

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236862**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420758**

(22) Data zgłoszenia: **06.03.2017**

(51) Int. Cl.

C09K 8/467 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 24/24 (2006.01)

(54) **Kompozycja wysokostabilnego sedymentacyjnie zaczynu cementowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.09.2018 BUP 19/18

(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 236862 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja wysokostabilnego sedymentacyjnie zaczynu cementowego, przeznaczonego do uszczelniania otworów wiertniczych, głównie do uszczelniania otworów kierunkowych, horyzontalnych, ale także do otworów pionowych.

Szczegółne warunki stosowania oraz wymagania dotyczące eksploatacji stawiane zaczynom do uszczelniania kolumny rur w otworach o znacznym odchyleniu od pionu (horyzontalnych i kierunkowych) wymuszają konieczność zapewnienia wysokiej stabilności sedymentacyjnej zaczynu cementowego przy jednoczesnym zachowaniu gazoszczelności tworzącego się płaszcza cementowego. Dodatkowo kamień cementowy powinien wykazywać 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.

Znane z praktyki przemysłowej zaczyny cementowe do uszczelniania rur okładzinowych w otworach kierunkowych i horyzontalnych, 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 (redukcującym pianę) odpieniającym jest zazwyczaj produkt oksyetylenowania i oksypropylenowania nasyconego alkoholu tłuszczowego, natomiast środkiem stosowanym w celu obniżenia filtracji (przeciwfiltracyjnym) jest mieszanina organicznych polimerów i modyfikowanych kopolimerów rozpuszczalnych w wodzie. W celu uzyskania wymaganego czasu wiązania stosuje się chlorek wapnia (jako przyspieszacz wiązania) lub lignosulfoniany wapnia i sodu (jako opóźniacze wiązania), środkiem spęczniającym, który powoduje ekspansję zaczynu jest mieszanina związków chemicznych i środków mineralnych.

Z opisu patentowego, nr RU2039207 znane są kompozycje zaczynów cementowych z dodatkiem polietylenu, polielektrolitu kationowego, w których stabilność opadania wynosi 2% do 3,5% a gęstość 1.52–1.64 g / cm³. Kompozycja według wynalazku ma zastosowanie do izolacji przepuszczalnej warstwy i górnych warstw szybów naftowych i gazowych. Zawiera ona cement portlandzki w ilości 49, 7–66,3% obj. wagowej, polietylen rozpuszczalny w wodzie oraz kationowy polielektrolit na bazie chlorku dimetylodialliloamoniowego, kwas nitrylotrimetylofosfonowy i wodę.

Znane jest rozwiązanie z opisu patentowego numer PL 191511 B1, w którym opisano wysokowydajne spoiwo mineralne przeznaczone do łączenia spękanych skał górotworu, wypełniania pustych przestrzeni oraz do tamowania przepływu podziemnych wód i gazów. Istota tego spoiwa polega na tym, że jako składniki wiążące zawiera w stosunku wagowym składników: 30–35% anhydrytu, 24–0% cementu glinowego oraz 30–35% cementu portlandzkiego. Natomiast jako komponenty przyspieszające proces tężenia zawiera 2–4% bentonitu i 0,5–1,0% zagęstnika SHN oraz jako komponent stabilizujący stałość objętości i wytrzymałości 5–7% pyłu krzemionkowego.

W innym rozwiązaniu opisanym w zgłoszeniu patentowym US20150198010A zawarte są informacje dotyczące poprawy stabilności zawieszin poprzez zwiększenie lepkości cieczy zarobowej a tym samym zaczynu cementowego za pomocą dodatków polimerowych celulozowych.

W literaturze branżowej oraz patentowej nie ma wielu wzmianek zaczynach wysokostabilnych, przeznaczonych do stosowania w górnictwie otworowym, są jedynie zaczyny o podwyższonej stabilności sedymentacyjnej. Nie natrafiono jednak na doniesienia literaturowe o kompozycjach wysokostabilnego zaczynu cementowego z dodatkiem biopolimeru ksantanowego, oraz dodatkami lateksu i chlorku potasu.

Przykładowe powyższe rozwiązania, ze względu na niewielką grubość przestrzeni pierścieniowej i wtłaczanego w tą przestrzeń zaczynu cementowego, nie posiadają głębokiej penetracji zaczynu w głąb otworu. Ponadto w znaczny sposób ulegają sedymentacji, co nie pozwala na uszczelnianie rur w otworach kierunkowych, horyzontalnych oraz pionowych.

Celem wynalazku jest stworzenie kompozycji wysokostabilnego sedymentacyjnie zaczynu cementowego jako materiału uszczelniającego, która zawiera znaną wodę zarobową i rozpuszczone w niej znane środki modyfikujące, zwłaszcza takie jak: upłynniający, odpieniający, przeciwfiltracyjny, regulujący wiązanie, spęczniający, utworzy zaczyn cementowy nieulegający sedymentacji i nadający

się do uszczelniania rur w otworach kierunkowych, horyzontalnych oraz pionowych. Zaczyn ten, nie będzie wykazywał segregacji ziaren o różnych gęstościach pod wpływem sił grawitacji, wytworzony z takiego zaczynu kamień cementowy będzie charakteryzował się jednolitą mikrostrukturą niezależnie od punktu pomiaru w otworze wiertniczym.

Cel ten osiągnięto w rozwiązaniu według wynalazku, w którym kompozycja wysokostabilnego sedymentacyjnie zaczynu na bazie cementu wiertniczego charakteryzuje się tym, że zawiera 50 cz. wagowych wody do której dodano 100 cz. wag. cementu wiertniczego G, oraz w stosunku do cementu dodano; 0,3–0,5 cz. wag. produktu oksyetylenowania i oksypropylenowania nasyconego alkoholu tłuszczowego, 0,1–0,25 cz. wag. modyfikowanych sulfonianów polinaftalenowych, 0,2–0,4 cz. wag. mieszaniny organicznych polimerów oraz modyfikowanych kopolimerów oraz 2,0–4,0 cz. wag. chlorku wapnia, 0,05–0,15 cz. wag. biopolimeru ksantanowego, 0,2–0,4 cz. wag. mieszaniny związków chemicznych i środków mineralnych, 10–20 cz. wag. wodnej dyspersji kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących a także 1–2 cz. wag. roztworu wodnego mieszaniny etoksylogowanych alkoholi nienasyconych, 10–25 cz. wag. mielonego cementu portlandzkiego, a także w stosunku do ilości wody 3,0 cz. wag. chlorku potasu.

W innym korzystnym wykonaniu kompozycja wysokostabilnego sedymentacyjnie zaczynu w miejsce chlorku wapnia, zawiera 0,05–0,25 cz. wag. lignosulfonianów wapnia i sodu.

Zaletą takiego rozwiązania jest stworzenie kompozycji wysokostabilnego sedymentacyjnie zaczynu cementowego zawierającego wodę zarobową i rozpuszczone w niej środki modyfikujące, która utworzy zaczyn nieulegający sedymentacji, nadający się do uszczelniania rur w otworach kierunkowych, horyzontalnych oraz pionowych. Ponadto zaczyn ten nie wykazuje segregacji ziaren o różnych gęstościach pod wpływem sił grawitacji i charakteryzuje jednolitą wartością takich parametrów jak wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, przyczepność do rur stalowych czy przyczepność do skał.

Przykład wykonania zaczynu według wynalazku przedstawiono 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 etoksylogowanych alkoholi nienasyconych)	10 kg
zasolenie wody zarobowej (chlorek potasu)	15 kg
biopolimer ksantanowy (nazwa handlowa Rhodopol)	1 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)	1 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
zasolenie wody zarobowej (chlorek potasu)	15 kg
biopolimer ksantanowy (nazwa handlowa Rhodopol)	1,5 kg
mikrocement (cement portlandzki o powierzchni właściwej ok. 1200 m ² /kg)	200 kg
cement wiertniczy G	1000 kg

Wytwarzanie kompozycji wysokostabilnych sedymentacyjnie zaczynów cementowych

Do podanej wyżej ilości wody zarobowej (wody wodociągowej) w trakcie mieszania dodano w ilościach podanych w powyższej tabeli w kolejności: 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 046 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), środek przeciwfiltracyjny o nazwie handlowej PSP 031 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), środek spęczniający o nazwie handlowej PSPQ 1 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych). Ponadto w celu uzyskania wymaganej stabilności sedymentacyjnej zaczynu cementowego oraz homogenicznej struktury powstającego kamienia cementowego zastosowano dodatek biopolimeru ksantanowego dostępnego pod handlową nazwą Rhodopol firmy Rhodia, a także: chlorek potasu KC1, chlorek wapnia CaCl₂ (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych) kompozycja pierwsza, a w kompozycji drugiej w miejsce chlorku wapnia zastosowano środek opóźniający wiązanie o nazwie handlowej PSP 013 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych). W obydwu kompozycjach zastosowano lateks wiertniczy o nazwie handlowej PSP 104 (firmy Polski Serwis Płynów Wiertniczych), który poprawia szczelności matrycy cementowej i stanowi wodną dyspersję kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z do-

datkiem środków modyfikujących oraz mikrocement (tj. zmielony cement portlandzki o powierzchni właściwej ok. 1200 m²/kg). Na końcu do obu kompozycji dodano 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]	1885	1840
Odstój wody	[%]	0,0	0,0
Stabilność sedymentacyjna	Różnica gęstości [kg/m ³] Pomędzy górną a środkową częścią kolumny pomiarowej	0,0	0,0
	Różnica gęstości [kg/m ³] Pomędzy środkową a dolną częścią kolumny pomiarowej	0,0	0,0
Czas gęstnienia (konsystencja) *	30 Bc [h: minuty]	2:48	3:27
	100 Bc [h: minuty]	3:34	3:55
Filtracja	[cm ³ /30 minut]	35	45
Wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach	[MPa]	11,2	13,7
Przepuszczalność dla gazu po 7 dniach	[mD]	0,071	0,092

*) 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 horyzontalnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja wysokostabilnego sedymentacyjnie zaczynu na bazie cementu wiertniczego **znamienna tym**, że zawiera 50 cz. wagowych wody do której dodano 100 cz. wag. cementu wiertniczego G, oraz w stosunku do cementu dodano; 0,3–0,5 cz. wag. produktu oksyetylowania i oksypropylenowania nasyconego alkoholu tłuszczowego, 0,1–0,25 cz. wag. modyfikowanych sulfonianów polinaftalenowych, 0,2–0,4 cz. wag. mieszaniny organicznych polimerów oraz modyfikowanych kopolimerów oraz 2,0–4,0 cz. wag. chlorku wapnia, 0,05–0,15 cz. wag. biopolimeru ksantanowego, 0,2–0,4 cz. wag. mieszaniny związków chemicznych i środków mineralnych, 10–20 cz. wag. wodnej dyspersji kopolimeru butadienowo-styrenowo-amidowego z dodatkiem środków modyfikujących a także 1–2 cz. wag. roztworu wodnego mieszaniny etoksylogowanych alkoholi nienasyconych, 10–25 cz. wag. mielonego cementu portlandzkiego, a także w stosunku do ilości wody 3,0 cz. wag. chlorku potasu.
2. Kompozycja wysokostabilnego sedymentacyjnie zaczynu według zastrz. 1 **znamienna tym**, że w miejsce chlorku wapnia, zawiera 0,05–0,25 cz. wag. lignosulfonianów wapnia i sodu.