

**Stanisław Stryczek*, Andrzej Gonet*, Rafał Wiśniowski*,
Marcin Radzik***

WPLYW SUPERPLASTYFIKATORA GLENIUM® SKY 503 NA KSZTAŁTOWANIE SIĘ WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNYCH ZACZYNÓW USZCZELNIAJĄCYCH**

1. WSTĘP

Zabieg cementowania rur okładzinowych jest jednym z ważniejszych etapów prac wiertniczych, mających na celu m.in. izolację stref produkcyjnych, poziomów wodnych oraz odcinków ucieczki płuczki wiertniczej. W ostatnim okresie czasu w górnictwie naftowym zwraca się coraz większą uwagę na przestrzeganie pewnych zasad, dotyczących zarówno przygotowania otworu do rurowania, techniki i technologii cementowania, właściwego doboru parametrów technologicznych świeżego jak i stwardniałego zaczynu jak i czynności prowadzonych w otworze w trakcie i po wykonaniu zabiegu, bowiem od jakości wykonania tych prac często zależy przyszła eksploatacja z odwiertu. Nie można powiedzieć, że któryś z tych etapów jest ważniejszy od drugiego, gdyż np. zbagatelizowanie czynności w fazie przygotowania otworu do rurowania czy przy zapuszczaniu rur do otworu spowoduje, że – niezależnie od jakości wykonania samego zabiegu – ocena skuteczności zacementowania rur, przeprowadzona na podstawie profilowań geofizyki wiertniczej, będzie negatywna [6, 7, 8].

Ciągły wzrost wymagań odnośnie parametrów zaczynów cementowych podyktowany jest wierceniem coraz to głębszych i bardziej zróżnicowanych pod względem geologicznym i petrograficznym otworów. Wzrost temperatury oraz ciśnienia powodują konieczność stosowania odpowiednio dobranych i przebadanych technologicznie zaczynów. Z tego punktu widzenia jednymi z ważniejszych parametrów są parametry reologiczne oraz czas

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca została wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.190.01 na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

przetłaczalności zaczynu. Jak wiadomo, zaczyn powinien być dobrze przetłaczany przez cały czas trwania zabiegu cementowania. W związku z powyższym istnieje konieczność stosowania odpowiednich dodatków i domieszek do receptur zaczynów oraz technologii cementowania takich, które zapewnią najbardziej ekonomiczne i efektywne cementowanie kolumn rur okładzinowych.

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych określające wpływ superplastyfikatora na podstawie nowego eteru polikarboksydanowego o nazwie handlowej Glenium®SKY 503 produkcji firmy BASF Polska Sp. z o.o. – Dział Domieszek do Betonu.

2. DOMIESZKI UPŁYNNIAJĄCE (FM)

Domieszki upłynniające (superplastyfikatory) powodują zmianę sił tarcia, umożliwiając większą dyspersję zaczynu cementowego. Dzięki temu możliwa jest redukcja ilości wody zarobowej nawet o 35% bez zmiany konsystencji zaczynu.

Superplastyfikatory to polimery, których cząsteczki o rozwiniętej budowie liniowej bez bocznych odgałęzień, pozwalają dobrze otaczać ziarna cementu i tym samym skuteczniej na nie oddziaływać. Mogą być wprowadzane do zaczynu w większych ilościach niż plastyfikatory (BV). Domieszki upłynniające można sklasyfikować według następujących grup [3, 6, 9, 10]:

- sulfonowane żywice melaminowo-formaldehydowe (SMF),
- sulfonowane żywice naftalenowo-formaldehydowe (SNF),
- mieszaniny sulfonatów melaminowo-naftalenowych,
- modyfikowane lignosulfoniany wapniowe lub sodowe (MLS),
- kopolimery kwasu mrówkowego z kwasem naftaleno-sulfonowym lub kwasem metylo-naftaleno-sulfonowym,
- modyfikowane sole kwasów lignosulfonowych (MLG),
- polikarboksylany (PC),
- sulfonowe aminy aromatyczne (AS),
- kopolimery kwasu akrylowego z akrylanami (CAE),
- sieciowane żywice akrylowe (CLAP) – nowa generacja domieszek upłynniających.

Superplastyfikatory nowej generacji są to związki takie jak polikarboksylany, kopolimery kwasu akrylowego z estrem akrylowym, sieciowane polimery akrylowe czy eter polikarboksylowy. Mechanizm upłynniania zaczynów cementowych przy stosowaniu superplastyfikatorów różni się w sposób istotny od tradycyjnych sposobów ich upłynniania. W przypadku tradycyjnych superplastyfikatorów upłynnienie zaczynu następuje w oparciu o tzw. efekt elektrostatyczny, polegający na elektrostatycznym odpychaniu zjonizowanych grup SO_3^- . Z kolei superplastyfikatory nowej generacji upłynniają zaczyn na skutek efektu sterycznego. Zasadniczą rolę odgrywa w tym przypadku ich przestrzenna struktura związana z obecnością łańcuchów bocznych, które uniemożliwiają zbliżenie się ziaren cementu do siebie.

Mechanizm działania superplastyfikatorów jest złożony. W zależności od rodzaju stosowanych domieszek upłynniających mogą one wpływać na [6, 9, 10, 11]:

- powstawanie na ziarnach cementu i mikrowypełniaczy warstwy „smarnej” zmniejszającej tarcie wewnętrzne w zaczynie;
- otaczanie ziaren cementu ładunkami ujemnymi, powodującymi ich wzajemne odpychanie, zmniejszanie napięcia powierzchniowego wody w stosunku do cementu i mikrowypełniaczy;
- efekt steryczny – długie łańcuchy polimeru fizycznie uniemożliwiają ziarnom cementu zbliżanie się do siebie; mechanizm ten powoduje, że domieszki nowej generacji działają „zapobiegawczo” – zamiast rozbijać już powstałe aglomeraty ziaren cementu, nie dopuszczają do ich utworzenia.

Efektywność działania superplastyfikatora zależy od wielu czynników takich jak:

- rodzaj cementu (niektóre superplastyfikatory nie mogą być stosowane z cementami hutniczymi),
- uziarnienie dodatków mineralnych (zwłaszcza zawartości frakcji pylistych),
- rodzaju gipsu wprowadzonego do cementu jako regulatora czasu wiązania,
- konsystencja zaczynu,
- koncentracja domieszki upłynniającej,
- rodzaj i skład chemiczny domieszki,
- współczynnik wodno-spoiwowego,
- sposób i czas wprowadzenia domieszki do zaczynu.

3. CEMENTY HUTNICZE

Cementy o tej nazwie powstają poprzez wspólny przemiał klinkieru portlandzkiego, granulowanego żużla wielkopiecowego oraz regulatora wiązania, czyli kamienia gipsowego. Granulowany żużel wielkopiecowy jest dodatkiem hydraulicznym o składzie jakościowo zbliżonym do klinkieru cementowego. Żużel ten stanowi odpad powstający przy produkcji surówki żelaza. Powstaje w wyniku gwałtownego schłodzenia płynnego żużla wytworzonego w procesie wytopienia rud żelaza w wielkim piecu. Powstający w końcowej fazie produkcji stop glinokrzemianowy jest wynikiem reakcji skały płonnej zawartej w rudzie oraz topników w postaci węgla wapnia. Podstawowymi składnikami chemicznymi żużla są tlenek wapnia, krzemionka i tlenek glinu, a więc te same tlenki, które wchodziły w skład cementu portlandzkiego, lecz nie w tych samych proporcjach [2, 5, 11].

Europejska norma EN 197-1:2000 dzieli cementy hutnicze na trzy rodzaje w zależności od procentowej zawartości każdego ze składników (tab. 1).

Zaczyny uszczelniające sporządzane z cementów hutniczych charakteryzują się lepszymi właściwościami reologicznymi, znacznie polepszoną pompownością oraz niskim ciepłem hydratacji w porównaniu do cementów portlandzkich.

Niskie ciepło twardnienia wpływa bardzo korzystnie na zmniejszenie skurczu, w efekcie mikrostruktura zaczynu jest bardzo zwarta [8, 11].

Tabela 1

Podział cementów hutniczych [2, 5]

Główne rodzaje	Nazwy wyrobów (rodzajów cementów powszechnego użytku)		Skład (udział w procentach masy ^{a)})		
			Składniki główne		Składniki drugorzędne
			Klinkier K	Żużel wielkopiecowy S	
CEM III	Cement hutniczy	CEM III/A	35–64	36–65	0–5
		CEM III/B	20–34	66–80	0–5
		CEM III/C	5–19	81–95	0–5
a – wartości w tablicy odnoszą się do sumy składników głównych i składników drugorzędnych					

W takim zaczynie występuje znacznie mniejsza ilość wodorotlenku wapniowego, najmniej odpornego na korozję chemiczną, z kolei zwiększa się udział fazy CSH o stosunku C/S poniżej 1. Ta zmiana składu fazowego prowadzi także do zmiany jego porowatości (przy stałym stosunku w/c). Maleje ilość składników krystalicznych, a rośnie żelowych. Efektem tego procesu jest zarastanie dużych porów kapilarnych i wzrost udziału porów żelowych.

Dzięki zmianie struktury porów maleje także przepuszczalność zaczynu. Wzrost udziału bardzo drobnych porów żelowych, kosztem większych i decydujących o przepuszczalności stwardniałego zaczynu porów kapilarnych, prowadzi do zwiększenia szczelności zaczynu, co bezpośrednio przenosi się na podwyższenie jego trwałości.

W wyniku zagęszczenia mikrostruktury uwodnionego zaczynu na bazie cementu hutniczego oraz na niższą zawartość wodorotlenku wapnia, wzrasta odporność na agresję siarczanową. Cement hutniczy wykazuje także wysoką odporność na korozję chlorkową i siarczano – magnezową. W przypadku jonów chlorkowych najbardziej niekorzystnie na stwardniały zaczyn działa chlorek magnezu i wapnia. W przypadku zaczynów wykonanych z cementu hutniczego obserwuje się znacznie większą odporność chlorkową.

Zawartość granulowanego żużla w cemencie hutniczym wpływa na wydłużenie jego czasu wiązania, średnio o 30 do 60 minut. Dotyczy to głównie temperatur poniżej 20 °C, szczególnie nie zaleca się go stosować w temperaturach poniżej 5 °C [9]. W temperaturach bliskich 30°C nie stwierdza się istotnych różnic. Dłuższy czas wiązania cementów hutniczych można wykorzystać, gdy trzeba zatłaczać zaczyn na duże głębokości.

Zaczyny uszczelniające wykonane na osnowie cementów hutniczych mają małe przyrosty wytrzymałości w początkowym czasie wiązania. Ich wytrzymałości są mniejsze od zaczynów wykonanych z cementu portlandzkiego. Spadek wytrzymałości zależy od ilości żużla w cemencie, czyli od rodzaju cementu hutniczego. Różnice te są jednak tak niewielkie, że nie mają większego znaczenia, zwłaszcza, że wytrzymałości normowe (28 dni) są porówny-

walne lub wyższe w przypadku cementów hutniczych. Dużą zaletą omawianych cementów jest wysoki przyrost wytrzymałości w dłuższych czasach twardnienia (90 i więcej dni). Ta wyższa wytrzymałość związana jest z niższą porowatością zaczynu, wyższą zawartością porów żelowych oraz wyższą odpornością na działanie czynników agresywnych.

4. BADANIA LABORATORYJNE

4.1. Metodyka badań laboratoryjnych

Badania laboratoryjne związane z pomiarem parametrów technologicznych, świeżych i stwardniałych zaczynów uszczelniających przeprowadza się w oparciu o następujące normy:

1. Polska Norma PN-EN 196-1. Metody badania cementu. Oznaczenie wytrzymałości. Grudzień 1990.
2. Polska Norma PN-EN 196-3. Metody badania cementu. Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości. Grudzień 1996.
3. Polska Norma PN-B-19701. Cement. Skład, wymagania i ocena zgodności.
4. Norma Amerykańskiego Instytutu Naftowego (API). Specification for Materials and Testing for Well Cements. API Specifications 10 (SPEC 10) Fifth Edition, July 1, 1990.

4.2. Charakterystyka materiałów wyjściowych do sporządzenia zaczynów cementowych

Do badań laboratoryjnych wykonywanych w ramach niniejszej pracy wykorzystano cement hutniczy CEM III 32,5R firmy Górażdże Cement S.A.

GLENium® SKY 503 (FM)/(BV) jest wysoko wydajnym superplastyfikatorem na bazie nowej generacji eterów polikarboksylanowych przeznaczonym do produkcji betonu towarowego o niskiej wartości wskaźnika wodno-cementowego. GLENium® SKY 503 (FM)/(BV) spełnia wymagania normy EN 934-2 T.3.1/3.2 CE 0921-CPD-200.

Podstawą GLENium SKY® 503 (FM)/(BV) jest nowo opracowany eter polikarboksylanowy o strukturze cząsteczkowej dostosowanej do wymagań stawianych przed betonem towarowym. Produkt ten jest w szczególności przeznaczony dla cementów o wysokiej zawartości alkaliów, względnie o wysokim udziale wodorozpuszczalnych siarczanów zasadowych w roztworze w porach. Adsorpcja na cząstkach cementu zostaje spowolniona, utrata konsystencji betonu świeżego zostaje zmniejszona w zależności od zastosowanego cementu i temperatury betonu. W przypadku GLENium® SKY 503 (FM)/(BV) nie towarzyszy temu spowolnienie tworzenia wczesnej wytrzymałości. W sumie osiągnięte zostaną następujące korzyści [4, 13]:

- a) niewielka utrata konsystencji,
- b) dobry efekt upłynnienia,
- c) możliwa jest duża redukcja wody, względnie niższa wartość w/c,
- d) wysoka wczesna i końcowa wytrzymałość.

4.3. Przygotowanie zaczynów uszczelniających do badań laboratoryjnych

Współczynnik wodno-cementowy (w/c) dla badanych zaczynów uszczelniających wynosił 0,35; 0,4; 0,45. Dla każdego z w/c przygotowano a następnie poddano badaniom laboratoryjnym 5 rodzajów zaczynów uszczelniających. Pierwszy z nich w swojej recepturze nie zawierał domieszki SKY 503, natomiast kolejne 4 miały następujące jego stężenia: 0,25; 0,5; 0,8 i 1,2% (wagowo w stosunku do masy suchego cementu).

Zaczyny sporządzano w temperaturze ok. 20°C (293 K). Cement przeznaczony do sporządzenia zaczynów (zgodnie z wymaganiami ISO 25911-1 i ISO 3310-1) był przesiewany przez trzy sita z drutu o wymiarach boku oczka kwadratowego: 1,0; 0,20; 0,08 mm. Do sporządzania zaczynów stosowano tylko przesiany cement.

5. ANALIZA WYNIKÓW Z BADAŃ LABORATORYJNYCH

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań parametrów technologicznych świeżych zaczynów sporządzanych na podstawie cementów hutniczych CEM III/A 32,5 R dla różnych współczynników wodno-cementowych i różnych koncentracji superplastyfikatora SKY 503. Wzrost współczynnika w/c niezależnie od koncentracji upłynniacza powoduje:

- zmniejszenie gęstości,
- zwiększenie odstoju,
- zwiększenie filtracji,
- zmniejszenie lepkości względnej oraz pozornej,
- zwiększenie rozlewności,
- wydłużenie czasu wiązania.

Wzrost koncentracji upłynniacza Glenium® SKY 503 w zaczynie uszczelniającym wpływa w sposób istotny na zmianę parametrów technologicznych w zakresie:

- zmniejszenia odstoju;
- zmniejszenia lepkości względnej i pozornej;
- wydłużenie czasu wiązania;
- obniżenie sedimentacji;
- istotne poprawienie parametrów reologicznych.

W tabeli 3 zostały przedstawione obliczone parametry reologiczne zaczynów cementowych o różnych wartościach współczynnika wodno-cementowego oraz czterech różnych koncentracji upłynniacza SKY 503.

Parametry reologiczne obliczono dla następujących modeli [1, 12]:

- Newtona,
- Bingham’a,
- Cassona,
- Herschella–Bulkleya.

Tabela 2

Parametry technologiczne świeżego zaczynu cementowego sporządzonego na podstawie cementu hutniczego CEM III/A 32,5R z dodatkiem upłynniacza SKY 503

Współczynnik w/c		0,35						0,4						0,45					
Zawartość polikarboksyłanu [%]		0	0,25	0,50	0,80	1,20	0	0,25	0,50	0,80	1,20	0	0,25	0,50	0,80	1,20			
Gęstość [g/cm ³]		1,99	1,99	1,99	1,99	1,99	1,93	1,92	1,92	1,92	1,92	1,89	1,87	1,87	1,87	1,87			
Rozlewność [mm]		<90	<90	250	>260	>260	<90	110	180	210	240	<90	130	200	220	250			
Lepkość względna [s]		–	–	–	–	104	–	–	–	57	39	–	–	37	24	21			
Filtracja	objętość [ml]	22	29,8	26,8	30	28	30	24	29	34	40	34	28	29	36	43			
	czas [s]	23	25	230	990	1800	14	26	165	456	1145	11	48	180	245	495			
Sedymentacja [%]		1,8	1,2	1,0	0	0	2,0	1,5	1,0	0	0	2,75	2,00	1,25	0,75	0,50			
Czas wiązania [godz.]	początek	3,17	4,17	4,50	5,00	5,67	4,00	4,83	5,83	5,50	6,67	4,33	5,17	6,00	6,50	7,67			
	koniec	5,33	6,17	6,83	7,83	9,50	6,00	7,17	8,17	8,83	9,83	6,33	7,33	8,33	9,50	10,67			
	czas wiązania	2,16	2,00	2,33	2,83	3,83	2,00	2,34	2,34	3,33	3,16	2,00	2,16	2,33	3,00	3,00			

420

Parametry reologiczne zaczynu cementowego sporządzonego na osnowie cementu hutniczego CEM III/A 32,5R o różnych współczynnikach w/c oraz koncentracjach upłynniacza SKY 503, określane w temp. 20 °C dla różnych modeli reologicznych

[illegible]

Tabela 4

Parametry mechaniczne stwardniałego zaczynu sporządzonego z cementu hutniczego CEM III/A 32,5 R
z dodatkami upłynniacza SKY 503

Parametry zaczynu cementowego		Wytrzymałość na zginanie [MPa] po czasie utwardzenia zaczynu cementowego					Wytrzymałość na ściskanie [MPa] po czasie utwardzenia zaczynu cementowego				
w/c	Zawartość upłynniacza [%]	24 h	48 h	7 dni	14 dni	28 dni	24 h	48 h	7 dni	14 dni	28 dni
0,35	0	3,5	4,4	10,3	15,8	18,9	10,1	15,8	53,5	65,9	71,8
	1,2	2,1	2,9	9,1	17,4	21,9	4,5	7,6	53,9	59,9	75,6
0,4	0	2,4	3,6	8,1	11,8	14,3	5,4	8,5	46,4	52,7	55,8
	1,2	1,3	2,5	12,4	13,9	16,1	3,4	4,6	42,1	36,1	59,2
0,45	0	2,1	3,3	8,2	10,3	12,8	4,4	7,3	33,2	41,1	53,5
	1,2	1,3	2,7	10,8	12,1	14,4	3,2	4,5	37,2	44,1	54,8
0,5	0	1,5	2,6	5,2	7,7	12,4	3,5	5,2	29,2	34,0	50
	1,2	1,3	2,4	4,6	11,2	15,1	1,6	3,3	25,3	37,2	53,5

Za najlepszy model reologiczny dla każdego z analizowanych zaczynów uszczelniających przyjmowano taki, który charakteryzował się największą wartością współczynnika korelacji (zacięniowane wartości w tabeli). Zaczyny przy różnych współczynnikach wodno – cementowych pod względem reologicznym charakteryzowały się wyłącznie modelem Herschella–Bulkleya.

Analizując dane z tabeli 4, można stwierdzić, że dodatek upłynniacza SKY 503 powoduje:

- obniżenie wytrzymałości mechanicznej zarówno na zginanie i ściskanie w początkowych okresach czasów wiązania badanych zaczynów;
- podwyższenie mechanicznych właściwości stwardniałych zaczynów w późniejszym okresie utwardzania badanych próbek stwardniałych zaczynów.

LITERATURA

- [1] Gonet A., Stryczek S.: *Reologia wybranych zaczynów uszczelniających wykonanych z cementów Górażdże Cement S.A.* Sympozjum Naukowo-Techniczne „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła 2001
- [2] Górażdże Cement S.A., *Cement, Kruszywa, Beton w ofercie Grupy Górażdże*. Katalog firmowy, Chorula, czerwiec 2007
- [3] Jasiczak J., Mikołajczak P.: *Technologia betonu modyfikowanego domieszkami i dodatkami*. Alma Mater, Politechnika Poznańska 2003
- [4] Materiały informacyjne firmy BASF, The Chemical Company, BASF Polska Sp. z o.o. Dział Domieszek do Betonu
- [5] *Oferta handlowa Górażdże Cement S.A.*, dostęp z dnia 5.06.2009 r.: www.heidelbergcement.pl/cement/index.php?idp=124
- [6] Radzik M.: *Wpływ polikarboksylanów na własności technologiczne zaczynów sporządzonych na osnowie cementu hutniczego*. Praca niepublikowana, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków 2009
- [7] Stryczek S., Brylicki W., Rzepka M.: *Oddziaływanie warunków otworowych na procesy destrukcji stwardniałych zaczynów cementowych stosowanych w wiertnictwie*. Wiertnictwo Nafta Gaz (rocznik AGH), t. 21/1, 2004
- [8] Stryczek S., Gonet A.: *Wymagania odnośnie zaczynów uszczelniających stosowanych w technologiach wiertniczych*. Sympozjum Naukowo-Techniczne „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła 2001
- [9] Stryczek S., Wiśniowski R., Kumala B.: *Wpływ superplastyfikatora na parametry technologiczne zaczynów uszczelniających sporządzonych na osnowie cementów portlandzko-popiołowych*. Wiertnictwo Nafta Gaz (półrocznik AGH), t. 25/1, 2008

- [10] Stryczek S., Wiśniowski R., Skrzypaszek K.: *Wpływ plastyfikatorów na właściwości reologiczne zaczynów uszczelniających do prac geoinżyneryjnych*. Wiertnictwo Nafta Gaz (półrocznik AGH), t. 24/1, 2007
- [11] Śliwiński J.: *Beton zwykły, projektowanie i podstawowe właściwości*. Polski Cement Sp. z o.o., Kraków 1999
- [13] Wiśniowski R., Skrzypaszek K.: *Analiza modeli reologicznych stosowanych w technologiach inżynierskich*. Wiertnictwo Nafta Gaz (rocznik AGH), t. 23/1, 2006
- [14] www.basf-admixtures.pl