

Marcin Kremieniewski, Marcin Rzepka
Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Wpływ procesu ogrzewania na reologię modyfikowanych zaczynów cementowych

Artykuł przedstawia badania parametrów reologicznych dla zaczynów cementowych z dodatkiem plastyfikatora, wykonane przy pomocy wiskozymetru Ofite Model 900. Badane zaczyny zarabiane były wodą wodociągową. Przeprowadzone badania miały na celu określenie parametrów reologicznych zaczynów cementowych podczas stopniowego ogrzewania w zakresie temperaturowym od 25°C do 60°C.

The influence of heating process on rheological parameters of the cement slurries

The article presents the research on rheological parameters for the cement slurries with added plasticizers, carried out with the use of the viscometer Ofite Model 900. The mentioned slurries were mixed with water from the waterworks. The aim of the research was to measure the rheological parameters of the cement slurries during the process of gradual heating in the temperature range 25-60°C.

Wprowadzenie

Podczas uszczelniania otworów wiertniczych zaczynami cementowymi bardzo ważnym czynnikiem jest dobór odpowiednich środków, mających wpływ na poprawę parametrów reologicznych zaczynu.

Regulowanie parametrów reologicznych (zarówno w praktyce laboratoryjnej, jak i w przemyśle) uzyskuje się przy pomocy plastyfikatorów. Dodatki te umożliwiają uzyskanie przepływu turbulენტnego, charakteryzującego

się największą skutecznością wypełnienia przestrzeni międzyrurowej. Do kontroli parametrów reologicznych w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających Zakładu Technologii Wiercenia INiG wprowadzono lepkościomierz typu Fann – Ofite Model 900 Viscometer.

Niniejszy artykuł ma na celu ukazanie wpływu procesu ogrzewania na reologię modyfikowanych zaczynów cementowych.

Istota reologii zaczynów cementowych modyfikowanych środkami upłynniającymi

Właściwości reologiczne zaczynów cementowych to niezmiernie ważny czynnik; zarówno podczas projektowania zabiegu cementowania, jak i realizacji prac związanych z uszczelnianiem otworów wiertniczych.

Płynne zaczyny cementowe są skoncentrowanymi układami dyspersyjnymi, zawierającymi cząstki stałe o mocno rozwiniętej powierzchni właściwej. Pod względem reologicznym układy te należą do niezwykle złożonych (w znaczący sposób wpływają na to m.in. reakcje hydratacji, zachodzące w spoiwie wiążącym wraz z upływem czasu). Przyjmując za kryterium oceny wielkość ziaren cementu, zaczyny cementowe można uważać za układy dyspersyjne, których struktura zależy w głównej mierze od masowego ilorazu wody i suchego cementu oraz od uziarnienia cementu. Na właściwości fizykochemiczne powstałej struktury zaczynu mają wpływ siły działające między ziarnami cementu a cząsteczkami wody, na co z kolei wpływają:

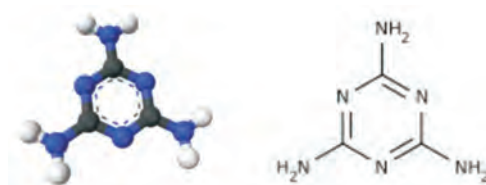
- ładunek powierzchniowy,
- stężenie jonów w zaczynie,
- zjawiska adsorpcji.

Po zarobieniu świeżego zaczynu cementowego, ziarna cementu ulegają koagulacji, a przy odpowiednio dużej zawartości fazy stałej tworzą ciągłą strukturę koagulacyjną – powstałą na skutek występowania w niej zmiany składu fazowego w czasie, postępującej hydratacji cząstek cementu. Przeprowadzone badania laboratoryjne; zarówno na świeżym jak i w kraju, dowodzą, iż zaczyny cementowe pod względem reologicznym należą do cieczy reostabilnych. Do tej kategorii płynów zaliczamy płyny rozrzedzane i zagęszczane ścinaniem. Płyny nienewtonowskie rozrzedzane ścinaniem to takie, dla których ze wzrostem szybkości ścinania obserwuje się zmniejszenie lepkości płynu.

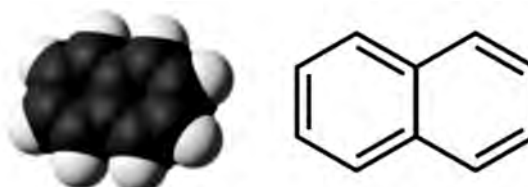
Dodatki upłynniające, zwane plastyfikatorami, mają na celu poprawę parametrów reologicznych zaczynów

cementowych. Ponadto umożliwiają one w znaczny sposób obniżenie potrzebnej ilości wody w mieszaninie wodno-cementowej. Zmniejszenie współczynnika wodno-cementowego (w/c) wpływa na zwiększenie wytrzymałości na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego. Parametr ten jest ważny ze względu na wysokie ciśnienia panujące w otworze wiertniczym.

Plastyfikatory to polimery organiczne, które otrzymuje się w procesie syntezy i polimeryzacji, dzięki czemu powstają molekuly o długich łańcuchach i dużej masie cząsteczkowej. Środki te mają niską zawartość zanieczyszczeń, dzięki czemu nawet przy dużych zawartościach nie powodują szkodliwych efektów ubocznych. Najbardziej popularne są plastyfikatory na bazie melaminy ($C_3H_6N_6$) (rysunek 1) oraz naftalenu ($C_{10}H_8$) (rysunek 2).



Rys. 1. Cząsteczka melaminy

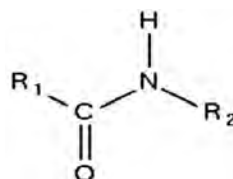


Rys. 2. Cząsteczka naftalenu

Tablica 1. Najczęściej stosowane domieszki uplastyczniające i upłynniające

Nazwa	Wzór chemiczny
Lignosulfonian sodowy	
Sulfonowana żywica melaminowo-formaldehydowa	
Sulfonowana żywica naftalenowo-formaldehydowa	
Fragment łańcucha polikarboksyłanowego	
Kopolimer kwasu akrylowego z akrylanem metylu	

Działanie plastyfikatorów oparte jest na zasadzie otaczania ziarenek cementu i dostarczania im silnie ujemnego ładunku, w celu wzajemnego odpychania. W wyniku tego następuje proces peptyzacji poprzez wiązania peptydowe (rysunek 3) i rozpraszanie ziarenek cementu.



Rys. 3. Wiązanie peptydowe

Stosowanie plastyfikatorów nie wpływa znacząco na czas wiązania zaczynu, jednak w przypadku cementów o niskiej zawartości C_3A mogą one powodować pewne opóźnienie wiązania. Plastyfikatory z powodzeniem stosuje się m.in. do zaczynów zawierających pył krzemionkowy. Jest to uwarunkowane faktem, iż mieszaniny takie wykazują zwiększone zapotrzebowanie na wodę ze względu na zawartość krzemionki. W tego typu zaczynach zachodzi potrzeba zastosowania większej ilości plastyfikatora niż w przypadku zaczynów, które nie posiadają pyłu krzemionkowego.

Metodyka badań

Badania laboratoryjne były wykonywane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG Oddział Krosno, zgodnie z normami PN-EN 10426-2:2003 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – część 2: Badania cementów wiertniczych* oraz API SPEC 10 *Specification for materials and testing for well cements*.

Zaczyny zarabiano na wodzie wodociągowej. Środek odpinający i upłynniacz dodawano do wody zarobowej. Do zaczynu wprowadzano stabilizator lateksu i lateks.

Pozostałe środki (tzn. regulujące filtrację oraz czas gęstnienia i wiązania, oraz dodatek wywołujący pęcznienie) dodawano w kolejności podanej w zamieszczonej w dalszej części artykułu tablicy 2. Mikro cement mieszano na sucho z cementem. Tak wymieszane składniki dodawano następnie do cieczy zarobowej.

Do obliczeń modeli reologicznych uwzględniano odczyty z następujących prędkości obrotowych: 600; 300; 200; 100; 60; 30; 6 oraz 3 obroty na minutę, co odpowiadało

następującym szybkościom ścinania: 1022; 511,02; 340,68; 170,34; 102,20; 51,10; 10,22; 5,11 s⁻¹.

Sporządzony zaczyn cementowy mieszano pod mieszadłem wysokoobrotowym przez okres 30 minut, tj. aż do czasu całkowitego ujednorodnienia (odzwierciedlenie warunków panujących na wiertni). Następnie wykonywano pomiary parametrów reologicznych w trakcie procesu ogrzewania zaczynu.

W technologiach wiertniczych do najczęściej stosowanych w praktyce modeli reologicznych zaliczyć należy:

– model Newtona: $\tau = \eta \left(-\frac{dv}{dr} \right)$ (1)

– model Bingham: $\tau = \tau_y + \eta_{pl} \left(-\frac{dv}{dr} \right)$ (2)

– model Ostwalda-de Waele: $\tau = k \left(-\frac{dv}{dr} \right)^n$ (3)

W celu wyznaczenia optymalnego modelu reologicznego płynu wiertniczego oraz jego parametrów reologicznych dokonuje się pomiaru zależności pomiędzy naprężeniami stycznymi, a szybkościami ścinania badanej cieczy. Badanie wykonuje się przy pomocy wielozakresowego lepkościomierza obrotowego typu Fann, mierząc kąt skręcenia przy odpowiednich prędkościach obrotowych wirnika.

Badania laboratoryjne reologii zaczynów cementowych

W Instytucie Nafty i Gazu przeprowadzono badania mające na celu ustalenie parametrów reologicznych zaczynów cementowych podczas procesu stopniowego ogrzewania. Do badań wytypowano zaczyn cementowy o normalnej gęstości, stosowany do uszczelniania rur na obszarze przedgórza Karpat, do cementowania eksploatacyjnych kolumn rur okładzinowych w temperaturze do 60°C. Zwracano uwagę na to, aby zaczyn cementowy nie miał zbyt dużych lepkości i był dobrze przetłaczalny w przestrzeni międzyrurowej otworu.

Badania laboratoryjne wykonane w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających Instytutu Nafty i Gazu za pomocą wiskozymetru miały na celu wytypowanie optymalnej ilości dodanego plastyfikatora oraz zbadanie reologii zmodyfikowanego zaczynu, podczas stopniowego zwiększania temperatury od 20 do 60°C.

Wstępne badania laboratoryjne polegały na przeprowadzeniu testu zaczynu cementowego bez dodatku upłynniacza, w zakresie temperaturowym: 25°C; 35°C oraz 50°C. Zaczyn nie poddany modyfikacji (bez plastyfikatora) potraktowany został jako zaczyn bazowy (porównawczy). Parametry reologiczne zaczynu przedstawiono w tabelicy 3.

Uwzględniając układ cylindrów rotora i boba oraz stosowaną sprężynę, dokonuje się odpowiednich przeliczeń.

W wiskozymetrze obrotowym badana próbka zaczynu znajduje się między ścianami dwóch współosiowych cylindrów o promieniach $R1$ i $R2$, przy czym $R2 > R1$, z których jeden obraca się z określoną prędkością obrotową n . Podczas pomiarów lepkości zaczynów cementowych obroty tulei powodują, że na cylinder wewnętrzny działa moment obrotowy. Momentowi obrotowemu oddziałującemu na cylinder wewnętrzny przeciwstawia się siła skręcania sprężyny, a wskaźnik przemieszczenia cylindra (przymocowany do sprężyny) pokazuje wielkość przemieszczenia cylindra wewnętrznego.

Używany w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających Instytutu Nafty i Gazu wiskozymetr Ofite Model 900 charakteryzuje się dużymi możliwościami badawczymi. Jest to w pełni zautomatyzowane urządzenie umożliwiające pomiar lepkości cieczy w szerokim zakresie temperaturowym. Urządzenie, ze względu na niewielkie wymiary, nadaje się do badań zarówno w laboratorium jak i w warunkach terenowych. Umożliwia ono przeprowadzenia z dużą dokładnością testów według standardów API (*American Petroleum Institute*), a ponadto dzięki współpracy z komputerem istnieje także możliwość zapisywania testów laboratoryjnych.

Tabela 2. Skład zaczynu użyty do badań

Woda	w/c = 0,52
Odpieniacz	1,0%
Dodatek upłynniający	0,0-0,2%
Dodatek antyfiltracyjny	0,3%
Stabilizator lateksu	2,0%
Lateks	10,0%
Przyspieszcz wiązania	1,0%
Mikrocement	20,0%
Cement portlandzki CEM I 32,5R	100,0%
Dodatek pęczniący	-0,3%

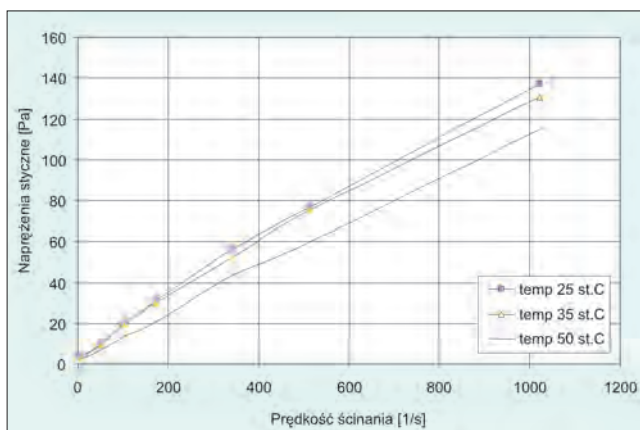
Następnie badaniom poddano zaczyn z dodatkiem 0,2% upłynniacza. Badanie także przeprowadzono w zakresie temperatur 25°C; 35°C oraz 50°C.

Parametry reologiczne zaczynu zmodyfikowanego dodatkiem plastyfikatora zestawiono w tabelicy 4.

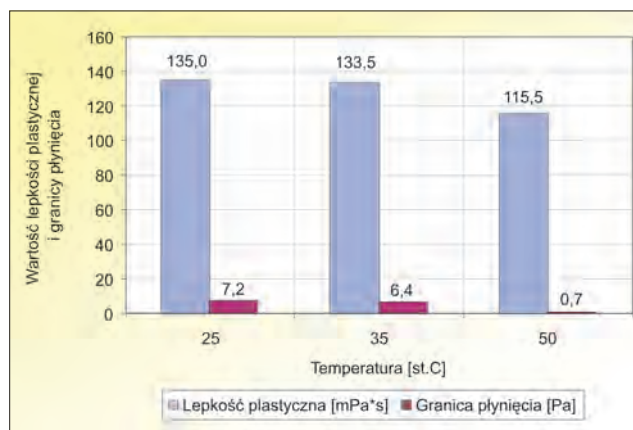
W kolejnym etapie badań przeprowadzony został test mający na celu rejestrację parametrów reologicznych zaczynu cementowego podczas stopniowego ogrzewania

Tablica 3. Wartości parametrów reologicznych zaczynu cementowo-lateksowego bez dodatku plastyfikatora

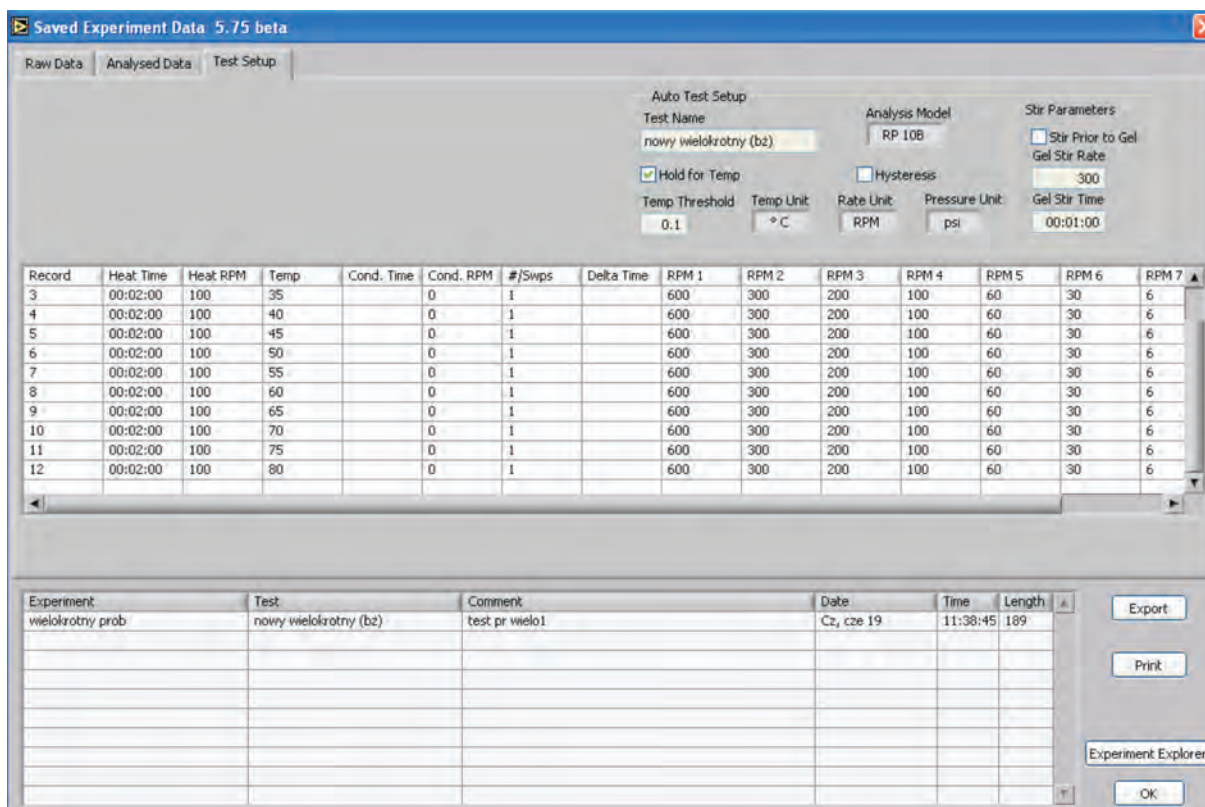
Lp.	Uplynniciacz	Ilość [%]	Temperatura [°C]	Odczyty z aparatu Fann, Ofite Model 900, przy [obr./min]								Parametry zaczynu cementowego	
				600	300	200	100	60	30	6	3	Lepkość plastyczna [mPa*s]	Granica płynięcia [Pa]
1.	Bez uplynniciacza	-	25	268	150	110	60	40	19	8	6	135,0	7,2
2.			35	256	147	102	58	38	18	7	5	133,5	6,4
3.			50	225	117	85	40	26	14	5	4	115,5	0,7



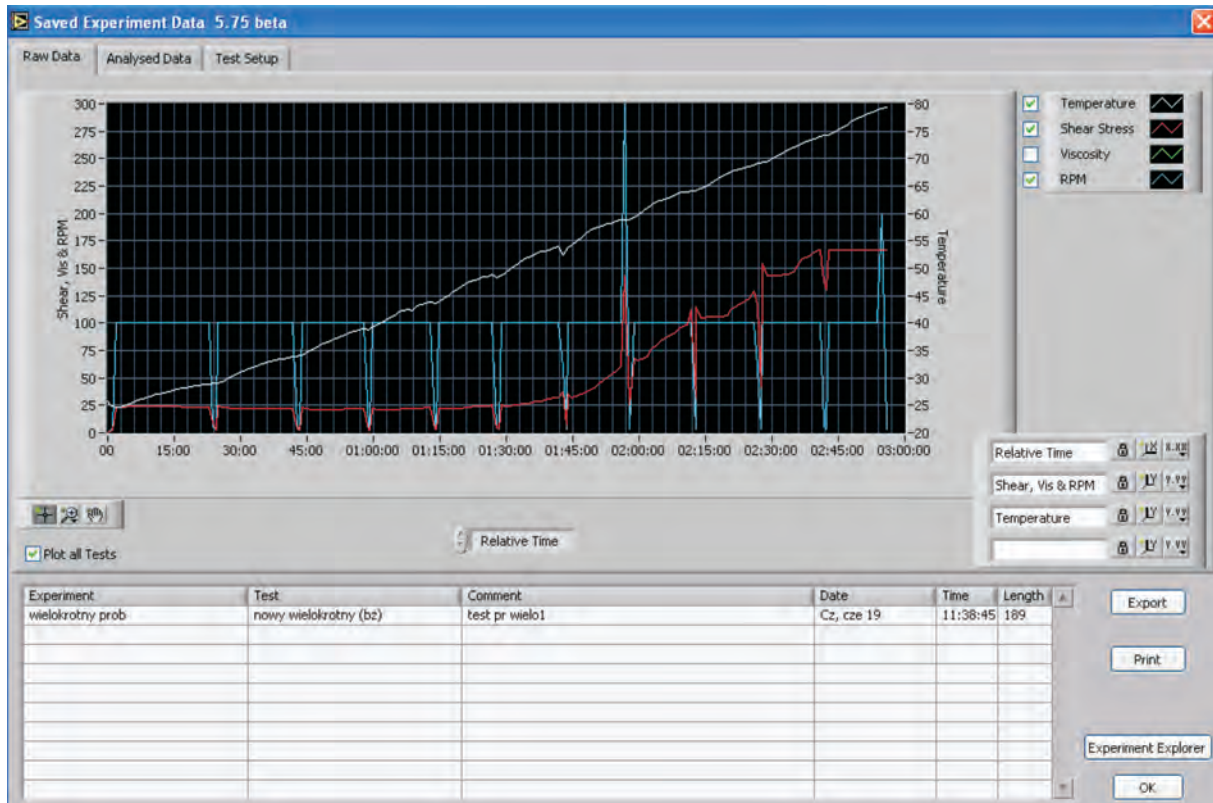
Rys. 4. Przebieg krzywych płynięcia dla zaczynu bazowego



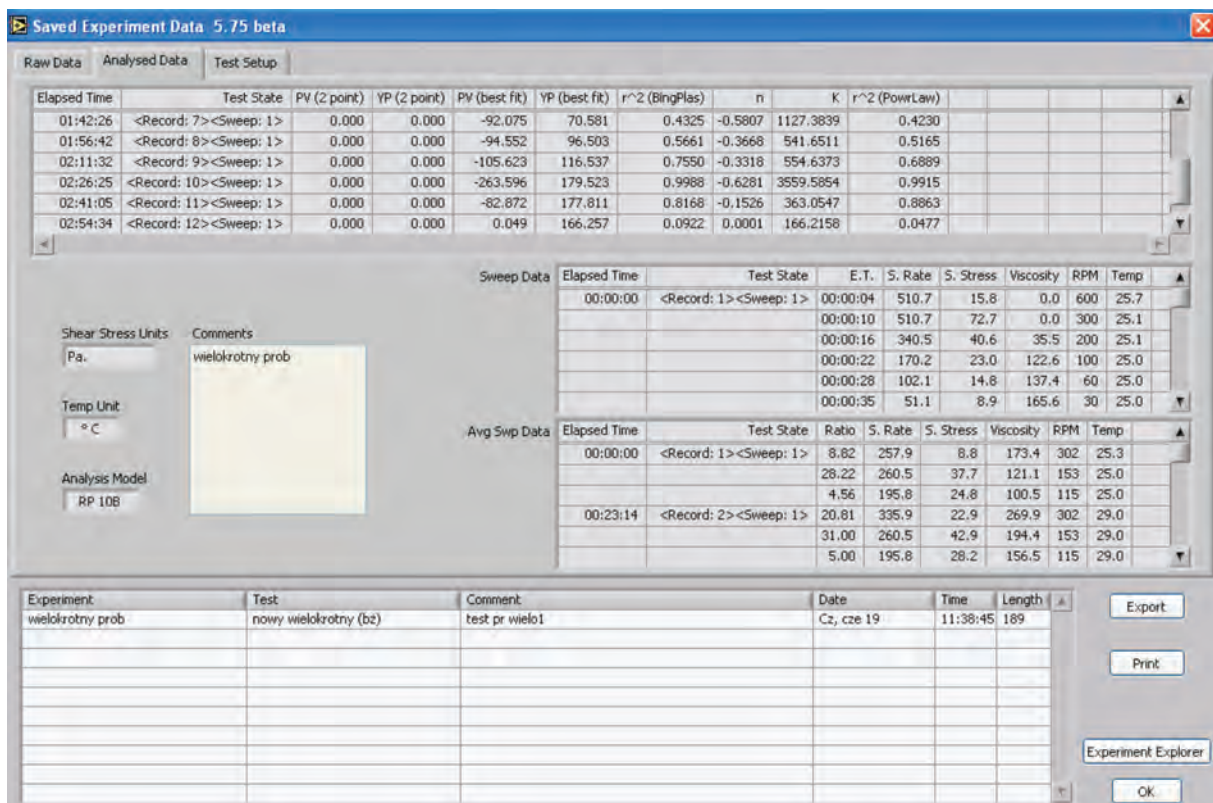
Rys. 5. Wartość lepkości plastycznej i granicy płynięcia (w poszczególnych temperaturach badania) dla zaczynu bazowego



Rys. 6. Budowanie testu do oznaczania parametrów reologicznych zaczynu cementowego (program Orcada)



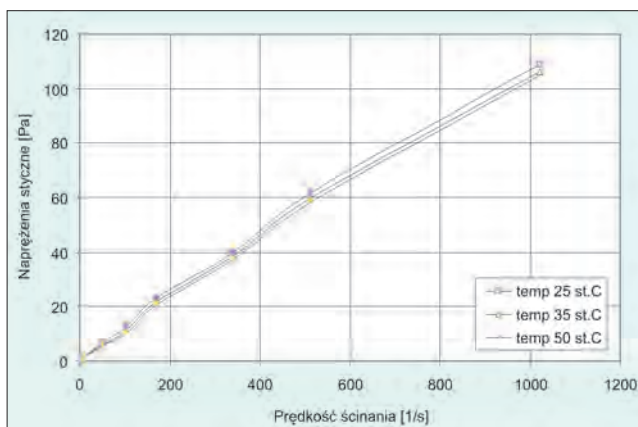
Rys. 7. Przebieg przykładowego testu wykonanego za pomocą aparatu Fann Ofite Model 900 (wydruk z programu Orcada)



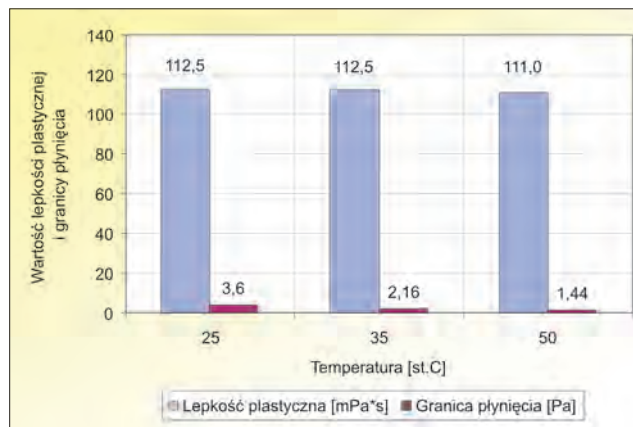
Rys. 8. Obliczone wartości parametrów reologicznych za pomocą programu Orcada

Tablica 4. Wartości parametrów reologicznych zaczynu cementowo-lateksowego z dodatkiem plastyfikatora X-PSP

Lp.	Upłynniacz	Ilość [%]	Temperatura [°C]	Odczyty z aparatu Fann, Ofite Model 900, przy [obr./min]								Parametry zaczynu cementowego	
				600	300	200	100	60	30	6	3	Lepkość plastyczna [mPa*s]	Granica płynięcia [Pa]
1.	X-PSP	0,2	25	213	120	78	45	25	13	4	2	112,5	3,6
2.			35	208	117	75	42	22	12	4	2	112,5	2,1
3.			50	205	114	73	40	20	11	3	2	111,0	1,4



Rys. 9. Przebieg krzywych płynięcia dla zaczynu z dodatkiem plastyfikatora X-PSP



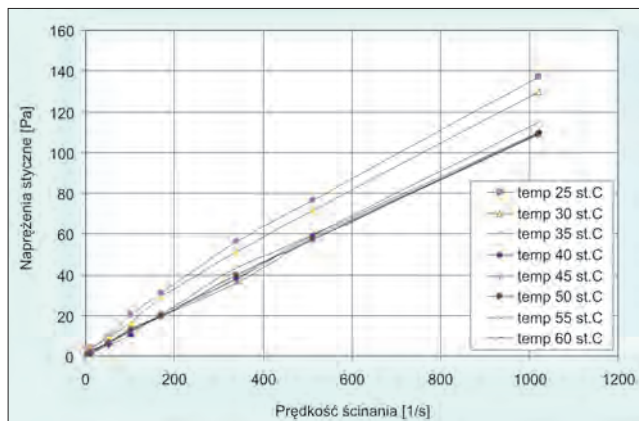
Rys. 10. Wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia (w poszczególnych temperaturach badania) dla zaczynu z dodatkiem plastyfikatora

od temperatury 25°C do 60°C. Podczas testu starano się odzwierciedlić warunki, jakie panują podczas zatłaczania zaczynu do otworu wiertniczego. Napisano program komputerowy, który sterował pracą wiskozymetru w ten sposób, iż pomiary parametrów reologicznych wykonywane było w odstępach temperaturowym co 5°C. W tablicy 5 zamieszczono uzyskane wyniki badań.

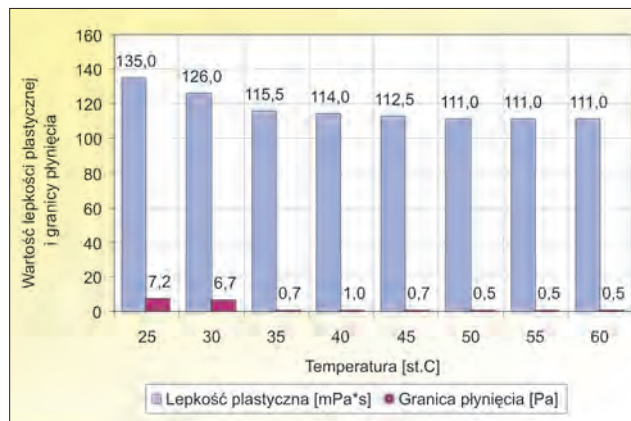
Podczas procesu ogrzewania upłynnionego zaczynu od temperatury 25°C do 60°C można zauważyć wyraźne obniżanie się lepkości plastycznej oraz granicy płynięcia (świadczy to o tym, iż podczas tłoczenia zaczynu do otworu jego opory przepływu zmniejszają się). Wpływa to korzystnie na wypieranie płuczki i pozwala skutecznie wypełnić przestrzeń międzyrurową w otworze wiertniczym.

Tablica 5. Wartości parametrów reologicznych zaczynu cementowo-lateksowego z dodatkiem plastyfikatora X-PSP

Lp.	Upłynniacz	Ilość [%]	Temperatura [°C]	Odczyty z aparatu Fann, Ofite Model 900, przy [obr./min]								Parametry zaczynu cementowego	
				600	300	200	100	60	30	6	3	Lepkość plastyczna [mPa*s]	Granica płynięcia [Pa]
1.	X-PSP	0,1	25	268	150	110	60	40	19	8	6	135,0	7,2
2.			30	254	140	100	56	32	18	7	6	126,0	6,7
3.			35	225	117	85	40	26	14	5	4	115,5	0,7
4.			40	215	116	75	40	20	11	3	2	114,0	1,0
5.			45	213	114	74	39	23	12	3	2	112,5	0,7
6.			50	213	112	78	38	25	13	4	2	111,0	0,5
7.			55	214	112	78	38	26	13	4	2	111,0	0,5
8.			60	215	112	70	38	24	13	4	2	111,0	0,5



Rys. 11. Przebieg krzywych płynięcia dla zaczynu z dodatkiem plastifikatora X-PSP



Rys. 12. Wartości lepkości plastycznej i granicy płynięcia (w poszczególnych temperaturach badania) dla zaczynu z dodatkiem plastifikatora

Podsumowanie

Badanie za pomocą wiskozymetru Ofite Model 900 w bardzo szybki sposób pozwala na określenie zmian parametrów reologicznych testowanego zaczynu cementowego. Wiskozymetr ten może pracować w szerokim zakresie temperatur panujących na dnie otworu wiertniczego (maksymalnie do 90°C). Sprzężenie wiskozymetru z komputerem umożliwia rejestrowanie i zapisywanie uzyskanych wyników na dysku, a także bezpośrednie tworzenie

wykresów. Po wykonaniu pomiarów istnieje możliwość obliczenia parametrów reologicznych, w postaci: lepkości plastycznej i granicy płynięcia (model Binghama), bądź też współczynników n i k (model Ostwalda). Program ORCAD, który steruje pracą wiskozymetru, pozwala na tworzenie symulacji procesu grzania w zależności od gradientu temperatury i szybkości tłoczenia zaczynu cementowego do otworu wiertniczego.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Literatura

- [1] Kremieniewski M.: *Badania laboratoryjne wpływu wybranych plastyfikatorów na parametry reologiczne zaczynów cementowych*. Prace INiG, Kraków 2008.
- [2] Mangialardi T., Paolini A.E.: *Workability of superplasticized microsilica Portland cement concretes*. Cement and Concrete Research, 1998.
- [3] Materiały z sympozjum naukowo-technicznego: *Cementy w budownictwie w robotach wiertniczo-inżynierskich oraz hydrotechnice*. Piła 2001.
- [4] Opracowanie mgr M. Zaitz: www.zaitz.eu/dyd
- [5] Stryczek S. i in.: *Zadania z płuczek wiertniczych i zaczynów uszczelniających*. Skrypty uczelniane nr 1057, Kraków 1986.
- [6] www.rynekchemiibudowlanej.com.pl



Mgr inż. Marcin KREMIENIEWSKI – absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Pracownik Instytutu Nafty i Gazu Oddział w Krośnie. Zajmuje się badaniami zaczynów cementowych stosowanych do uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych.



Dr inż. Marcin RZEPKA – absolwent AGH w Krakowie. Pracownik Instytutu Nafty i Gazu Oddział w Krośnie. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z doborem i opracowaniem składów zaczynów cementowych o zróżnicowanych właściwościach technologicznych dla różnorodnych warunków złożowych oraz badaniami testującymi parametry świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych.