

UTJECAJ VINSKE KISELINE NA REOLOŠKA SVOJSTVA BUŠOTINSKIH CEMENTNIH KAŠA I SVOJSTVA CEMENTNOG KAMENA

Nediljka GAURINA-MEĐIMUREC i Ivo STEINER

Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6, YU — 41000 Zagreb

Ključne riječi: Cementna kaša, Usporivač, Vinska kiselina, Reologija, Čvrstoća, Propusnost

Key-words: Cement slurry, Retarder, Wine acid, Rheology, Compressive strength, Permeability.

Prilagođavanje komercijalnih vrsta domaćih cementa za upotrebu pri cementiranju dubokih bušotina je proces kojim jugoslavenska naftna privreda nastoji samostalno rješavati probleme kvalitetnog opremanja tih bušotina. U težnji pronalazača domaćeg, jeftinog i djelotvornog usporivača vremena zgušćavanja cementne kaše, obavljena su ispitivanja primjenjivosti vinske kiseline. Osim provjere potrebnog sadržaja vinske kiseline za poželjna reološka svojstva, provjereno je i djelovanje tog dodatka na svojstva dobivenih uzoraka cementnog kamena.

Adaptation of commercial types of domestic cements for use in cementing the deep wells is a process by which Yugoslav oil industry tends to solve problems of completion of those wells independently. In order to design a domestic, cheap and effective retarder, tests of applicability of wine acid on cement slurries have been carried out. Besides examining the necessary wine acid content to achieve desirable rheological properties, the influence of this additive on properties of hardened cement samples has been tested too.

Uvod

Reološka svojstva koja razmatramo kod cementnih kaša su viskoznosti fluida i njihove promjene, te veličine naprežanja za pokretanje i kretanje fluida (Steiner, 1983). Cementni kamen kao konačni proizvod cementiranja bušotina treba imati odgovarajuću tlačnu čvrstoću i malu propusnost (Gaurina-Međimurec, 1986). Vinska kiselina može se upotrebljavati kao usporivač zgušćavanja bušotinskih cementnih kaša (Gaurina-Međimurec, 1986, 1989).

U ovom radu razmatra se utjecaj sadržaja vinske kiseline u nekim cementnim kašama na promjene reoloških svojstava tih kaša. Nadalje, razmatra se utjecaj vinske kiseline na tlačnu čvrstoću i propusnost uzoraka cementnog kamena. Ova razmatranja značajna su za projektiranje i tehnologiju izvođenja učvršćenja dubokih bušotina, posebno onih u stijenama s geotermodinamički složenim uvjetima.

Vinska kiselina i mehanizam njenog djelovanja

Vinska kiselina je hidroksijantarna kiselina kemijske formule $C_2H_2(COOH)_2(OH)_2$. Glavna namjena vinske kiseline je usporavanje zgušćavanja cementnih kaša izrađenih od portland cementa, vapna i troske, bilo da su pripre-

ljene sa slatkom ili slanom vodom. Cementnim kašama dodaje se vinska kiselina u količini do 2 % na težinu suhog cementa a usporavajuće djelovanje pokazuje pri temperaturama do 200 °C. Usporavajuće djelovanje vinske kiseline može se objasniti postojanjem HO—C—H grupe u njenoj molekuli. Na površini čestica aktivnih spojeva cementa postoje atomi koji adsorbiraju ovu grupu ili s njom reagiraju te na taj način, ili kroz površinsku adsorpciju ili stvaranjem dovoljno nepropusnih površinskih taloga, usporavaju odvijanje hidratacije (Gaurina-Međimurec, 1986).

Osim usporavanja zgušćavanja cementne kaše, vinska kiselina, kao i većina aditiva koji se upotrebljavaju za regulaciju svojstava cementne kaše, djeluju i na ostala njena svojstva, a osobito na reološka svojstva.

Eksperimentalni rad

Laboratorijska ispitivanja reoloških svojstava cementne kaše i cementnog kamena provedena su s cementnom kašom sljedećeg sastava:

cement SPC-45, kremeno brašno (35 %), CFR-2 (1 %), Halad-14 (0,5 %) i antipjenušavac (0,03 %) uz vodocementni faktor 0,5. Sadržaj vinske kiseline u cementnoj kaši kretao se od 0,0 % do 0,5 %, a njena obujamska masa je iznosila 1950 kg/m³.

Upotrijebljeni cement odgovara našem standardu JUS B.C1.011, te zahtjevima API Spec 10 za klasu G.

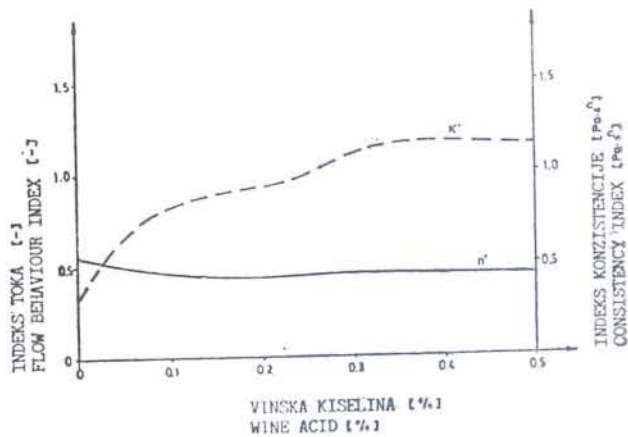
Ispitivanja reoloških svojstava (n' i K') cementne kaše obavljena su Fann VG metrom, model 35, pri temperaturi od 97 °C. Budući da se cementne kaše ponašaju kao ne-Newtonski fluidi, za opisivanje njihovog ponašanja upotrijebljen je eksponencijalni (Power-law) model. Prema ovom modelu, odnos smičnog naprezanja i smične brzine opisan je jednadžbom:

$$\tau = K' \cdot \gamma^{n'} \quad [\text{Pa}]$$

pri čemu su:

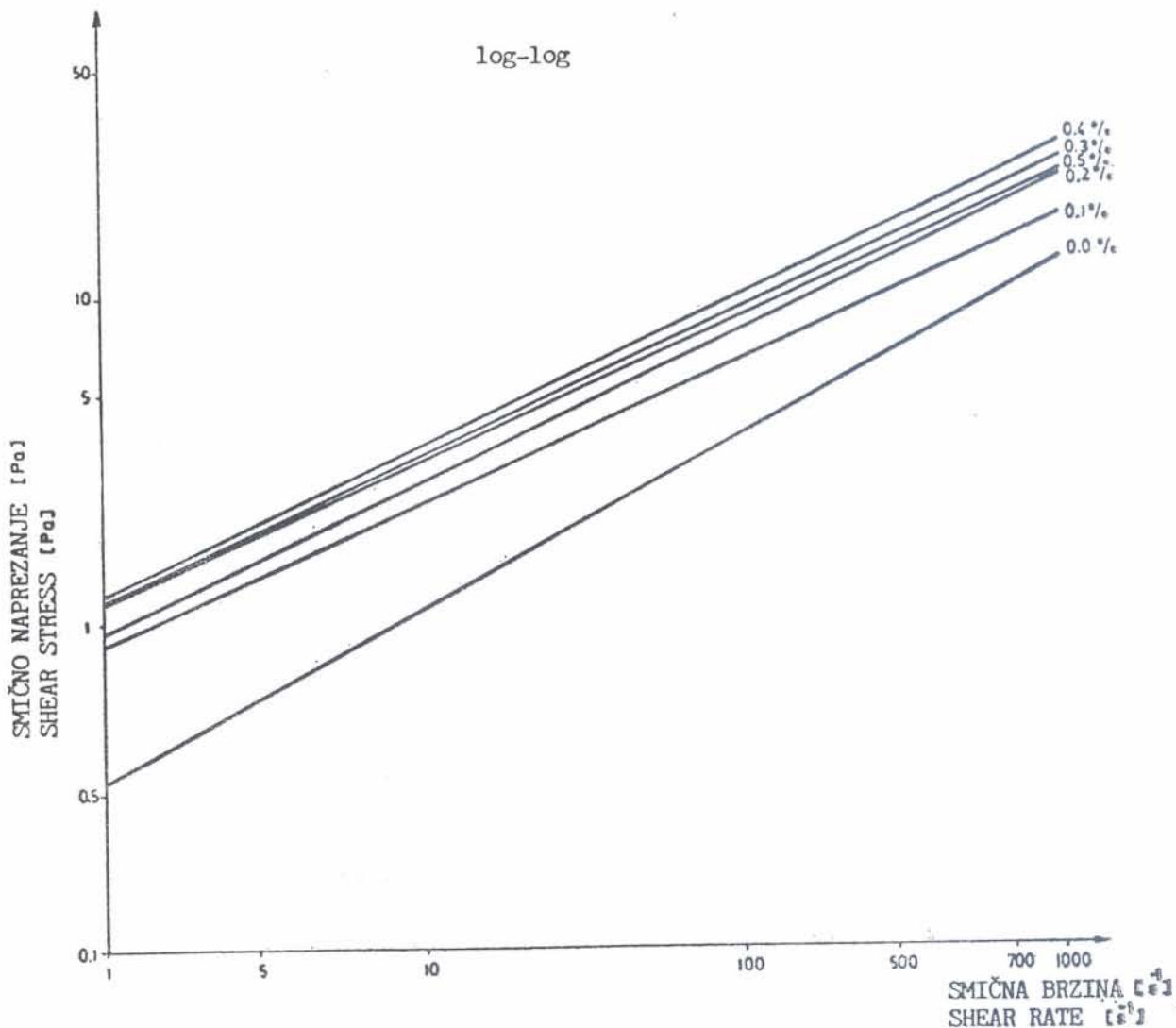
- τ — smično naprezanje, [Pa]
- K' — indeks konzistencije, [$\text{Pa} \cdot \text{s}^{n'}$]
- γ — smična brzina, [s^{-1}]
- n' — indeks toka, [—].

Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 1 i 2.



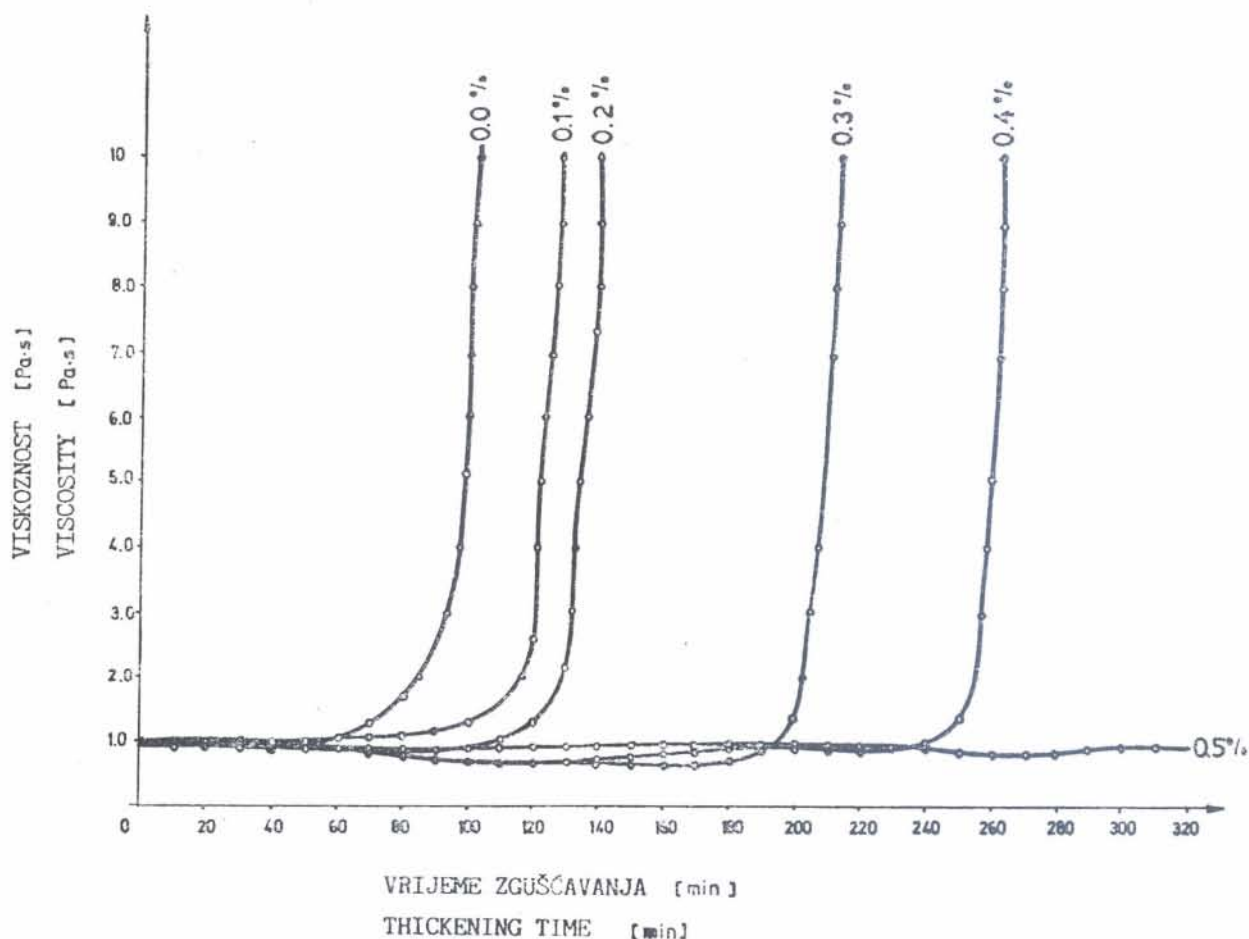
Sl. 1 Utjecaj vinske kiseline na reološke parametre (n' i K') cementne kaše

Fig. 1 Wine acid effect on rheological parameters (n' and K') of the cement slurry



Sl. 2 Utjecaj vinske kiseline na krivulju toka cementne kaše

Fig. 2 Wine acid effect on cement slurry flow curve



Sl. 3 Utjecaj vinske kiseline na vrijeme zgušćavanja cementne kaše (Ispitna tablica 9)
 Fig. 3 Wine acid effect on the cement slurry thickening time (Schedule 9)

Ispitivanja vremena početka i kraja zgušćavanja cementne kaše obavljena su visokotlačnim konzistometrom Halliburton tipa 800.681. Upotrebljavani su uvjeti ispitnih tablica 9 (120 °C i 111 300 kPa) i 10 (149 °C i 129 700 kPa) iz API RP 10B, odnosno API Spec 10 (API Spec 10, 1982). Rezultati ovih ispitivanja prikazani su na slikama 3 i 4.

Tlačna čvrstoća cementnog kamena povećava se kao funkcija temperature, tlaka i vremena očvršćavanja do neke konačne vrijednosti koja ovisi o sastavu cementne kaše. Dodavanjem kremenog brašna u cementnu kašu postiže se daleko veća tlačna čvrstoća nego što je ima kamen od čistog cementa i sprečava njeno smanjenje s povećanjem temperature. Obično se tlačna čvrstoća nakon tri dana približava konačnoj vrijednosti.

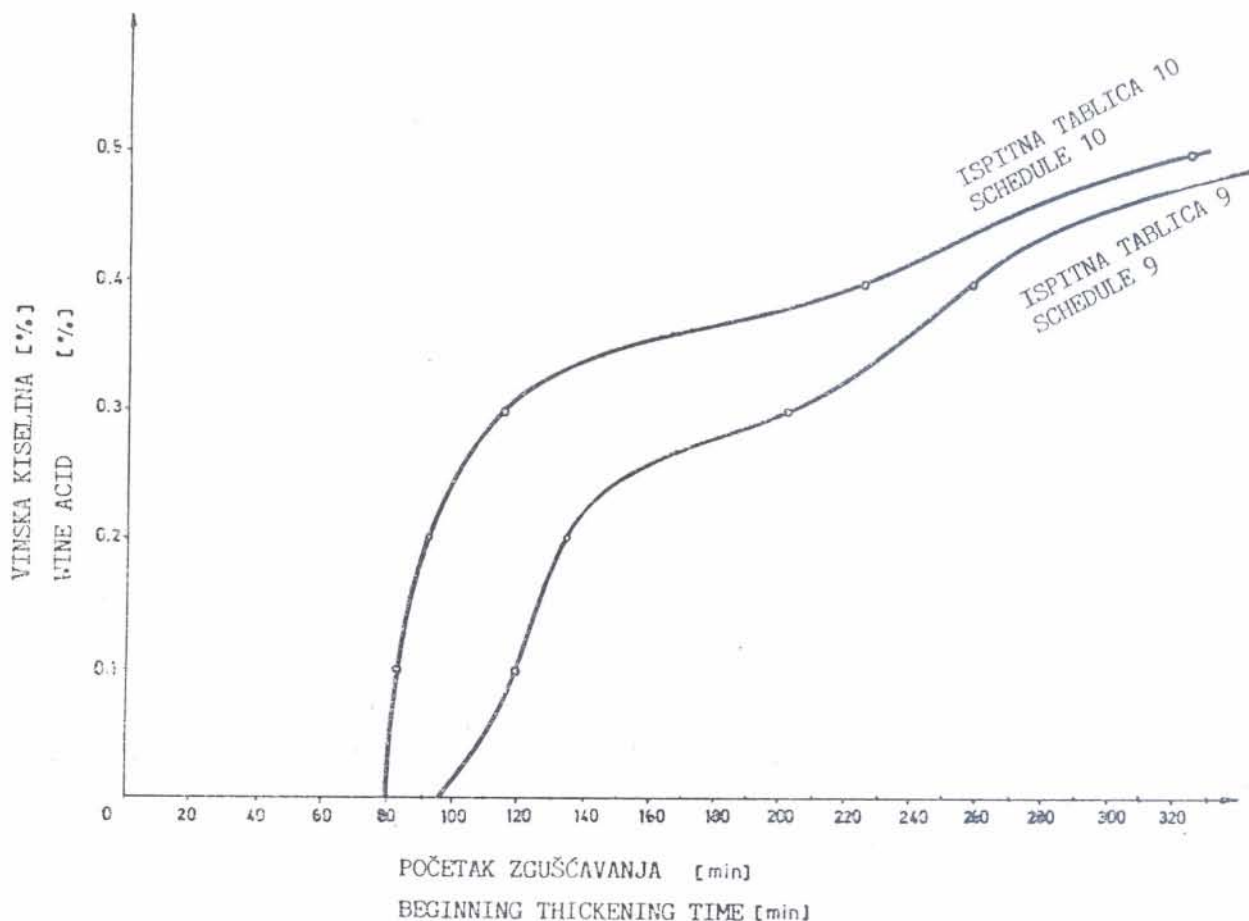
Ispitivanja tlačne čvrstoće uzoraka cementnog kamena koji su očvršćivali u autoklavu 24, 48 i 72 sata prema uvjetima ispitnih tablica 8S (143 °C i 20 700 kPa) i 9S (160 °C i 20 700 kPa), obavljena su hidrauličkom prešom VER-

SA TESTER 30 M. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 5 i 6.

Propusnost cementnog kamena uglavnom ovisi o čistim faktorima kao i tlačna čvrstoća. Premda veličina propusnosti cementnog kamena nije normirana, smatra se da za kvalitetnu izolaciju produktivnih horizonata ona treba iznositi $\leq (2-4) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ (Gaurina-Međimurec, 1986).

Nepropustan cementni kamen znatno je otporniji prema agresivnim slojnim vodama i bolje štiti zaštitne cijevi od korozije. U određenim uvjetima, nedovoljno mala propusnost cementnog kamena može omogućiti nepoželjna pretakanja nafte i plina iz produktivnih horizonata. Kad se jednom uspostavi filtracija vode i plina kroz cementni kamen, njegovo razrušavanje se ubrzava.

Ispitivanja propusnosti uzoraka cementnog kamena koji su očvršćivali u autoklavu 24, 48 i 72 sata prema uvjetima ispitnih tablica 8S i 9S, obavljena su permeametro Halliburton. Rezultati ispitivanja prikazani su na slikama 7 i 8.



Sl. 4 Utjecaj vinske kiseline na početak zgušćavanja cementne kaše (4,0 Pa · s)

Fig. 4 Wine acide effect on the beginning of the cement slurry thickening time (4,0 Pa · s)

Razmatranje rezultata

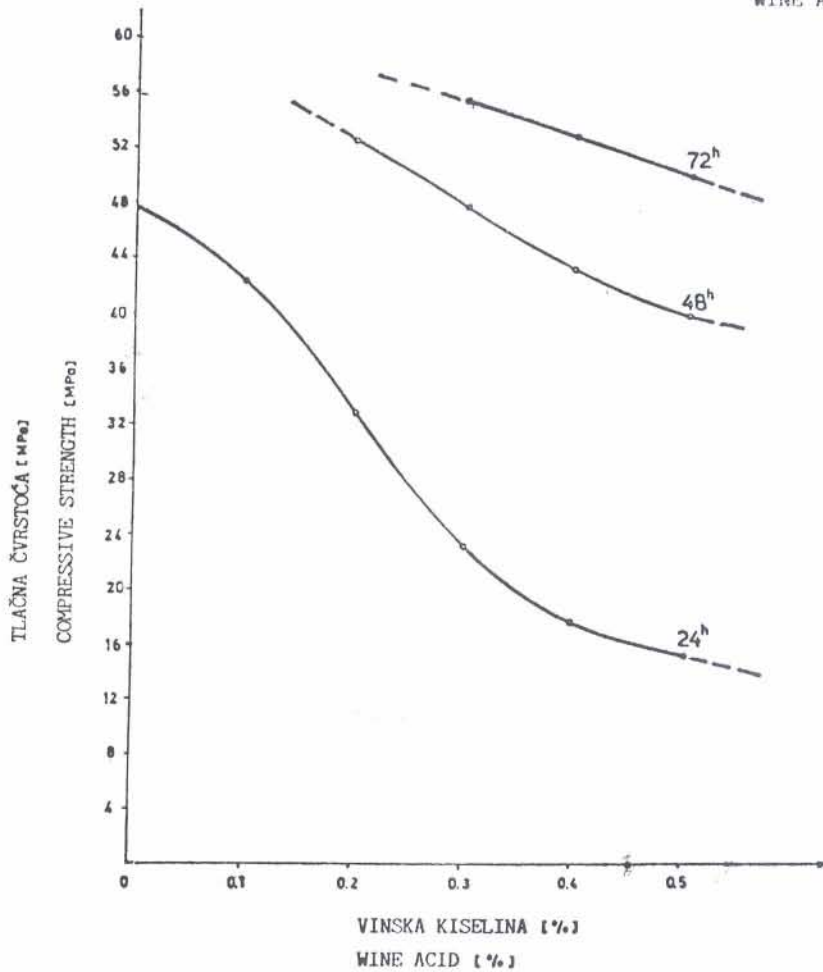
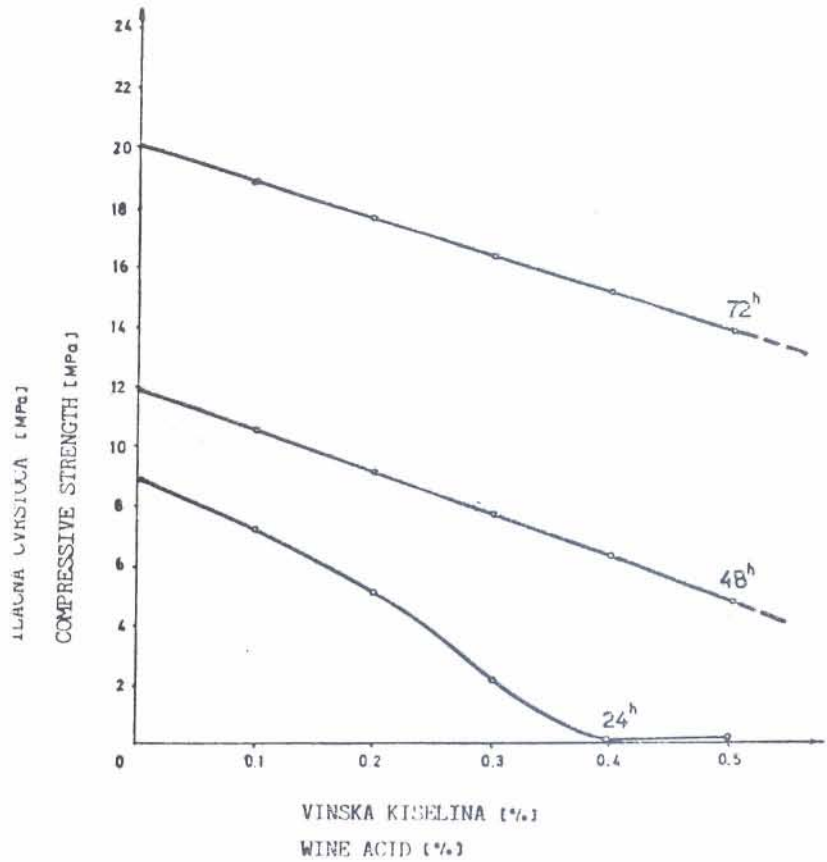
Poznavanje vrijednosti indeksa toka i indeksa konzistencije omogućuje izračunavanje kritičnog Reynoldsovog broja, odnosno kritične dobave kod koje počinje odstupanje od laminarnog protjecanja. Pri turbulentnom režimu protjecanja cementne kaše prstenastim prostorom, postiže se potpunija zamjena isplake cementnom kašom, a samim tim i kvalitetniji cementni oblog u prstenastom prostoru bušotine. Rezultati ispitivanja utjecaja vinske kiseline na reološke parametre cementne kaše, prikazani na slici 1, pokazuju da se povećanjem sadržaja vinske kiseline u cementnoj kaši vrijednosti indeksa toka smanjuju (od 0,53 do 0,43), dok se vrijednosti indeksa konzistencije povećavaju (od 0,33 do 1,17 Pa · sⁿ). Cementne kaše bez dodatka vinske kiseline, te s 0,1 % i 0,2 % vinske kiseline imaju povoljnije vrijednosti n' i K' nego one s 0,3 %, 0,4 % i 0,5 % vinske kiseline. Razlog tomu je što cementne kaše s većim n' i manjim K' trebaju manje dobave za postizanje turbulentnog protjecanja.

U logaritamskim koordinatama krivulja toka cementne kaše je pravac. Nagib ovog pravca predstavlja indeks toka, a odsječak na osi ordinata kod smične brzine 1 s^{-1} je indeks konzistencije. Kod istih smičnih brzina, s povećanjem sadržaja vinske kiseline u cementnoj kaši (od 0,0 % do 0,4 %) povećavaju se smična naprezanja da bi se nakon dodatka 0,5 % počela smanjivati (slika 2). Da li bi se većim udjelom od 0,5 % vinske kiseline u cementnoj kaši nastavilo smanjivanje smičnog naprezanja nije poznato jer nisu provedena ispitivanja.

Prema ispitnoj tablici 9 zahtijeva se najmanje vrijeme početka zgušćavanja 190 minuta. Bez usporivača, ispitivana cementna kaša ima 98 minuta kao vrijeme početka zgušćavanja. Postepenim povećanjem udjela vinske kiseline u cementnoj kaši utvrđeno je da se dodavanjem 0,3 tež. % ove kiseline dobiva vrijeme početka zgušćavanja od 208 minuta, što zadovoljava zahtjev iz navedene tablice. Vrijeme završetka zgušćavanja je 216 minuta. To ukazuje na vrlo brzo povećanje viskoznosti (8

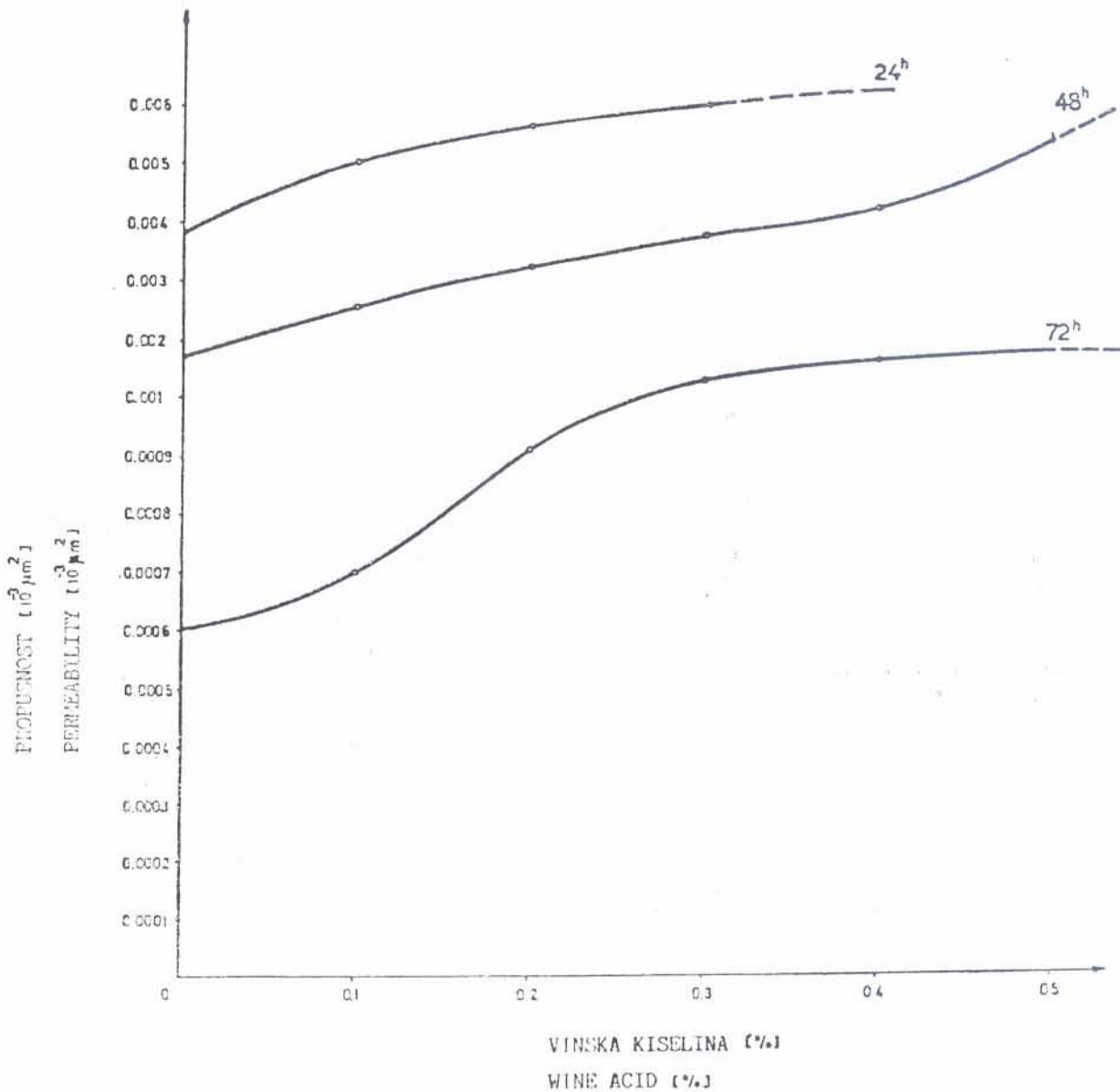
Sl. 5
Utjecaj vinske kiseline na čvrstoću cementnog kamena (Ispitna tablica 8 S)

Fig. 5
Wine acid effect on set cement compressive strength (Schedule 8 S)



Sl. 6
Utjecaj vinske kiseline na čvrstoću cementnog kamena (Ispitna tablica 9 S)

Fig. 6
Wine acid effect on set cement compressive strength (Schedule 9 S)



Sl. 7 Utjecaj vinske kiseline na propusnost cementnog kamena (Ispitna tablica 8 S)

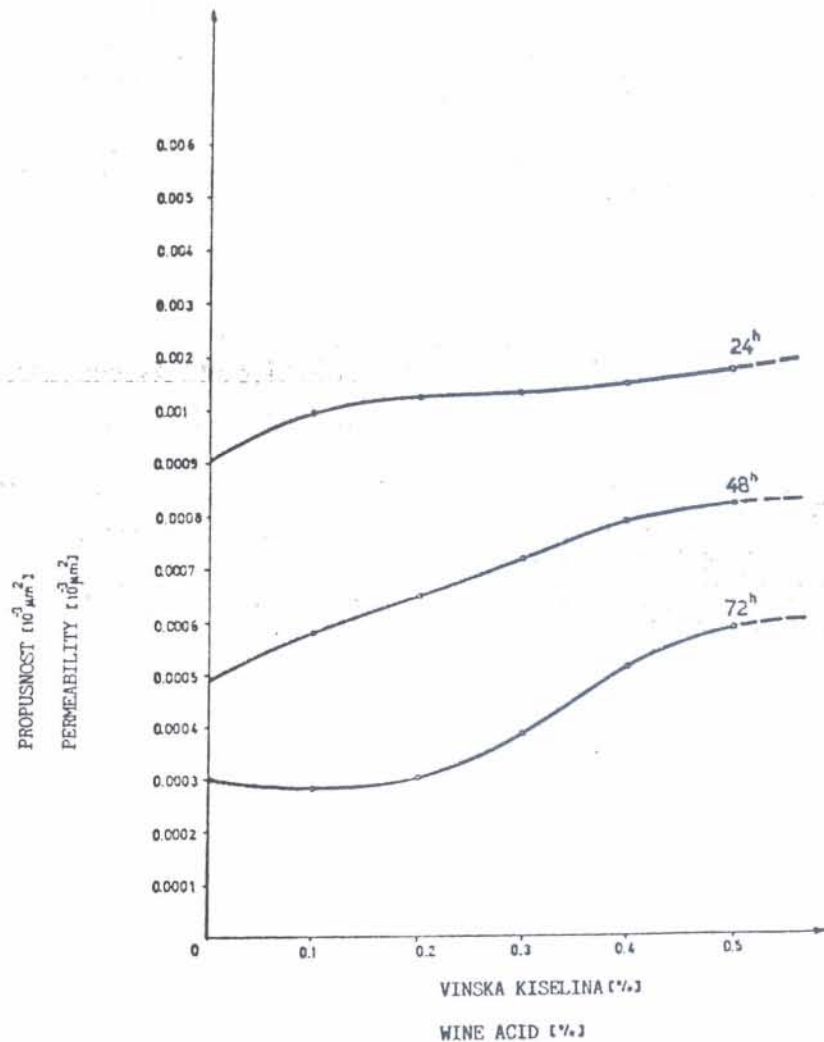
Fig. 7 Wine acid effect on set cement permeability (Schedule 8 S)

minuta), što zahtijeva dobru pripremu i savjestan, te oprezan rad pri cementiranju (slika 3).

Analiza vrijednosti vremena početka zgušćavanja u odnosu na sadržaj vinske kiseline u cementnim kašama ispitanim po uvjetima ispitnih tablica 9 i 10 obavljena je po pokazateljima na slici 4. Može se uočiti da pri većim tlakovima i višim temperaturama dolazi do kraćih vremena zgušćavanja. Iz ove slike vidi se da je, po ispitnoj tablici 9, dovoljno nešto manje od 0,3 tež. % vinske kiseline za usporavanje vremena početka zgušćavanja, a po ispitnoj tablici 10 s 0,4 tež. % navedenog usporivača dobiva se vrijeme početka zgušćavanja 225 minuta.

Rezultati ispitivanja uzoraka cementnog kamena koji su očvršćavali u autoklavu 1, 2 i 3 dana, prema uvjetima ispitne tablice 8S, pokazuju da se porastom udjela vinske kiseline njihova čvrstoća smanjuje (slika 5). Uzorci s dodatkom 0,4 % i 0,5 % vinske kiseline nakon 24 sata nisu očvršćali. S vremenom se čvrstoća uzoraka povećava i nakon 48 sati, a pogotovo nakon 72 sata dostiže dosta velike vrijednosti.

Uzorci cementnog kamena koji su očvršćavali prema uvjetima ispitne tablice 9S imaju daleko veće vrijednosti tlačne čvrstoće (slika 6), te već nakon 24 sata postižu vrijednosti veće od standardom zahtijevanih. Čvrstoća uzo-



Sl. 8

Utjecaj vinske kiseline na propusnost cementnog kamena (Ispitna tablica 9 S)

Fig. 8

Wine acid effect on set cement permeability (Schedule 9 S)

raka bez vinske kiseline i s 0,1 % vinske kiseline nakon 48 sati, te s 0,0 %, 0,1 % i 0,2 % vinske kiseline nakon 72 sata iznosi preko 55,48 MPa. Točnu vrijednost tlačne čvrstoće nije bilo moguće odrediti jer primjena maksimalno moguće sile kidanja (143,118 kN) nije izazvala razrušenje uzoraka.

Rezultati ispitivanja propusnosti cementnog kamena (slike 7 i 8) pokazuju da su vrijednosti propusnosti svih ispitivanih uzoraka (osim onih koji nisu očvrstnuli) daleko manje od vrijednosti koje se smatraju dovoljnim za izolaciju produktivnih slojeva.

Premda se povećanjem udjela vinske kiseline u cementnoj kaši propusnost cementnog kamena povećava, već nakon 48 sati, a posebno nakon 72 sata te vrijednosti propusnosti cementnog kamena su gotovo zanemarive. Ovo smanjenje propusnosti cementnog kamena je uglavnom povezano s povećanjem njegove čvrstoće.

Primljeno: 4. I. 1989.

Prihvaćeno: 6. III. 1989.

Zaključak

Uvjeti visokih temperatura i tlakova koji vladaju u većini dubokih bušotina obavezno zahtijevaju obradu cementnih kaša usporivačima vremena zguščavanja. Međutim, za uspješnu cementaciju nije dovoljno samo određeno vrijeme zguščavanja cementne kaše, već i ostala njena svojstva trebaju biti odgovarajuća.

Reološka svojstva koja uvjetuju smična napanjanja pri pokretanju i kretanju protiskivanih cementnih kaša u bušotinama, a uslijed toga i veličine tlakova odnosno otpora pri protiskivanju, povoljnija su pri manjim udjelima vinske kiseline, no pri udjelu 0,3 % još zadovoljavaju.

S obzirom na rezultate pojedinih ispitivanja, cementna kaša s 0,3 % vinske kiseline mogla bi se primijeniti u bušotinama dubokim do 5 000 m s temperaturama u optoku do 120 °C. Mijenjanjem sastava cementne kaše, te povećanjem udjela usporivača u njoj, moguća je njena primjena na većim dubinama i pri višim temperaturama.

LITERATURA

- American Petroleum Institute: API Spec 10, I izdanje, siječanj 1982.
American Petroleum Institute: API RP 10B, XIX izdanje, siječanj 1974.
Gaurina-Međimurec, N. (1986): Vinska kiselina kao usporivač cementnih kaša za učvršćivanje bušotina, Magistarski rad, 78 str., Beograd.
Gaurina-Međimurec, N. (1989): Vinska kiselina — usporivač zgušćavanja bušotinskih cementa, *Nafta*, 40 (2), 75—79, Zagreb.
Steiner, I. (1983): Polimeri u isplakama, RGN fakultet, Institut za rudarstvo, geotehniku i naftu, 124 str., Zagreb.

**Influence of Wine Acid on Rheological Properties
of Well Bore Cement Slurries and Hardened Cement Properties**

N. Gaurina-Međimurec and I. Steiner

Wine acid may be used as an effective thickening time retarder in well bore cement slurries.

This paper describes the investigation on how various wine acid ratios in a certain cement slurry effect its rheological properties, as well as their influence on hardened cements' compression strength and permeability.

It has been established that a ratio of 0.3 per cent of wine acid in a cement slurry prepared of portland cement, silica flour and some additives with a cement/water ratio of 0.5, gives a product applicable in wells of 5,000 meters deep with circulation temperature of 120 °C.