

**Stanisław Stryczek*, Mirosław Sowa*, Tomasz Śliwa*,
Andrzej Gonet*, Aneta Sapińska-Śliwa***

BADANIA ŚWIEŻYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH Z DODATKIEM GRAFITU**

1. WPROWADZENIE

Podczas wykonywania otworowych wymienników ciepła bardzo ważne jest zastosowanie odpowiedniego zaczynu uszczelniającego otwór po zapuszczeniu rur wymiennika. Użycie odpowiedniego zaczynu cementowego ma na celu przede wszystkim odizolowanie różnych warstw wodonośnych, aby nie doszło do zanieczyszczenia wód podziemnych. Podstawowym wymaganiem stawianym zaczynom uszczelniającym jest ich jak największa trwałość i jak najmniejsza przepuszczalność po stwardnieniu w otworze. Cechą szczególnie pożądaną w przypadku uszczelniania otworowych wymienników ciepła jest możliwie najwyższa zdolność do przewodzenia energii cieplnej. Zaczyn o takich właściwościach umożliwia efektywny transport ciepła z wymiennika do górotworu podczas jego wygrzewania oraz – w przypadku odwrotnym – poboru ciepła z otworu. Trzecim czynnikiem istotnym w przypadku zaczynów uszczelniających są ich parametry przed stwardnieniem. Aby zaczyn był możliwie łatwy do wtłoczenia do otworu, powinien mieć odpowiednie właściwości.

Otrzymanie zaczynu cementowego spełniającego wszystkie te wymagania jest bardzo trudne. Dlatego w tej pracy przedstawione zostały badania różnych zaczynów. Jako czynnik poprawiający przewodność cieplną zastosowano grafit. Jego użycie w zaczynach uszczelniających do wymienników otworowych było przedmiotem zgłoszenia patentowego [2].

2. RECEPTURY BADANYCH ZACZYNÓW

Przygotowano i zbadano łącznie sześć receptur zaczynów. Do ich sporządzenia użyto wody oraz składników stałych, którymi były bentonit, cement i grafit.

* AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Kraków

** Praca zrealizowana w ramach grantu MNiSW nr N N524 353738, nr umowy AGH 18.18.190.505

W badaniach wykorzystano bentonit sodowy naturalny z Zębca. Głównym składnikiem bentonitów jest montmorillonit. Według światowych norm bentonitem nazwano taką skałę ilastą, która zawiera nie mniej niż 75% montmorillonitu. Zasadniczymi cechami bentonitu, wynikającymi z osobliwości budowy minerałów ilastych, są wysoka dyspersyjność, zdolność do adsorpcji, wymiany jonowej, pęcznienia oraz przejawiania właściwości tiksotropowych w zawiesinach wodnych. Bentonity mają za zadanie ograniczać przepuszczalność wody w stwardniałych zaczynach, a także zmniejszać odstęp. W niniejszych badaniach dodano 3% bentonitu w odniesieniu do sumy stałych składników mieszanki [14].

Spośród szerokiej gamy dostępnych na rynku cementów wybrano CEM II/B-V 32,5 R. Jest to cement portlandzki popiołowy klasy 32,5 z dodatkiem lotnego popiołu krzemionkowego. Głównymi kryteriami wyboru danego cementu były jego cena oraz ogólna dostępność w porównaniu z zaawansowanymi cementami stosowanymi w wierceniach naftowych. Mimo spełnienia tych warunków cement CEM II/B-V 32,5 R jest środkiem wykazującym się odpowiednimi właściwościami, tj. niskim skurczem, wysoką wytrzymałością w długich okresach dojrzewania oraz korzystnym wpływem na pompowalność zaczynu.



Rys. 1. Grafit płatkowy wykorzystany do badań

Aby zwiększyć przewodność cieplną, do zaczynu cementowego dodano grafit płatkowego firmy Sinograf SA [4] o oznaczeniu FG-192. Grafit płatkowy jest odmianą grafitu naturalnego, który jest wynikiem metamorfizmu bogatych w węgiel substancji organicznych. Ma wysoko uporządkowaną strukturę krystaliczną i charakterystyczny metaliczny połysk, z tego względu nazywany jest również grafitem srebrzystym lub krystalicznym (rys. 1).

Podstawowe właściwości grafitu to dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne [3], niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, wysoka odporność chemiczna i termiczna, doskonałe właściwości smarne. Charakter budowy przestrzennej grafitu płatkowego powoduje łatwość zrywania wiązań pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami i tworzenie struktury łuskowatej, nawet przy największym rozdrobieniu. Konsekwencją warstwowej budowy jest również znaczna anizotropia właściwości grafitu płatkowego.

Czynnikami zmiennymi próbek zaczynu były:

- współczynnik wodno-mieszaninowy ($w/m = 1,0$ oraz $w/m = 0,8$),
- procentowa zawartość grafitu w stosunku do sumy masy wszystkich składników stałych (0%, 10% oraz 30%).

Na podstawie przyjętych kryteriów oraz proporcji opracowano sześć receptur, na podstawie których wykonano zaczyny cementowe. Ilość poszczególnych składników podano w tabeli 1.

Tabela 1
Receptury poszczególnych zaczynów cementowych

		Współczynnik wodno-mieszaninowy						
		w/m = 1,0			w/m = 0,8			
Numer próbki	–	I	II	III	IV	V	VI	
Udział grafitu	%	0	10	30	0	10	30	
Woda	g	2000	2000	2000	1600	1600	1600	
Składniki stałe	bentonit	g	60	60	60	60	60	60
	grafit	g	0	200	600	0	200	600
	cement	g	1940	1740	1340	1940	1740	1340
	suma	g	2000	2000	2000	2000	2000	2000

Wykonanie każdego zaczynu rozpoczęto od odmierzenia odpowiedniej ilości wody. Następnie dodano bentonit i za pomocą mieszadła obrotowego dokładnie wymieszano. Ciągłe mieszając, stopniowo wsypywano cement, aż do uzyskania jednolitej konsystencji. W następnej kolejności dodano grafit i dokładnie wymieszano.

Tak uzyskane zaczyny posłużyły do przeprowadzenia szeregu badań. Dlatego z otrzymanych zaczynów wykonano:

- badania parametrów świeżych zaczynów cementowych,
- płaskie, okrągłe próbki w celu pomiaru współczynnika przepuszczalności cieplnej,
- próbki w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 160 mm × 40 mm × 40 mm w celu zbadania wytrzymałości stwardniałych zaczynów na ściskanie oraz zginanie.

3. BADANIA ŚWIEŻYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Badania świeżych zaczynów cementowych wykonano na podstawie norm [13, 14]. Przeprowadzono pomiary:

- gęstości,
- rozlewności,
- lepkości umownej,
- filtracji właściwej (rzeczywistej),
- pH filtratu,
- parametrów reologicznych:
 - lepkości plastycznej,
 - lepkości pozornej,
 - granicy płynięcia.

Wszystkie badania zostały wykonane w Laboratorium Geoinżynierii na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie.

Pomiar gęstości wykonano za pomocą odpowiednio wyskalowanej ramiennej wagi płuczkowej firmy Baroid. Wyniki pomiarów w odniesieniu do poszczególnych zaczynów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Zestawienie parametrów zaczynów dla różnych próbek

		Współczynnik wodno-mieszaninowy					
		w/m = 1,0			w/m = 0,8		
Numer próbki	–	I	II	III	IV	V	VI
Udział grafitu	%	0	10	30	0	10	30
Gęstość	g/cm ³	1,48	1,47	1,44	1,51	1,49	1,48
Rozlewność	mm	250	185	150	170	110	niemie- rzalne
Objętość filtratu	ml	83	74	61	73	64	56
pH filtratu	–	12	11	11	12	11	11
Lepkość plastyczna	mPa·s	12	12	13	12	16	niemie- rzalne

Jak można się było spodziewać, gęstość rośnie wraz ze spadkiem współczynnika wodno-mieszaninowego, natomiast gęstość obniża się wraz ze wzrostem zawartości grafitu w zaczynie.

Badanie rozlewności pozwala w sposób przybliżony określić przewidywany stopień przetłaczalności zaczynu w otworze. Badanie rozlewności zaczynu cementowego wykonano stożkiem ściętym AzNII. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 2.

Dodanie grafitu oraz obniżenie współczynnika wodno-mieszaninowego powoduje znaczny spadek rozlewności zaczynu.

Pomiar lepkości umownej przeprowadzono za pomocą kubka Forda. Wyniki pomiarów zawarto w tabeli 3, podając czas wypływu w sekundach.

Tabela 3

Zależność lepkości umownej od zawartości grafitu

		Współczynnik wodno-mieszaninowy					
		w/m = 1,0			w/m = 0,8		
Numer próbki	–	I	II	III	IV	V	VI
Udział grafitu	%	0	10	30	0	10	30
Lepkość umowna	s	22,45	9,9*	brak wypływu			

* Po 9,9 s wypływ ustał.

Zawartość grafitu powoduje obniżenie lepkości umownej. W przypadku niskiego współczynnika w/m nie zaobserwowano w ogóle wypływu zaczynu z kubka, co świadczy o słabej jego przetłaczalności.

Pomiar filtracji przeprowadza się za pomocą prasy filtracyjnej Baroid przy różnicy ciśnień 0,7 MPa, przy czym różnica ta powinna być osiągnięta w czasie nie dłuższym niż 5 s. Otrzymaną objętość filtratu przedstawiono w tabeli 2. Ograniczenie filtracji jest bardzo ważne ze względu na ochronę środowiska (wód podziemnych).

Skalę kwasowości/zasadowości filtratu określono za pomocą papierka lakmusowego. Wyniki pomiarów prezentowane są w tabeli 2.

Wszystkie zaczyny cementowe charakteryzują się wysokim stopniem pH (charakter zasadowy), co wynika bezpośrednio ze sposobu tworzenia składników zaczynu. Wyniki badań wskazują na to, że zawartość grafitu powoduje obniżenie stopnia pH filtratu, jednak w niewielkim zakresie.

Pomiar parametrów reologicznych przeprowadzono za pomocą lepkościomierza obrotowego Chan 35 API Viscometer o dwunastu prędkościach obrotowych oraz płynnej regulacji obrotów. Dzięki pomiarowi kąta skręcenia przy prędkości obrotowej $\Phi = 600$ obr/min oraz $\Phi = 300$ obr/min można obliczyć lepkość plastyczną:

$$\Phi_p = \Phi_{600} - \Phi_{300}, \text{ mPa}\cdot\text{s} \quad (1)$$

Na podstawie otrzymanych odchyleń obliczono lepkość plastyczną. Wyniki zawarto w tabeli 2.

Badania własności reologicznych zaczynów uszczelniających nie wykazały dużej ich zmienności w zależności od zawartości grafitu. Większy wpływ na zmianę parametrów reologicznych ma obniżenie współczynnika wodno-mieszaninowego.

4. DOBÓR MODELU REOLOGICZNEGO DO BADANYCH ZACZYNÓW

Prawidłowo dobrany model reologiczny pozwala dokładnie określić rzeczywiste opory przepływu płynu wiertniczego oraz zoptymalizować parametry technologii uszczelniania otworu.

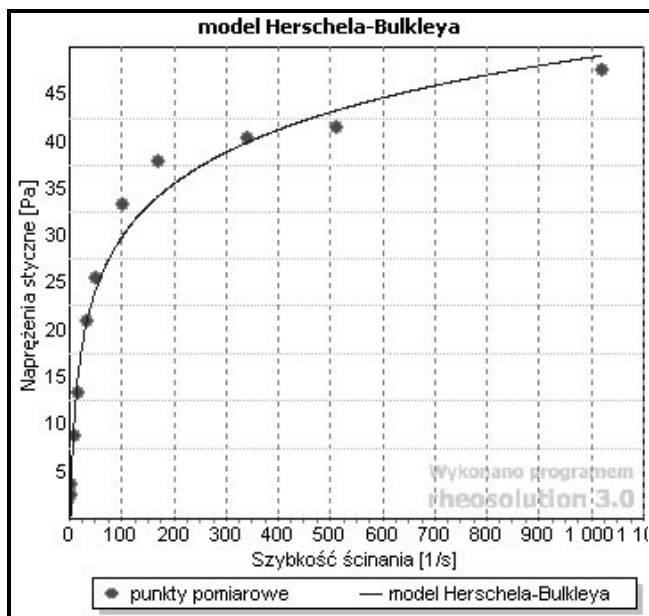
Obecnie w celu doboru modelu reologicznego stosuje się odpowiednie programy numeryczne, których podstawową zaletą w porównaniu z metodami analitycznymi jest oszczędność czasu oraz mniejsze prawdopodobieństwo pomyłki. Jednym z takich programów jest RheoSolution, który został opracowany w Katedrze Wiertnictwa i Geoinżynierii Akademii Górniczo-Hutniczej [5–8]. Za jego pomocą wybrano optymalny model reologiczny.

W tym celu przeprowadzono pomiary kątów odchylenia za pomocą lepkościomierza obrotowego Chan. Wyniki podano w tabeli 4. Próbką VI ($w/m = 0,8$; 30% grafitu) nie została przebadana lepkościomierzem. Wynika to z faktu, że wykonany wg tej receptury zaczyn cementowy nie miał właściwości płynnych.

Tabela 4

Wyniki pomiarów kątów odchylenia lepkościomierzem obrotowym

		Współczynnik wodno-mieszaninowy					
		w/m = 1,0			w/m = 0,8		
Numer próbki	–	I	II	III	IV	V	VI
Udział grafitu	%	0	10	30	0	10	30
Prędkość obrotowa lepkościomierza, obr/min	1	6	4	7	4	3	niemierzalne
	2	7	5	7	6	4	
	3	8	7	8	8	5	
	6	15	17	13	14	7	
	10	21	26	21	33	9	
	20	33	41	36	58	26	
	30	41	50	44	91	31	
	60	44	65	51	120	80	
	100	47	74	58	131	95	
	200	52	79	62	137	125	
	300	55	81	71	141	131	
600	67	93	84	153	147		



Rys. 2. Graficzna ilustracja krzywej płynięcia zaczynu

Otrzymane za pomocą lepkościomierza obrotowego wyniki badania każdej próbki wprowadzono do programu RheoSolution. Optymalnym modelem reologicznym dla wszystkich przebadanych próbek okazał się być model Herschela–Bulkleya. Współczynnik korelacji wynosił od 0,9760 do 0,9886, a zatem w przypadku każdej z próbek była to korelacja silna (rys. 2).

5. WYZNACZENIE OPORÓW PRZEPLYWU CIECZY W MODELU HERSCHELA–BULKLEYA

W wiertnictwie ważnym czynnikiem jest ustalenie, jaka jest zależność pomiędzy strumieniem tłoczonej cieczy a powstającymi przy tym oporami, które są uzależnione od wielu czynników (rodzaj przepływającej cieczy, geometria i fizyczne właściwości elementu, rodzaj elementu). Dlatego wyznaczając opory przepływu cieczy wierniczych, należy w odniesieniu do każdego rodzaju cieczy określić charakter przepływu oraz kształt elementu cyrkulacyjnego [1].

Jednostkowe opory przepływu cieczy wierniczych w rurach oblicza się za pomocą wzoru Fanninga:

$$\Delta p = \frac{2 f l v_s^2 \rho}{d} \quad (2)$$

Wartość współczynnika f wyznacza się ze wzoru:

$$f = a Re^{-b} \quad (3)$$

We wzorze (3):

$$a = e^{\left(\frac{\sum_{i=1}^m \ln y_i + b \sum_{i=1}^m \ln x_i}{m} \right)} \quad (4)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^m \ln x_i \sum_{i=1}^m \ln y_i - m \sum_{i=1}^m \ln x_i \ln y_i}{m \sum_{i=1}^m (\ln x_i)^2 - \left(\sum_{i=1}^m \ln x_i \right)^2} \quad (5)$$

gdzie:

$$x_i = \frac{\bar{\rho} v_i d}{\eta_{ei}} \quad (6)$$

$$y_i = \frac{\Delta p_i}{\Delta L} \frac{d}{2\rho v_i} \quad (7)$$

Określenie rzeczywistych oporów przepływającej cieczy opisywanej modelem Herschela–Bulkleya wiąże się z koniecznością wyznaczenia za pomocą metod numerycznych lepkości ekwiwalentnej cieczy. Również wartości współczynników a i b wyznaczyć można na podstawie badań laboratoryjnych.

6. WNIOSKI

- 1) Otworowe wymienniki ciepła służą do wymiany ciepła z górotworem. Opór cieplny między nośnikiem ciepła wewnątrz wymiennika a ścianą otworu powinien być jak najmniejszy. Stąd wynika konieczność badania zaczynów służących do uszczelniania wymienników otworowych. Poza funkcją uszczelniania poziomów wodonośnych mają one za zadanie poprawiać kontakt termiczny z górotworem. Jedną z substancji poprawiających przewodność cieplną kamienia cementowego jest grafit.
- 2) Zaczyn uszczelniający stosowany w wiertnictwie musi spełniać odpowiednie wymagania technologiczne. Podstawowe badania zaczynów stosowanych w wiertnictwie obejmują pomiary gęstości, rozlewności, lepkości umownej, filtracji właściwej (rzeczywistej), pH filtratu oraz parametrów reologicznych (lepkości plastycznej, lepkości pozornej, granicy płynięcia).
- 3) Dodawanie grafitu nieznacznie obniża gęstość zaczynu i silnie zmniejsza rozlewność. Dodatek grafitu mocno wpływa na lepkość, zwiększając lepkość umowną, plastyczną i pozorną. Wraz ze wzrostem zawartości grafitu maleje objętość filtratu. Czas filtracji zależny jest także od współczynnika wodno-mieszaninowego.
- 4) Dodatek grafitu powoduje lekki spadek pH niezależnie od wartości współczynnika wodno-mieszaninowego.

LITERATURA

- [1] Bielewicz D.: *Płyny wiertnicze*. Wydawnictwa AGH, Kraków 2009.
- [2] Gonet A., Stryczek S., Śliwa T., Małolepszy J., Kotwica Ł.: *Środek do wypełniania zwłaszcza otworowych wymienników ciepła*. Zgłoszenie patentowe P.395 428, AGH, Kraków 2011.
- [3] Pichór W.: *Właściwości termoelektryczne lekkich zapraw budowlanych z dodatkiem odpadowego grafitu*. Materiały Ceramiczne, t. 62, nr 2, 2010, s. 161–165.
- [4] www.sinograf.com.pl (stan na dzień 1 lipca 2011).
- [5] Skrzypaszek K.: *Program „RHEO Solution” jako komputerowe narzędzie doboru modelu reologicznego cieczy wiertniczych*. IV Konferencja Doktorantów „Zagadnienia interdyscyplinarne w górnictwie i geologii”, Szklarska Poreba 2004, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej nr 107, Konferencje nr 39, Oficyna Wydawnicza PW, Wrocław 2004, s. 145–157.
- [6] Wiśniowski R., Skrzypaszek K.: *Komputerowe wspomaganie wyznaczania modelu reologicznego cieczy – program Flow Fluid Coef.* Nowoczesne Techniki i Technologie Bezwykopowe, nr 2–3, 2001, s. 72–77.
- [7] Wiśniowski R., Stryczek S., Skrzypaszek K.: *Kierunki rozwoju badań nad reologią płynów wiertniczych*. Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 24, z. 1, 2007, s. 595–607.
- [8] Wiśniowski R., Stryczek S., Skrzypaszek K.: *Wyznaczanie oporów laminarnego przepływu zaczynów cementowych, opisywanych modelem Herschela–Bulkleya*. Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 23/1, 2006, s. 533–542.
- [9] PN-EN 196-1: *Metody badania cementu. Oznaczanie wytrzymałości*. Grudzień 1996.
- [10] PN-EN 197-1: 2002: *Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku*.
- [11] PN-EN 197-2: 2002: *Cement. Część 2: Ocena zgodności*.
- [12] PN-EN ISO 10426-1: *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 1: Specyfikacja*.
- [13] PN-EN 10416:2010: *Płyny wiertnicze. Badania laboratoryjne*.
- [14] PN-EN ISO 10426-2: *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych*. 2003.