

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242989 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **435702**

(22) Data zgłoszenia: **2020.10.16**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.04.19 BUP 16/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.05.29 WUP 22/2023**

(51) MKP:

C09K 8/493 (2006.01)

C04B 28/04 (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 KAŃNA, Krosno, PL
MIŁOSZ KĘDZIERSKI, Jedlicze, PL**
- (74) Pełnomocnik:
Paweł Lechowicz, Wrocanka, PL

(54) Tytuł:

Kompozycja zaczynu ultraszczelnego

PL 242989 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja zaczynu ultraszczelnego przeznaczonego do zastosowania zarówno podczas uszczelniania otworów wiertniczych, jak również w sektorze budowlanym do zadań specjalnych, gdzie priorytetem jest uzyskanie ultraszczelnej i nieprzepuszczalnej matrycy tworzącego się produktu.

W literaturze dotyczącej branży naftowej nie spotkano się z materiałami dotyczącymi zaczynów ultraszczelnnych. Dostępne są jedynie informacje na temat środków poprawiających szczelność lub na temat gotowych kompozytów w branży budowlanej.

Rozwiązanie znane z polskiego opisu patentowego nr PL139125B1 przedstawia środek uszczelniający do betonów i zapraw cementowych stosowanych w budownictwie, dodawany jako składnik pomocniczy podczas ich wytwarzania. Środek uszczelniający według wynalazku składa 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 p-aminobenzenosulfonianu sodowego w ilości 0 do 1,2 części wagowych.

Z kolei opis patentowy PL165352 B1 ujawnia 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. Zmniejszenie ilości wody zarobowej zwiększyło wodoszczelność i obniżyło nasiąkliwość betonu. Środek według wynalazku może być stosowany do betonów i zapraw, od których wymagana jest duża wodoszczelność i mała nasiąkliwość, wykonywanych przy użyciu cementów portlandzkich i hutniczych. Inny opis patentowy nr PL138945B1 przedstawia 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.

Znane jest również rozwiązanie przedstawione w opisie patentowym PL215644 B1, które ujawnia środek zwiększający trwałość i szczelność betonu konstrukcyjnego, który 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. 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.

Domieszka uszczelniająca do betonu, znajdująca zastosowanie przy produkcji betonów o zwiększonej szczelności stosowanych zwłaszcza w budownictwie hydrotechnicznym, w budowach podziemnych oraz w górnictwie ujawniona została w opisie patentowym nr PL 182321B1. Domieszka ta zawiera lignosulfonian sodowo-wapniowy lub sodowy w ilości 0–20% masowych oraz rozdrobniony do powierzchni właściwej 300 m²/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, ale dotyczy to budowli i nie ma możliwości zastosowania go do prac wiertniczych.

Przykładowe powyższe rozwiązania są przeznaczone zwłaszcza do betonów i zapraw stosowanych w budownictwie podziemnym, górniczym, hydrotechnicznym, mieszkaniowym, rolniczym, komunalnym, przemysłowym, do budowy basenów, zbiorników, nadbrzeży, przejść podziemnych itp. Jednak środki te nie znajdują zastosowania w branży naftowej do uszczelnień odwiertów ze względu na charakterystyczne warunki temperatury i ciśnienia, występujące wewnątrz otworu wiertniczego. Stosowane są w budowach i nie ma możliwości zastosowania ich przy pracach wiertniczych ze względu na brak przetłaczalności materiału, który nie jest zaczynem cementowym. Mieszanki betonowe czy zaprawy cementowe charakteryzują się znacznie większym uziarnieniem frakcji występujących w składzie betonu, co wyklucza możliwość tłoczenia takiego produktu przy użyciu pomp wiertniczych. W zaczynie

cementowym do prac wiertniczych, w którym wymagana jest odpowiednia przetłaczalność, należy właściwie dobrać parametry reologiczne, na co wpływa głównie rozdrobnienie obecnych w mieszaninie frakcji dodatków i domieszek.

Celem wynalazku jest stworzenie kompozycji zaczynu ultraszczelnego, która utworzy zaczyn cementowy nadający się do uszczelniania kolumn rur w otworach wierconych w określonym profilu geologicznym. Zaczyn tego rodzaju powinien charakteryzować się bardzo niską wartością współczynnika przepuszczalności dla gazu i przepuszczalności porozymetrycznej, dzięki czemu będzie stanowił barierę nieprzepuszczalną dla mediów złożowych.

Szczególne warunki stosowania oraz wymagania dotyczące eksploatacji stawiane zaczynom do uszczelniania kolumny rur w otworach wiertniczych wymuszają zapewnienie odpowiedniej przetłaczalności, która będzie dostosowana do warunków geologiczno–technologicznych przy jednoczesnym uzyskaniu nieprzepuszczalnej dla płynów bariery, a jednocześnie wysokiej wytrzymałości na ściskanie tworzącego się płaszcz cementowego. Dodatkowo, kamień cementowy powinien wykazywać 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, posiadają niską adhezję do zaczynów cementowych i charakteryzującą się odmiennymi własnościami fizykochemicznymi zarówno o właściwości górotworu, jak i zaczynu cementowego.

Cel ten osiągnięto w rozwiązaniu według wynalazku, w którym kompozycja zaczynu ultraszczelnego na bazie cementu i wody zarobowej z dodatkami modyfikującymi charakteryzuje się tym, że zawiera 100 cz. wag. cementu klasy CEM I 42,5R, oraz w stosunku do cementu 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 0,5 do 1,5 cz. wag. wodnego roztworu nanokrzemionki hydrofilowej, a także zawiera 50 cz. wag. wody zarobowej.

Zaletą takiego rozwiązania jest stworzenie kompozycji, która utworzy zaczyn cementowy odznaczający się bardzo niską wartością współczynnika przepuszczalności dla gazu i przepuszczalności porozymetrycznej. Zaczyn ten stanowi barierę nieprzepuszczalną dla mediów złożowych. Utworzony płaszcz wodny posiada wysoką wytrzymałość na ściskanie. Ponadto, kamień cementowy wykazuje się wysoką trwałością przez wiele lat w różnych warunkach termicznych i ciśnieniowych.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania opisano poniżej.

woda wodociągowa	500 m ³
cement CEM I 42,5R	1000 kg
środek przeciwpianny (kompozycja estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych, rafinowanych węglowodorów)	5 kg
środek upłynniający (mieszanina modyfikowanych związków lignosulfonianowych i naftalenowych)	2 kg
środek przeciwfiltracyjny (mieszanina 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 mieszaniny etoksylogowanych alkoholi nienasyconych)	5 kg
wodny roztwór nanokrzemionki hydrofilowej (nano-SiO ₂)	10 kg

Wytwarzanie kompozycji zaczynu ultraszczelnego.

Do podanej wyżej ilości wody zarobowej (wody wodociągowej) w trakcie mieszania dodaje się w podanych wyżej ilościach: środek przeciwpenny 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 CaCl_2 (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), wodny roztwór nanokrzemionki hydrofilowej. Całość miesza się około 10 minut do całkowitego rozpuszczenia składników i ujednorodnienia mieszaniny. Następnie, ciągle mieszając, wprowadza się cement klasy CEM I 42,5R. 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]	2:02
	100 Bc [h: minuty]	3:37
Czas wiązania (Początek wiązania PW, Koniec wiązania KW)	PW [h: minuty]	1:35
	KW [h: minuty]	3:10
Filtracja	[cm ³ /30 minut]	120
Wytrzymałość na ściskanie	2 dni	7,8
	7 dni	12,8
	14 dni	15,6
	28 dni	46,4
Przepuszczalność dla gazu po 7 dniach	[mD]	0,016
Przepuszczalność porozymetryczna po 7 dniach	[mD]	0,008

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

Przedmiot według wynalazku może być stosowany 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.

Zastrzeżenie patentowe

1. Kompozycja zaczynu ultraszczelnego na bazie cementu i wody zarobowej z dodatkami modyfikującymi, **znamienna tym**, że zawiera 100 cz. wag. cementu klasy CEM I 42,5R, oraz w stosunku do cementu 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 0,5 do 1,5 cz. wag. wodnego roztworu nanokrzemionki hydrofilowej, a także zawiera 50 cz. wag. wody zarobowej.