

Ciężkie zaczyny cementowo – lateksowe odporne na działanie solanek magnezowych o różnej mineralizacji

Cement – latex heavy grouts resistant to highly mineralized magnesium brines

1. Wstęp

W czasie eksploatacji złóż węglowodorów w niektórych odwiertach na Niżu Polskim stwierdzono występowanie przyrostu ciśnienia w przestrzeni międzyrurowej. Jedną z przyczyn tego zjawiska może być powstawanie nieszczelności płaszczu cementowego wywołane chemicznym oddziaływaniem wód złożowych, głównie z dużą zawartością jonów magnezu. Warunki, w których następuje proces wiązania i twardnienia zaczynów uszczelniających otwory wiertnicze, zwłaszcza na dużej głębokości, w znacznym stopniu wpływają na trwałość płaszczu cementowego. Do najważniejszych czynników oddziałujących w otworze wiertniczym na proces hydratacji cementu, a następnie na stwardniały zaczyn cementowy należy zaliczyć:

- podwyższoną temperaturę,
- podwyższone ciśnienie,
- wody złożowe o dużej zawartości soli,
- naprężenia wywoływane przez górotwór.

Wody złożowe w zależności od ich składu chemicznego i zawartości różnych jonów wpływają w różnym stopniu na parametry technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów. Wywierają również wpływ na proces wiązania cementu oraz na skuteczność uszczelnienia cementowanych odwiertów przecinających różne warstwy górotworu. Potwierdzają to badania laboratoryjne, w których wybrane składy zaczynów cementowych stosowanych do uszczelniania rur w otworach wiertniczych poddano działaniu solanek magnezowych o dużym stężeniu.

O trwałości stwardniałych zaczynów cementowych decyduje szereg czynników a szczególnie ich skład fazowy oraz mikrostruktura, która związana jest z porowatością ogólną i strukturą porów. Ważna jest także zdolność tych zaczynów do uszczelniania powstających porów, a zwłaszcza do przerywania ciągłości porów kapilarnych przez powstające produkty hydratacji.

W literaturze (1, 4, 5, 6, 7, 8) znaleźć można podstawowe kryteria zwiększające odporność stwardniałego zaczynu cementowego

1. Introduction

In some areas of hydrocarbon recovery in Central Poland an increase of pressure in the space between the pipes in the bore holes was found. This can be the effect of unsealed cementing lining, resulting from chemical interaction with the underground, deposit water, rich in the magnesium containing compounds. The durability of this cement lining is strongly affected by the conditions of setting and hardening of sealing cement grouts, particularly in deep bore holes. One should mention the following most important factors controlling cement hydration and hardening in the bore holes:

- higher temperature,
- higher pressure,
- occurrence of deposit water of high salt concentration,
- stress from surrounding rock mass.

The parameters of fresh and hardened concrete are more or less affected by the chemical composition and some ions concentration in the deposit water of high salt concentration (brine), as well as the setting of cement paste and effectiveness of sealing works in the wells running across different layers in the rock mass. It has been proved in the laboratory investigation where some selected grouts used in sealing works were exposed to the attack of magnesium contained brines.

Among several factors controlling the durability of hardened cement pastes, the phase composition and microstructure play a decisive role. The microstructure is strongly bound with total porosity and pore structure. The ability of self – sealing is also of importance. In such a way the continuity of capillary pores is disrupted by the formation of hydration products.

The basic criteria determining the durability of hardened cement grout in aggressive environment have been reported in some works (1, 4, 5, 6, 7, 8). One should mention the followings:

- Ca(OH)_2 content in hardened grout as low as possible,

na agresję spowodowaną chemicznym oddziaływaniem środowiska.

Należy tu wymienić:

- możliwie najniższą zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w stwardniałym zaczynie cementowym,
- obecność w stwardniałym zaczynie cementowym jak największej ilości fazy CSH,
- małą zawartość fazy C_3A w cemencie,
- możliwie najniższą porowatość ogólną (z maksymalnym udziałem porów żelowych i możliwie najniższym porów kapilarnych),

Skutecznymi metodami zwiększania trwałości stwardniałych zaczynów cementowych jest odpowiednie ukształtowanie ich składu fazowego oraz mikroporowatości. Dla trwałości stwardniałych zaczynów cementowych zagadnieniem kluczowym wydaje się być zawartość portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz uwodnionych glinianów wapniowych. W produktach hydratacji cementu portlandzkiego, zawierającego około 80% krzemianów wapniowych, znajdują się znaczne ilości, łatwo rozpuszczalnego i wchodzącego w reakcję wymiany z siarczanami i chlorkami, portlandytu. Składnik ten ulega w pierwszej kolejności wymywaniu przez wody złożowe, co pociąga za sobą zwiększenie porowatości ogólnej, a w konsekwencji wzrost przepuszczalności oraz postępującego chemicznego i fizycznego zniszczenia stwardniałego zaczynu cementowego. Obecność portlandytu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sprzyja szczególnie postępowi korozji siarczanowej, chlorkowej i magnezowej.

Korzystną metodą zmniejszenia porowatości zaczynów oraz zwiększenia udziału trwałej fazy CSH jest stosowanie dodatków mineralnych, na przykład cementów popiołowych, żuźlowych czy też cementów hutniczych. Cement hutniczy wyróżnia się dużą odpornością na działanie czynników agresywnych oraz zwiększoną trwałością w solankach zawierających jony magnezu. Jak wiadomo głównymi składnikami cementu hutniczego są: granulowany żużel wielkopiecowy (zawartość około 65%), klinkier portlandzki oraz gips. Zastosowanie dodatku mineralnego w postaci granulowanego żużla wielkopiecowego zmienia skład fazowy zaczynu. Z jednej strony zmniejszeniu ulega zawartość faz klinkierowych podatnych na agresję chemiczną, na przykład glinianu trójwapniowego w składzie cementu i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zaczynie, z drugiej zmienia się także mikrostruktura stwardniałego zaczynu. Duża odporność na środowisko agresywne stwardniałych zaczynów z cementu hutniczego wynika przede wszystkim z ich małej przepuszczalności (dużej szczelności), co ściśle powiązane jest ze wzrostem zawartości porów żelowych kosztem porów kapilarnych co utrudnia dyfuzję jonów do wnętrza stwardniałego zaczynu cementowego.

Zastosowanie nowych składów zaczynów cementowych w otworach wiertniczych na obszarach, na których mamy do czynienia z występowaniem wód złożowych z dużą zawartością jonów magnezu, powinno w znacznym stopniu zmniejszyć ich niekorzystny wpływ na właściwości stwardniałych zaczynów cementowych.

- C-S-H content in hardened grout as high as possible,
- low C_3A content in cement,
- possibly the lowest total porosity (with the maximum rate of gel pores and possibly the minimum of capillary ones).

The durability of hardened cement grout can be effectively improved by proper selection of phase components and shaping of porosity characteristics. It seems that the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - portlandite and calcium aluminate hydrates is the key problem for the durable cement stone. In the products of portland cement hydration, because of the 80% calcium silicate content in the anhydrous material, there is a substantial amount of easily soluble calcium hydroxide, which reacts with sulfates and chlorides (the exchange reaction). This component is leached out, as a first one, by deposit waters and therefore the total porosity of hardened grout increases. As a consequence, the permeability increases also, and the continuous chemical and physical degradation takes place. In the presence of portlandite - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ the progress of sulfate, chloride and magnesium type corrosion is significantly accelerated.

The reduction of the porosity of cement grouts with simultaneous C-S-H content increase can be done by use of mineral additives or for example by application of fly ash cements, slag Portland cements or metallurgical cements. Metallurgical cements show high corrosion resistance in an aggressive environment and good durability in the magnesium ions containing brines. As it is commonly known, the granulated blast furnace slag is the main component of metallurgical cement, occurring in amount about 65% (together with cement clinker and gypsum). This component brings about the change of hydrated grout phase composition. The content of phases susceptible to chemical corrosion is reduced; this relates to the calcium aluminate in anhydrous material and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the products. On the other side, the microstructure of the grout changes also. High corrosion resistance of hardened slag cement stone results basically from their low permeability (high tightness); this is strongly bound to the reduction of capillary pores replaced by the gel pores. The diffusion of external species to the hardened material is therefore hampered.

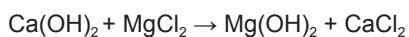
The application of new blended cement mixtures in bore hole cementing works, in the areas where the deposit waters of high magnesium ions content occur, should compensate significantly their harmful effect on the properties of hardened grout.

High pressure and aggressive action of magnesium brines were observed during drilling operation in the Permian formations in Central Poland and therefore the application of special cement grouts has been taken into account. In this work the results of investigations dealing with the slag based mixtures, cured in the magnesium brines of different concentration will be presented. These cement grouts were produced using the latex admixture. The experiments were done with aim to get the hardened material with zero permeability for gases, high strength and high resistance in Mg-rich brines.

Wysokie ciśnienie i agresywne oddziaływanie solanek magnezowych stwierdzone podczas prowadzenia wierceń w utworach cechsztyńskich na Niżu Polskim zmusza do zastosowania odpowiednich zaczynów cementowych. W artykule przedstawiono wyniki badań zaczynów cementowych sporządzonych z cementu hutniczego, z dodatkiem syntetycznego lateksu, które bezpośrednio po związaniu dojrzewały w solankach magnezowych o różnym stężeniu. Celem tych badań było uzyskanie stwardniałych zaczynów praktycznie nieprzepuszczalnych dla gazów, o dużej wytrzymałości oraz odporności na działanie solanek, z dużą zawartością jonów magnezowych.

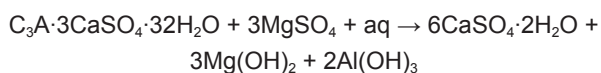
2. Oddziaływanie solanek magnezowych na stwardniałe zaczyny cementowe (1, 3, 9)

Oddziaływanie wód złożowych z dużą zawartością jonów magnezu powoduje niszczenie struktury stwardniałego zaczynu cementowego. Polega ono na reakcji podwójnej wymiany pomiędzy kationami magnezowymi i wapniowymi, którą można schematycznie zapisać następująco:



W wyniku tej reakcji wytrąca się słabo rozpuszczalny w wodzie osad Mg(OH)_2 . Nie posiada on właściwości wiążących i tworzy miękką, galaretowatą masę w miejsce Ca(OH)_2 , którego zawartość sukcesywnie maleje. Brak Ca(OH)_2 w stwardniałym zaczynie zakłóca stan równowagi pomiędzy roztworem a produktami hydratacji cementu, w związku z czym C-S-H ulega hydrolizie z wydzieleniem Ca(OH)_2 . Wodorotlenek wapnia ulega dalszej reakcji z jonami magnezowymi, których źródłem są wody złożowe. Postęp tego procesu może doprowadzić nawet do całkowitego rozkładu stwardniałego zaczynu cementowego.

Jako miarę agresywności magnezowej przyjmuje się stężenie kationów Mg^{2+} , przy jednoczesnym uwzględnieniu rodzaju towarzyszących anionów. Szczególnie groźny jest siarczan magnezowy, gdyż jego działanie łączy w sobie agresję magnezową z agresją siarczanową, powodując rozkład uwodnionych krzemianów wapniowych, a nawet ettringitu. Można podać następujące schematyczne reakcje:

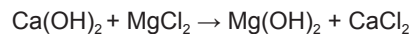


Niszczące działanie chlorków w stosunku do stwardniałego zaczynu cementowego polega głównie na jego reakcji z Ca(OH)_2 w wyniku czego tworzy się łatwo rozpuszczalny chlorek wapniowy, który tworzy z produktami hydratacji cementu fazy ekspansywne. Spośród chlorków najbardziej niebezpieczny w stosunku do stwardniałego zaczynu cementowego jest chlorek magnezu, ponieważ powoduje stopniowy rozkład C-S-H, po wyczerpaniu Ca(OH)_2 .

Przebieg reakcji chemicznych podczas oddziaływania na zaczyn cementowy wód złożowych chlorkowo-magnezowych można

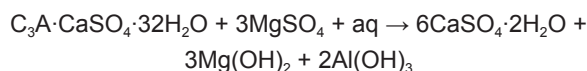
2. Effect of magnesium-rich brines on the hardened cement grout

The interaction of hardened cement grout with the high magnesium ions containing deposit water brings about the corrosion damage of material (1, 3, 9). This interaction consists in the exchange reaction between the magnesium and calcium ions and it can be schematically presented as follows:



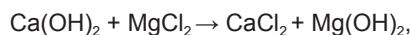
As a result a poorly soluble Mg(OH)_2 is precipitated. It has no binding properties and occurs as a soft, gelatinous substance instead of Ca(OH)_2 . The portlandite content in the hardened paste successively decreases. Because of the Ca(OH)_2 shortage the equilibrium between the pore solution and hydration products is disturbed and the C-S-H hydrolysis takes place with the release of calcium ions. These calcium ions react subsequently with the magnesium ions from the deposit water. This continuous process can lead to the complete decomposition of the hardened cement grout.

The magnesium aggressiveness can be evaluated by the concentration of ions; the role of accompanying anions must be taken into account simultaneously. The magnesium sulfate is particularly detrimental because it gives the effect of both magnesium and sulfate aggressiveness. Therefore the decomposition of calcium aluminate hydrates or even the decomposition of ettringite can occur as a consequence. The following reactions are expected:

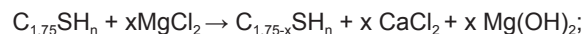


The destructive effect of chlorides on the hardened cement grout consists mainly in the formation of easily soluble calcium chloride, as a result of reaction of chloride ions with Ca(OH)_2 ; in turn, this calcium chloride forms the expansive phases with the other hydration products. The magnesium chloride has the most dangerous impact, because after consumption of Ca(OH)_2 it reacts with C-S-H and brings about the decomposition of this phase. The chemical reactions running during the magnesium chloride attack on hardened cement stone can be presented as:

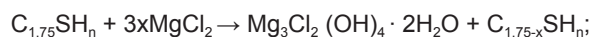
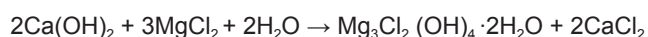
- transformation of portlandite into brucite Mg(OH)_2 :



- continuous C-S-H₁ decomposition with the formation of brucite Mg(OH)_2 :



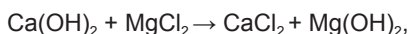
- formation of expansive, hydrated, basic magnesium chloride:



The reaction schemes present well the destructive effect of magnesium rich brines on the hardened cement grout. Much more advantageous situation is in case of the metallurgical CEM III/A 32,5 cement application. Hardened cement grout produced from

przedstawić schematycznie:

- przemiana portandytu w brucyt $Mg(OH)_2$:



- stopniowy rozkład fazy C-S-H_i i utworzenie brucytu $Mg(OH)_2$:



- powstawanie ekspansywnego uwodnionego zasadowego chlorku magnezu:



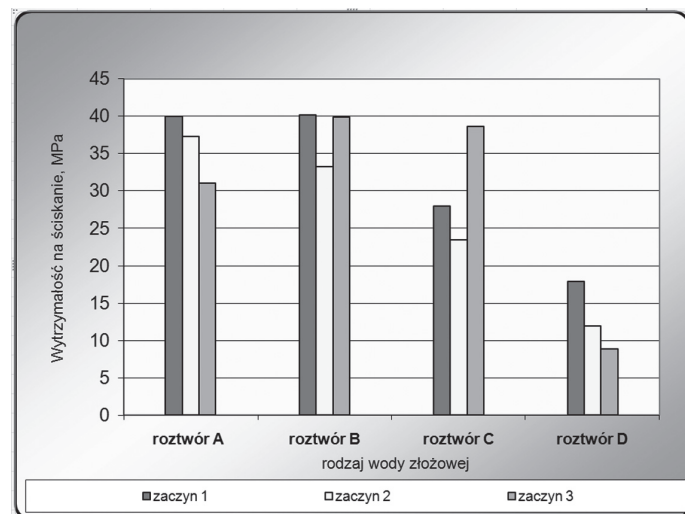
Tablica 1 / Table 1

SKŁADY WYBRANYCH WÓD ZŁOŻOWYCH Z REJONU GORZOWA, MIĘDZYCHODU I LUBISZYNA

THE COMPOSITION OF SELECTED BRINS FROM THE REGIONS OF GORZÓW, MIĘDZYCHÓD AND LUBISZYN

Nazwa otworu Name of bore-hole	Oznaczenia chemiczne wody złożowej Chemical composition [g / litr]							Mineralizacja Mineralization [g / litr]
	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ , K ⁺	Fe ³⁺	
Gorzów Wlkp.	208,50	1,19	0,12	33,24	3,13	91,66	n.o.	337,84
Międzychód	193,63	12,74	0,27	33,11	10,04	73,52	0,20	323,51
Lubiszyn	204,50	0,42	0,10	39,02	13,44	58,81	0,21	316,50
Solanka sztuczna	215,00	0,85	0,70	25,0	40,00	35,74	0,00	317,29

Przedstawiony opis reakcji chemicznych obrazuje, w jaki sposób destrukcyjnemu działaniu solanek magnezowych ulegają stwardniałe zaczyny z cementu portlandzkiego. Korzystniejsza sytuacja ma miejsce w przypadku zastosowania cementu hutniczego CEM III/A 32,5. Stwardniały zaczyn cementowy powstały z cementu hutniczego charakteryzuje się niską zawartością wodorotlenku



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie zaczynów cementowych z dodatkiem 60% hematytu po 28 dniach twardnienia

Fig. 1. Compressive strength of cement pastes after 28 days of hardening

metallurgical cement shows low calcium hydroxide content - this is the component of the lowest corrosion resistance to the deposit brine attack. One should remember that in the metallurgical cement paste the portlandite content is about 9–10%, while in the Portland cement paste – about 20–25% (1, 2). In the hardened metallurgical cement grout the reactions given above occur much more slowly, with lower intensity. Therefore in the magnesium brine environment the destruction of metallurgical cement grout proceeds more slowly than the destruction of portland cement based material.

3. Laboratory experiments

Cement grouts with 20% latex additive were examined. The metallurgical cement CEM III/A 32,5 and oil well cements WG and G were used as binding agents. Oil well cement WG is produced by Rejowiec S.A. according to the EN ISO 10426-1 standard based on the American Petroleum Institute (API) 10A Specification, followed on the production of oil well cement class G manufactured in Germany (10). These two cements reveal low C₃A content (max. 3%) and they are used in the deep well cementing. Three types of cement grouts were prepared (see Table 2), with the following materials: metallurgical cement CEM III/A 32,5; metallurgical cement mixed with oil well cement WG; metallurgical cement mixed with oil well cement G.

The 20 x 20 x 100 mm bars were produced from the pastes. They were 28 days cured in the magnesium containing brines of different concentration, at temperature 95°C. The deposit waters were collected in the three areas [Table 1]: Gorzów (water A – 3,13 g Mg²⁺/l), Międzychód (water B – 10,04 g Mg²⁺/l) and Lubiszyn (water C – 13,44 g Mg²⁺/l). Water D was prepared in the laboratory at high magnesium ions concentration (40 g/l Mg²⁺). It was used because so high concentrations happen sometimes in some areas in Central Poland.

In Tables 3–5 the compressive strength of samples stored in the magnesium-rich brines is shown.

The early compressive strength of the grout 1 produced from metallurgical cement CEM III/A 32,5, stored in the deposit waters at magnesium ions concentration from 3,13 to 40 g/l, was in the range from 19 to 25,8 MPa after 2 days. Compressive strength became higher with time and after 7 days the values between 22,8 and 28,1 MPa were found. Further storage in the brines A, B and C up to 28 days resulted in continuous compressive strength increase, even to 40 MPa. Only the grout cured in brine D revealed the strength decrease to 17,9 MPa, that was below the 2 days storage corresponding value.

The highest compressive strength [Figure 1] were found in case of samples stored in A and B brines, while those from C and D were

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY ZACZYNÓW CEMENTOWYCH ZASTOSOWANYCH W BADANIACH

COMPOSITION OF CEMENT GROUTS

Zaczyn 1 / Grout 1		Zaczyn 2 / Grout 2		Zaczyn 3 / Grout 3	
Woda wodociąg. w/c Tap water w/c	0,4	Woda wodociąg. w/c Tap water w/c	0,4	Woda wodociąg. w/c Tap water w/c	0,4
Dodatek przeciw powstawaniu piany Anti-foam admixture	0,2 %	Dodatek przeciw powstawaniu piany Anti-foam admixture	0,2 %	Dodatek przeciw powstawaniu piany Anti-foam admixture	0,2 %
Uplynniciacz Superplasticizer	0,1 %	Uplynniciacz Superplasticizer	0,1 %	Uplynniciacz Superplasticizer	0,1 %
Antyfiltrat Anti-filtate	0,1 %	Antyfiltrat Anti-filtate	0,1 %	Antyfiltrat Anti-filtate	0,1 %
Stabilizator L Stabilizerr L	2,0 %	Stabilizator L Stabilizerr L	2,0 %	Stabilizator L Stabilizerr L	2,0 %
Lateks Latex	20 %	Lateks Latex	20 %	Lateks Latex	20 %
NaCl /BWOW/*	10 %	NaCl /BWOW/*	10 %	NaCl /BWOW/*	10 %
Mikrosilica ** Haematite	25 %	Mikrosilica ** Haematite	25 %	Mikrosilica ** Haematite	25 %
Microsilica **	60 %	Microsilica **	60 %	Microsilica **	60 %
Hematyt Haematite	60 %	Hematyt Haematite	60 %	Hematyt Haematite	60 %
Cement hutniczy CEM III/A 32,5 Metallurgical CEM III/A 32,5	100 %	Cement hutniczy CEM III/A 32,5 Metallurgical CEM III/A 32,5 Cement WG	50 % 50 %	Metallurgical CEM III/A 32,5 Metallurgical CEM III/A 32,5 Cement G	50 % 50 %

*BWOW – By Weight Of Water (NaCl dodawany jest w stosunku do objętości wody)

*BWOW – By Weight Of Water (NaCl added by weight (=volume) of water).

**Microsilica – (finely dispersed silica with > 99% SiO₂).

**Mikrosilica – nazwa handlowa, (drobno zmielona krzemionka zawierająca powyżej 99% SiO₂).

wapniowego a więc składnika najmniej odpornego na działanie agresywnych solanek złożowych Można przypomnieć, że w zaczynie z cementu hutniczego zawartość portlandytu wynosi około 9–10%, podczas gdy w zaczynie z cementu portlandzkiego około 20–25 % (1, 2). W stwardniałym zaczynie z cementu hutniczego przedstawione powyżej reakcje chemiczne zachodzą dużo wolniej oraz z mniejszą intensywnością, co w otoczeniu solanek magnezowych powoduje dużo wolniejsze tempo jego destrukcji w porównaniu z zaczynem z cementu portlandzkiego.

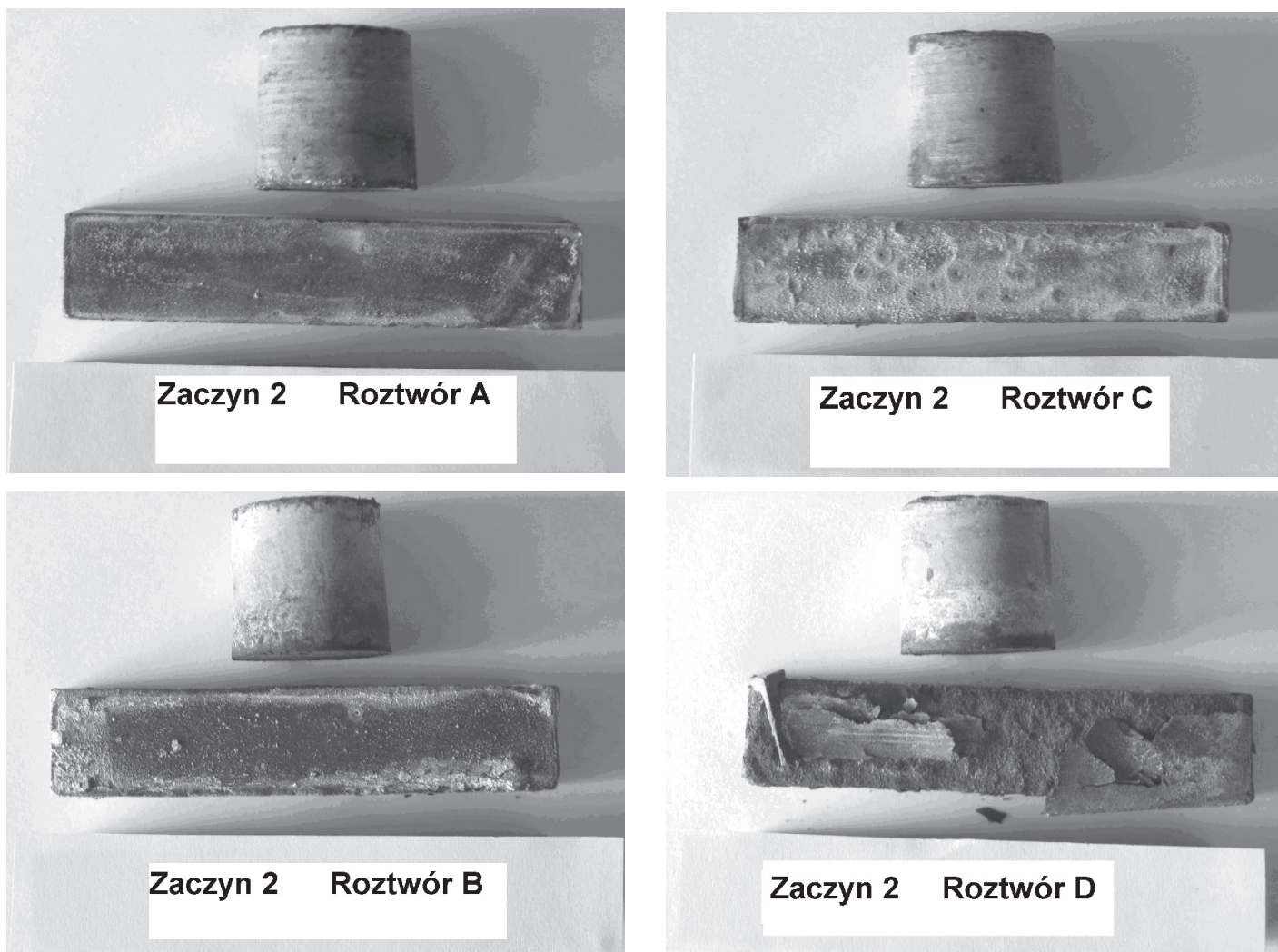
3. Badania laboratoryjne

Do badań wytypowano zaczyny cementowe z dodatkiem 20% lateksu, a jako spoiwo wiążące zastosowano cement hutniczy CEM III/A 32,5 i cementy wiertnicze WG i G. Cement WG jest produkowany przez cementownię Rejowiec S.A., w oparciu o normę na cementy wiertnicze (EN ISO 10426-1) opracowaną na podstawie Specyfikacji 10A Amerykańskiego Instytutu Naftowego (API). Jest on wzorowany na cemencie klasy G, który jest produkowany w Niemczech (10). Obydwa cementy charakteryzują się małą zawartością C₃A (max.3%) i są stosowane w przemyśle

lower. However, as have shown macroscopic observation, these samples do not exhibit neither the cracks nor scaling.

The grout 2 produced from metallurgical cement CEM III/A 32,5 and oil well cement WG (1:1 mixture) showed lower compressive strength and lower resistance when stored in the magnesium brines. As one could conclude from the data in Table 4 and see in Figure 1, the compressive strength after 28 days curing decreased as the magnesium concentration raised. In Figure 2 the surface damaged as a result of the 28 days contact with magnesium brine is shown. However, the maturing in the deposit water A and B brings about a significant compressive strength increase to the 37.3 MPa and 33,3 MPa respectively. There is no symptoms of corrosion. The behavior of concrete sample in the brine C is similar, while in the laboratory made brine D the lowest compressive strength 11.9 MPa is found as well as the surface scaling can be observed.

In Table 5 and in Figure 1 the compressive strength of the grout 3 produced from the metallurgical cement CEM III/A 32,5 and oil well cement G (1:1 mixture), stored in the magnesium brines is presented. The highest compressive strength - about 39 MPa was found for cement grout cured in the magnesium brines B and C,



Rys. 2. Próbkę zaczynu z mieszaniny cementu hutniczego CEM III/A i wiertniczego WG stosunku 1:1 z dodatkiem 60% hematytu po 28 dniach hydratacji w solankach magnezowych w temperaturze 95°C

Fig. 2. Samples of the pastes prepared of mixtures of slag cement CEM III/A and oil well cement WG in the ratio 1:1 with 60% addition of hematite after 28 days of curing in magnesium brines at 95°C

naftowym do cementowania głębokich otworów wiertniczych.

Przygotowano trzy rodzaje zaczynów (tablica 2), pierwszy z cementu hutniczego CEM III/A 32,5, drugi z mieszaniny (w stosunku 1:1) cementów hutniczego i wiertniczego WG oraz trzeci z mieszaniny (w stosunku 1:1) cementów hutniczego i wiertniczego G.

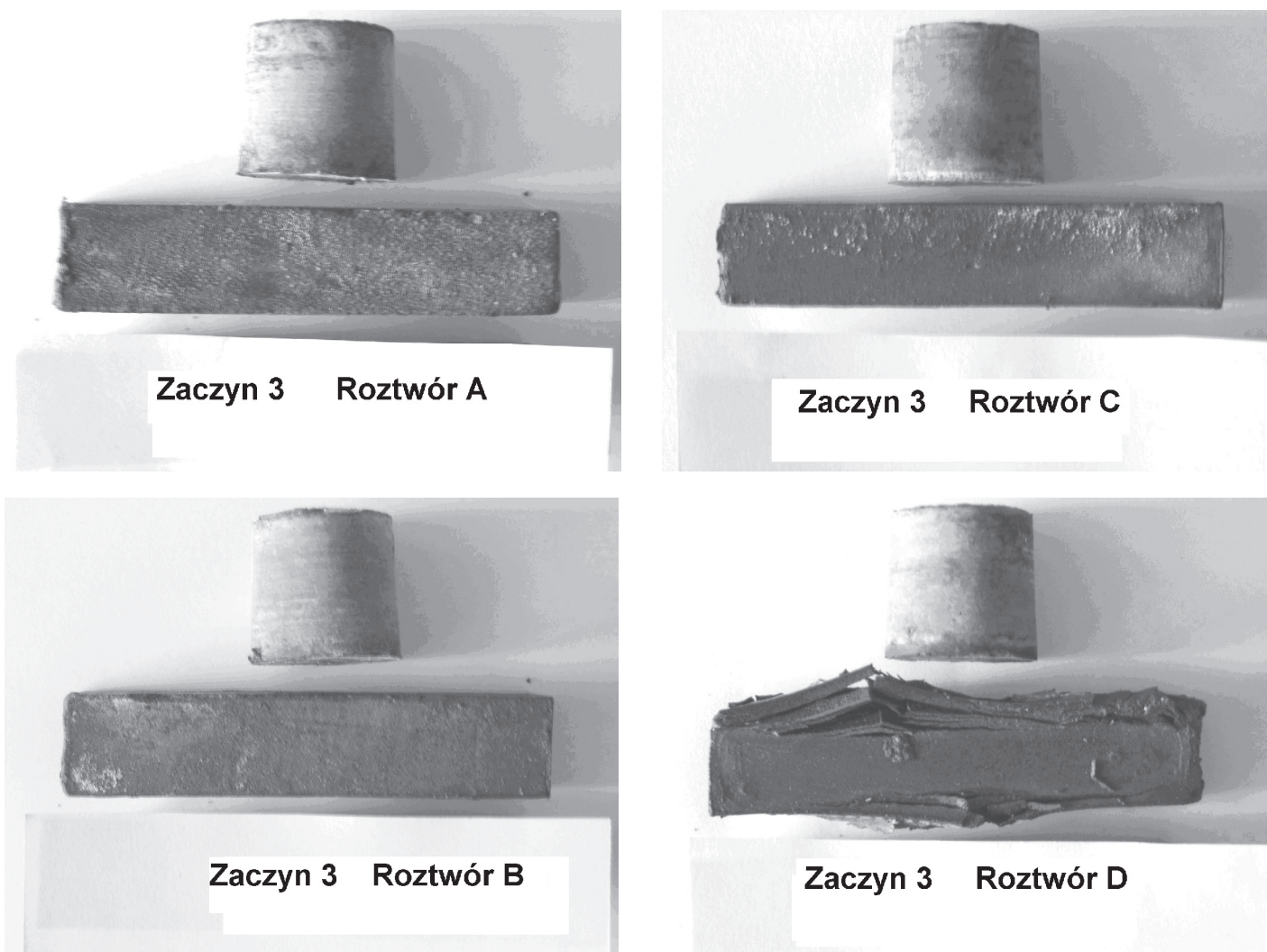
Z zaczynów sporządzono próbki w formie beleczek o wymiarach 20 x 20 x 100 mm, które dojrzewały przez różny okres, sięgający aż do 28 dni, zanurzone w solankach magnezowych o różnych stężeniach, w temperaturze 95°C. Wybrane do badań wody złożowe A, B i C (tablica 1) pochodzą z rejonu Gorzowa (woda A – 3,13 g/l jonów Mg^{2+}), z Międzychodu (woda B – 10,04 g/l jonów Mg^{2+}) i z Lubiszyna (woda C – 13,44 g/l jonów Mg^{2+}). Natomiast woda D jest solanką przygotowaną w laboratorium o bardzo

Tablica 3 / Table 3

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE PRÓBEK PRZECHOWYWANYCH W SOLANKACH MAGNEZOWYCH W TEMPERATURZE 95°C; ZACZYN 1

COMPRESSIVE STRENGTH OF SAMPLES STORED IN THE MAGNESIUM BRINES AT TEMPERATURE 95°C; GROUT 1

Woda złożowa Deposit water			Wytrzymałość na ściskanie po czasie Compressive strength at age MPa		
Nazwa otworu Origin of brine (well)	Symbol	Zawartość jonów Mg^{2+} Mg^{2+} concentration	2 dni 2 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days
Gorzów Wlkp. – 2	A	3,13 g/l	25,8	28,1	40,0
Międzychód – 5	B	10,04 g/l	19,0	25,9	40,2
Lubiszyn – 1	C	13,44 g/l	20,4	23,9	28,0
Solanka sztuczna Laboratory made brine	D	40,00 g/l	22,5	22,8	17,9



Rys. 3. Próbkę zaczynów z mieszaniny cementu hutniczego CEM III/A i wiertniczego G w stosunku 1:1 z dodatkiem 60% hematytu po 28 dniach hydratacji w solankach magnezowych w temperaturze 95°C.

Fig. 3. Samples of the pastes prepared of mixtures of slag cement CEM III/A and oil well cement G in the ratio 1:1 with 60% addition of hematite after 28 days of curing in magnesium brines at 95°C

Tablica 4 / Table 4

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE PRÓBEK PRZECHOWYWANYCH W SOLANKACH MAGNEZOWYCH W TEMPERATURZE 95°C; ZACZYN 2

COMPRESSIVE STRENGTH OF SAMPLES STORED IN THE MAGNESIUM BRINES AT TEMPERATURE 95°C; GROUT 2

Woda złożowa Deposit water			Wytrzymałość na ściskanie po czasie Compressive strength at age MPa		
Nazwa otworu	Symbol	Zawartość jonów Mg ²⁺ Mg ²⁺ concentration	2 dni 2 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days
Gorzów Wlkp. – 2	A	3,13 g/l	24,3	29,9	37,3
Międzychód – 5	B	10,04 g/l	23,3	24,0	33,3
Lubiszyn – 1	C	13,44 g/l	25,4	24,7	23,5
Solanka sztuczna Laboratory made brine	D	40,00 g/l	24,9	18,9	11,9

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE PRÓBEK PRZECHOWYWANYCH W SOLANKACH MAGNEZOWYCH W TEMPERATURZE 95°C; ZACZYN 3

COMPRESSIVE STRENGTH OF SAMPLES STORED IN THE MAGNESIUM BRINES AT TEMPERATURE 95°C; GROUT 3

Woda złożowa Deposit water			Wytrzymałość na ściskanie po czasie Compressive strength at age MPa		
Nazwa otworu Origin of brine (well)	symbol	Zawartość jonów Mg ²⁺ Mg ²⁺ concentration	2 dni 2 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days
Gorzów Wlkp. – 2	A	3,13 g/l	22,0	27,1	31,1
Międzychód – 5	B	10,04 g/l	29,9	26,7	39,9
Lubiszyn – 1	C	13,44 g/l	23,8	34,8	38,7
Solanka sztuczna Laboratory made brine	D	40,00 g/l	25,4	23,8	8,8

dużej zawartości jonów magnezu (40 g/l Mg²⁺) w formie chlorku magnezowego. Zastosowano ją w badaniach laboratoryjnych w celu określenia wpływu tak dużego stężenia jonów magnezowych spotykanych tylko w niektórych utworach na obszarze Niżu Polskiego.

W tablicach 3-5 podano zmierzoną wytrzymałość na ściskanie próbek zaczynów cementowych, zanurzonych w solankach magnezowych przez różny okres.

Zaczyn 1 z cementu hutniczego CEM III/A 32,5 przechowywany przez okres 28 dni w wodach złożowych zawierających od 3,13 do 40 g/l jonów magnezowych już po 2 dniach osiąga wysoką wytrzymałość na ściskanie w granicach od 19 do 25,8 MPa. Wytrzymałość ta wzrasta wraz z upływem czasu hydratacji i po 7 dniach wynosi od 22,8 do 28,1 MPa. Dłuższe przetrzymywanie tego zaczynu w solankach A, B i C przez 28 dni spowodowało dalszy znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie, sięgające nawet do 40 MPa. Jedynie zaczyn w solance D uległ częściowej korozji i jego wytrzymałość spadła do 17,9 MPa, a więc poniżej wytrzymałości po 2 dniach. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie (rysunek 1) mają próbki zaczynów zanurzone w solankach A i B, natomiast mniejszą wytrzymałość wykazują próbki przetrzymywane w roztworach C i D. Jak wykazały obserwacje makroskopowe nie uległy one spękaniu i nie występowało zjawisko łuszczenia się warstw powierzchniowych zaczynu.

Zaczyn 2 z mieszaniny cementów hutniczego CEM III/A 32,5 i wiertniczego WG w stosunku 1:1 ma niższą wytrzymałość i jest mniej odporny na działanie solanek magnezowych. Jak wynika z danych zamieszczonych w tablicy 3 i na rysunku 1 wytrzymałość na ściskanie tego zaczynu po 28 dniach hydratacji spada w miarę wzrostu stężenia jonów magnezowych w wodzie złożowej. Na rysunku 2 widoczne są zmiany zachodzące na powierzchni zaczynu cementowego po 28 dniach przetrzymywania w solankach mag-

while the sample cured in the solution A showed lower compressive strength – 31.1 MPa; the lowest value – 8.8 MPa – was found for the sample matured in D brine. In fig. 4 the corrosive effect of D brine is visible. The samples cured in A, B and C brines show no destructive changes, while that one from concentrated brine D reveals cracks and defoliation of particular layers.

4. Summary

The following conclusions can be drawn from the results presented above:

1. Hardened heavy-weight cement grouts with latex addition, based on the metallurgical cement CEM III/A 32,5, exhibit fairly good corrosion resistance against the attack of the magnesium-rich deposit waters.
2. Cement grouts based on the metallurgical cement CEM III/A 32.5 can be applied as the pipe sealing agent in oil wells at temperature 95°C in the areas where the deposit waters show high concentration (about 30–40 g/l) of magnesium ions.
3. Cement grouts produced from 50% metallurgical cement CEM III/A and 50% oil well cement type G, cured in magnesium brines of concentration 3.13 to 13.44 g Mg²⁺ ions/l at temperature 95°C, reveal high compressive strength. This compressive strength is very similar to that for the metallurgical cement grout itself.
4. Cement grouts produced from metallurgical cement CEM III/A and oil well cement type G 1:1 mixture can be applied as the pipe sealing agent in oil wells at temperature 95°C in the areas where the deposit waters show lower concentration (below 20 g/l) of magnesium ions.

nezowych. Dojrzewanie w roztworze A i B pozwoliło na uzyskanie dużej wytrzymałości zaczynu na ściskanie, wynoszącej 37,3 MPa i 33,3 MPa. Nie było objawów korozji, podobnie nie stwierdzono zmian w roztworze C. Natomiast w roztworze D próbki osiągnęły najniższą wytrzymałość równą 11,9 MPa i na ich powierzchni pojawiły się złączenia.

W tablicy 5 i na rysunku 1 przedstawiono wyniki wytrzymałości zaczynu 3 sporządzonego z cementów hutniczego CEM III/A 32,5 i wiertniczego G w stosunku 1:1 po różnym okresie dojrzewania w roztworach zawierających sole magnezowe. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie wynoszącą około 39 MPa wykazały zaczyny cementowe przetrzymywane w solankach B i C. Natomiast nieco niższą wytrzymałość 31,1 MPa miała próbka przetrzymywana w roztworze A, a najniższą równą 8,8 MPa w solance D. Na rysunku 3 widoczny jest korozyjny wpływ solanki D. Zaczyn dojrzewający w roztworach A, B i C po 28 dniach nie wykazuje oznak zniszczenia. Natomiast zaczyn zanurzony w roztworze D wykazuje duże objawy korozji polegającej na spękanii próbki i oddzielaniu się jej poszczególnych warstw.

4. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Stwardniałe ciężkie zaczyny cementowe z dodatkiem lateksu, w których jako materiał wiążący zastosowano cement hutniczy CEM III/A 32,5 cechują się dobrą odpornością na agresywne działanie wód złożowych z dużą zawartością jonów magnezowych.
2. Zaczyny cementowe z cementu hutniczego CEM III/A 32,5 mogą być stosowane do uszczelniania rur w otworach wiertniczych w temperaturze do 95°C, w obszarach występowania wód złożowych zawierających solanki o dużej zawartości (około 30–40 g/l) jonów magnezowych.
3. Zaczyny cementowe zawierające w swoim składzie 50% cementu hutniczego CEM III/A i 50% cementu wiertniczego G dojrzewające w solankach magnezowych zawierających od 3,13 do 13,44 g/l jonów Mg^{2+} , w temperaturze 95°, osiągają dużą wytrzymałość na ściskanie. Wytrzymałość ta jest zbliżona do tej, jaką mają próbki zaczynów sporządzonych z cementu hutniczego.
4. Do uszczelniania rur w otworach wiertniczych w temperaturze do 95°C w obszarach występowania wód złożowych o niższej zawartości jonów magnezowych (poniżej 20 g/l) można stosować zaczyny cementowe, w których materiał wiążący stanowić będzie mieszanina cementów hutniczego CEM III/A 32,5 i wiertniczego typu G w stosunku 1:1.

Literatura / References

1. W. Brylicki, „Czynniki determinujące trwałość betonu i iniekcyjnych zaczynów cementowych” Sympozjum Naukowo - Techniczne, Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła - Płotki 2001.
2. W. Brylicki, B. Hliniak, „Kryteria doboru cementów do wykonywania prac uszczelniających w górotworze solnym” XI Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, AGH Kraków czerwiec 2000.
3. W. Kurdowski, „Chemia cementu” PWN, Warszawa 1991.
4. W. Kurdowski, „Dodatki mineralne do cementu a trwałość betonu” Cement – Wapno – Beton. Nr 6, 1991.
5. W. Kurdowski, J. Małolepszy, „Wpływ rodzaju cementu na trwałość betonu” Cement – Wapno – Beton. Nr 5, 1999.
6. J. Małolepszy, „Własności betonu z zastosowaniem cementu CEM III/A”, Sympozjum Naukowo-Techniczne, Poznań 1997.
7. Materiały z symposium „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczo – inżynierskich oraz hydrotechnice, Piła 25 maja 2001.
8. Z. Kątna i in., „Opracowanie składu zaczynu lateksowego na bazie cementu hutniczego odpornego na agresywne działanie solanek magnezowych z dodatkiem krajowego lateksu WS15”, dokumentacja INiG Kraków, grudzień 2005.
9. J. Raczkowski i in., „Zaczyny do uszczelniania w otworach wiertniczych” skrypt AGH Nr 612, Kraków 1978.
10. J. Bensted, „Cementy wiertnicze” Cement – Wapno – Beton. Nr 6, 2002.