w charakterze dodatku mineralnego o cechach pucolany przemysłowej potencjalnego składnika zaczynów cementowych, ponieważ otrzymuje się kompleksową utylizację odpadów wiertniczych.

LITERATURA

- [1] Bengé Q.G., Webster W.W.: *Blast furnace slag slurries may have limits for oilfield use*. Oil & Gas Journal 18th July 1994
- [2] Gonet A.: *Metody przetwarzania organiczno-mineralnych odpadów wiertniczych w aspekcie ich zagospodarowania*. Praca zbiorowa, Kraków, 2006
- [3] Growcock F.B., et. al.: *Designing Invert Drilling Fluids to Yield Environmentally Friendly Drilled Cuttings*. IADC/SPE Drilling Conference, Texas, 26–28 February 2002
- [4] Jamrozik A.: *Wpływ wybranych czynników chemicznych i fizycznych na właściwości zużytych płuczek wiertniczych*. Praca doktorska, Kraków 2009
- [5] Jawanmardi K., Flodberg K.D., Nahm J.J.: *Mud to cement technology proven in offshore drilling project*. Oil & Gas Journal Special 15th, Feb 1993
- [6] Macnar K.: *Unieszkodliwianie płuczek i innych odpadów wiertniczych*. „Nowe Technologie w Geologii Naftowej, Wiertnictwie, Eksploatacji Otworowej i Gazownictwie”, Krynica Zdrój, 2005
- [7] PN-EN 196-1:2006: *Metody badania cementu. Oznaczenie wytrzymałości*
- [8] PN-EN 196-3:2006: *Metody badania cementu. Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości*
- [9] PN:EN ISO 10426-2:2003: *Przemysł naftowy i gazowniczy. – Cementy i materiały do cementowania otworów wiertniczych. Część 2 – Badania cementów wiertniczych*
- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego Dz. U., Nr 137, poz. 984
- [11] Schlemer R.P., am N.E., Edwards T.M., Vziano R.C.: *Drilling Fluid Conversion and Use of Portland or Blast-Furnace-Slag Cement*. SPE Drilling & Completion, Dec 1994