

Zaczyny cementowe z dodatkiem nanorurek węglowych do uszczelniania otworów wiertniczych o wysokiej temperaturze i ciśnieniu złożowym (150°C, 90 MPa)

Cement slurries with the addition of carbon nanotubes for sealing boreholes with high temperature and reservoir pressure (150°C, 90 MPa)

Miłosz Kędziński, Marcin Rzepka

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Artykuł przedstawia wyniki badań wpływu nanorurek węglowych (ang. *carbon nanotubes* – CNTs) na parametry technologiczne zaczynów i kamieni cementowych w warunkach bardzo wysokiej temperatury i ciśnienia (150°C, 90 MPa). W badaniach zastosowano wielościenne nanorurki węglowe (ang. *multi-walled carbon nanotubes* – MWCNTs) o średnicy zewnętrznej 10–20 nm i długości 10–30 µm. Zaczyny cementowe zawierały 0,1% bwoc (tj. w stosunku do masy suchego cementu) nanorurek węglowych. Receptury cementowe opracowane zostały w INiG – PIB w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających. Badania przeprowadzono w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury: 150°C i 90 MPa. Zaczyny sporządzono na podstawie cementu wiertniczego klasy G. Przy opracowywaniu receptur kierowano się wymaganiami, jakie powinien spełniać zaczyn cementowy użyty do cementowania rur okładzinowych w warunkach występowania wysokiej temperatury oraz ciśnienia złożowego. Zaczyny miały gęstość od około 1900 kg/m³ do około 2250 kg/m³ (zaczyn z dodatkiem hematytu). Na zaczynach cementowych wykonano badania gęstości, rozlewności, parametrów reologicznych, filtracji oraz czasu gęstnienia. Badania wytrzymałości na ściskanie i przyczepności do rur prowadzono po 2, 7, 14 i 28 dniach. Opracowano receptury o bardzo dobrych parametrach technologicznych, które po utwardzaniu (po 28 dniach hydratacji) osiągały wyjątkowo wysokie wartości wytrzymałości na ściskanie, nawet 45 MPa. Uzyskano również wysokie wartości przyczepności kamienia cementowego do rur – około 7 MPa po 28 dniach hydratacji. W wyniku przeprowadzonych badań zdobyto istotne informacje o możliwościach zastosowania nanorurek węglowych do modyfikacji zaczynów cementowych w warunkach bardzo wysokiej temperatury i ciśnienia. Przeprowadzone badania potwierdziły, że dodatek nawet niewielkich ilości CNTs poprawia parametry wytrzymałościowe kamienia cementowego w porównaniu z próbką bazową bez takiego dodatku, a także powoduje skrócenie czasu gęstnienia zaczynów cementowych oraz obniżenie filtracji. Ponadto dodatek nanorurek węglowych spowodował wzrost lepkości plastycznej i granicy płynięcia zaczynu cementowego. Sprawia to, że zaczyny z dodatkiem MWCNTs będą skuteczniej wypierają płuczkę z otworu wiertniczego i znacząco wpływać na jakość cementowania.

Słowa kluczowe: nanorurki węglowe, kamień cementowy, wytrzymałość na ściskanie, zaczyn cementowy, czas gęstnienia.

ABSTRACT: The article presents the results of the influence of carbon nanotubes on the mechanical parameters of cement stones under high temperature and pressure conditions (150°C, 90 MPa). The tests used multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) with an external diameter of 10–20 nm and a length of 10–30 µm. Cement slurries contained 0.1% of CNTs bwoc (by the weight of cement). Laboratory tests of cement slurries were carried out at the Oil and Gas Institute – National Research Institute. The tests were carried out under conditions of increased pressure and temperature at 150°C, 90 MPa. Cement slurries were prepared on the basis of class G drilling cement. Developing recipes were guided by the requirements to be met by cement slurry for the cementing of casing in the conditions of high temperature and reservoir pressures. The densities of tested slurries ranged from 1900 kg/m³ to 2250 kg/m³ (slurries with the addition of hematite). The cement slurries were tested for density, fluidity, rheological parameters, filtration and thickening time. Compressive strength tests and measuring adhesion were carried out after 2, 7, 14 and 28 days. Cement slurry recipes with very good technological parameters were developed and after curing (after 28 days of hydration) had very high values of compressive strength, reaching up to 45 MPa. Cements were characterized by high values of adhesion to pipes reaching up to 7 MPa after 28 days. The research showed significant information about possible applications of carbon nanotubes to modify the cement slurry under conditions of high temperature and pressure. The conducted tests confirmed that the addition of even small amounts of CNTs improves the mechanical parameters

Autor do korespondencji: M. Kędziński, e-mail: milosz.kedziński@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 10.12.2020 r. Zatwierdzono do druku: 21.04.2021 r.

of the cement stone compared to the base sample without such addition, and also reduces the thickening time of cement slurries and reduces filtration. It is investigated that CNTs addition increases the viscosity and yield point of cement slurry. As a result, slurries with the addition of MWCNTs will more effectively displace the mud from the borehole and significantly affect the quality of cementation.

Key words: carbon nanotubes (CNTs), cement stone, compressive strength, cement slurry, thickening time.

Wprowadzenie

Wysokie temperatury i ciśnienia panujące w otworze wiertniczym bardzo często wymagają stosowania szczególnie odpornych zaczynów cementowych, zawierających zaawansowane technologicznie dodatki pomagające uzyskać odpowiednią izolację międzystrefową. Z uwagi na częste adaptowanie w wiertnictwie wielu rozwiązań stosowanych m.in. w praktyce budowlanej można przypuszczać, że w najbliższych latach nanomateriały znajdą zastosowanie przy projektowaniu zaczynów cementowych do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych.

Rozwój technologii doskonalenia kompozycji cementowych na przestrzeni ostatnich lat odbywał się głównie na drodze wykorzystywania coraz drobniejszych materiałów (Patil i Deshpande, 2012; Horszczaruk et al., 2013). W poszczególnych etapach rozwoju i wytwarzania cementu dążono od ograniczenia wielkości ziaren stosowanych składników, np. średnica ziarna zmielonego piasku wynosi około 0,04–0,05 mm (tj. około 40 000–50 000 nm), pyłu krzemionkowego: 150–200 nm, natomiast nanomateriałów (najmniejszy wymiar): około 10–20 nm. Zastosowanie nanomateriałów w składzie zaczynu cementowego jest znaczącym krokiem w rozwoju technologicznym tej gałęzi przemysłu (De La Roij et al., 2012; Huang et al., 2012; Nasibulin et al., 2013; Dębińska, 2014, 2015; Dębińska et al., 2016). Nanocząsteczki (nanorurki węglowe) wypełniają puste przestrzenie między ziarnami cementu, w wyniku czego następuje zamknięcie kanałów porowych w matrycy cementowej (Li H. et al., 2004; Li G.Y. et al., 2005; Nazari i Riahi, 2011). Ponadto odpowiednio zdyspergowane nanocząsteczki powodują przyspieszenie hydratacji zaczynu cementowego i sprzyjają tworzeniu się niewielkich kryształów oraz małych jednorodnych skupisk fazy C-S-H – głównego budulca matrycy cementowej – odpowiadającej za jeden z najważniejszych parametrów zaczynu, jakim jest wytrzymałość mechaniczna. Dodatkowo nanocząsteczki uczestniczą w reakcjach pucolanowych lub je przyspieszają, w wyniku czego w twardniejącym cemencie „zużywanu” ulega część nietrwałego chemicznie portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a tworzy się „dodatkowy” żel fazy C-S-H, wzmacniający szkielet matrycy cementowej (Al-Saud et al., 2011; Rahman et al., 2016). Do kolejnych pozytywnych cech nanocząsteczek należy zaliczyć poprawianie struktury kontaktu na styku ziaren cementowych, co skutkuje mocniejszym związaniem oraz ograniczeniem liczby ewentualnych pęknięć.

Produkty cementowe zawierające nanokomponenty mają cechy trwalszych, bardziej wytrzymałych czy też posiadających znacznie bardziej gładką powierzchnię w porównaniu do produktów wytworzonych z cementów konwencjonalnych. Już niewielkie ilości nanomateriałów zastosowane jako dodatki do zaczynu cementowego mogą powodować zagęszczenie struktury krystalicznej receptury cementowej, zmniejszyć wielkość porów oraz zredukować ich liczbę, a co za tym idzie – poprawić wyrażnie parametry technologiczne otrzymanego produktu. Dlatego też szereg ośrodków naukowych na świecie rozpoczęło prace badawcze nad zastosowaniem nanotechnologii m.in. w pracach cementacyjnych prowadzonych podczas uszczelniania naftowych otworów wiertniczych (De La Roij et al., 2012; Rahman i Murtaza, 2015).

W Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym również podjęto się opracowania innowacyjnych zaczynów cementowych wzbogaconych o dodatek nanocząsteczek krzemionki, nanotlenku glinu oraz nanorurek węglowych (CNTs), które mogą w najbliższych latach być użyte w procesie uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych w głębokościach od kilkuset do kilku tysięcy metrów, gdzie temperatura denna wynosi około 25–130°C (Dębińska, 2014, 2015; Dębińska et al., 2016; Rzepka i Kędziński, 2019, 2020; Kędziński et al., 2020).

Rozkład temperatury w głębokich otworach wiertniczych, wpływający na dobór receptury zaczynu cementowego

W głębokich otworach wiertniczych panują specyficzne warunki fizyczne, które należy szczególnie brać pod uwagę podczas projektowania zabiegu cementowania rur okładzinowych. Mianowicie temperatura dynamiczna, która jest wynikiem aktywnego przenoszenia ciepła przez ciecze krążące w otworze wiertniczym, w decydującym stopniu wpływa na dobór receptury zaczynu. Przepływ płuczki, buforu i zaczynu cementowego obniża temperaturę na dnie otworu i zmienia rozkład temperatur na całej jego długości. W związku z tym gradienty temperatur statycznej i dynamicznej na ogół znacznie się od siebie różnią, stąd analityczne wyznaczanie temperatury dynamicznej, szczególnie w otworach o dużych głębokościach, jest mało dokładne. Na wartość temperatury dynamicznej bardzo duży wpływ, poza głębokością, ma również prędkość

przepływu (krążenia cieczy), średnica otworu, własności przepływających cieczy i ciepło właściwe skał. Stosunkowo mała przewodność cieplna skał osadowych oraz duży opór cieplny stawiany przez osad filtracyjny powodują, że różnice wartości temperatury statycznej i dynamicznej na dnie otworu, jak również temperatury cieczy wiertniczej na wypływie mogą sięgać kilkudziesięciu stopni (Bensted, 1991; Rzepka i Stryczek, 2008; Anjos et al., 2013).

Najwyższa temperatura dynamiczna, w czasie krążenia cieczy w otworze, występuje nie w strefie przydennej, a na wysokości około $\frac{3}{4}$ głębokości otworu i przewyższa temperaturę denną o kilka (a niekiedy nawet kilkanaście) stopni Celsjusza. Położenie punktu najwyższej temperatury T_{max} zależy od indywidualnych warunków panujących w danym otworze (m.in. prędkości przepływu, gradientu temperatury i głębokości otworu). Położenie punktu T_{max} przemieszcza się w górę otworu w przestrzeni pierścieniowej wraz ze wzrostem natężenia przepływu.

W literaturze (Habrak et al., 1980) znany jest tzw. model Edwardsona, pozwalający określić wartość i głębokość występowania największej ustalonej temperatury przepływającej płuczki (zaczynu) w przestrzeni pierścieniowej. Przy prognozowaniu za pomocą tego modelu przybliżonego profilu temperatury cieczy płynącej w przestrzeni pierścieniowej otworu przyjęto, że gradient temperatury górotworu zmienia się prostoliniowo, zaś otrzymane przy tym założeniu wyniki są wystarczająco dokładne do inżynierskich zamierzeń.

Podnoszenie się temperatury dennej na określonej wysokości od spodu otworu ma korzystne znaczenie dla wiązania zaczynu cementowego po zatłoczeniu go do przestrzeni pierścieniowej otworu wiertniczego. Daje to gwarancję, że zaczyn cementowy wiąże w oznaczonym czasie nie tylko w przydennej strefie otworu, tj. w warunkach temperatury, do jakiej dobrany był jego skład, ale również w dłuższym odcinku przestrzeni pierścieniowej, ze względu na opisany rozkład temperatur.

Najbardziej wiarygodne wyniki w zakresie wyznaczenia rozkładu temperatury dynamicznej w otworze uzyskuje się poprzez bezpośredni pomiar na spodzie otworu (np. za pomocą odpowiednich sond geofizycznych).

Wpływ nanorurek węglowych na właściwości zaczynów cementowych

W literaturze (Musso et al., 2009; Ershadi et al., 2011; Santra et al., 2012; Hadi i Ameer, 2017) podawane są przykłady zastosowania różnego rodzaju nanomateriałów, które wpływają w znacznej mierze na wzrost wytrzymałości na ściskanie i trwałość oraz szczelność matrycy cementowej. Badania wykazują, że dodatek nanomateriałów, poza poprawą

właściwości mechanicznych kamieni cementowych, wpływa także w pewnym stopniu na zmniejszenie filtracji płynnego zaczynu cementowego.

Dotychczasowe badania wykazały, że dodatek nanorurek węglowych może zwiększyć wytrzymałość matrycy cementowej. Stwierdzono, że mała ilość skutecznie rozproszonego CNTs może znacznie zwiększyć wytrzymałość na zginanie. Dodatek krótkich, wielościennych CNTs w ilości 0,08% bwoc spowodował wzrost wytrzymałości na zginanie do 35% oraz zwiększenie się modułu Younga (Konsta-Gdoutos et al., 2010; Wang et al., 2013). Jeszcze lepsze wyniki uzyskano w przypadku wytrzymałości na ściskanie. Dodatek CNTs w ilości 1,0% w stosunku do masy cementu doprowadził do wzrostu wytrzymałości na ściskanie do wartości 51,8 MPa po 28 dniach hydratacji (Li G.Y. et al., 2005; Chaipanich et al., 2010; Al-Saud et al., 2011; El-Gamal et al., 2017). Dla próbek z dodatkiem 0,1% MWCNTs po 28 dniach hydratacji uzyskano wytrzymałość na ściskanie wynoszącą aż 50,5 MPa (Rzepka i Kędzierski, 2020). Przeprowadzone badania w warunkach HTHP (143°C) (Khan et al., 2016; Rahman et al., 2016) wykazały, że dodatek 0,1% MWCNTs spowodował wzrost wytrzymałości na ściskanie o 19% w porównaniu z zaczynem bazowym, uzyskano wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 44 MPa. W innych badaniach stwierdzono, że dodatek nanorurek do kompozytów cementowych spowodował spadek wytrzymałości na ściskanie (Collins et al., 2012). Modyfikacja zaczynu cementowego za pomocą dodatku CNTs w ilości 0,5% bwoc spowodowała spadek wytrzymałości na ściskanie o około 80% (Musso et al., 2009). Zróznicowany wpływ dodatków CNTs na właściwości mechaniczne materiałów cementowych można prawdopodobnie wyjaśnić różnymi wyborami rodzaju i ilości CNTs oraz metodami rozpraszania nanorurek. Uzyskane wyniki wartości porowatości oraz rozkładu wielkości porów wskazują, że cement zawierający CNTs miał mniejszą porowatość i bardziej jednolity rozkład wielkości porów (Konsta-Gdoutos et al., 2010; Wang et al., 2013). Nanorurki węglowe działają jako wypełniacz matrycy cementowej (Nochaiya i Chaipanich, 2011; Li X. et al., 2019).

Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne mające na celu analizę możliwości zastosowania nanorurek węglowych do uszczelniania otworów wiertniczych o bardzo wysokiej temperaturze i ciśnieniach złożowych były wykonywane w Zakładzie Technologii Wiercenia INiG – PIB Oddział w Krośnie, w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających zgodnie z normami API Spec 10: *Specification for Materials and Testing for Well Cements*, API Spec 10A: *Specification for Cements and Materials for Well*

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

Zaczyny cementowe sporządzano na wodzie wodociągowej. W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement wiertniczy klasy G (API Spec 10A: *Specification for Cements and Materials for Well Cementing*). Użyte w badaniach materiały są powszechnie stosowane przez europejskie serwisy cementacyjne podczas uszczelniania rur okładzinowych (m.in. Serwis Cementacyjny firmy Exalo Drilling SA). W badaniach zastosowano następujące środki: upłynniacz, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek opóźniający wiązanie, NaCl, mikrokrzemionkę, hematyt oraz nanorurki węglowe. Ilość nanorurek węglowych i pozostałych składników (poza NaCl – dodawany w stosunku do wody) dodawano w stosunku do masy suchego cementu. Stosunek w/c wynosił 0,48–0,53. W badaniach zastosowano wielościennie nanorurki węglowe (MWCNTs) o średnicy zewnętrznej 10–20 nm i długości 10–30 μm. Czystość nanorurek węglowych była wyższa niż 95%. Nanorurki węglowe dodawano do wody i dyspergowano je przy użyciu sonifikatora Sonics VC505 (amplituda: 70%, czas: 3 min).

Badania przeprowadzono w temperaturze 150°C. Wykonano próbki porównawcze niezawierające dodatku nanorurek węglowych.

W trakcie realizacji prac badawczych oznaczano szereg parametrów zaczynów cementowych:

Gęstość zaczynu

Oznaczenie gęstości zaczynu cementowego wykonywano przy użyciu wagi Baroid w temperaturze 22°C i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Filtracja

Pomiaru filtracji dokonywano przy użyciu prasy filtracyjnej. Zaczyn cementowy wlewano do naczynia, w którym podawany był mieszaniu podczas wzrastającego ciśnienia i temperatury. Po zakończeniu cyklu mieszania i podgrzewania naczynie odwracano. W czasie badania zaczyn poddawany był działaniu różnicy ciśnień wielkości 7 MPa.

Właściwości reologiczne

Pomiar parametrów reologicznych przeprowadzano za pomocą wiskozymetru. Wiskozymetr służy do bezpośredniego określenia zależności pomiędzy prędkością ścinania cieczy a występującym naprężeniem stycznym, umożliwiając obliczenie lepkości plastycznej, lepkości pozornej i granicy

plynięcia oraz pomiar wytrzymałości strukturalnej. Badaną próbkę zaczynu cementowego po wymieszaniu wlewano do naczynia pomiarowego, a następnie zanurzano cylinder obrotowy i dokonywano odczytów przy określonych prędkościach obrotowych.

Czas gęstnienia

Do określenia czasu gęstnienia zastosowano konsystometr ciśnieniowy. Sporządzony zaczyn cementowy umieszczano w komorze konsystometru zgodnie z instrukcją obsługi aparatu. Rejestrowano wykres przebiegu zmian temperatury i konsystencji zaczynu cementowego. Czas początku gęstnienia określano w momencie osiągnięcia przez zaczyn konsystencji 30 Bc. Czas końca gęstnienia (czas gęstnienia) określano w momencie osiągnięcia przez zaczyn konsystencji 100 Bc.

Odstój wody

Oznaczenie odstoju wody polegało na pomiarze objętości roztworu wodnego gromadzącego się nad powierzchnią zaczynu. Pomiar wykonywano w temperaturze 22°C. Do cylindra pomiarowego wlewano 500 cm³ zaczynu cementowego i pozostawiano na 2 h. Po tym czasie mierzono objętość cieczy wydzielonej z zaczynu i obliczano odstój wody.

Wytrzymałość na ściskanie

Próbki do badań wytrzymałości na ściskanie metodą niszcząca sporządzano przy użyciu specjalnie wykonanych form (belki o wymiarach 2 cm × 2 cm × 10 cm) i przechowywano w autoklawach w odpowiedniej temperaturze. Po 2, 7, 14 i 28 dniach dokonywano pomiaru wytrzymałości na ściskanie za pomocą maszyny wytrzymałościowej.

Wyniki badań

Poniżej przedstawiono wyniki badań bazowych zaczynów cementowych oraz optymalnych zaczynów cementowych z dodatkiem nanorurek węglowych dla temperatury 150°C.

W tabeli 1 zamieszczono cztery składy zaczynów cementowych oznaczonych symbolami 1, 1a, 2, 2a. Zaczyny bazowe zostały oznaczone symbolami 1 i 2 (bez dodatku nanorurek węglowych). Wszystkie zaczyny sporządzano na bazie wody wodociągowej. Zawierały one dodatek upłynniający, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek opóźniający wiązanie i mikrokrzemionkę. Zaczyny sporządzane były na bazie cementu wiertniczego G.

W tabeli 2 przedstawiono uzyskane wyniki badań laboratoryjnych. Gęstość zaczynu bazowego wynosiła 1900 kg/m³. Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią i zerowym odstojem wody. Osiągnął on konsystencję 30 Bc po czasie

Tabela 1. Składy testowanych zacinów cementowych z dodatkiem nanorurek węglowych
Table 1. Compositions of tested cement slurries with an addition of CNTs.

Składniki w [%] bwoc*	Symbol zacinu			
	zaczyn 1	zaczyn 1a	zaczyn 2	zaczyn 2a
Woda wodociągowa	53	53	48	48
MWCNTs	–	0,1	–	0,1
Dodatek odpieniający	0,3	0,3	0,5	0,5
Dodatek upłynniający	0,3	0,3	1,0	1,0
Dodatek antyfiltracyjny 1	0,2	0,2	0,3	0,3
Dodatek antyfiltracyjny 2	–	–	1,0	1,0
Opóźniacz wiązania	1,2	1,2	1,0	1,0
Mikrokrzemionka	20	20	35	35
Cement wiertniczy klasy G	100	100	100	100

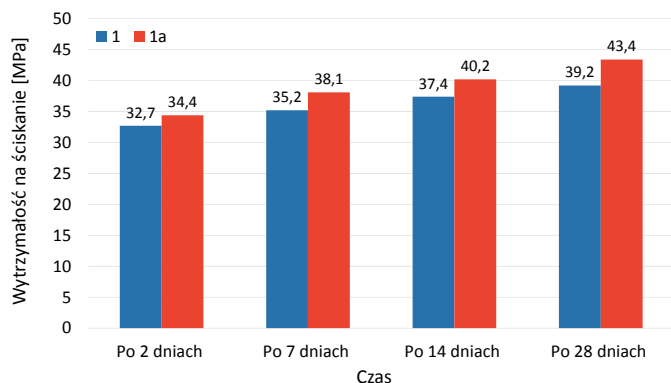
* bwoc – tj. w stosunku do masy suchego cementu

Tabela 2. Parametry zacinów i kamieni cementowych z dodatkiem nanorurek węglowych testowanych w warunkach HPHT
Table 2. Parameters of slurries and cement stones with an addition of CNTs tested under HPHT conditions

Oznaczany parametr	Symbol zacinu, temperatura i ciśnienie			
	zaczyn 1 (150°C/90 MPa)	zaczyn 1a (150°C/90 MPa)	zaczyn 2 (150°C/90 MPa)	zaczyn 2a (150°C/90 MPa)
Gęstość zacinu cementowego [kg/m ³]	1900	1900	1910	1910
Rozlewność [mm]	250	245	250	240
Odstój wody z zacinu (wolna woda) mierzony pod kątem 90° [%]	0,0	0,0	0,0	0,0
Lepkość plastyczna zacinu [Pa · s]	0,099	0,1005	0,132	0,138
Granica płynięcia zacinu [Pa]	3,4	5,0	13,0	15,8
Czas uzyskania przez zacin konsystencji 30 Bc w warunkach HPHT	4 h 50 min	4 h 4 min	4 h 43 min	4 h 32 min
Czas uzyskania przez zacin konsystencji 100 Bc w warunkach HPHT	5 h 1 min	4 h 36 min	5 h 31 min	5 h 10 min
Filtracja [ml/30 min]	72	42	36	20
Wytrzymałość na ścislenie kamienia cementowego po 28 dniach hydratacji [MPa]	39,2	43,4	34,2	36,8
Przyczepność do rur po 28 dniach hydratacji [MPa]	5,7	6,2	4,9	5,3

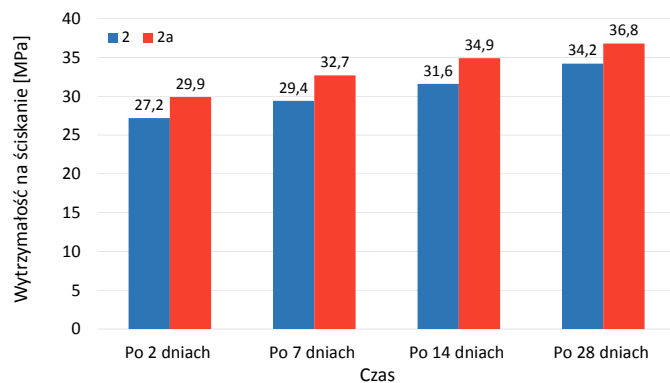
4 godz. 50 min, a 100 Bc po 5 godz. 1 min. Filtracja zacinu miała wartość 72 cm³/30 min. Wytrzymałość kamienia cementowego na ścislenie po 28 dniach była równa 39,2 MPa. Przyczepność do rur stalowych po 28 dniach hydratacji miała wartość 5,7 MPa. Zaczyn nr 1a, zawierający 0,1% nanorurek węglowych (MWCNTs), charakteryzował się dobrymi parametrami reologicznymi. W porównaniu do zacinu bazowego rozlewność zacinu nieznacznie spadła. Czas uzyskania konsystencji 100 Bc dla zacinu 1a był o 25 min krótszy niż zacinu bazowego i wyniósł 4 godz. 36 min. Dodatek nanorurek węglowych obniżył filtrację zacinu cementowego do wartości 42 cm³/30 min. Wytrzymałość na ścislenie w temperaturze 150°C po 28 dniach wzrosła do 43,4 MPa (rys. 1). Dodatek nanorurek węglowych spowodował również wzrost

przyczepności do rur. Skład bazowy nr 2 miał gęstość wynoszącą 1910 kg/m³. Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią i zerowym odstojem wody. Uzyskał on konsystencję 30 Bc po czasie 4 godz. 43 min, a 100 Bc po 5 godz. 31 min. Filtracja zacinu miała wartość 36 cm³/30 min. Rozlewność zacinu wyniosła 250 mm. Wytrzymałość kamienia cementowego na ścislenie po 28 dniach była równa 34,2 MPa. Zaczyn nr 2a, z dodatkiem 0,1% nanorurek węglowych, w porównaniu do zacinu bazowego nr 2 miał nieznacznie mniejszą rozlewność, wynoszącą 240 mm. Zaczyn uzyskał 30 Bc po czasie 4 godz. 32 min, a 100 Bc po 5 godz. 10 min. Dodatek nanorurek węglowych obniżył filtrację zacinu cementowego do wartości 20 cm³/30 min. Wytrzymałość na ścislenie w temperaturze 150°C po 28 dniach wzrosła do 36,8 MPa i była wyższa



Rys. 1. Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek 1 i 1a po 2, 7, 14 i 28 dniach hydratacji

Fig. 1. Changes in the compressive strength of samples 1 and 1a after 2, 7, 14 and 28 days of hydration



Rys. 2. Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek 2 i 2a po 2, 7, 14 i 28 dniach hydratacji

Fig. 2. Changes in the compressive strength of samples 2 and 2a after 2, 7, 14 and 28 days of hydration

o około 3 MPa w porównaniu do zaczynu nr 2 (rys. 2). Dodatek nanorurek węglowych spowodował nieznaczny wzrost przyczepności do rur.

W tabeli 3 zamieszczono cztery składy zaczynów cementowych, oznaczonych symbolami 3, 3a, 4, 4a. Zaczyny bazo- we zostały oznaczone symbolami 3 i 4 (bez dodatku nanorurek węglowych). Wszystkie zaczyny sporządzano na bazie wody wodociągowej. Zawierały one: NaCl, dodatek upłynniający, dodatek odpieniający, dodatek antyfiltracyjny, dodatek opóźniający wiązanie, mikrokrzemionkę, hematyt oraz dodatki spęczniający. Zaczyny sporządzane były na bazie cementu wiertniczego G.

W tabeli 4 przedstawiono otrzymane wyniki badań laboratoryjnych. Zaczyn bazowy nr 3 charakteryzował się gęstością wynoszącą 1910 kg/m³. Zaczyn charakteryzował się odpowiednią reologią i zerowym odstożem wody. Uzyskał on

konsystencję 30 Bc po czasie 6 godz. 7 min, a 100 Bc po 6 godz. 30 min. Filtracja zaczynu miała wartość 58 cm³/30 min. Rozlewność zaczynu wyniosła 230 mm. Wytrzymałość kamienia cementowego na ściskanie po 28 dniach była równa 42,7 MPa. Rozlewność zaczynu 3a z dodatkiem 0,1% nanorurek węglowych spadała do wartości 225 mm. Zaczyn uzyskał 30 Bc po czasie 5 godz. 49 min, a 100 Bc po 6 godz. 10 min. W porównaniu do zaczynu bazowego nr 3 czas gęstnienia skrócił się o około 20 min. Dodatek nanorurek węglowych obniżył filtrację zaczynu cementowego do wartości 36 cm³/30 min. Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze 150°C po 28 dniach wzrosła do 45,3 MPa i była wyższa o około 3 MPa w porównaniu do zaczynu bazowego (rys. 3). Dodatek nanorurek węglowych spowodował wzrost przyczepności do rur. Zaczyn bazowy nr 4, z dodatkiem hematytu, miał gęstość wynoszącą 2250 kg/m³. Zaczyn charakteryzował się

Tabela 3. Składy testowanych zaczynów cementowych z dodatkiem nanorurek węglowych

Table 3. Compositions of tested cement slurries with an addition of CNTs

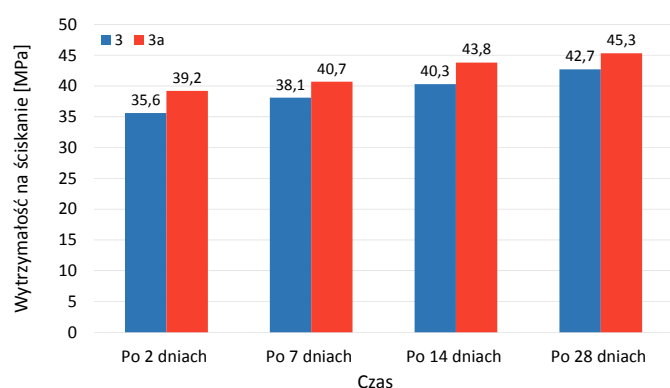
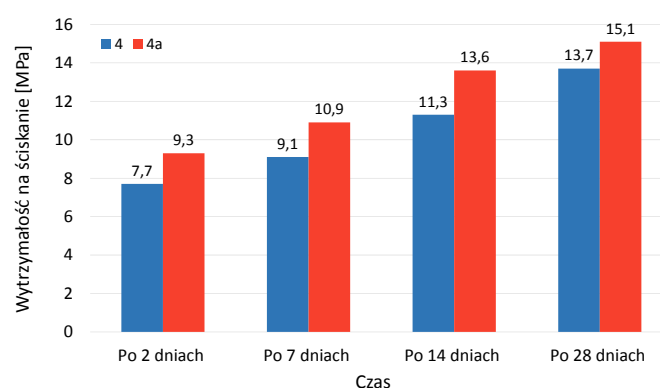
Składniki w [%] bwoc*	Symbol zaczynu			
	zaczyn 3	zaczyn 3a	zaczyn 4	zaczyn 4a
Woda wodociągowa	50	50	53	53
MWCNTs	–	0,1	–	0,1
Dodatek odpieniający	0,5	0,5	0,5	0,5
Dodatek upłynniający	1,5	1,5	1,5	1,5
Dodatek antyfiltracyjny 1	1,2	1,2	1,2	1,5
Dodatek antyfiltracyjny 2	–	–	1,5	1,5
Opóźniacz wiązania	1,2	1,2	1,6	1,6
Mikrokrzemionka	30	30	25	25
Hematyt	–	–	100	100
NaCl**	10	10	10	10
Cement wiertniczy klasy G	90	90	75	75

* bwoc – tj. w stosunku do masy suchego cementu

** NaCl dodawany był w stosunku do masy wody zarobowej (bwow)

Tabela 4. Parametry zacinów i kamieni cementowych z dodatkiem nanorurek węglowych testowanych w warunkach HPHT**Table 4.** Parameters of slurries and cement stones with an addition of CNTs tested under HPHT conditions

Oznaczany parametr	Symbol zacinu, temperatura i ciśnienie			
	zaczyn 3 (150°C/90 MPa)	zaczyn 3a (150°C/90 MPa)	zaczyn 4 (150°C/90 MPa)	zaczyn 4a (150°C/90 MPa)
Gęstość zacinu cementowego [kg/m ³]	1910	1910	2250	2250
Rozlewność [mm]	230	225	200	195
Odstój wody z zacinu (wolna woda) mierzony pod kątem 90° [%]	0,0	0,0	0,0	0,0
Lepkość plastyczna zacinu [Pa·s]	0,162	0,1665	0,264	0,270
Granica płynięcia zacinu [Pa]	8,6	9,8	12,0	13,0
Czas uzyskania przez zacin konsystencji 30 Bc w warunkach HPHT	6 h 7 min	5 h 49 min	5 h 32 min	5 h 39 min
Czas uzyskania przez zacin konsystencji 100 Bc w warunkach HPHT	6 h 30 min	6 h 10 min	6 h 17 min	6 h 4 min
Filtracja [ml/30 min]	58	36	40	20
Wytrzymałość na ściskanie kamienia cementowego po 28 dniach hydratacji [MPa]	42,7	45,3	13,7	15,1
Przyczepność do rur po 28 dniach hydratacji [MPa]	6,1	6,6	3,5	3,9

**Rys. 3.** Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek 3 i 3a po 2, 7, 14 i 28 dniach hydratacji**Fig. 3.** Changes in the compressive strength of samples 3 and 3a after 2, 7, 14 and 28 days of hydration**Rys. 4.** Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek 4 i 4a po 2, 7, 14 i 28 dniach hydratacji**Fig. 4.** Changes in the compressive strength of samples 4 and 4a after 2, 7, 14 and 28 days of hydration

odpowiednią reologią i zerowym odstożem wody. Uzyskał on konsystencję 30 Bc po czasie 5 godz. 32 min, a 100 Bc po 6 godz. 17 min. Filtracja zacinu miała wartość 40 cm³/30 min. Rozlewność zacinu wyniosła 200 mm. Wytrzymałość kamienia cementowego na ściskanie po 28 dniach była równa 13,7 MPa. Zaczyn nr 4a, z dodatkiem 0,1% nanorurek węglowych, miał rozlewność wynoszącą 195 mm. Zaczyn uzyskał 30 Bc po czasie 5 godz. 39 min, a 100 Bc po 6 godz. 4 min. Dodatek nanorurek węglowych obniżył filtrację zacinu cementowego do wartości 20 cm³/30 min. Wytrzymałość na ściskanie w temperaturze 150°C po 28 dniach wzrosła do 15,1 MPa i była wyższa o około 1,5 MPa w porównaniu do zacinu nr 4 (rys. 4). Dodatek nanorurek węglowych spowodował wzrost przyczepności do rur.

Wnioski

Przeprowadzone badania potwierdziły, że dodatek nawet niewielkich ilości CNTs poprawia parametry wytrzymałościowe kamienia cementowego w porównaniu z próbką bazową bez takiego dodatku, a także powoduje obniżenie filtracji zacinów cementowych.

Po wykonaniu szeregu badań laboratoryjnych można wysnuć następujące wnioski:

- dodatek 0,1% bwc nanorurek węglowych spowodował wzrost lepkości plastycznej i granicy płynięcia zacinu cementowego;
- dodatek MWCNTs spowodował spadek rozlewności zacinów cementowych;

- zaczynny cementowe z dodatkiem nanorurek węglowych charakteryzują się niższą filtracją w porównaniu do zaczynów bazowych, niezawierających dodatku nanorurek węglowych;
- zaczynny z dodatkiem nanorurek węglowych charakteryzują się zerowym odstożem wody, ponieważ MWCNTs działają jako nanowypełniacz, blokują kapilary i zapobiegają przepływowi wody;
- podczas testów czasu gęstnienia zaobserwowano, że MWCNTs działają jako przyspieszacz czasu gęstnienia, ponieważ zwiększają reakcję hydratacji. W przypadku każdego z zaczynów cementowych odnotowano skrócenie czasu gęstnienia;
- w wyniku przeprowadzonych badań można zauważyć pozytywny wpływ dodatku nanorurek węglowych na wytrzymałość kamieni cementowych z ich dodatkiem. Tak zmodyfikowane kamienie charakteryzują się wysokimi wartościami wytrzymałości na ściskanie oraz wysokimi przyczepnościami do rur stalowych.

Przeprowadzone badania pozwoliły rozszerzyć wiedzę na temat wpływu nanorurek węglowych na parametry technologiczne zaczynów i kamieni cementowych w warunkach bardzo wysokiej temperatury i ciśnienia złożowego.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Zaczynny cementowe z dodatkiem nanorurek węglowych do uszczelniania otworów wiertniczych o bardzo wysokich temperaturach i ciśnieniach złożowych (150°C, 90 MPa)* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0094/KW/2020, nr archiwalny: DK-4100-0082/2020.

Literatura

Al-Saud T.S., Bin Hussain M.A.A., Batyanovskii E.I., Zhdanok S.A., Krauklis A.V., Samtsou P.P., 2011. Influence of carbon nanomaterials on the properties of cement and concrete. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 84(3): 546–553. DOI: 10.1007/s10891-011-0503-y.

Anjos M.A.S., Martinelli A.E., Melo D.M.A., Renovato T., Souza P.D.P., Freitas J.C., 2013. Hydration of oil well cement containing sugarcane biomass waste as a function of curing temperature and pressure. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 109, 291–297. DOI: 10.1016/j.petrol.2013.08.016.

Bensted J., 1991. Retardation of Cement Slurries to 250°F Offshore Europe Conference held Aberdeen, 3–6 September, SPE 23073.

Chaipanich A., Nochaiya T., Wongkeo W., Torkittikul P., 2010. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites. *Materials Science and Engineering*, 527(4): 1063–1067. DOI: 10.1016/j.msea.2009.09.039.

Collins F., Lambert J., Duan W.H., 2012. The influence of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 34: 201–207. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2011.09.013.

De La Roij R., Egyed C., Lips J.P., 2012. Nano-engineered Oil Well Cement Improves Flexibility and Increases Compressive Strength: A Laboratory Study. *Society of Petroleum Engineers*. DOI: 10.2118/156501-MS.

Dębińska E., 2014. Wpływ nanokrzemionki na parametry mechaniczne kamienia cementowego. *Nafta-Gaz*, 4, 229–235.

Dębińska E., 2015. Niekonwencjonalne zaczynny cementowe z dodatkiem nanokrzemionki. *Nafta-Gaz*, 5: 290–300.

Dębińska E., Rzepka M., Kremieniewski M., 2016. Nanocząsteczki – nowa droga w kształtowaniu parametrów świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych. *Nafta-Gaz*, 12: 1084–1091. DOI: 10.18668/NG.2016.12.11.

El-Gamal S.M.A., Hashem F.S., Amin M.S., 2017. Influence of carbon nanotubes, nanosilica and nanometakaolin on some morphological-mechanical properties of oil well cement pastes subjected to elevated water curing temperature and regular room air curing temperature. *Construction and Building Materials*, 146, 531–546. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.124.

Ershadi V., Ebadi T., Rabani A.R., Ershadi L., Soltanian H., 2011. The Effect of Nanosilica on Cement Matrix Permeability in Oil Well to Decrease the Pollution of Receptive Environment. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2(2): 128–132. DOI: 10.7763/IJESD.2011.V2.109.

Habrat S., Raczkowski J., Zawada S., 1980. Technika i technologia cementowań w wiertnictwie. *Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa*.

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.

Horszczaruk E., Mijowska E., Cendrowski K., Mijowska S., Sikora P., 2013. Wpływ nanokrzemionki o zróżnicowanej morfologii na właściwości mechaniczne zapraw cementowych. *Cement Wapno Beton*, 1: 24–32.

Huang X., Qi Y., Boey F., Zhang H., 2012. Graphene based composites. *Chemical Society Reviews*, 41(2): 666–686. DOI: 10.1039/c1cs15078b.

Kędzierski M., Rzepka M., Kremieniewski M., 2020. Możliwości zastosowania nanorurek węglowych (CNTs) w technologii zaczynów cementowych. *Nafta-Gaz*, 2: 110–118. DOI: 10.18668/NG.2020.02.05.

Khan W., Rahman M.K., Mahmoud M.A., Sarmah P., 2016. MWCNT for Enhancing Mechanical Properties of Oil Well Cement for HPHT Applications. *Society of Petroleum Engineers*. DOI: 10.2118/178175-MS.

Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P., 2010. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites. *Cement and Concrete Composites*, 32(2): 110–115. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.007.

Li G.Y., Wang P.M., Zhao X., 2005. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 43(6): 1239–1245. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.12.017.

Li H., Xiao H., Ou J., 2004. Microstructure of Cement Mortar with Nano-Particles. *Composites Part B: Engineering*, 35: 185–189. DOI: 10.1016/S1359-8368(03)00052-0.

Li X., Rafieepour S., Miska S.Z., Takach N.E., Ozbayoglu E., Tu M., Mata C., 2019. Carbon nanotubes reinforced lightweight cement testing under tri-axial loading conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174: 663–675. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.11.077.

Musso S., Tulliani J-M., Ferro G., Tagliaferro A., 2009. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. *Composites Science and Technology*, 69(11–12): 1985–1990. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.05.002.

Nasibulin A.G., Koltsova T., Nasibulina L.I., Anoshkin I.V., Semench A., Tolochko O.V., Kauppinen E.I., 2013. A novel approach to composite preparation by direct synthesis of carbon

- nanomaterial on matrix or filler particles. *Acta Materialia*, 61(6): 1862–1871. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.12.007.
- Nazari A., Riahi S., 2011. Al₂O₃ nanoparticles in concrete and different curing media. *Energy and Buildings*, 43: 1480–1488. DOI: 10.1016/j.enbuild.2011.02.018.
- Nochayia T., Chaipanich A., 2011. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*, 257(6): 1941–1945. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.09.030.
- Patil R., Deshpande A., 2012. Use of Nanomaterials in Cementing Applications. *Society of Petroleum Engineers*. DOI: 10.2118/155607-MS.
- Rahman M.K., Khan W.A., Mahmoud M.A., Sarmah P., 2016. MWCNT for Enhancing Mechanical and Thixotropic Properties of Cement for HPHT Applications. *Offshore Technology Conference*. DOI: 10.4043/26465-MS.
- Rahman M.K., Murtaza M., 2015. Effect of Nanoclay on Mechanical and Rheological Properties of Oil Well Cement Slurry under HPHT Environment. *International Petroleum Technology Conference*. DOI: 10.2523/IPTC-18989-MS.
- Rzepka M., Kędziński M., 2019. Zaczyny cementowe z dodatkiem nanokomponentów do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych o głębokości końcowej około 1000–2000 metrów. *Nafta-Gaz*, 11: 674–682. DOI: 10.18668/NG.2019.11.02.
- Rzepka M., Kędziński M., 2020. The Use of Nanomaterials in Shaping the Properties of Cement Slurries Used in Drilling. *Energies*, 13(12): 3121. DOI: 10.3390/en13123121.
- Rzepka M., Stryczek S., 2008. Laboratoryjne metody określania parametrów technologicznych świeżych zaczynów uszczelniających przed zabiegiem związanym z procesem uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 25(2): 625–636.
- 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.
- Wang B., Han Y., Liu S., 2013. Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites. *Construction and Building Materials*, 46: 8–12. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.04.014.

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.



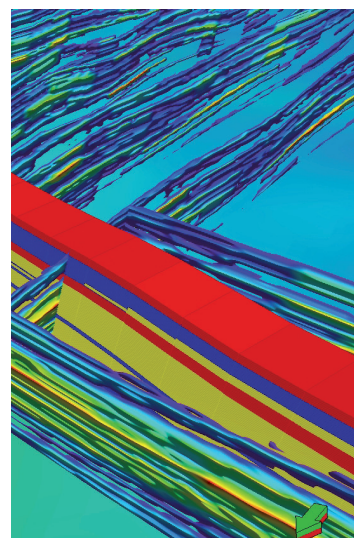
Mgr inż. Miłosz KĘDZIERSKI
Asystent w Zakładzie Technologii Wiercenia
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: milosz.kedzierski@inig.pl



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

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU GEOLOGII I GEOCHEMII

- petrofizyczne analizy laboratoryjne: gęstość, porowatość, parametry przestrzeni porowej, analizy przepuszczalności, analiza mikro i makro szczelinowości na płytkach cienkich i fragmentach rdzeni, petrograficzna ocena składu mineralnego, procesów diagenetycznych, analiza rozmieszczenia i geometrii przestrzeni porowej na podstawie płytek cienkich, przepływy fazowe, zwilżalność, ściśliwość;
- geochemiczne analizy laboratoryjne: ocena składu maceratowego i refleksyjności wityrnytu, piroliza Rock-Eval (oznaczenie zawartości TOC, wolnych węglowodorów, węgla rezydualnego), określenie potencjału węglowodorowego skał macierzystych, analiza elementarna węglowodorów i kerogenu (C,H,N,S, współczynniki H/C i O/C), skład chemiczny i izotopowy gazów, badania gazu wolnego (desorbowanego) i resztkowego, badania ekstrahowalnej substancji organicznej oraz analiza składu grupowego, analiza biomarkerów GC-MS (frakcja nasycona i aromatyczna, analiza GC-FID frakcji nasyconej), korelacja rop ze skałami macierzystymi;
- modelowanie geologiczne 3D złóż i obszarów poszukiwawczych: interpretacja danych geofizyki wiertniczej (petrofizyczna, geochemiczna, geomechaniczna, szczelinowości), modelowanie strukturalne, facjalne i parametrów petrofizycznych z wykorzystaniem danych otworowych i sejsmicznych, modelowanie geomechaniczne, obliczanie zasobów na bazie modeli 3D złóż wraz z analizą niepewności;
- sedimentologia dla geologii naftowej: analizy sedimentologiczne rdzeni wiertniczych, analizy środowisk depozycyjnych facji osadowych, stratygrafia sekwencji, analizy sedimentologiczne odstępów powierzchniowych oraz ich integracja z danymi otworowymi (rdzenie, pomiary geofizyki otworowej) i sejsmicznymi, dystrybucja rozkładu facji w basenach sedimentacyjnych, predykcja występowania ciał zbiornikowych i ich orientacja przestrzenna w skali basenu sedimentacyjnego;
- modelowanie 1D/2D/3D systemów naftowych: odtwarzanie ewolucji strukturalnej, termicznej i parametrycznej basenu sedimentacyjnego w skali czasu geologicznego, rekonstrukcja czasu i przebiegu procesów generowania i ekspulsji węglowodorów, modelowanie dróg migracji węglowodorów i miejsc ich akumulacji, ocena zasobów prognostycznych, analiza niepewności, ranking obiektów poszukiwawczych;
- zintegrowana platforma: Petrel, PetroMod, Techlog, Interactive Petrophysics, ProGeo, Petrel Reservoir Geomechanics (Visage).



Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
Telefon: 12 617 76 87 Faks: 12 430 38 85 E-mail: grzegorz.lesniak@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy