

**Stanisław Stryczek*, Andrzej Gonet*,
Rafał Wiśniowski*, Albert Złotkowski***

ZACZYNY USZCZELNIAJĄCE DO WYPEŁNIANIA PUSTEK W GÓROTWORZE SOLNYM**

1. WSTĘP

W wyniku eksploatacyjnej działalności prowadzonej w kopalniach soli powstają puste przestrzenie poeksploatacyjne, stanowiące zagrożenia bezpośrednie oraz pośrednie, powodujące:

- deformację powierzchni,
- zmianę stosunków wodnych,
- pogorszenie właściwości fizyczno-mechanicznych gruntów i skał.

Analizując możliwości profilaktyki oraz metod naprawczych związanych z zagrożeniami (wodnymi, zawałowymi, deformacjami) w kopalniach soli, można stwierdzić, że biorąc pod uwagę aspekt techniczny i ekonomiczny, do najbardziej skutecznych należy zaliczyć:

- uszczelnianie, wzmacnianie i izolację górotworu metodami iniekcji otworowej z zastosowaniem odpowiednio dobranych czynników uszczelniających,
- trwałą izolację całego zagrożonego rejonu oraz wypełnienie wolnych pustek w górotworze lub wyrobisku górniczym, czynnikiem uszczelniającym metodą iniekcji rurociąkowej.

Podczas realizacji powyższych technologii należy zwracać szczególną uwagę na parametry technologiczne bądź to czynników uszczelniających, bądź stosowanej podsadzki jako czynnika minimalizującego w sposób istotny problemy związane z zagrożeniami naturalnymi w kopalniach soli.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca o numerze 11.11.190.01 została zrealizowana w ramach badań statutowych prowadzonych w Katedrze Wiertnictwa i Geoinżynierii Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH

2. KRYTERIA DOBORU ZACZYNÓW DO USZCZELNIANIA GÓROTWORU SOLNEGO

Zaczyny sporządzane na podstawie solanek nazywane są często w literaturze jako solankowe zaczyny uszczelniające.

Po raz pierwszy solankowe zaczyny zostały zastosowane w Stanach Zjednoczonych (1940 r.) podczas cementacji kolumn rur okładzinowych w wysadzie solnym w rejonie Gulf Coast. Obecnie są one rutynowo stosowane do prac uszczelniających i wzmacniających górotwór solny, a ich stosowaniu towarzyszy ogromny postęp technologiczny wynikający z konieczności modyfikacji cech fizyczno-chemicznych, a zwłaszcza pod kątem poprawy ich właściwości technologicznych, a przede wszystkim trwałości.

Do podstawowych zalet technologicznych obecnie stosowanych zaczynów solankowych można zaliczyć:

- zapobieganie pęcznieniu lub też kawernowaniu łupków i piaskowców ilastych, które nie stanowią dobrego ośrodka do wiązania z zaczynami uszczelniającymi sporządzanymi na wodzie słodkiej;
- fakt, że zaczyn na solance zapobiega lub redukuje spadek pierwotnej przepuszczalności.

Receptury oraz systemy technologiczne solankowych zaczynów uszczelniających należy dobierać tak, aby:

- w maksymalnie możliwy sposób wyeliminować niepożądany wpływ solanki jako cieczy zarobowej na parametry technologiczne zarówno świeżego, jak i stwardniałego zaczynu uszczelniającego;
- zapewnić konsolidację skał górotworu oraz uzyskać jego stabilność, przy jednoczesnym wyeliminowaniu deformacji i przemieszczania się skał;
- wyeliminować rozpuszczanie górotworu solnego przez zaczyn oraz jego filtrat;
- uzyskać dobrą przyczepność zarówno do skał ewaporatowych, jak i do ilów i iłolupków pęczniejących.

Stwardniały zaczyn uszczelniający górotwór solny poddawany jest działaniu szeregu czynników destrukcyjnych, a głównie silnie zmineralizowanych wód złożowych i solanki o różnym stopniu nasycenia. Jeżeli jeszcze dodatkowo jako ciecz zarobową używa się solankę lub roztwory będące mieszaniną różnych soli, wówczas wzrasta dodatkowo zagrożenie trwałości stwardniałego zaczynu cementowego. Można wręcz mówić o ekstremalnych warunkach eksploatacji takich zaczynów uszczelniających. W takich wypadkach możemy mieć do czynienia ze wszystkimi rodzajami korozji chemicznej tj. korozji ekstrakcyjnej, tworzenia się soli rozpuszczalnych w reakcji wymiany oraz tworzenia się wtórnych produktów hydratacji o zwiększonej objętości.

O trwałości stwardniałego, solankowego zaczynu uszczelniającego decyduje szereg parametrów. Do najistotniejszych można zaliczyć skład fazowy, teksturę i morfologię pro-

duktów hydratacji, wysoką trwałość i niską rozpuszczalność produktów hydratacji, a więc:

- wysoka trwałość i niska rozpuszczalność produktów hydratacji,
- niska porowatość ogólna i wysoka szczelność stwardniałego zaczynu uszczelniającego.

3. SOLANKOWE ZACZYNY USZCZELNIAJĄCE

W Zakładzie Wiertnictwa i Geoinżynierii Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu oraz w Zakładzie Materiałów Budowlanych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH prowadzone są od wielu lat wspólne badania nad otrzymaniem i stosowaniem nowych niekonwencjonalnych zaczynów związanych z uszczelnianiem i wzmacnianiem górotworu solnego. Badania zarówno o charakterze podstawowym, jak i aplikacyjnym zaowocowały szeregiem rozwiązań o charakterze patentowym i znalazły szerokie zastosowanie do prac związanych z likwidacją nieciągłości fizycznych górotworu, a zwłaszcza w kopalniach soli.

Podczas realizacji badań laboratoryjnych dotyczących opracowywania receptur solankowych zaczynów uszczelniających do prac w górotworze solnym, podstawowym celem było spełnienie następujących kryteriów:

- Zgodności z otoczeniem. Skład chemiczny solanki powinien odpowiadać uszczelnianemu górotworowi solnemu zarówno pod względem chemicznym, jak i stopnia rozpuszczalności; cieczą zarobową dla tego typu zaczynów jest solanka o pełnym nasyceniu odpowiadającym temperaturze uszczelnianego górotworu.
- Dobór składników wchodzących w skład receptur powinien eliminować niepożądany wpływ solanki jako cieczy zarobowej na parametry technologiczne zarówno świeżego jak i stwardniałego zaczynu.
- Odpowiednie parametry reologiczne do warunków złożowych uszczelnianego górotworu; kryterium to związane jest z doбором modelu oraz parametrów reologicznych.
- Zapewnienie odpowiedniej mechanicznej wytrzymałości oraz długoletniej trwałości stwardniałych zaczynów uszczelniających; receptury stosowanych zaczynów muszą być tak dobrane, by po związaniu tworzył ciało stałe o porównywalnych właściwościach mechanicznych z naturalnym górotworem, zapewniającym stabilność oraz konsolidację górotworu solnego, eliminującego przyczyny występowania dodatkowych przemieszczeń i deformacji w tym górotworze.
- Uwzględnienia czynnika ekonomiczno-ekologicznego; elem zminimalizowania kosztów związanych z ceną jednostkową solankowych zaczynów uszczelniających, zastosowano do sporządzania tych zaczynów tanie, a w niektórych przypadkach odpadowe materiały hydrauliczno-pucolanowe.

4. BADANIA LABORATORYJNE

Celem badań laboratoryjnych było określenie wpływu współczynnika wodno-mieszaninowego oraz koncentracji łu bentonitowego i Na_2CO_3 na właściwości technologiczne

solankowych zaczynów uszczelniających sporządzonych na osnowie mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego oraz cementu portlandzkiego CEM I 42,5R.

4.1. Metodyka badań laboratoryjnych

Badania laboratoryjne związane z pomiarem parametrów technologicznych świeżych i stwardniałych zaczynów uszczelniających przeprowadzono według następujących norm:

- API Recommended Practice for Testing Oil-Well Cements and Cement Additives. API RP 10 B (April 1997).
- PN-EN197-1:2002, Cement. Część 1. Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku.
- PN-EN ISO 10426-2. Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych (2003).

Wykonane badania laboratoryjne obejmowały pomiar następujących parametrów:

- dla świeżych zaczynów uszczelniających:
 - gęstość (masa) – za pomocą wagi ramiennej typu Baroid,
 - rozlewność – za pomocą stożka ściętego (AzNII),
 - lepkość umowna (względna) za pomocą kubka Forda nr 4,
 - sedymentacja (odstój) – za pomocą cylindra pomiarowego,
 - filtracja – za pomocą prasy filtracyjnej typu Baroid,
 - czas wiązania – za pomocą aparatu Vicata,
 - właściwości reologiczne – za pomocą lepkościomierza obrotowego o współosiowych cylindrach typu Chan 35 API Viscometer (o dwunastu prędkościach obrotowych).
- dla stwardniałych zaczynów uszczelniających:
 - wytrzymałość na zginanie – za pomocą aparatu Michealisa,
 - wytrzymałość na ściskanie – za pomocą prasy hydraulicznej.

Celem modyfikacji wybranych parametrów technologicznych solankowych zaczynów stosowano opcjonalnie wprowadzono:

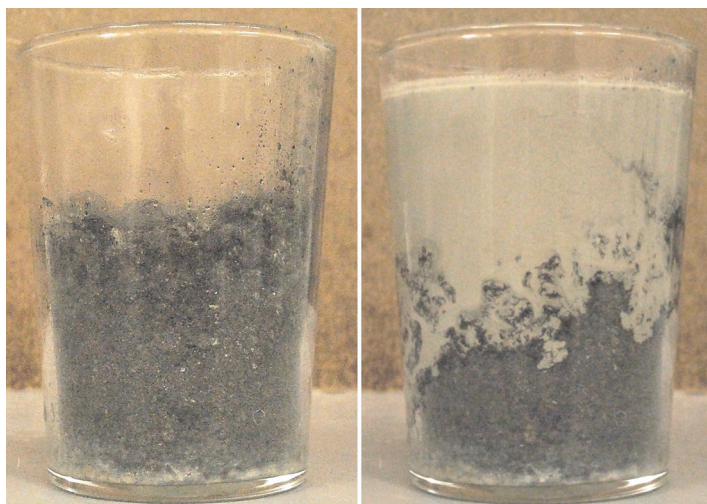
- ił bentonitowy,
- węglan sodu.

Dodatek iłu bentonitowego miał na celu:

- zmniejszenie filtracji,
- ograniczenie odstojów oraz zwiększenie stabilności,
- dostosowanie parametrów wytrzymałościowych stwardniałych zaczynów do parametrów uszczelnianego górotworu,
- zmniejszenie przepuszczalności stwardniałych zaczynów.

Dodatek węglanu sodu w solankowych zaczynach miał za zadanie:

- przyspieszenie początku wiązania zaczynu oraz skrócenie jego końca wiązania,
- polepszenie właściwości reologicznych (upłynnienie zaczynu) (rys. 1).



Rys. 1. Wpływ czasu na zasięg rozplywu zaczynu uszczelniającego w materiale podszkowym wypełniającym stare zroby kopalni

4.2. Analiza wyników z badań laboratoryjnych

W tabelach 1–3 zostały przedstawione parametry technologiczne zaczynów uszczelniających sporządzanych na podstawie mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego i cementu portlandzkiego CEM I 42,5R dla różnych współczynników wodno-mieszaninowych oraz ilości dodatku bentonitu i Na_2CO_3 .

Tabela 1

Receptury zaczynów uszczelniających sporządzonych na bazie mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego oraz innych składników przy użyciu solanki z kopalni Wieliczka oraz czasy wiązania

Lp.	Oznaczenie zaczynu uszczelniającego [-]	Składniki 1 m ³ zaczynu uszczelniającego					Współczynnik wodno-mieszaninowy w/m [-]	Czas wiązania [godz.]
		Ciecz zarobowa [dm ³]	Mielony granulowany żużel wielkopieczowy [kg]	Cement [kg]	Bentonit Zębiec [kg]	Na ₂ CO ₃ [kg]		
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	Mielony granulowany żużel wielkopieczowy 90%, cement Portlandzki CEM I 42,5 R 10%, solanka (Kopalnia Soli Wieliczka) s/c 0,5	500	900	100	0	0	0,5	18

Tabela 1 cd.

Lp.	Oznaczenie zaczynu uszczelniającego [-]	Składniki 1 m ³ zaczynu uszczelniającego					Współczynnik wodno-mieszaninowy w/m [-]	Czas wiązania [godz.]
		Ciecz zarobowa [dm ³]	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy [kg]	Cement [kg]	Bentonit Zębiec [kg]	Na ₂ CO ₃ [kg]		
1	2	3	4	5		6	7	8
2	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy 90%, cement Portlandzki CEM I 42,5 R 10%, solanka (Kopalnia Soli Wieliczka) s/c 0,7	700	900	100	0	0	0,7	24
3	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy 87%, cement portlandzki CEM I 42,5 R 10%, Na ₂ CO ₃ 3%, solanka (Kopalnia Soli Wieliczka) s/c 0,8	800	870	100	0	30	0,8	36
4	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy 87%, cement portlandzki CEM I 42,5 R 10%, Na ₂ CO ₃ 3%, solanka (Kopalnia Soli Wieliczka) s/c 1,0	1000	870	100	0	30	1,0	48
5	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy 85%, cement portlandzki CEM I 42,5 R 10%, Na ₂ CO ₃ 5%, solanka (Kopalnia Soli Wieliczka) s/c 1,5	1500	850	100	0	50	1,5	72
6	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy 85%, cement wieloskładnikowy CEM II 32,5 B-M 10%, bentonit Zębiec 5%, solanka (Kopalnia Soli Wieliczka) s/c 0,7	700	850	100	50	0	0,7	48
7	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy 82%, cement wieloskładnikowy CEM II 32,5 B-M 10%, bentonit Zębiec 5%, Na ₂ CO ₃ 3%, solanka (Kopalnia Soli Wieliczka) s/c 1,0	1000	820	100	50	30	1,0	96
8	Mielony granulowany żużel wielkopiecowy 75%, cement wieloskładnikowy CEM II 32,5 B-M 10%, bentonit Zębiec 10%, Na ₂ CO ₃ 5%, solanka (Kopalnia Soli Wieliczka) s/c 1,5	1500	750	100	100	50	1,5	144

Tabela 2

Parametry technologiczne zaczynów uszczelniających określone laboratoryjnie
w temperaturze 20 (± 2 °C)

Lp.	Współ- czynnik wodno-mie- szaninowy (solankowo- mieszani- nowy) [-]	Gęstość [kg/m ³]	Rozlewność wg stożka AzNII [mm]	Lepkość względna wg Kubka Forda nr 4 [s]	Odstój [%]	Filtracja właściwa $\Delta P =$ 0,7 MPa [cm ³ /s]	Lepkość plastyczna η_p [Pa·s]	Lepkość pozorna przy 600 obr/min η_a [Pa·s]	Granica płynięcia τ_y [Pa]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,5	1,93	180	67	7,1	13/8	31,50	35,75	0,000
2	0,7	1,78	260	14	14,9	24/8	23,50	26,50	4,070
3	0,8	1,74	pow 300	14	5,0	28/7	15,00	15,25	2,873
4	1,0	1,66	pow 300	12	9,5	31/10	8,00	7,75	0,239
5	1,5	1,55	pow 300	11	25,0	36/13	41,00	44,25	0,000
6	0,7	1,78	pow 300	15	14,0	46/10	13,50	13,75	3,113
7	1,0	1,63	pow 300	14	10,0	16/6	9,00	8,75	0,239
8	1,5	1,54	pow 300	12	31,0	22/12	31,50	35,75	0,000

Tabela 3

Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie i zginanie kamienia uszczelniającego
w temperaturze 20 (± 2 °C) [293 K]

Lp.	Wytrzymałość na zginanie [MPa]		Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	
	po czasie utwardzania [doba]		po czasie utwardzania [doba]	
	7	28	7	28
1	2	3	4	5
1	0,396	6,372	2,188	18,646
2	0,228	5,481	0,938	18,333
3	0,229	2,294	0,625	4,583
4	0,000	1,993	0,000	3,646
5	0,000	0,838	0,000	2,188
6	0,170	3,144	0,990	5,667
7	0,000	1,841	0,000	2,292
8	0,000	0,472	0,000	1,042

Dobór optymalnego modelu reologicznego zaczynów uszczelniających polegał na określeniu krzywej reologicznej umożliwiającej najlepsze opisanie wyników pomiarów w układzie współrzędnych: naprężenia styczne (τ) – szybkość ścinania ($\dot{\gamma}$).

Wykorzystując metodę analizy regresji wyznaczono parametry reologiczne dla poszczególnych modeli. Następnie za pomocą przeprowadzonych testów statystycznych, określono optymalny model reologiczny dla danej receptury zaczynu uszczelniającego.

Celem ułatwienia obliczeń związanych z ustaleniem optymalnych modeli reologicznych dla badanych zaczynów, skorzystano z programu numerycznego „Rheo Solution”. Program ten jest własnością Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH i jest wykorzystywany w pracach naukowo-badawczych.

Parametry reologiczne obliczono dla następujących modeli:

- Newtona,
- Binghama,
- Ostwalda–de Weale’a,
- Cassona,
- Herschella–Bulkleya.

Za najlepszy model reologiczny dla każdego z analizowanych zaczynów uszczelniających przyjmowano taki, który charakteryzował się największą wartością współczynnika korelacji (tab. 4 i 5).

Tabela 4

Parametry reologiczne zaczynów uszczelniających określane w temperaturze 20 °C dla różnych modeli reologicznych

Receptura		1	2	3	4
Parametry reologiczne					
Model Newtona	Lepkość dynamiczna Newtona [Pa·s]	0,226	0,038	0,026	0,016
	Współczynnik korelacji [–]	0,987	0,990	0,962	0,996
Model Binghama	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,234	0,035	0,025	0,015
	Granica płynięcia [Pa]	7,153	1,545	2,065	0,363
	Współczynnik korelacji [–]	0,999	0,998	0,989	0,999
Model Ostwalda–de Waele’a	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	2,531	0,376	0,438	0,081
	Wykładnik potęgowy [–]	0,586	0,623	0,574	0,727
	Współczynnik korelacji [–]	0,969	0,971	0,988	0,978
Model Cassona	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,176	0,0284	0,019	0,013
	Granica płynięcia [Pa]	2,636	0,469	0,750	0,073
	Współczynnik korelacji [–]	0,999	0,999	0,995	0,999

Tabela 4 cd.

Model Herschella–Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	5,280	0,828	0,934	0,205
	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	0,428	0,088	0,141	0,025
	Wykładnik potęgowy [–]	0,903	0,867	0,751	0,926
	Współczynnik korelacji [–]	0,999	0,999	0,996	0,999
Lepkość pozorna przy 1022,04 [s ⁻¹] [Pa·s]		brak	0,036	0,026	0,015

Tabela 5

Parametry reologiczne zaczynów uszczelniających określone w temperaturze 20 °C dla różnych modeli reologicznych

Receptura		5	6	7	8
Parametry reologiczne					
Model Newtona	Lepkość dynamiczna Newtona [Pa·s]	0,008	0,046	0,014	0,09
	Współczynnik korelacji [–]	0,998	0,994	0,999	0,999
Model Binghama	Lepkość plastyczna [Pa·s]	0,008	0,043	0,014	0,009
	Granica płynięcia [Pa]	0,115	1,508	0,217	0,071
	Współczynnik korelacji [–]	0,999	0,999	0,999	0,999
Model Ostwalda–de Waele'a	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	0,049	0,440	0,082	0,041
	Wykładnik potęgowy [–]	0,672	0,619	0,691	0,716
	Współczynnik korelacji [–]	0,928	0,951	0,947	0,926
Model Cassona	Lepkość Cassona [Pa·s]	0,006	0,036	0,012	0,008
	Granica płynięcia [Pa]	0,032	0,449	0,058	0,016
	Współczynnik korelacji [–]	0,998	0,999	0,999	0,999
Model Herschella–Bulkleya	Granica płynięcia [Pa]	0,140	0,973	0,215	0,087
	Współczynnik konsystencji [Pa·s ⁿ]	1,026	0,078	0,014	0,008
	Wykładnik potęgowy [–]	1,026	0,914	0,999	1,015
	Współczynnik korelacji [–]	0,999	0,999	0,999	0,999
Lepkość pozorna przy 1022,04 [s ⁻¹] [Pa·s]		brak	0,008	0,044	0,014

5. WNIOSKI

1. Dodatek bentonitu do zaczynów sporządzonych na bazie mielonego granulowanego żuźla wielopieczowego z dodatkiem cementu portlandzkiego CEM I 42R powoduje znaczne wydłużenie czasu wiązania.
2. Dodatek Na_2CO_3 powoduje zmniejszenie odstoju i poprawia płynność zaczynu uszczelniającego.
3. Filtrat z zaczynów uszczelniających sporządzonych na bazie solanki nasyconej nie powoduje rozpuszczania soli w skałach, których ubytki są wypełniane.
4. Wraz ze wzrostem współczynnika wodno-mieszaninowego polepsza się urabialność zaczynów, co sprzyja lepszemu wypełnianiu pustek skalnych. Powoduje to również niezależnie od receptury zmniejszenie gęstości, zwiększenie odstoju, zwiększenie filtracji, zmniejszenie lepkości względnej oraz pozornej, zwiększenie rozlewności, wydłużenie czasu wiązania (tab. 1).
5. Dla wszystkich receptur modelem reologicznym o największym stopniu dopasowania jest model Herschella–Bulkleya.

LITERATURA

- [1] Brylicki W., Gonet A., Stryczek S., Małolepszy J., Czekaj L. i in.: *Studium mediów iniekcyjnych dla warunków wielickich (zadanie 5.2)*. Projekt badawczy zamawiany przez WUG, finansowany przez KBN (nr. PBZ066-01). AGH, Kraków 1955 (praca niepublikowana)
- [2] Gonet A., Stryczek S., Brudnik K.: *Sposób wzmacniania i/lub uszczelniania górotworu zwłaszcza osłabionej osłony złoża w kopalni soli*. Opis patentowy PL 172470 B1 1997
- [3] Gonet A., Brylicki W., Stryczek S.: *Badania laboratoryjne mediów uszczelniających złoża solne w Kopalni Soli Kłodawa*. AGH, Kraków 1998 (praca niepublikowana)
- [4] Hliniak B., Stryczek S.: *Wpływ solanki na kształtowanie się parametrów technologicznych świeżych zaczynów uszczelniających*. Wiertnictwo Nafta Gaz (rocznik AGH), r. 17, 2000
- [5] Stryczek S., Gonet A., Brylicki W. i in.: *Mieszanina do wypełniania i uszczelniania pustych przestrzeni górotworu*. Opis patentowy PL 172213 B1 1997
- [6] Stryczek S.: *Prognozowanie czasu wiązania solankowych zaczynów uszczelniających*. Archiwum Górnictwa. Polska Akademia Nauk, z. 45, nr 2, PWN, Kraków 1997
- [7] Stryczek S.: *Właściwości reologiczne solankowych zaczynów cementowo-bentonitowych*. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geosynoptyka i Geotermia, nr 3–4, 1998
- [8] Stryczek S., Hliniak B.: *Influence of Brine of Rheological Parameters of Sealing Slurries*. Archives of Mining Sciences, vol. 45, Issue 3, Kraków 2000
- [9] Stryczek S., Gonet A., Brylicki W.: *Pucolanowe zaczyny do prac geoinżynierskich*. Wiertnictwo Nafta Gaz (rocznik AGH), r. 17, AGH, Kraków 2000