

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236863**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421250**

(22) Data zgłoszenia: **08.04.2017**

(51) Int. Cl.

C09K 8/467 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 28/26 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

(54) **Kompozycja niskosedymencyjnego zaczynu cementowo-lateksowego
z dodatkiem szkła wodnego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

22.10.2018 BUP 22/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

22.02.2021 WUP 04/21

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARCIN KREMIEŃSKI, Krosno, PL
MARCIN RZEPKA, Krosno, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Paweł Lechowicz

PL 236863 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja niskosedymencyjnego zaczynu cementowo-lateksowego z dodatkiem szkła wodnego, będąca kompozycją nieulegającą sedymentacji zaczynu cementowego, przeznaczoną do uszczelniania otworów wiertniczych, w szczególności do uszczelniania otworów kierunkowych, horyzontalnych, jak również otworów pionowych.

W literaturze branżowej dostępna jest informacja opublikowana w AAE-16-FTCE-57 „Silica Dispersion for HT Oil Well Cement” autorstwa Mohamed Al-Bagoury and Philippe Revil, Elkem; Atle Kåstad, Baker Hughes, w której autorzy opisują stosowanie wodnej dyspersji krzemionki w celu wyeliminowania regresji wytrzymałości kamienia cementowego w wysokich temperaturach (ponad 110°C), zaś w artykule „Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste” autorstwa G. Quercia, G. Hüskens, H.J.H. Brouwers, w Cement and Concrete Research opublikowano badania, w których poruszono zagadnienie wpływu dodatku amorficznej nanokrzemionki na urabialność i powiązaną z nią reologię zaczynu cementowego.

W publikacji Instytutu Geotechniki Politechniki Wrocławskiej zatytułowanej „Iniekcyjne wzmocnianie i uszczelnianie gruntów przy budowie metra”, autorstwa R. Borysa i S. Żaka, znajduje się informacja o stosowaniu szkła wodnego a także: żywic mocznikowych, żywic acetonowo-formaldehidowych, fenolowych, rezorcynowych i poliakrylanów. Powyższe dodatki stosowane są głównie do zaczynów cementowych stosowanych w technologiach iniekcyjnych w budownictwie inżynierskim. Dodatek szkła w zaczynach tego rodzaju powoduje wzrost żelowania zaczynu oraz obniżenie przepuszczalności, poprawę wytrzymałości oraz wzrost odporności na starzenie powstałego wzmocnienia (iniektu). Omówiony w publikacji środek iniekcyjny na bazie szkła wodnego nosi nazwę „Geożel”.

Znane jest również rozwiązanie ze zgłoszenia patentowego numer US 4,814,013, w którym ujawnione są informacje o stosowaniu szkła wodnego w zaprawie cementowej w celu podniesienia odporności na agresywne środowisko i trwałości w czasie długoletniej ekspozycji. Dodatek szkła wodnego zawiera się w przedziale od 8% do 18% masowych.

Z kolei w opisie patentowym PL 69732 B1 przedstawiono sposób wytwarzania ogniotrwałego betonu odlewane. Poprawę własności ogniotrwałych uzyskano głównie dzięki zastosowaniu cementu barowo-glinowego oraz kruszyw ogniotrwałych. W mieszaniu obecny jest dodatek szkła wodnego stosowanego pojedynczo lub jako kompozycja kilku związków, w ilości do 5% wagowych w odniesieniu do składników podstawowych. Uzyskany beton ogniotrwały posiada znaczną wytrzymałość na ściskanie, dużą odporność na zmiany termiczne i niski współczynnik przenikania ciepła.

Znane z praktyki przemysłowej zaczyny cementowe do uszczelniania rur okładzinowych w otworach o znacznym odchyleniu od pionu, stanowią mieszaninę wody zarobowej, w której rozpuszczone są różne kompozycje środków modyfikujących. Są to zwykle takie środki jak: upłynniający, odpieniający, przeciwfiltracyjny, regulujący czas wiązania oraz spęczniający. Materiałem wiążącym w powszechnie stosowanych zaczynach cementowych jest cement portlandzki klasy CEM I 32,5R lub cement wiertniczy G. Jako środek upłynniający stosuje się modyfikowane sulfoniany polinaftalenowe, środkiem redukującym pianę, czyli tzw. środkiem odpieniającym jest zazwyczaj produkt oksyetylenowania i oksypropylenowania nasyconego alkoholu tłuszczowego, natomiast środkiem stosowanym w celu obniżenia filtracji, czyli środkiem tzw. przeciwfiltracyjnym jest mieszanina organicznych polimerów i modyfikowanych kopolimerów rozpuszczalnych w wodzie. W celu uzyskania wymaganego czasu wiązania, jako przyspieszacz wiązania stosuje się chlorek wapnia lub jako opóźniacze wiązania stosowane są lignosulfoniany wapnia i sodu. Środkiem spęczniającym, który powoduje ekspansję zaczynu jest mieszanina związków chemicznych i środków mineralnych, z których najczęściej stosowany jest tlenek wapnia.

Przykładowe rozwiązania nie poruszają wpływu dodatku szkła wodnego sodowego na stabilność sedymencyjną zaczynu cementowego.

Celem wynalazku jest stworzenie kompozycji cementowego materiału uszczelniającego, składającej się z wody zarobowej i rozpuszczonych w niej znanych środków modyfikujących, zwłaszcza takich jak: środek upłynniający, środek odpieniający, środek przeciwfiltracyjny, środek regulujący wiązanie, środek spęczniający, która to kompozycja utworzy zaczyn cementowy nieulegający sedymentacji, nadający się do uszczelniania rur w otworach kierunkowych, horyzontalnych oraz pionowych. Kompozycja tego rodzaju nie będzie ulegała sedymentacji fazy stałej. Ponadto powstały z takiego zaczynu kamień cementowy będzie posiadał jednolitą mikrostrukturę niezależnie od punktu pomiaru w otworze wiertni-

czym, czyli struktura płaszcza cementowego będzie wykazywała takie same wartości parametrów mechanicznych, porównywalne wartości parametrów fizykomechanicznych, niezależnie od głębokości poboru próbki kamienia cementowego.

Cel ten osiągnięto w rozwiązaniu według wynalazku, w którym kompozycja niskosedymencyjnego zaczynu cementowo-lateksowego z dodatkiem szkła wodnego na bazie cementu wiertniczego i wody charakteryzuje się tym, że do do 50 cz. wagowych wody dodano 100 cz. wag. cementu wiertniczego G oraz w stosunku do cementu dodano; od 0,3 do 0,5 cz. wag. produktu oksyetylenowania i oksypropylenowania nasyconego alkoholu tłuszczowego, od 0,1 do 0,25 cz. wag. modyfikowanych sulfonianów polinaftalenowych, od 0,2 do 0,4 cz. wag. mieszaniny organicznych polimerów oraz modyfikowanych kopolimerów, od 1,0 do 3,0 cz. wag. chlorku wapnia, od 2,0 do 4,0 cz. wag. wodnego roztworu krzemianu sodu, od 0,2 do 0,4 cz. wag. mieszaniny związków chemicznych i środków mineralnych, od 10 do 20 cz. wag. wodnej dyspersji kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących, od 1 do 2 cz. wag. roztworu wodnego mieszaniny etoksylogowanych alkoholi nienasyconych, od 10 do 25 cz. wag. mielonego cementu portlandzkiego a także 3,0 cz. wag. w stosunku do ilości wody, chlorku potasu.

Korzystnie, gdy kompozycja niskosedymencyjnego zaczynu cementowo-lateksowego z dodatkiem szkła wodnego zawiera zamiast od 1,0 do 3,0 cz. wag. chlorku wapnia, od 0,05 do 0,25 cz. wag. lignosulfonianów wapnia i sodu.

Zaletą takiego rozwiązania jest stworzenie kompozycji niskosedymencyjnego zaczynu cementowo-lateksowego z dodatkiem szkła wodnego, zawierającej między innymi wodę zarobową i środki modyfikujące, która utworzy zaczyn cementowy nieulegający sedymentacji. Kompozycja taka nie ulegała sedymentacji i nadaje się do uszczelniania rur w otworach kierunkowych, horyzontalnych oraz pionowych, gdyż zachowuje gazoszczelność tworzącego się płaszcza cementowego. Powstały kamień cementowy posiada w całej swej objętości jednolite parametry mechaniczne i fizykomechaniczne, i wykazuje wysoką trwałość przez wiele lat w zróżnicowanych warunkach termicznych oraz 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 i charakteryzującą się odmiennymi własnościami fizykochemicznymi zarówno od właściwości górotworu, jak i zaczynu cementowego.

Przedmiot wynalazku w przykładzie wykonania opisano poniżej.

Kompozycja pierwsza

woda wodociągowa	0,500 m ³
środek odpieniający (produkt oksyetylenowania i oksypropylenowania nasyconego alkoholu tłuszczowego)	3 kg
środek upłynniający (modyfikowane sulfoniany polinaftalenowe)	2 kg
środek przeciwfiltracyjny (mieszanina organicznych polimerów oraz modyfikowanych kopolimerów)	2 kg
środek przyspieszający wiązanie (chlorek wapnia)	20 kg
środek spęczniający (mieszanina związków chemicznych i środków mineralnych)	3 kg
lateks wiertniczy (wodna dyspersja kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących)	100 kg
stabilizator lateksu (roztwór wodny mieszaniny etoksylowanych alkoholi nienasyconych)	10 kg
chlorek potasu (KCl)	15 kg
wodny roztwór krzemianu sodu (nazwa handlowa R145)	30 kg
mikrocement (cement portlandzki o powierzchni właściwej ok. 1200 m ² /kg)	200 kg
cement wiertniczy G	1000 kg

Kompozycja druga

woda wodociągowa	0,500 m ³
środek odpieniający (produkt oksyetylenowania i oksypropylenowania nasyconego alkoholu tłuszczowego)	3 kg
środek upłynniający (modyfikowane sulfoniany polinaftalenowe)	1 kg
środek przeciwfiltracyjny (mieszanina organicznych polimerów oraz modyfikowanych kopolimerów)	2 kg
środek opóźniający wiązanie (lignosulfoniany wapnia i sodu)	2 kg
środek spęczniający (mieszanina związków chemicznych i środków mineralnych)	3 kg
lateks wiertniczy (wodna dyspersja kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących)	100 kg
stabilizator lateksu (roztwór wodny mieszaniny etoksylogowanych alkoholi nienasyconych)	10 kg
chlorek potasu (KCl)	15 kg
wodny roztwór krzemianu sodu (nazwa handlowa R145)	30 kg
mikrocement (cement portlandzki o powierzchni właściwej ok. 1200 m ² /kg)	200 kg
cement wiertniczy G	1000 kg

Wytwarzanie kompozycji niskosedymencyjnych zaczynów cementowo-lateksowych z dodatkiem szkła wodnego.

Do podanej wyżej ilości wody zarobowej (wody wodociągowej) w trakcie mieszania dodaje się w -Θ- określonej poniższej kolejności według podanych wyżej ilości: środek odpieniający o nazwie handlowej PSP061 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych – według karty charakterystyki substancji chemicznej z dnia 07.05.2003), środek upłynniający o nazwie handlowej PSP 042 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), środek przeciwfiltracyjny o nazwie handlowej PSP 031 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), środek spęczniający o nazwie handlowej PSP Q1 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), chlorek potasu KCl, wodny roztwór krzemianu sodu o nazwie handlowej R145 (Producent: Z.Ch. Rudniki S.A), chlorek wapnia CaCl₂ (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych) – kompozycja

pierwsza, środek opóźniający wiązanie o nazwie handlowej PSP 013 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych) – kompozycja druga, lateks wiertniczy o nazwie handlowej PSP 104 (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 ujednolodnienia mieszaniny. Następnie ciągle mieszając wprowadza się mikrocement oraz cement wiertniczy G firmy Dyckerhoff. Tak przygotowane zaczyny cementowe miesza się dalsze 20 minut a następnie wprowadza się do otworu wiertniczego wypełniając przestrzeń pomiędzy rurami okładzinowymi a skałą.

Zaczyny o powyższym składzie posiadają następujące parametry:

Parametr określany dla zaczynów cementowych	Jednostka	Kompozycja pierwsza	Kompozycja druga
Temperatura badania	[°C]	30	50
Ciśnienie badania	[MPa]	5	18
Gęstość	[kg/m ³]	1810	1810
Odstój wody	[%]	0,0	0,0
Stabilność sedymentacyjna	Różnica gęstości [kg/m ³]	0,0	0,0
	Pomiędzy górną a środkową częścią kolumny pomiarowej Pomiędzy środkową a dolną częścią kolumny pomiarowej	0,0	0,0
Czas gęstnienia (konsystencja)*	30 Bc [h: minuty]	2:20	1:50
	100 Bc [h: minuty]	3:00	2:06
Filtracja	[cm ³ /30 minut]	25	14
Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach	[MPa]	14,1	16,8
Przepuszczalność dla gazu po 7 dniach	[mD]	0,090	0,120

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

Przedmiot według wynalazku może być stosowany do uszczelniania rur okładzinowych w otworach kierunkowych i 5 horyzontalnych oraz pionowych

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja niskosedymencyjnego zaczynu cementowo-lateksowego z dodatkiem szkła wodnego na bazie cementu wiertniczego i wody **znamienna tym**, że do 50 cz. wagowych wody dodano 100 cz. wag. cementu wiertniczego G oraz w stosunku do cementu dodano; od 0,3 do 0,5 cz. wag. produktu oksyetylenowania i oksypropylenowania nasyconego alkoholu tłuszczowego, od 0,1 do 0,25 cz. wag. modyfikowanych sulfonianów polinaftalenowych, od 0,2 do 0,4 cz. wag. mieszaniny organicznych polimerów oraz modyfikowanych kopolimerów, od 1,0 do 3,0 cz. wag. chlorku wapnia, od 2,0 do 4,0 cz. wag. wodnego roztworu krzemianu sodu, od 0,2 do 0,4 cz. wag. mieszaniny związków chemicznych i środków mineralnych, od 10 do 20 cz. wag. wodnej dyspersji kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących, od 1 do 2 cz. wag. roztworu wodnego mieszaniny etoksylogowanych alkoholi nienasyconych, od 10 do 25 cz. wag. mielonego cementu portlandzkiego a także w stosunku do ilości wody 3,0 cz. wag. chlorku potasu.
2. Kompozycja niskosedymencyjnego zaczynu cementowo lateksowego z dodatkiem szkła wodnego według zastrz. 1 **znamienna tym**, że zamiast od 1,0 do 3,0 cz. wag. chlorku wapnia zawiera od 0,05 do 0,25 cz. wag. lignosulfonianów wapnia i sodu.