

## Możliwości zastosowania nanotlenku glinu w zaczynach cementowych przeznaczonych do uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych

### The possibility of using of nano aluminum oxide in cement slurries for sealing casing in boreholes

Marcin Rzepka, Miłosz Kędzierski

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** W artykule zamieszczono składy i wyniki badań receptur zaczynów cementowych zawierających od 1% do 5% nanotlenku glinu ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) przeznaczonych do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych o temperaturach dynamicznych około 30°C oraz około 60°C. Receptury cementowe opracowane zostały w INiG – PIB w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających. Zaczyny posiadały gęstość od około 1820 kg/m<sup>3</sup> do około 1920 kg/m<sup>3</sup>, a ich sporządzanie odbywało się na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5 oraz wiertniczego klasy G. Czasy wiązania oraz gęstnienia zaczynów dobierane były odpowiednio do danych warunków geologiczno-technicznych. W przypadku zaczynów badanych w niższej temperaturze zwracano szczególną uwagę na proces żelowania i wiązania receptur. Parametry te odgrywają bowiem kluczową rolę w ograniczaniu ewentualnych migracji gazowych z płytkich horyzontów produktywnych. Starano się zatem tak je dobierać, aby proces żelowania i wiązania receptur przebiegał w odpowiednio krótkim czasie. Z kolei w wyższych temperaturach skupiano się na opracowaniu receptur o podwyższonej wytrzymałości mechanicznej, a co za tym idzie – szczelnej i zbitiej mikrostrukturze. Opracowano receptury o bardzo dobrych parametrach technologicznych, które po utwardzaniu (po 28 dniach hydratacji) posiadały bardzo wysokie wartości wytrzymałości na ściskanie, dochodzące nawet do 40 MPa. Tak wysokie wartości wytrzymałości są niezwykle trudne do uzyskania w przypadku zastosowania zaczynów konwencjonalnych. Potwierdzeniem wyjątkowo trwałej mikrostruktury próbek zawierających  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  są również fotografie próbek zaczynów wykonane za pomocą mikroskopii skaningowej. Obok fotografii bazowych kamieni cementowych, na których widać pory, przedstawiono obrazy mikroskopowe próbek z dodatkiem 3%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ , na których obserwujemy zbitą matrycę cementową, cechującą się bardzo małą przepuszczalnością. Ponadto próbki kamieni cementowych uzyskane z zaczynów z  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  charakteryzowały się bardzo niską zawartością porów kapilarnych. Zdecydowaną większość ogólnej ilości porów stanowiły pory o najmniejszych rozmiarach (poniżej 100 nm). Poprawa szczelności matrycy cementowej poprzez zredukowanie do wartości około 1,5% porów mogących transportować medium złożowe sprawia, że receptury zaczynów cementowych zawierających dodatek nanotlenku glinu mogą być z powodzeniem używane podczas uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych wykonywanych na złożach węglowodorów.

Słowa kluczowe: nanotlenek glinu ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), zaczyn cementowy, kamień cementowy, wiązanie zaczynu, wytrzymałość mechaniczna.

**ABSTRACT:** The article presents compositions and test results for cement slurries formulations containing from 1% to 5% of nano aluminum oxide ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) for sealing the casing columns in boreholes with dynamic temperatures of about 30°C and 60°C. Laboratory tests of cement slurries were carried out at Oil and Gas Institute - National Research Institute. The densities of tested slurries ranged from 1,820 to 1,920 kg/m<sup>3</sup>, and were prepared on the basis of Portland cement CEM I 42,5 and class G oil well cement. Cement slurries had thickening times properly matched to given geological and technical conditions. For slurries tested at lower temperatures, particular attention was paid to the gelling and setting process of cement slurries. These parameters play a key role in limiting possible gas migrations from shallow gas accumulations. They were selected so that the gelling and setting process could be carried out in a sufficiently short time. At higher temperatures, the focus was on developing cement slurry formulations with increased mechanical strength and a tight and compact microstructure. Cement slurry formulations with very good technological parameters were developed, which after curing (after 28 days of hydration) had very high values of compressive strength, reaching up to 40 MPa. Such high compressive strength values are extremely difficult to obtain with conventional cement slurries. Scanning electron microscope images of cement samples also confirm extremely compact microstructure of the samples with nano-SiO<sub>2</sub>. In addition to the photographs of base cement stones, which

Autor do korespondencji: M. Rzepka, e-mail: [marcin.rzepka@inig.pl](mailto:marcin.rzepka@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 16.10.2019 r. Zatwierdzono do druku: 31.12.2019 r.

show pores, microscopic images of samples with the addition of 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are presented, where we observe a compact cement matrix with very low permeability. Furthermore, samples containing n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were characterized by a very low content of capillary pores. Pores of the smallest size (below 100 nm) constituted the vast majority of the total number of pores. Improvement of cement matrix tightness by reducing the amount of pores that can transport the reservoir medium to approx. 1.5% means that cement slurry formulas containing nano aluminum oxide can be successfully used in the process of cementing casing strings in boreholes.

Key words: nano aluminum oxide (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cement slurry, cement sheath, cement setting, mechanical strength.

## Wprowadzenie

Obecnie w różnych gałęziach przemysłu następuje szybki rozwój nanotechnologii, której wytworem są m.in. cząstki, włókna, warstwy itp. mające przynajmniej jeden wymiar mniejszy od 100 nm oraz nanomateriały, czyli układy składające się z nanoobjektów. Innowacyjność nanotechnologii polega na tym, że morfologia i rozmiar poszczególnych elementów nanostruktury może mieć większy wpływ na właściwości materiału (substancji) niż jej skład chemiczny. Nowe właściwości ujawniają się po przekroczeniu krytycznej wielkości ziarna, co nazywane jest efektem nanoskali. Konwersja substancji do nanoskali wiąże się ze zmianą jej właściwości, tj.: wytrzymałości mechanicznej, odporności termicznej, przewodności cieplnej, zdolności do gromadzenia ładunku elektrycznego, aktywności biologicznej itp.

Według opinii naukowców przemysł cementowy jest klasyfikowany w pierwszej dziesiątce potencjalnych beneficjentów rozwoju nanotechnologii w najbliższym czasie. Ogólnie w literaturze cement modyfikowany nanocząstkami określanym jest mianem nanocementu. Do najczęściej stosowanych nanoproductów w technologii cementu należy nanokrzemionka oraz nanometryczny dwutlenek tytanu TiO<sub>2</sub>. Dużo prac badawczych prowadzi się w zakresie wykorzystania w kompozytach cementowych nanomateriałów węglowych, głównie nanorurek i grafenu. Ostatnio pojawiły się prace nad zastosowaniem w technologii cementowej nanotlenku glinu n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Rozwój technologii cementu na przestrzeni ostatnich lat prowadzony był głównie na drodze wykorzystywania coraz drobniejszych materiałów (Patil i Deshpande, 2012). Poszczególne etapy wytwarzania cementu polegały na ograniczeniu 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 (mikrokrzemionki) – 150–200 nm, natomiast nanokrzemionki czy nanoglinu – około 20–30 nm. Zastosowanie zatem nanokrzemionki czy nanoglinu w składzie zaczynu cementowego było kolejnym krokiem milowym w rozwoju technologicznym tej gałęzi przemysłu (De La Roi et al., 2012; Dębińska, 2014, 2015; Dębińska i Rzepka, 2016). Nanocząsteczki (zarówno n-SiO<sub>2</sub>, jak i n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wypełniają puste przestrzenie między ziarnami cementu, w wyniku czego następuje zamknięcie kanałów

porowych (Li et al., 2004; Li et al. 2006; Nazari i Riahi, 2011). Dobrze zdyspergowane nanocząsteczki powodują przyspieszenie hydratacji zaczynu cementowego i sprzyjają tworzeniu się niewielkich kryształów oraz małych jednorodnych skupisk fazy C-S-H. Poza tym nanocząstki uczestniczą w reakcjach pucolanowych lub je przyspieszają, co powoduje zużywanie się w twardniejącym cemencie nietrwałego chemicznie portlandytu Ca(OH)<sub>2</sub> i tworzenie się „dodatkowego” żelu fazy C-S-H, budującego szkielet matrycy cementowej (Nazari i Riahi, 2011). Poza tym nanocząstki poprawiają strukturę kontaktu na styku ziaren cementowych, co skutkuje mocniejszym związaniem oraz zmniejszeniem ilości ewentualnych pęknięć.

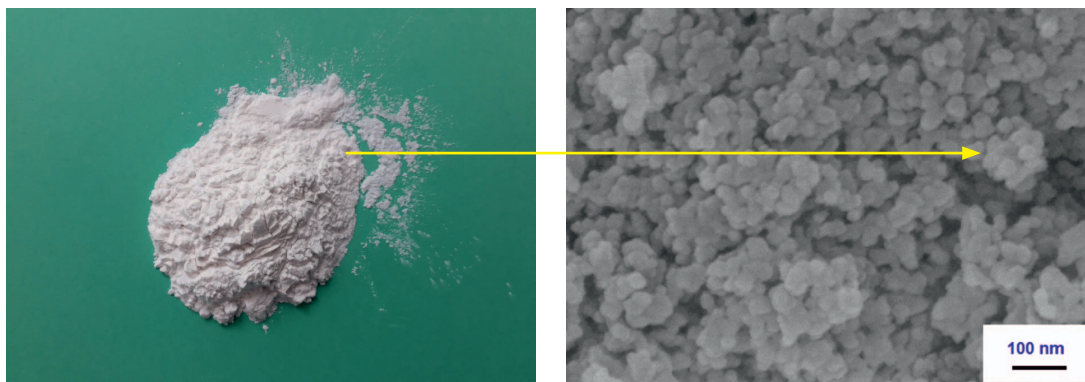
## Możliwości zastosowania nanotlenku glinu do sporządzania zaczynów cementowych

W literaturze światowej po roku 2010 opublikowano dość znaczną liczbę artykułów naukowych, 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; Uliasz et al., 2015; Hadi i Ameer, 2017; Leon et al., 2019).

Jeśli chodzi o stosowanie nanocząsteczek w kompozytach mieszanek cementowych, to należy tu wymienić m.in.:

- ditlenek krzemionki (powszechnie znany pod nazwą nanokrzemionka: n-SiO<sub>2</sub>);
- ditlenek tytanu (nanotlenek tytanu n-TiO<sub>2</sub>);
- nanotlenek cynku (n-ZnO);
- nanostruktury węglowe: nanorurki, grafen, fulereny.

Ostatnio pojawiły się publikacje dotyczące możliwości zastosowania w recepturach cementowych nanotlenku glinu (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Autorzy (Hadi i Ameer, 2017) po przeprowadzaniu analiz laboratoryjnych podkreślali wysokie zalety takich zaczynów, zwracając szczególnie uwagę na poprawę wytrzymałości mechanicznej. Zauważyli także, że cząsteczki nanoglinu nie wpływały w znaczący sposób na gęstość zaczynów, a po dodaniu do receptury cementowej powodowały przyspieszenie jej czasu wiązania. Po zastosowaniu nanoglinu zaobserwowali również wzrost lepkości i granicy płynięcia zaczynu, a także obniżenie odstoju wody w zaczynie (co jest szczególną zaletą przy uszczelnianiu otworów naftowych). W badaniach



**Rys. 1a i 1b.** Po lewej nanotlenek glinu ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) o średnicy ziaren około 20–30 nm (w postaci proszku) używany w badaniach laboratoryjnych. Po prawej mikrostruktura tegoż nanotlenku glinu (zdjęcie wykonane pod mikroskopem skaningowym). Strzałką zaznaczono pojedynczą cząsteczkę  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$

**Fig. 1a. and 1b.** On the left, nanoaluminum oxide ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) with a grain diameter of approx. 20–30 nm (in the form of powder) used in laboratory tests. On the right, the microstructure of this nanoaluminum oxide (SEM image). A single  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  molecule is marked with an arrow

wykonywanych przez wymienionych autorów prowadzono głównie testy w warunkach określanych przez normę API, nie uwzględniając wprowadzenia dodatków i domieszek koniecznych do wykonania odpowiedniej receptury cementowej.

W niniejszym artykule podjęto badania nad możliwościami użycia zaczynów z dodatkiem nanotlenku glinu do uszczelniania otworów wiertniczych wykonywanych dla potrzeb przemysłu naftowego. Do zaczynów cementowych dodawano szereg dodatków stosowanych przy sporządzaniu receptur na wiertni, tj. odpieniacze, upłynniacze, środki antyfiltracyjne czy regulatory czasu wiązania. W testowanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5 (dla temperatury 30°C) oraz wiertniczy klasy „G” (dla temperatury 60°C). Nanokomponent ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) dodawano do wody zarobowej i dyspergowano przy użyciu sonifikatora Sonics VC 505 (stosując czas ujednorodnienia 5 minut). W badaniach używano nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  w proszku Aluminum Oxide Nanopowder ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , średnica 99% jego cząsteczek wynosi około 20–30 nm). Na rysunkach 1a i 1b przedstawiono nanotlenek glinu ( $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) wykorzystywany podczas badań oraz jego strukturę – ziarna o średnicy około 20–30 nm.

### Badania laboratoryjne zaczynów i kamieni cementowych z dodatkiem nanotlenku glinu

Testy laboratoryjne na zaczynach cementowych zawierających dodatek  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  prowadzone były w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających INiG – PIB zgodnie z normami: *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).

W badanych zaczynach cementowych jako spoiwo wiążące zastosowano cement portlandzki CEM I 42,5 (dla temperatury 30°C) oraz wiertniczy klasy „G” (dla temperatury 60°C). Użycie takich rodzajów cementów było podyktowane uwarunkowaniami panującymi w otworach wiertniczych oraz doświadczeniem posiadanym przez INiG – PIB (Rzepka et al., 2019; Rzepka i Kędzierski, 2019), który współpracuje z krajowymi serwisami cementacyjnymi, wykonującymi zabiegi cementowania.

Podczas prowadzenia testów koncentrowano się na opracowaniu receptur przeznaczonych do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych zlokalizowanych w najbardziej perspektywicznych obszarach naszego kraju. Otwory te wiercone są z reguły do głębokości od kilkuset do około 1500–2500 metrów w zależności od prognozowanych głębokości zalegania warstw produktywnych. W przypadku płytszych otworów (gdzie często istnieje ryzyko wystąpienia migracji gazowych) w badaniach laboratoryjnych przyjęto temperaturę denną wynoszącą 30°C oraz ciśnienie 10 MPa, natomiast w przypadku otworów głębszych (gdzie koncentrowano się głównie na wytrzymałości płaszcza cementowego) – temperaturę 60°C i ciśnienie 25 MPa. Wstępne badania z nanotlenkiem glinu były ukierunkowane na odpowiedni dobór współczynnika wodno-cementowego (w/c) oraz ilości dodawanych nanokomponentów. Po wykonaniu próbnych analiz stwierdzono, że najkorzystniejsze rezultaty uzyskuje się, stosując współczynniki w/c na poziomie: 0,50 (w przypadku zaczynów na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5) oraz 0,44 (dla zaczynów na bazie cementu wiertniczego klasy „G”).

Tabela 1 przedstawia składy sześciu zaczynów cementowych testowanych w temperaturze 30°C. Zamieszczono tam składy bazowe (zaczyn A oraz D), tj. bez dodatku  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ , oraz receptury zawierające 1%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  (zaczyn B oraz E) oraz 3%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$  (zaczyn C oraz F). Zaczyny A, B oraz C zawierały 1% dodatku przyspieszającego wiązanie, natomiast

zaczyny D, E oraz F – 0,5% tego dodatku. W badaniach skupiono się głównie na najważniejszych z punktu widzenia zapobiegania migracji gazu pomiarach, tj. określeniu odpowiednio krótkiego czasu przejścia *transition time* – TT (czyli czasu, w którym statyczna wytrzymałość strukturalna SGS z wartości 50 Pa wzrosła do wartości 250 Pa) oraz na szybkim procesie wiązania i przejściu zaczynu w fazę stałą. Z literatury wiadomo, że w płytkich otworach wiertniczych krótki czas przejścia TT oraz szybkie wiązanie zaczynu ogranicza ryzyko powstania ekshalacji gazowych.

W tabeli 2 zamieszczono wyniki badań zaczynów i kamieni cementowych A, B, C, D, E i F. Zaczyny cementowe posiadały gęstości w zakresie 1820–1830 kg/m<sup>3</sup>. W zaczynach bazowych (bez dodatku nanocząsteczek) odstój wody wynosił 0,5%. Zaczyny zawierające 1% oraz 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cechowały się zerowym odstożem wody. Lepkość plastyczna zaczynów wzrastała wraz ze wzrostem ilości n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i wynosiła: dla zaczynów bazowych – około 125 mPa·s, a dla zaczynów zawierających 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – około 150 mPa·s, co jest wartością dość wysoką. Podobna sytuacja występowała w przypadku granicy płynięcia (jej wartość również rosła wraz ze wzrostem ilości nanotlenku glinu w zaczynie i dla 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wynosiła około 20 Pa). Prowadząc testy zaczynów na ultrasonograficznym analizatorze cementu UCA z modułem do badania żeli SGSM, zaobserwowano wyraźny efekt skrócenia czasu żelowania zaczynów wraz ze wzrostem ilości n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zaczyn bazowy oznaczony symbolem A uzyskał czas przejścia TT (*transition time*) wynoszący 46 minut. Po wprowadzeniu 1% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w zaczynie B czas przejścia TT uległ skróceniu do 20 minut. Dalsze zwiększenie n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do 3% w zaczynie C spowodowało kolejne skracanie czasu przejścia (zaczyn ten osiągnął TT zaledwie po 9 minutach, co może być niebezpieczne z uwagi na efekt zbyt szybkiego żelowania). Przykładowe wyniki uzyskane z analizatora SGSM dla zaczynów A, B oraz C (tj. bez udziału nanocząsteczek oraz z dodatkiem 1% i 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zamieszczono na rysunkach od 2 do 4. Podobne rezultaty otrzymano dla tych samych zestawów zaczynów zawierających zmniejszoną ilość przyspieszacza wiązania. Zaczyny te (z uwagi na mniejsze ilości dodatku przyspieszającego) żelowały nieco wolniej. Mianowicie zaczyn bazowy D uzyskał czas przejścia TT wynoszący 58 minut, zaczyn E z 1% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 28 minut, natomiast zaczyn F z 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 11 minut. Analogiczna sytuacja wystąpiła w przypadku testów wiązania, prowadzonych na automatycznym aparacie Vicata. Zaczyny od A do C (zawierające 1% dodatku przyspieszającego) wraz ze wzrostem koncentracji n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uzyskiwały coraz to krótsze czasy początku i końca wiązania. Tak samo zachowywały się zaczyny D, E oraz F (zawierające 0,5% dodatku przyspieszającego), w których wzrost koncentracji n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powodował szybsze zachodzenie procesów wiązania. Dla przykładu zaczyn A

(bez udziału n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) uzyskał koniec wiązania po 332 minutach, zaczyn B (z 1% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – po czasie 313 minut, natomiast zaczyn C (z 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – już po 273 minutach. Wyniki otrzymane za pomocą aparatu Vicata dla zaczynów A, B oraz C zamieszczono na rysunkach od 5 do 7. W temperaturze około 30°C można zatem nanotlenkowi glinu (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) przypisać funkcję skutecznego akceleratora powodującego zarazem wyraźne skracanie czasu żelowania zaczynów. Na rysunku 8 w formie wykresu zamieszczono zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek A, B, C, D, E oraz F po 2, 7, 14 i 28 dniach hydratacji. Można zauważyć, że wytrzymałości próbek z dodatkiem 1% i 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po 28 dniach hydratacji osiągają wartości około 35 MPa, podczas gdy próbki bazowe uzyskują po tym czasie wytrzymałość około 30 MPa.

Składy zaczynów cementowych, na których prowadzono badania w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 25 MPa, zamieszczono w tabeli 3. Badaniom poddano 4 zaczyny cementowe. Były to: zaczyn bazowy, oznaczony w tabelach 3 oraz 4 symbolem G (bez dodatku nanokomponentów), oraz zaczyny zawierające 1%, 3% oraz 5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oznaczone odpowiednio symbolami: H, J oraz K). Wszystkie testowane zaczyny zawierały m.in. dodatek odpieniający, dodatek upłynniający oraz dodatek opóźniający czas wiązania.

W tabeli 4 zamieszczono wyniki badań uzyskane dla zaczynów i kamieni cementowych badanych w 60°C. Zaczyn bazowy oznaczony symbolem G posiadał gęstość 1900 kg/m<sup>3</sup>. W miarę wzrostu koncentracji nanotlenku glinu obserwowano niewielkie zwiększanie się gęstości. Zaczyn J z 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posiadał gęstość 1910 kg/m<sup>3</sup>, natomiast zaczyn K z 5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – gęstość 1920 kg/m<sup>3</sup>. W zaczynie bazowym zanotowano odstój wody wynoszący 0,3%. Po dodaniu nanotlenku glinu odstój w zaczynach wynosił zero. Podobnie jak w przypadku pomiarów prowadzonych w niższej temperaturze, tak i tutaj wraz ze wzrostem ilości n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w zaczynie zaobserwowano wzrost lepkości plastycznej oraz granicy płynięcia. Dla przykładu, zaczyn oznaczony symbolem G, bez dodatku nanotlenku glinu, posiadał lepkość 87 mPa·s i granicę płynięcia 3,4 Pa, podczas gdy po dodaniu 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (czyli po otrzymaniu zaczynu oznaczonego symbolem J) lepkość wzrosła do 151,5 mPa·s, a granica płynięcia do 5,5 Pa. W temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 25 MPa badano również czasy gęstnienia, tj. czasy uzyskania przez zaczyny konsystencji 30 Bc i 100 Bc. Tu również zaobserwowano skracanie czasów gęstnienia wraz ze wzrostem koncentracji nanotlenku glinu. Optymalnymi parametrami, jeśli chodzi o czas gęstnienia, cechował się zaczyn cementowy oznaczony symbolem J, zawierający 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dla którego uzyskano konsystencję 30 Bc po 2 godzinach 58 minutach oraz 100 Bc po 4 godzinach 3 minutach. Po wykonaniu testów płynnych zaczynów przystąpiono do badania kamieni cementowych. Przykładowe

wyniki badań narastania wczesnej wytrzymałości uzyskane z ultrasonograficznego analizatora cementu (UCA) dla zaczynu oznaczonego symbolem J, zawierającego 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przedstawiono na rysunku 9. Wyniki testów otrzymane przy użyciu UCA wskazują, że już po 12 godzinach wytrzymałość kamienia cementowego wynosiła około 21 MPa, a po 24 godzinach – około 25 MPa. W późniejszym okresie nastąpił dalszy wzrost wytrzymałości, do wartości około 31 MPa po 48 godzinach. Wyniki badań wczesnej wytrzymałości dla wszystkich próbek badanych w temperaturze 60°C zestawiono w tabeli 4 w ostatnim wierszu. Zaczyny oznaczone symbolami G, H, J oraz K utwardzono także w autoklawie (w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 25 MPa), a następnie wykonywano na nich pomiary wytrzymałości na ściskanie po 7, 14 i 28 dniach deponowania. Na rysunku 10 przedstawiono w sposób graficzny uzyskane wyniki. Jak można zauważyć, najwyższe parametry wytrzymałościowe posiada zaczyn J, zawierający

3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jego wytrzymałość na ściskanie po 28 dniach sięga 40 MPa. Należy również zauważyć, że zaczyn K, z większą koncentracją nanotlenku glinu, tj. 5% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, charakteryzuje się najniższą wytrzymałością na ściskanie spośród badanych próbek. Można to wytłumaczyć trudnościami w równomiernym rozmieszczeniu się dużych ilości nanocząstek w zaczynie i tworzeniem się dużych aglomeratów. Po przekroczeniu pewnej koncentracji nanocząstek w roztworze „efekt nanoskali” może zatem przestać działać.

Na uwagę zasługują także niezwykle korzystne parametry mikrostruktury powstałej z zaczynów cementowych zawierających nanotlenek glinu. W testowanych próbkach udział porów o średnicy powyżej 10 000 nm w całej matrycy kamienia cementowego wynosił zalewie około 1,5–2%, natomiast udział porów o średnicy poniżej 100 nm – aż około 96%. Można zatem powiedzieć, że matryca cementowa zagęszczona przez n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest wyjątkowo szczelna i mało porowata.

**Tabela 1.** Składy zaczynów cementowych testowanych w temperaturze 30°C i pod ciśnieniem 10 MPa

**Table 1.** Compositions of cement slurries tested at 30°C and a pressure of 10 MPa

Symbol zaczynu, temperatura i ciśnienie / Składniki w [%] bwoc*	Zaczyn A (30°C/10 Pa)	Zaczyn B (30°C/10 Pa)	Zaczyn C (30°C/10 Pa)	Zaczyn D (30°C/10 Pa)	Zaczyn E (30°C/10 Pa)	Zaczyn F (30°C/10 Pa)
Współczynnik w/c (woda wodociągowa)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Nanotlenek glinu, n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	1	3	–	1	3
KCl**	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Dodatek odpieniający	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3
Dodatek upłynniający	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Przyspieszacz czasu wiązania	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5
Dodatek spęczniający	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Mikrocement	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Cement portlandzki CEM I 42,5	100	100	100	100	100	100

w/c – współczynnik wodno-cementowy

\* bwoc – tj. w stosunku do masy suchego cementu

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

**Tabela 2.** Parametry zaczynów i kamieni cementowych testowanych w temperaturze 30°C i pod ciśnieniem 10 MPa

**Table 2.** Parameters of cement slurries and sheaths tested at 30°C and a pressure of 10 MPa

Symbol zaczynu, temperatura i ciśnienie / Oznaczany parametr	Zaczyn A (30°C/10 Pa)	Zaczyn B (30°C/10 Pa)	Zaczyn C (30°C/10 Pa)	Zaczyn D (30°C/10 Pa)	Zaczyn E (30°C/10 Pa)	Zaczyn F (30°C/10 Pa)
Gęstość zaczynu [kg/m <sup>3</sup> ]	1820	1825	1830	1820	1825	1830
Odstój wody z zaczynu mierzony pod kątem 90° [%]	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0
Lepkość plastyczna zaczynu [mPa · s]	126,0	138,0	153,0	124,5	136,5	148,5
Granica płynięcia zaczynu [Pa]	3,8	11,5	20,1	2,6	10,3	20,4
Czas przejścia – TT (transition time) [minuty]	46	20	9	58	28	11
Początek wiązania (Pw) [godziny:minuty]	4:23	4:04	3:45	5:06	4:43	4:23
Koniec wiązania (Kw) [godziny:minuty]	5:32	5:13	4:33	6:08	5:37	4:53
Czas wiązania (Kw-Pw) [minuty]	69	67	48	62	54	30
Wytrzymałość na ściskanie kamienia cementowego po 48 godzinach hydratacji [MPa]	19,4	21,9	22,2	19,0	21,6	22,1

**Tabela 3.** Składy zacinów cementowych testowanych w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 25 MPa**Table 3.** Compositions of cement slurries tested at 60°C and a pressure of 25 MPa

Symbol zacinu, temperatura i ciśnienie / Składniki w [%] bwoc*	Zaczyn G (60°C/25 Pa)	Zaczyn H (60°C/25 Pa)	Zaczyn J (60°C/25 Pa)	Zaczyn K (60°C/25 Pa)
Współczynnik w/c (woda wodociągowa)	0,44	0,44	0,44	0,44
Nanotlenek glinu, n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	1	3	5
KCl**	3,0	3,0	3,0	3,0
Dodatek odpieniający	0,5	0,5	0,5	0,5
Dodatek upłynniający	0,1	0,1	0,1	0,1
Opóźniacz czasu wiązania	0,3	0,3	0,3	0,3
Cement wiertniczy G	100	100	100	100

**Tabela 4.** Parametry zacinów i kamieni cementowych testowanych w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 25 MPa**Table 4.** Parameters of cement slurries and sheaths tested at 60°C and a pressure of 25 MPa

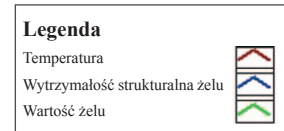
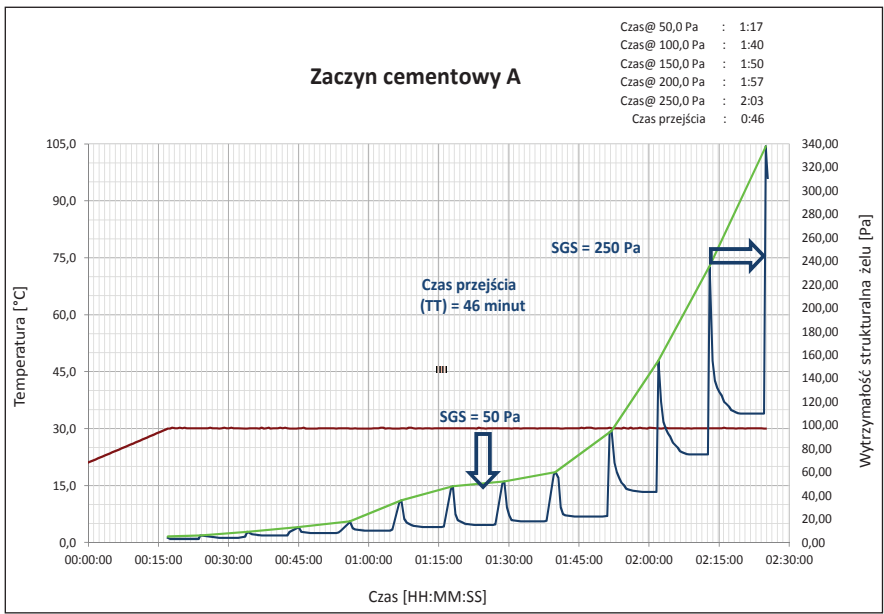
Symbol zacinu, temperatura i ciśnienie / Oznaczany parametr	Zaczyn G (60°C/25 Pa)	Zaczyn H (60°C/25 Pa)	Zaczyn J (60°C/25 Pa)	Zaczyn K (60°C/25 Pa)
Gęstość zacinu [kg/m <sup>3</sup> ]	1900	1905	1910	1920
Odstój wody z zacinu mierzony pod kątem 90° [%]	0,3	0,0	0,0	0,0
Lepkość plastyczna zacinu [mPa · s]	87,0	117,0	151,5	172,5
Granica płynięcia zacinu [Pa]	3,4	4,3	5,5	6,0
Czas uzyskania przez zacin konsystencji 30 Bc w warunkach HPHT [godziny:minuty]	3:51	3:32	2:58	2:35
Czas uzyskania przez zacin konsystencji 100 Bc w warunkach HPHT [godziny:minuty]	5:02	4:46	4:03	3:48
Wczesna wytrzymałość na ściskanie kamienia cementowego po 48 godzinach hydratacji – badanie na UCA [MPa]	25,9	28,2	31,0	24,4

**Tabela 5.** Zestawienie porowatości oraz rozkładu średnic porów dla stwardniałych zacinów cementowych oznaczonych symbolami G, H, J oraz K po 28 dniach hydratacji**Table 5.** Porosity and pore diameter distribution for set cement marked G, H, J and K after 28 days of hydration

Oznaczenie próbki	Porowatość ogólna po 28 dniach [%]	Udział procentowy porów o danej średnicy w stosunku do całkowitej ilości porów		
		>10 000 nm	10 000–100 nm	<100 nm
Zaczyn G (60°C/25 MPa)	31,7	3,8%	4,6%	91,6%
Zaczyn H (60°C/25 MPa)	27,4	1,9%	2,0%	96,1%
Zaczyn J (60°C/25 MPa)	26,9	1,5%	1,8%	96,7%
Zaczyn K (60°C/25 MPa)	28,5	2,8%	3,9%	93,3%

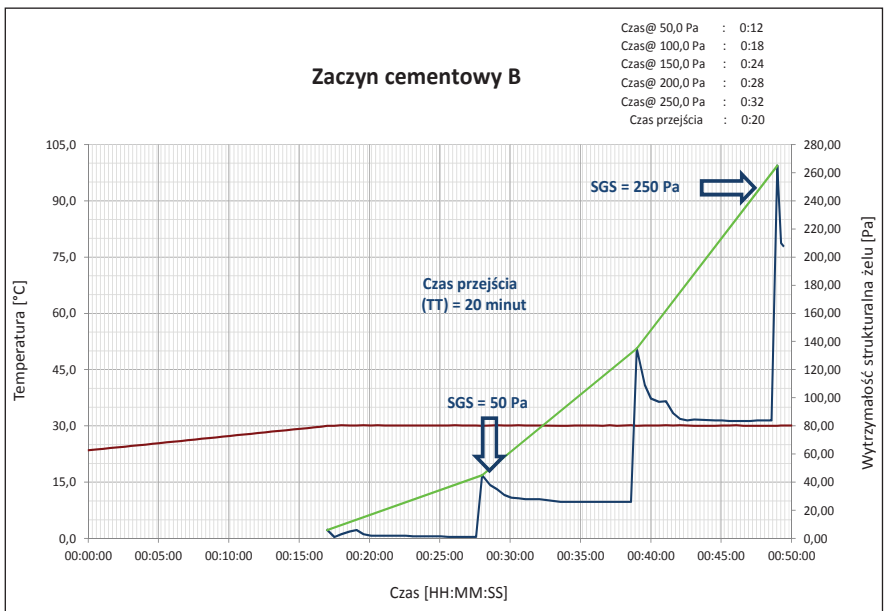
O niezwykle zwartej mikrostrukturze próbek zawierających 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mogą ponadto świadczyć fotografie stwardniałych próbek zacinów wykonane za pomocą mikroskopii skaningowej (SEM). Rysunki 11a i 11b (fotografie o powiększeniach odpowiednio 500- oraz 1300-krotnym) ukazują przeciętny obraz mikrostruktury zacinu bazowego niezawierającego dodatku nanotlenku glinu. Na fotografiach można zaobserwować pory o dość dużych rozmiarach, które w przypadku połączenia się ze sobą mogą tworzyć kanaliki w stwardniałym zacinie cementowym, wskutek czego po zacementowaniu może nastąpić ewentualny przepływ gazu w przestrzeni pierścieniowej w otworze wiertniczym. W wyniku zastosowania

modyfikacji, w której użyte zostało 3% nanotlenku glinu (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), struktura kamienia cementowego uległa znacznemu zagęszczeniu oraz nastąpiło wypełnienie porów przez nanocząsteczki (rys. 12a – pow. 500-krotne oraz 12b – pow. 1300-krotne). Można zauważyć, że zmodyfikowana nanokomponentami matryca cementowa jest wyjątkowo zwarta i nie występują w niej obszary makroporów. Kamień cementowy zmodyfikowany n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (składy oznaczone symbolami H oraz J) wykazuje zatem bardzo wysoką szczelność oraz obniżoną porowatość ogólną w stosunku do zacinu bazowego. Kamień ten cechuje się również bardzo małą ilością porów kapilarnych (poniżej 2%).



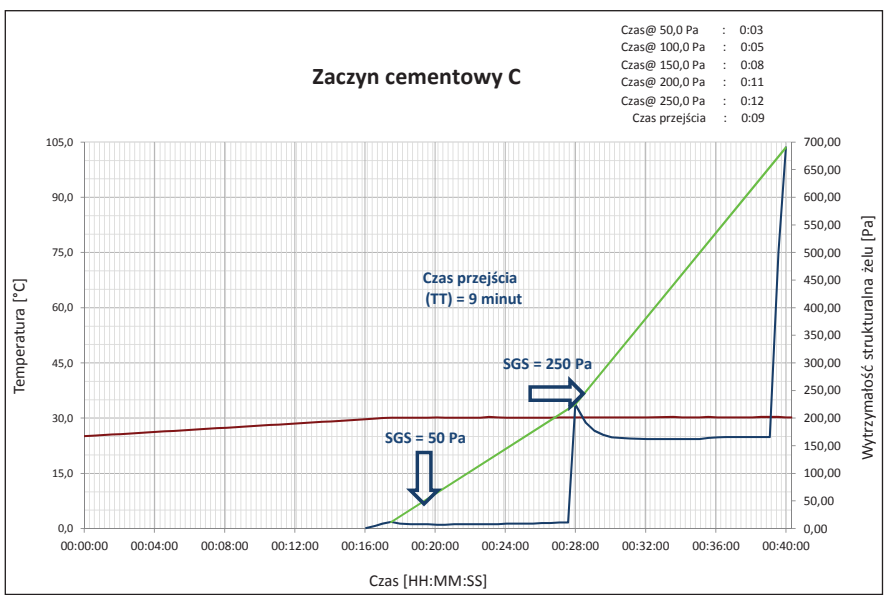
**Rys. 2.** Narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu cementowego A (bez dodatku n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**Fig. 2.** Static gel strength development for cement slurry A (without n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



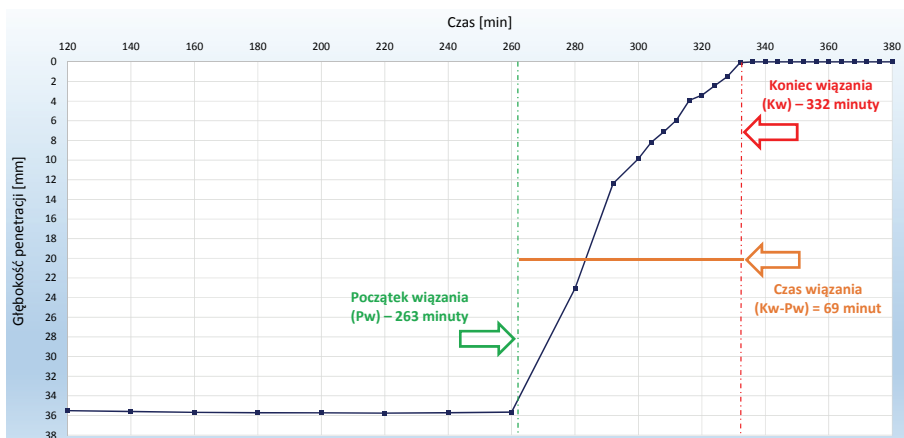
**Rys. 3.** Narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu cementowego B (1% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**Fig. 3.** Static gel strength development for cement slurry B (1% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



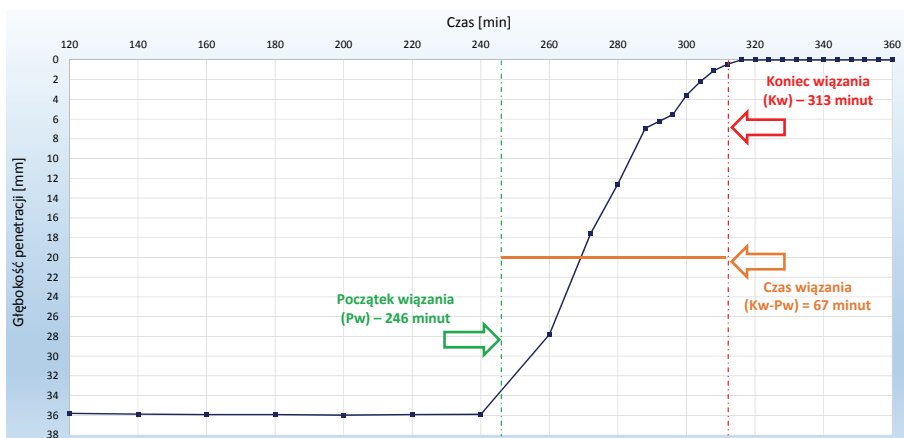
**Rys. 4.** Narastanie statycznej wytrzymałości strukturalnej dla zaczynu cementowego C (z dodatkiem 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**Fig. 4.** Static gel strength development for cement slurry C (3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



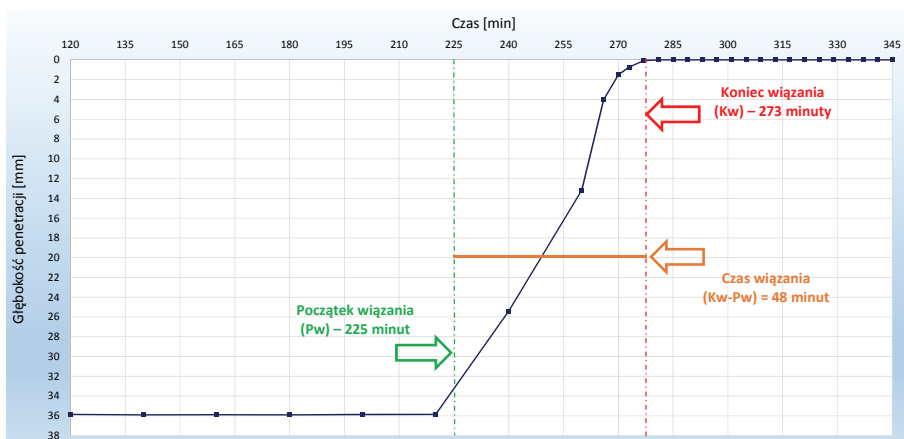
Rys. 5. Przebieg procesu wiązania dla zaczynu cementowego A (bez dodatku  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

Fig. 5. Setting time plot of cement slurry A (without  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ )



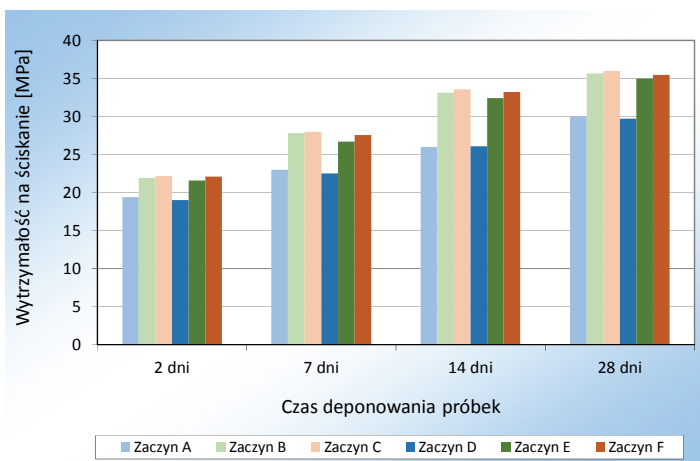
Rys. 6. Przebieg procesu wiązania dla zaczynu cementowego B (1%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

Fig. 6. Setting time plot of cement slurry B (1%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ )



Rys. 7. Przebieg procesu wiązania dla zaczynu cementowego C (z dodatkiem 3%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

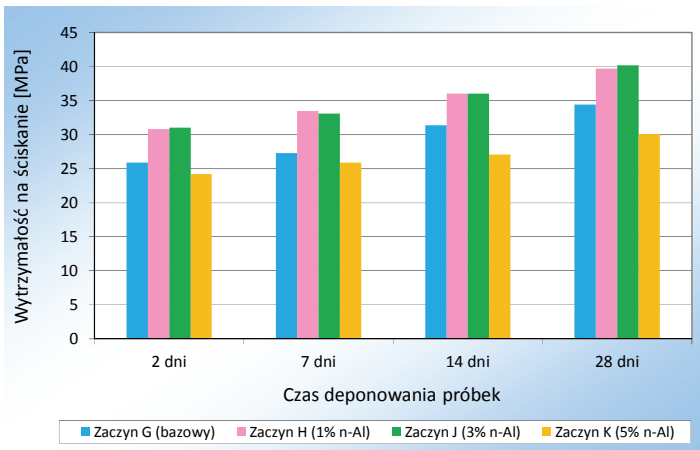
Fig. 7. Setting time plot of cement slurry C (3%  $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ )



Rys. 8. Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek A, B, C, D, E oraz F po 2, 7, 14 i 28 dniach hydratacji

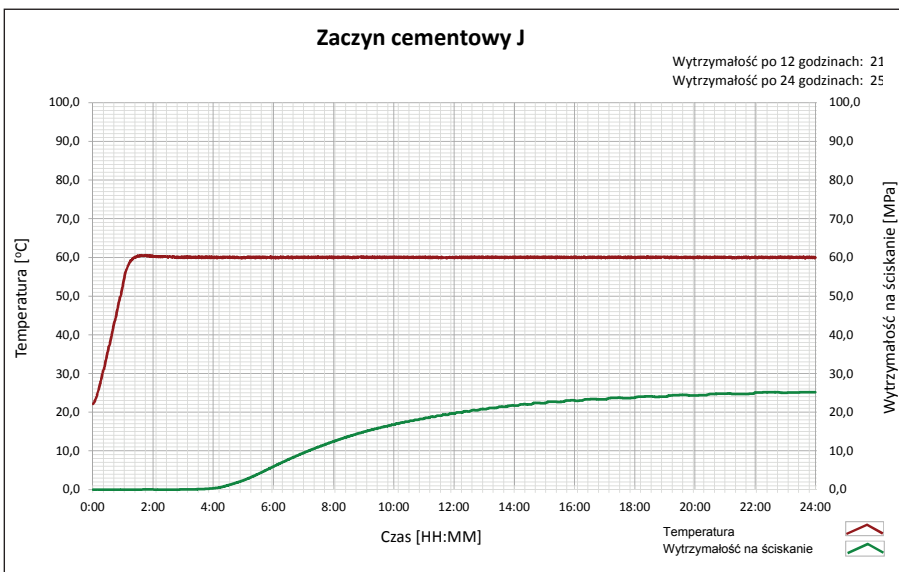
Fig. 8. Changes in compressive strength for samples A, B, C, D, E and F after 2, 7, 14, and 28 days of hydration





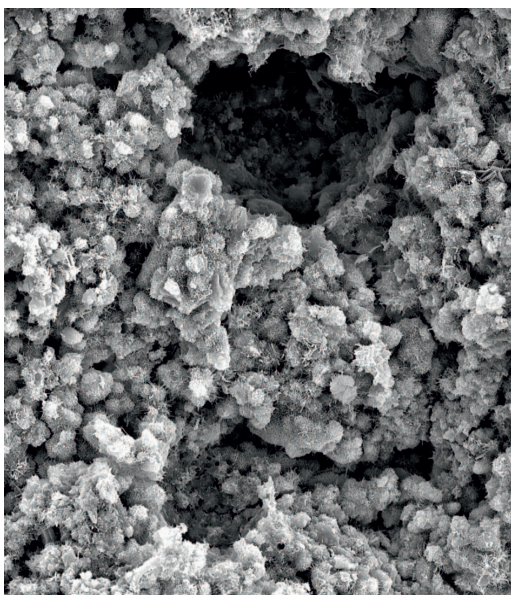
Rys. 9. Narastanie wczesnej wytrzymałości mechanicznej próbki J

Fig. 9. Development of early-age compressive strength of sample J



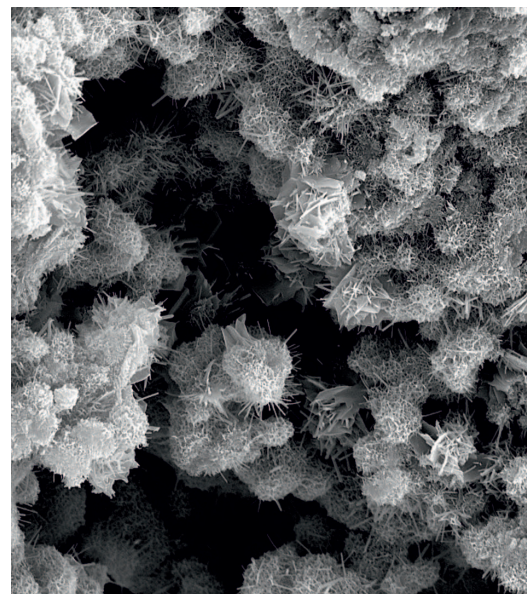
Rys. 10. Zmiany wytrzymałości na ściskanie dla próbek G, H, J oraz K po 2, 7, 14 i 28 dniach hydratacji

Fig. 10. Changes in compressive strength for samples G, H, J and K after 2, 7, 14, and 28 days of hydration



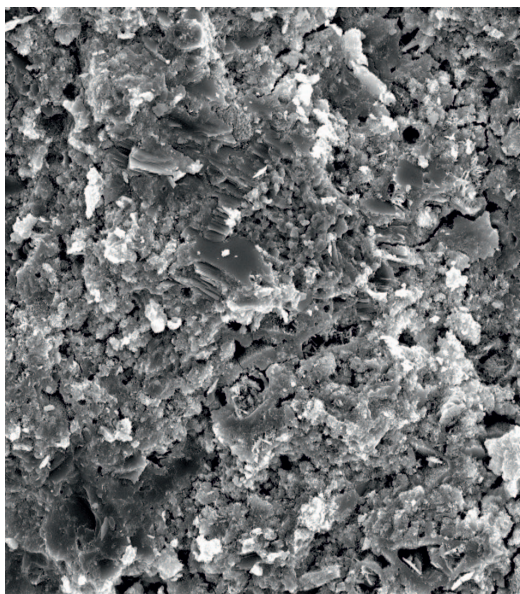
Rys. 11a. Przykładowa mikrostruktura zaczynu cementowego „konwencjonalnego” (bez dodatku nanokomponentów). Powiększenie 500-krotne

Fig. 11a. An example of microstructure of a “conventional” cement slurry (without the addition of nanocomponents). Magnification 500x



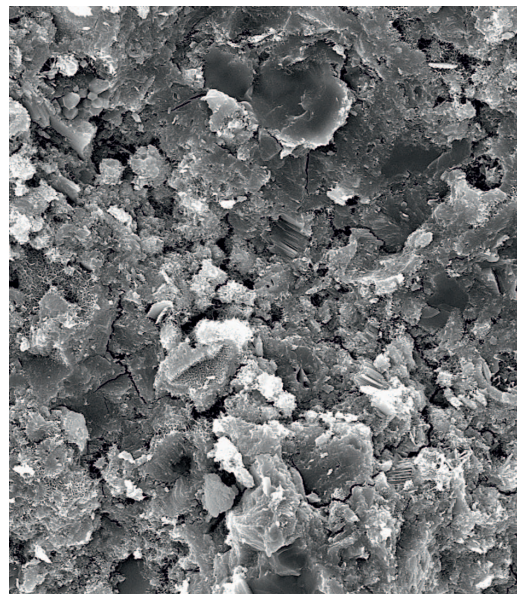
Rys. 11b. Przykładowa mikrostruktura zaczynu cementowego „konwencjonalnego” (bez dodatku nanokomponentów). Powiększenie 1300-krotne

Fig. 11b. An example of microstructure of a “conventional” cement slurry (without the addition of nanocomponents). Magnification 1300x



**Rys. 12a.** Przykładowa mikrostruktura zaczynu cementowego zawierającego 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Powiększenie 500-krotne

**Fig. 12a.** An example of microstructure of a cement slurry with 3% of n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Magnification 500x



**Rys. 12b.** Przykładowa mikrostruktura zaczynu cementowego zawierającego 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Powiększenie 1300-krotne

**Fig. 12b.** An example of microstructure of a cement slurry with 3% of n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Magnification 1300x

### Podsumowanie

Zaprezentowane w artykule zaczyny cementowe z dodatkiem nanocząsteczek glinu (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami technologicznymi i mogą być używane do uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych:

- w początkowych interwałach, od kilkudziesięciu do kilkuset metrów (dla temperatury dennej około 30°C) – jako receptury zapobiegające migracji gazu z płytko zalegających horyzontów;
- w głębszych interwałach, od około 1500 do około 2500 metrów (dla temperatury dennej ok. 60°C) – jako receptury o podwyższonej wytrzymałości mechanicznej i niezwykle szczelnej i zbitiej mikrostrukturze.

Po wykonaniu badań laboratoryjnych można stwierdzić, że:

a) w przypadku zaczynów badanych w temperaturze 30°C na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5:

- najkorzystniejsze parametry technologiczne uzyskano dla próbek zawierających 1% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Optymalny współczynnik wodno-cementowy dla takich zaczynów kształtował się na poziomie około 0,50, a zaczyny posiadały gęstość około 1825 kg/m<sup>3</sup>,
- najistotniejszymi cechami zaczynów było szybkie żelowanie oraz postępujące za nim procesy wiązania, które da się z powodzeniem regulować powszechnie stosowanymi dodatkami przyspieszającymi;

b) w przypadku zaczynów badanych w temperaturze 60°C na bazie cementu wiertniczego klasy „G”:

- bardzo dobre parametry technologiczne uzyskano dla próbek zawierających 1% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Optymalny współczynnik wodno-cementowy dla takich zaczynów kształtował się na poziomie około 0,44, a zaczyny posiadały gęstość około 1905–1910 kg/m<sup>3</sup>,
- najważniejszą zaletą zaczynów była wysoka wytrzymałość mechaniczna oraz zwarta i mało porowata mikrostruktura.

Dokonując ogólnej analizy uzyskanych wyników badań laboratoryjnych, można zauważyć, że komponent n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powoduje wyraźną poprawę parametrów płynnego i stwardniałego zaczynu cementowego. Nanotlenek glinu redukuje odstęp wody, czyli tzw. wolną wodę z zaczynów, co ma szczególne znaczenie w przypadku cementowania otworów kierunkowych. Wzrost stężenia nanotlenku glinu powoduje podwyższenie lepkości plastycznej oraz granicy płynięcia zaczynów cementowych, a także wyraźne skracanie czasu żelowania receptur (n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> działa również jako przyspieszacz początku i końca wiązania oraz powoduje skrócenie czasu gęstnienia zaczynów cementowych, co w pewnych przypadkach może wpływać niekorzystnie na parametry technologiczne zaczynu cementowego). Podobnie jak w przypadku zaczynów zawierających nanokrzemionkę (Rzepka i Kędzierski, 2019), również w zaczynach mających w składzie n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zaobserwowano podwyższone (w porównaniu do zaczynu bazowego) wartości wytrzymałości na ściskanie, wynikające ze szczelnego upakowania się w matrycy cementowej nanocząsteczek o bardzo małych rozmiarach. Mikrostruktura zaczynów z nanotlenkiem glinu jest zwarta i cechuje się niewielką

porowatością, o czym świadczą fotografie wykonane pod mikroskopem skaningowym oraz testy przeprowadzone na porozymetrze. Porowatości próbek zawierających dodatek n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> były znacznie niższe niż porowatości zaczynu bazowego. Próbki zawierające 1% oraz 3% n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posiadały bardzo niską (około 1,5%) zawartość porów kapilarnych. Pory o najmniejszych rozmiarach (poniżej 100 nm) stanowiły zdecydowaną większość (powyżej 96%) ogólnej ilości porów występujących w matrycy cementowej. Dzięki zastosowaniu zaczynów zawierających n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zachodzi minimalne niebezpieczeństwo wytworzenia się ewentualnych kanałków dla przepływu mediów złożowych w płaszczu cementowym otworu wiertniczego.

Artykuł powstał na podstawie prac statutowych pt.: *Zaczyny cementowe o krótkich czasach żelowania i wiązania do uszczelniania płytkich otworów wiertniczych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0017/KW/2018, nr archiwalny: DK-4100-0017/2018, oraz *Analiza wpływu dodatków nanocząsteczek na mikrostrukturę stwardniałych zaczynów cementowych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0041/KW/2016, nr archiwalny: DK-4100-0041/2016.

#### Literatura

- De La Roi J.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 zaczyny cementowe z dodatkiem nanokrzemionki. *Nafta-Gaz*, 5: 290–300.
- Dębińska E., Rzepka 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.
- 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.
- Leon N., Massana J., Alonso F., Moragues A., Sanchez-Espinosa A., 2014. Effect of nano-Si<sub>2</sub>O and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on cement mortars for use in agriculture and livestock production. *Biosystems Engineering*, 123: 1–11. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2014.04.009.
- Li H., Xiao H., Yuan J., 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 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in concrete and different curing media. *Energy and Buildings*, 43: 1480–1488. DOI:10.1016/j.enbuild.2011.02.018.
- Patil R., Deshpande A., 2012. Use of Nanomaterials in Cementing Applications. *Society of Petroleum Engineers*. DOI: 10.2118/155607-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., Kremieniewski M., Kędziński M., 2019. Cement slurries for sealing casing in boreholes with increased risk of gas migration. *Nafta-Gaz*, 9: 562–570. DOI: 10.18668/NG.2019.09.05.
- Santra A., Boul P.J., Pang X., 2012. Influence of Nanomaterials in Oilwell Cement Hydration and Mechanical Properties. *Society of Petroleum Engineers*. DOI: 10.2118/156937-MS.
- Uliasz M., Zima G., Błaż S., Jasiński B., 2015. Ocena właściwości cieczy wiertniczych w aspekcie zapobiegania migracji gazu w otworach na przedgórzu Karpat. *Nafta-Gaz*, 1: 11–17.
- Wilk K., Kasza P., Czupski M., 2014. Zastosowanie nanocieczy jako dodatków wspomagających proces wypierania ropy naftowej. *Nafta-Gaz*, 1: 14–20.

#### Akty prawne i 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  
Specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie Technologii Wiercenia  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: milosz.kedzierski@inig.pl