

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244231 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438817**

(22) Data zgłoszenia: **2021.09.01**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.03.06 BUP 10/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.18 WUP 51/2023**

(51) MKP:

C09K 8/493 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 24/18 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

C04B 14/22 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MARCIN KREMIENIEWSKI, Krosno, PL

MARCIN RZEPKA, Krosno, PL

EWA KĄTNA, Krosno, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Paweł Lechowicz, Wrocanka, PL

(54) Tytuł:

Kompozycja zaczynu o niskoporowej strukturze

PL 244231 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja zaczynu o niskoporowej strukturze tworzącego się ze związanego kompozytu, który znajduje zastosowanie zarówno podczas uszczelniania otworów wiertniczych, jak i w sektorze budowlanym do zadań specjalnych, gdzie priorytetem jest uzyskanie niskoporowej i niskoprzepuszczalnej matrycy tworzącego się produktu.

W literaturze dotyczącej branży naftowej nie spotkano się z materiałami dotyczącymi zaczynów, z których produkt po związaniu charakteryzuje się tworzeniem struktury o niskiej porowatości. Jest to istotne z punktu widzenia poprawy szczelności tworzącego się produktu oraz ze względu na możliwość uzyskania wyższych wartości parametrów mechanicznych, głównie wytrzymałości na ściskanie. Dostępne w literaturze informacje dotyczą głównie środków poprawiających szczelność bądź opisują rodzaje wypełniaczy, ewentualnie gotowych kompozytów z przeznaczeniem do stosowania w branży budowlanej.

Na przykład w opisie patentowym nr PL138945B1 przedstawiono środek uszczelniający do betonów i zapraw cementowych składający się z izooktylobenzenosulfonianu sodowego w ilości 0,3 do 1,2 części wagowych, lignosulfonianu wapniowego w ilości 6 do 12 części wagowych, bentonitu w ilości 12 do 30 części wagowych i glinki kaolinowej w ilości 50 do 80 części wagowych. Nie ma w tym przypadku mowy o obniżeniu porowatości tworzącego się produktu, czy poprawie jego parametrów mechanicznych.

W innym opisie patentowym PL165352B1 ujawniono środek uszczelniający do betonów i zapraw cementowych, który wg wynalazku zawiera kazeinę, bentonit oraz glinę kaolinową. Środek charakteryzuje się tym, że składa się z: od 15 do 40 części wagowych soli sodowych polikondensatów formaldehydowych kwasu beta-naftalenosulfonowego, 1 do 3 cz. wag. kazeiny, 10 do 20 cz. wag. bentonitu, 35 do 60 cz. wag. glinki kaolinowej oraz 0 do 2 cz. wag. drobno sproszkowanej kalafonii balsamicznej. Zastosowanie soli sodowej polikondensatów formaldehydowych kwasu beta-naftalenosulfonowego w składzie domieszki uszczelniającej pozwoliło uzyskać znaczne zwiększenie ciekłości mieszanki betonowej i zmniejszenie ilości wody zarobowej o 15 do 20% przy zachowaniu wyjściowej konsystencji mieszanki betonowej. Takie zmniejszenie ilości wody zarobowej pozwoliło zwiększyć wodoszczelność i obniżyć nasiąkliwość betonu. Kolejne rozwiązanie, znane z polskiego opisu patentowego nr PL139125B1, przedstawia środek uszczelniający do betonów i zapraw cementowych składający się z kazeiny w ilości 1,2 do 3 części wagowych, lignosulfonianu wapniowego w ilości 6 do 12 części wagowych, bentonitu w ilości 12 do 30 części wagowych, glinki kaolinowej w ilości 50 do 80 części wagowych oraz z p-aminobenzenosulfonianu sodowego w ilości 0 do 1,2 części wagowych.

Rozwiązanie przedstawione w opisie patentowym PL215644B1 ujawnia natomiast środek zwiększający trwałość i szczelność betonu konstrukcyjnego. Środek ten zawiera w składzie fluidalny popiół lotny ze spalania węgla zawierający wagowo: 5–30% tlenku wapnia, 30–50% krzemionki, 15–30% tlenku glinu, 4–10% tlenków żelaza, 3–9% trójtlenku siarki, 0–4% niespalonego węgla, przy czym suma składników $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ wynosi powyżej 55%, z dodatkiem plastyfikatora w ilości 0–10% wagowych w stosunku do zawartości fluidalnego popiołu lotnego. Środek według tego wynalazku stosuje się w ilości od 10% do 45% masy cementu na etapie sporządzania mieszanki betonowej, która ma zastosowanie w betonach konstrukcyjnych, w szczególności w betonach o podwyższonej szczelności i odporności na agresywne oddziaływanie ciekłych mediów agresywnych. Powyższe rozwiązanie znajduje zastosowanie w budownictwie komunikacyjnym, hydrotechnicznym, przemysłowym, podziemnym i miejskim. Środek ten jest przeznaczony do modyfikacji betonu, który wytwarzany jest z cementu portlandzkiego CEM I wg PN-EN-197-1: 2002 oraz kruszywa wg PN-EN 12620: 2004.

W opisie patentowym nr PL182321B1 przedstawiona jest domieszka uszczelniająca do betonu, zawierająca lignosulfonian sodowo-wapniowy lub sodowy w ilości 0–20% masowych oraz rozdrobniony do powierzchni właściwej $300 \text{ m}^2/\text{kg}$ według Blaine'a odpad powstający przy odsiarczaniu gazów spalinowych w złożach fluidalnych cyrkulujących. Materiał ten znajduje zastosowanie przy produkcji betonów o zwiększonej szczelności, stosowanych zwłaszcza w budownictwie hydrotechnicznym oraz budowach podziemnych i górniczych.

Mówiąc o niskoporowej strukturze a jednocześnie podwyższonej wytrzymałości, to w patencie PL225141B1 przedstawiony jest niskocementowy beton wysokoglinowy stosowany zwłaszcza jako wyłożenie robocze urządzeń cieplnych przemysłu metalurgicznego. W wynalazku tym zastosowano dodatek kwasu fosforowego do niskocementowego betonu wysokoglinowego, co wpłynęło na poprawę jego

właściwości mechanicznych w zakresie temperatur 20–1500°C. Nie zaobserwowano spadku wytrzymałości w czasie ogrzewania w temperaturach pośrednich (400–1000°C), ponieważ stosowany dodatek spowodował zagęszczenie tekstury betonu i stabilizację wytrzymałości mechanicznej. Dodatkowo powstające, związane z fosforanami, eutektyki w szerokim zakresie temperatur, a szczególnie powyżej 1000°C, wpływają na zmniejszenie porowatości materiału.

Przykładowe powyższe rozwiązania, ze względu na brak parametrów technologicznych odpowiadających zaczynom cementowym o odpowiedniej przetłaczalności i wymaganych dostosowań do warunków otworowych w czasie wiązania i czasie gęstnienia, nie nadają się do uszczelnienia otworów wiertniczych. Powyższe środki nie powodują również zmniejszenia współczynnika porowatości oraz poprawy parametrów mechanicznych.

Są one stosowane do betonów i zapraw, od których wymagana jest duża wodoszczelność i mała nasiąkliwość, wykonywanych przy użyciu cementów portlandzkich i hutniczych. Przeznaczone są zwłaszcza do betonów i zapraw stosowanych w budownictwie podziemnym, górniczym, hydrotechnicznym, mieszkaniowym, rolniczym, komunalnym, przemysłowym, do budowy basenów, zbiorników, nadbrzeży, przejść podziemnych itp. Środki te jednak nie znajdują zastosowania w branży naftowej do uszczelnień odwiertów ze względu na charakterystyczne warunki temperatury i ciśnienia występujące wewnątrz otworu wiertniczego oraz z uwagi na brak przetłaczalności tego materiału. Powyższe wyklucza możliwość stosowania takich produktów w technologii cieczy wiertniczych przeznaczonych do uszczelniania otworu wiertniczego. Wiąże się to z faktem, iż mieszaniny betonowe bądź też zaprawy cementowe posiadają frakcje o znacznie większych wymiarach niż ziarna występujące w składzie betonu, a to wyklucza możliwość tłoczenia takiego produktu przy użyciu pomp wiertniczych.

Celem wynalazku jest stworzenie kompozycji zaczynu o niskoporowej strukturze zawierającej wodę zarobową, która utworzy zaczyn cementowy nadający się do uszczelniania kolumn rur w otworach wierconych w określonym profilu geologicznym. Zaczyn tego rodzaju powinien charakteryzować się niskoporową strukturą oraz wysoką wytrzymałością na ściskanie, obniżoną wartością współczynnika przepuszczalności dla gazu i przepuszczalności porozymetrycznej, dzięki czemu będzie stanowił barierę nieprzepuszczalną dla mediów złożowych. Ponadto, stworzony zaczyn cementowy przeznaczony do uszczelniania otworu wiertniczego, w którym wymagana jest odpowiednia przetłaczalność, musi posiadać odpowiednio dobrane parametry reologiczne, na co wpływa głównie rozdrobnienie obecnych w mieszaninie frakcji dodatków i domieszek.

Cel ten osiągnięto w rozwiązaniu według wynalazku, w którym kompozycja zaczynu o niskoporowej strukturze na bazie cementu i wody oraz z dodatkiem środków przeciwpiannych charakteryzuje się tym, że zawiera 100 cz. wag. cementu klasy CEM I 42,5R, 50 cz. wag. wody, od 0,3 do 0,6 cz. wag. mieszaniny estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych i rafinowanych węglowodorów, od 0,1 do 0,3 cz. wag. mieszaniny modyfikowanych związków lignosulfonianowych i naftalenowych, od 0,2 do 0,4 cz. wag. mieszaniny organicznych polimerów i modyfikowanych kopolimerów rozpuszczalnych w wodzie, od 1,5 do 2,5 cz. wag. chlorku wapnia, od 4 do 8 cz. wag. wodnej dyspersji kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących, od 0,4 do 0,8 cz. wag. roztworu wodnego mieszaniny etoksyloowanych alkoholi nienasyconych, od 1,0 do 3,0 cz. wag. mączki szklanej.

Zaletą takiego rozwiązania jest stworzenie kompozycji, która zapewnia odpowiednią przetłaczalność oraz jest dostosowana do warunków geologiczno technologicznych przy jednoczesnym uzyskaniu nieprzepuszczalnej dla płynów bariery. Posiada ona również wysoką wytrzymałości na ściskanie wynikająca z niskoporowej struktury tworzącego się płaszcza cementowego. Dodatkowo kamień cementowy wykazuje wysoką trwałość przez wiele lat w zróżnicowanych warunkach termicznych i ciśnieniowych, pomiędzy górotworem, który posiada parametry fizykochemiczne zasadniczo zmienne na całej długości otworu wiertniczego, a zasadniczo gładką powierzchnią stalowej rury okładzinowej posiadającą niską adhezję do zaczynów cementowych.

Dzięki swoim właściwościom, kompozycja zaczynu spełnia wymagania, którym nie może sprostać typowy zaczyn cementowy, stosowany do uszczelniania rur okładzinowych przy wykonywaniu odwiertów (otworów wiertniczych) w górnictwie nafty i gazu, z uwagi na niewielką grubość przestrzeni pierścieniowej i wtłaczanego w tę przestrzeń zaczynu cementowego, a jednocześnie konieczność głębokiej penetracji zaczynu w głąb otworu.

Przykład wykonania zaczynu według wynalazku przedstawiono poniżej.

woda wodociągowa	500 m ³
środek odpieniający (mieszanka estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych, rafinowanych węglowodorów)	5 kg
środek upłynniający (mieszanka modyfikowanych związków lignosulfonianowych i naftalenowych)	2 kg
środek przeciwfiltracyjny (mieszanka organicznych polimerów i modyfikowanych kopolimerów rozpuszczalnych w wodzie)	3 kg
środek przyspieszający wiązanie (chlorek wapnia)	20 kg
• lateks wiertniczy (wodna dyspersja kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących)	50 kg
stabilizator lateksu (roztwór wodny mieszanki etoksylogowanych alkoholi nienasyconych)	5 kg
puder szklany (granulat szklany o granulacji 0-80 mikrometra)	25 kg
cement wiertniczy G	1000 kg

Wytwarzanie kompozycji zaczynu o niskoporowej strukturze

Do podanej wyżej ilości wody zarobowej (wody wodociągowej) w trakcie mieszania dodaje się w podanych wyżej ilościach: środek odpieniający o nazwie handlowej PSP 061 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), środek upłynniający o nazwie handlowej PSP 046 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), środek przeciwfiltracyjny o nazwie handlowej PSP 031 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), chlorek wapnia CaCl₂ (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), lateks wiertniczy o nazwie handlowej PSP 102 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), stabilizator lateksu o nazwie handlowej PSP 103 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych). Całość miesza się około 10 minut do całkowitego rozpuszczenia składników i ujednorodnienia mieszanki. Następnie, ciągle mieszając, wprowadza się cement klasy CEM I 42,5R z dodatkiem mączki szklanej o nazwie MSG – P 0-100 (firmy P.P.H. Rewa). Tak przygotowany zaczyn cementowy miesza się kolejne 20 minut, a następnie wprowadza się do otworu wiertniczego, wypełniając przestrzeń pomiędzy rurami okładzinowymi a skałą.

Zaczyn o powyższym składzie posiada następujące parametry:

Parametr określany dla zaczynów cementowych	Jednostka	Kompozycja zaczynu
Temperatura badania	[°C]	50
Ciśnienie badania	[MPa]	12
Gęstość	[kg/m ³]	1790
Odstój wody	[%]	0,0

Czas gęstnienia (konsystencja)*		30 Bc [h: minuty] 100 Bc [h: minuty]	2:55 4:00
Czas wiązania (Początek wiązania PW, Koniec wiązania KW)		PW [h: minuty] KW [h: minuty]	2:15 3:00
Filtracja		[cm ³ /30 minut]	86
Wytrzymałość na ściskanie	2 dni	[MPa]	12,5
	7 dni		22,8
	14 dni		37,2
	28 dni		46,4
Porowatość próbki		[%]	21,3
Przepuszczalność dla gazu po 7 dniach		[mD]	0,024
Przepuszczalność porozymetryczna po 7 dniach		[mD]	0,017

*) Podano wartości konsystencji w jednostkach Beardena (Bc) - wg. normy
EN-PN- 10426

Przedmiot według wynalazku może być stosowany do uszczelniania kolumn rur w otworach w rejonie podwyższonego ryzyka wystąpienia migracji gazu, gdzie wymagane jest uzyskanie niskoporowej, nieprzepuszczalnej i wysokowytrzymałej struktury tworzącego się płaszczu cementowego. Kompozycja zaczynu może być stosowana w sektorze naftowym do uszczelniania otworów wiertniczych w rejonach występowania migracji bądź ekshalacji gazu, gdzie wymagane jest wytworzenie nieprzepuszczalnej bariery dla mediów gazowych po związaniu sporządzonego z powyższej mieszanki zaczynu, a jednocześnie uzyskanie wysokich wartości parametrów mechanicznych.

Zastrzeżenie patentowe

1. Kompozycja zaczynu o niskoporowej strukturze na bazie cementu i wody oraz z dodatkiem środków przeciwpieńnych **znamienna tym**, że zawiera 100 cz. wag. cementu klasy CEM I 42,5R, 50 cz. wag. wody, od 0,3 do 0,6 cz. wag. mieszaniny estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych i rafinowanych węglowodorów, od 0,1 do 0,3 cz. wag. mieszaniny modyfikowanych związków lignosulfonianowych i naftalenowych, od 0,2 do 0,4 cz. wag. mieszaniny organicznych polimerów i modyfikowanych kopolimerów rozpuszczalnych w wodzie, od 1,5 do 2,5 cz. wag. chlorku wapnia, od 4 do 8 cz. wag. wodnej dyspersji kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących, od 0,4 do 0,8 cz. wag. roztworu wodnego mieszaniny etoksylogowanych alkoholi nienasyconych, od 1,0 do 3,0 cz. wag. mączki szklanej.