

## Ocena wpływu korozji węglanowej na stwardniałe zaczyny cementowe uszczelniające otwory przeznaczone do sekwestracji CO<sub>2</sub>

### Assessment of the influence of carbonate corrosion on hardened cement slurries sealing wells intended for CO<sub>2</sub> sequestration

Łukasz Kut

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Zanieczyszczenie środowiska oraz wzrost emisji dwutlenku węgla do atmosfery stanowią obecnie główne problemy dotyczące nie tylko gospodarki światowej, ale w szczególności krajowej. Istnieje wiele źródeł zanieczyszczeń, jednak w naszym kraju jako główne wymienia się elektrownie, w których wytwarzanie energii odbywa się dzięki paliwom kopalnym, co prowadzi do wysokiej emisyjności CO<sub>2</sub>. Obecnie głównym aspektem jest nie tylko ograniczenie emisji dwutlenku węgla do atmosfery, ale i możliwość jego skutecznego wychwytywania i trwałego magazynowania. Jedną z możliwości jest wykorzystanie do składowania CO<sub>2</sub> wyeksploatowanych złóż ropy i gazu oraz poziomów solankowych. Przemysł naftowy w naszym kraju do uszczelniania kolumny rur okładzinowych stosuje konwencjonalne zaczyny cementowe na bazie cementu portlandzkiego lub wiertniczego „G” wraz z innymi dodatkami lub/i domieszkami regulującymi parametry zaczynów i kamieni cementowych. Powszechnie używane zaczyny cementowe pod wpływem rozpuszczonego w wodzie CO<sub>2</sub> mogą ulegać tzw. korozji węglanowej. Działanie dwutlenku węgla w stwardniałym zaczynie polega na wylugowywaniu z matrycy cementowej związków wapnia: najpierw portlandytu (Ca(OH)<sub>2</sub>), a następnie uwodnionych glinianów i krzemianów wapniowych. Tworzący się w tych reakcjach kwaśny węglan wapniowy jest łatwo rozpuszczalny i ulega wymywaniu ze stwardniałego zaczynu cementowego. Przy wysokim stężeniu CO<sub>2</sub> zachodzą dalsze niekorzystne reakcje chemiczne rozkładu uwodnionych glinianów wapniowych i fazy CSH. Celem badań laboratoryjnych była analiza wpływu korozji węglanowej na zmianę parametrów technologicznych stwardniałego zaczynu w funkcji czasu jego sezonowania. Badaniom laboratoryjnym poddano stwardniałe zaczyny cementowe wykonane z receptur powszechnie stosowanych w krajowym przemyśle naftowym podczas uszczelniania kolumny rur okładzinowych w temperaturach od 60°C do 80°C. Badania prowadzono na zaczynach cementowo-lateksowych. Próbkę stwardniałego zaczynu cementowego powstałe po utwardzeniu zaczynów przechowywane były w środowisku wodnym nasyconym CO<sub>2</sub> w ustalonych warunkach ciśnienia i temperatury. Próbkę stwardniałego zaczynu okresowo badano. Analizowany był wpływ dwutlenku węgla na zmiany parametrów mechanicznych stwardniałego zaczynu w funkcji czasu jego sezonowania. Przeprowadzone wstępne badania oraz otrzymane wyniki pokazały wpływ korozji węglanowej na zmiany parametrów mechanicznych stwardniałego zaczynu cementowego oraz pokazały możliwość zastosowania wyeksploatowanych otworów wiertniczych do ewentualnego magazynowania dwutlenku węgla. Z wybranych zaczynów cementowych sporządzono próbki stwardniałych zaczynów cementowych. Zaczyny cementowe wiązały przez 48 h w ustalonej temperaturze i ciśnieniu (warunki otworopodobne). Otrzymane próbki stwardniałego zaczynu cementowego poddano badaniu: wytrzymałości na ściskanie, wytrzymałości na zginanie, przyczepności do rur stalowych.

Słowa kluczowe: zaczyn cementowy, stwardniały zaczyn cementowy, parametry reologiczne, parametry mechaniczne, parametry technologiczne, dwutlenek węgla, otwory sekwestracyjne.

**ABSTRACT:** Environmental pollution and the increase in carbon dioxide emissions into the atmosphere are currently the main problems affecting not only the global economy, but especially the domestic one. There are many sources of pollution, however, in our country, the main ones are power plants, in which we obtain energy due to fossil fuels, which leads to high CO<sub>2</sub> emissions. Currently, the main aspect is not only the reduction of carbon dioxide emissions into the atmosphere, but also the possibility of its effective capture and permanent storage. One of the possibilities is the use of depleted oil and gas deposits and aquifers for CO<sub>2</sub> storage. The oil industry in our country uses conventional cement slurries based on Portland cement or “G” drilling cement together with other additives and/or admixtures regulating the parameters of cement slurries and stones to seal the column of casing. Commonly used cement slurries under the influence of CO<sub>2</sub> dissolved in water may undergo the so-called “carbonate corrosion”. The action of carbon dioxide in the hardened cement slurry is based on leaching calcium compounds from the cement matrix: first, Ca(OH)<sub>2</sub> portlandite, and then hydrated aluminates and calcium silicates. The calcium bicarbonate formed in these reactions is easily soluble and is washed out of the hardened cement

Autor do korespondencji: Ł. Kut, e-mail: [lukasz.kut@inig.pl](mailto:lukasz.kut@inig.pl).

Artykuł nadesłano do Redakcji: 23.11.2022 r. Zatwierdzono do druku: 17.01.2023 r.

slurry. At high CO<sub>2</sub> concentrations, further unfavorable chemical reactions of the decomposition of the hydrated calcium aluminates and the CSH phase take place. The aim of the laboratory tests was to analyze the influence of carbonate corrosion on the change of technological parameters of hardened cement slurry over time. Recipes commonly used in the petroleum industry for sealing casing columns at temperatures from 60 to 80°C were tested in the laboratory. The research was carried out on cement-latex slurries. Hardened cement slurry formed after the hardening of the slurries were stored in a CO<sub>2</sub>-saturated water environment under set conditions of pressure and temperature. Hardened cement slurry samples were tested periodically. The influence of carbon dioxide on changes in mechanical parameters of hardened cement slurry over time was analyzed. The conducted tests and the results obtained have shown the influence of carbonate corrosion on changes in the mechanical parameters of hardened cement slurry and the possibility of their use in depleted oil and gas deposits intended for carbon dioxide storage. Hardened cement slurry samples were prepared from selected cement slurries. Cement slurries were bonded for 48 hours at the set temperature and pressure (borehole-like conditions). The obtained hardened cement slurry samples were tested: compressive strength, bending strength, adhesion to steel pipes.

Key words: cement slurry, hardened cement slurry, rheological parameters, mechanical parameters, technological parameters, carbon dioxide, sequestration wells.

## Wprowadzenie

Naturalnym składnikiem powietrza atmosferycznego obok azotu i tlenu jest dwutlenek węgla, w ilości około 0,04% (400 ppm). Powoduje to, że w niskich stężeniach nie jest on powszechnie uważany za gaz szkodliwy i trujący. Dwutlenek węgla ma istotne znaczenie dla organizmu człowieka, a jego wpływ na organizm ludzki rośnie przy jednoczesnym obniżaniu się zawartości tlenu w powietrzu. CO<sub>2</sub> jest gazem bezbarwnym, bezwonny, o smaku kwaskowatym, niepalnym i niepodtrzymującym palenia, dobrze rozpuszczalnym w wodzie, około 1,5 razy cięższym od powietrza, co powoduje, że gromadzi się on w dolnej strefie pomieszczeń, w których przebiegają procesy będące źródłem dwutlenku węgla (kuchnie, piwnice, studnie, grotty itp.), oraz np. w kopalniach. CO<sub>2</sub> powstaje też podczas procesów fermentacji, duże ilości pochodzą z czynnych wulkanów, z samochodów i z wielu innych źródeł. Jest to związek bardzo trwały, rozkładający się dopiero w temperaturze powyżej 1000°C.

W polskiej energetyce emisja dwutlenku węgla stanowi coraz istotniejszy problem i jest jedną z największych w Europie. Jednym ze sposobów, aby to zjawisko ograniczyć, jest wychwytywanie CO<sub>2</sub> oraz jego deponowanie pod powierzchnią ziemi. Proces taki niesie za sobą również inne korzyści, bo zatłaczanie dwutlenku węgla do złoża ropy jest jedną z efektywniejszych metod wspomaganie wydobywania.

Innym sposobem jest inwestowanie w OZE (odnawialne źródła energii) oraz stopniowa rezygnacja z elektrowni węglowych, co wpłynie na zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych. Technologia użyta do procesu sekwestracji zwana jest technologią CCS (ang. *carbon capture and storage*), czyli wychwytywanie CO<sub>2</sub> z instalacji przemysłowych, transportowanie do miejsca składowania oraz wtłoczenie do odpowiedniej formacji geologicznej w celu trwałego przechowania. Podziemne składowanie CO<sub>2</sub> (wyłącznie na wyznaczonych obszarach lądowych lub morskich) jest dozwolone tylko w przypadku, gdy nie spowoduje to zagrożenia środowiska oraz bezpieczeństwa

ogólnego, oraz może być przeprowadzane w formacjach geologicznych zapewniających naturalną nieprzepuszczalną barierę geologiczną dla CO<sub>2</sub>.

Największy potencjał umożliwiający składowanie CO<sub>2</sub> z dużych zakładów przemysłowych (elektrowni) na terenie kraju mają głębokie solankowe poziomy wodonośne. Ponadto bezpieczne i dogodne warunki dla geologicznej sekwestracji dwutlenku węgla, jako wyjątkowo szczelne naturalne pułapki geologiczne węglowodorów, stanowią wyeksploatowane złoża gazu ziemnego i ropy naftowej, jednak ich niewielka pojemność sprawia, że mogą być one wykorzystywane tylko na małą skalę. Istnieją również możliwości podziemnego składowania dwutlenku węgla w pokładach węgla kamiennego.

Stosowane w otworach wiertniczych zaczyny uszczelniające, a konkretnie tworzone przez nie stwardniałe zaczyny cementowe, mogą ulegać korozji węglanowej, dlatego konieczne jest prowadzenie badań oraz analiza oddziaływania CO<sub>2</sub> na zmiany parametrów mechanicznych kamieni cementowych w czasie, a także analiza wpływu CO<sub>2</sub> na zmiany szczelności płaszczka cementowego wraz z upływem czasu (Nalepa, 2001; Lubaś i Krępulec, 2005; Tarkowski i Stopa, 2007; Uliasz-Bocheńczyk et al., 2012).

## Badania laboratoryjne

Podczas realizacji badań laboratoryjnych w INiG – PIB wykonano próbki stwardniałych zaczynów cementowych z 14 składów zaczynów powszechnie stosowanych w przemyśle naftowym, zaś w artykule zamieszczono wyniki dla wybranych zaczynów, jak i otrzymanych z nich stwardniałych zaczynów cementowych sporządzanych na bazie wody wodociągowej.

Zaczyny cementowe zarabiano wodą wodociągową, do której dodawano kolejno lateks, środek regulujący czas wiązania, odpieniacz, upłynniający i obniżający filtrację. Pozostałe składniki sypkie mieszano ze sobą i wprowadzano następnie do

wody zarobowej. Wszystkie zaczyny cementowe sporządzano na bazie cementu wiertniczego klasy G (PN-EN ISO 10426-2).

Próbki stwardniałych zaczynów cementowych w specjalnych formach poddano 48-godzinnemu utwardzaniu pod ciśnieniem od 15 MPa do 35 MPa i w temperaturze od 60°C do 80°C. Przygotowane w ten sposób próbki były przechowywane pod ciśnieniem w autoklawach wykonanych ze stali nierdzewnej w cieplarni, w ustalonej temperaturze, w wodzie wodociągowej oraz wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Próbki stwardniałych zaczynów cementowych po 30, 90 i 180 dniach od ich sporządzenia poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie, na zginanie i badaniu przyczepności do rur stalowych. Pomiarów wykonywano dla temperatur 60°C, 65°C, 70°C, 75°C i 80°C.

W tabelach 1 i 2 oraz na rysunkach 1–5 przedstawiono szczegółowe wyniki badań parametrów technologicznych świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych sporządzonych na podstawie wybranych receptur (Gonet i Stryczek, 2001; Rzepka i Kątna, 2006; Kremieniewski i Rzepka, 2009; Dębińska, 2012; Rzepka i Kremieniewski, 2017).

Niepewność uzyskanych wyników pomiarów oznaczono na podstawie klasy dokładności urządzeń pomiarowych na poziomie: dla pomiarów reologicznych – 0,2%, dla pomiarów wytrzymałości na ściskanie, zginanie oraz przyczepności do rur – 0,4%.

Badania laboratoryjne wykonywano dla zaczynów cementowych, które znalazły zastosowanie podczas uszczelniania kolumny rur okładzinowych w pięciu różnych temperaturach od 60°C do 80°C. Zaczyny miały gęstość od 1820 kg/m<sup>3</sup> do 2380 kg/m<sup>3</sup> oraz nie wykazały odstojów wody (w/w). Wszystkie wybrane receptury posiadały niskie filtracje, wynoszące od 30 cm<sup>3</sup>/30 min do 49 cm<sup>3</sup>/30 min, z wyjątkiem składu nr 5,

którego filtracja wyniosła 170 cm<sup>3</sup>/30 min. Rozlewności mieściły się w przedziale od 230 mm do 240 mm, co świadczy o dobrej płynności zaczynów cementowych. Wybrane receptury miały odpowiednie czasy gęstnienia, aby zapewnić ich bezpieczne zatłoczenie na dno otworu wiertniczego.

Dla temperatury 60°C wykonano badania parametrów mechanicznych dla składu nr 1. Pomiarów wytrzymałości na ściskanie wykazały, że po każdym okresie badań nieznacznie wyższe wyniki otrzymano dla próbek sezonowanych w wodzie nasyconej CO<sub>2</sub>. Po 180 dniach wytrzymałości na ściskanie wyniosły 29,9 MPa (H<sub>2</sub>O) i 32,1 MPa (CO<sub>2</sub>). Pomiarów wytrzymałości stwardniałych zaczynów na zginanie wykazały, że wyższe wyniki zmierzono dla próbek przetrzymywanych w wodzie wodociągowej (bez obecności dwutlenku węgla) po każdym okresie badań. Pomiarów przyczepności do rur stalowych ujawniły podobną zależność, jaka wystąpiła w pomiarach wytrzymałości na ściskanie, i po każdym okresie nieznacznie wyższe wyniki otrzymano dla próbek przetrzymywanych w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Po 180 dniach uzyskano wartości 5,8 MPa (H<sub>2</sub>O) i 6,3 MPa (CO<sub>2</sub>). Otrzymane wyniki parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych wykonanych ze składu nr 1 zobrazowano graficznie na rysunku 1.

Badania parametrów mechanicznych w temperaturze 65°C wykonano dla składu nr 2 i wykazały one, że wyższe wytrzymałości na ściskanie po każdym okresie badania otrzymywano dla próbek sezonowanych w wodzie wodociągowej bez udziału CO<sub>2</sub>. Po 180 dniach wytrzymałości na ściskanie wyniosły 33,5 MPa (H<sub>2</sub>O) i 28,2 MPa (CO<sub>2</sub>). Badania wytrzymałości stwardniałych zaczynów cementowych na zginanie wykazały, że po 30 dniach otrzymane wyniki były takie same, zaś

**Tabela 1.** Parametry technologiczne wybranych zaczynów cementowych

**Table 1.** Technological parameters of selected cement slurries

Zaczyny cementowe wraz z ich parametrami technologicznymi							
Numer zaczynu	Temperatura	Gęstość zaczynu cementowego, $\rho$	Rozlewność	w/w	Filtracja	Cz <sub>g 35</sub>	Cz <sub>g 100</sub>
	[°C]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[mm]	[%]	[cm <sup>3</sup> /30 min]	[h-min]	[h-min]
1	60	1820	240	0,0	46	3-38	3-55
2	65	1900	240	0/0	45	4-30	4-40
3	70	1850	230	0,0	46	6-41	6-57
4	70	2380	240	0,0	49	5-16	5-38
5	75	1820	240	0,0	170	4-40	5-10
6	75	1830	230	0,0	48	5-01	5-18
7	80	2320	240	0,0	30	5-50	6-15
8	80	1900	240	0,0	47	5-59	6-21

Oznaczenia:

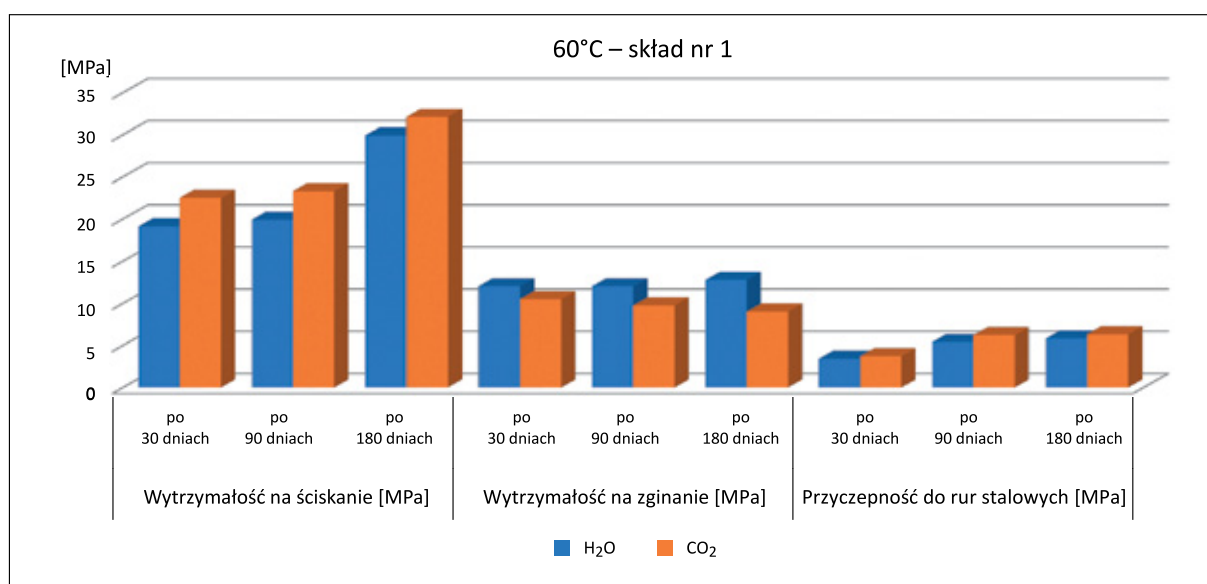
w/w – wolna woda (odstój wody);

Cz<sub>g 35</sub> – czas gęstnienia (35 Bc);

Cz<sub>g 100</sub> – czas gęstnienia (100 Bc).

**Tabela 2.** Parametry mechaniczne stwardniałych zaczynów cementowych**Table 2.** Mechanical parameters of hardened cement slurry

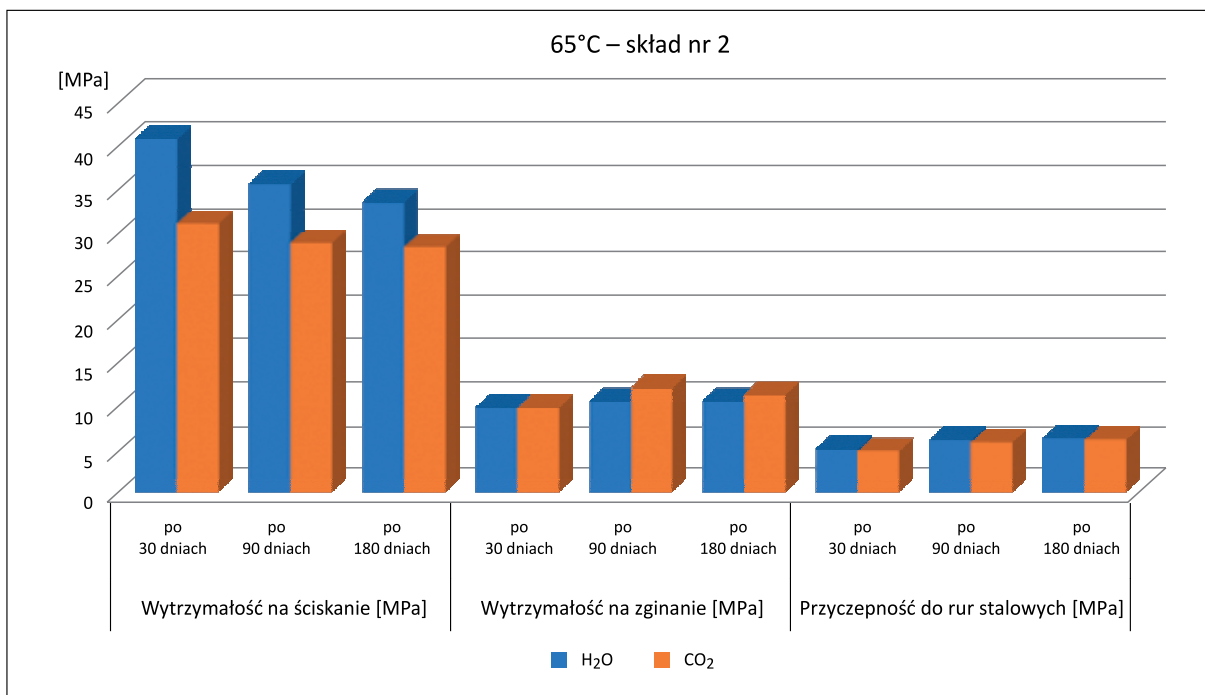
Temperatura [°C]	Numer zaczynu	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			Wytrzymałość na zginanie [MPa]			Przyczepność do rur stalowych [MPa]		
		po 30 dniach	po 90 dniach	po 180 dniach	po 30 dniach	po 90 dniach	po 180 dniach	po 30 dniach	po 90 dniach	po 180 dniach
60	1 H <sub>2</sub> O	19,1	19,9	29,9	12,00	12,00	12,75	3,4	5,4	5,8
	1 CO <sub>2</sub>	22,5	23,3	32,1	10,50	9,75	9,00	3,7	6,2	6,3
65	2 H <sub>2</sub> O	40,8	35,6	33,5	9,75	10,50	10,50	5,0	6,0	6,2
	2 CO <sub>2</sub>	30,9	28,6	28,2	9,75	12,00	11,25	4,7	5,7	6,0
70	3 H <sub>2</sub> O	31,3	26,0	28,6	12,00	11,25	11,25	3,3	3,9	4,1
	3 CO <sub>2</sub>	33,1	30,3	26,3	9,75	9,00	9,75	3,5	4,3	4,0
	4 H <sub>2</sub> O	23,4	21,8	25,4	10,50	10,50	10,50	3,5	4,1	5,0
	4 CO <sub>2</sub>	19,1	20,6	20,4	9,75	10,50	9,75	3,3	3,9	4,2
75	5 H <sub>2</sub> O	22,4	21,5	19,5	11,25	10,50	9,75	4,2	5,1	5,3
	5 CO <sub>2</sub>	17,6	16,5	14,5	11,25	9,00	9,00	3,9	5,0	4,9
	6 H <sub>2</sub> O	16,4	24,1	23,4	11,25	11,25	9,75	3,6	5,5	5,3
	6 CO <sub>2</sub>	27,8	20,0	21,1	12,00	9,75	9,75	3,5	5,0	4,9
80	7 H <sub>2</sub> O	25,5	19,3	27,1	10,50	10,50	10,50	4,2	6,0	6,3
	7 CO <sub>2</sub>	29,2	25,2	21,5	10,50	9,75	9,00	4,6	6,2	5,9
	8 H <sub>2</sub> O	32,0	28,8	37,5	11,25	11,25	12,00	3,7	4,0	5,0
	8 CO <sub>2</sub>	26,3	28,9	25,8	12,00	11,25	10,50	4,1	4,9	4,8

**Rysunek 1.** Parametry mechaniczne próbki nr 1**Figure 1.** Mechanical parameters of sample 1

w kolejnych pomiarach stwierdzono wyższą wytrzymałość próbek sezonowanych w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Pomiary przyczepności stwardniałych zaczynów do rur stalowych wykazały, że po każdym okresie badań nieznacznie wyższe wyniki uzyskano dla próbek przetrzymywanych w wodzie wodociągowej. Po 180 dniach wyniki przyczepności wynosiły 6,2 MPa (H<sub>2</sub>O) i 6,0 MPa (CO<sub>2</sub>). Na rysunku 2 zobrazowano graficznie wyniki otrzymane dla próbki nr 2.

Pierwsze badania w temperaturze 70°C wykonano dla składu nr 3. Wykazały one, że po 180 dniach sezonowania próbek wyższe parametry mechaniczne uzyskano dla tych przetrzymywanych w wodzie wodociągowej w porównaniu z tymi, które miały kontakt z CO<sub>2</sub>.

Po 180 dniach wytrzymałość na ściskanie wyniosła: 28,6 MPa (H<sub>2</sub>O) i 26,3 MPa (CO<sub>2</sub>), na zginanie: 11,25 MPa (H<sub>2</sub>O) i 9,75 MPa (CO<sub>2</sub>), zaś przyczepności stwardniałych



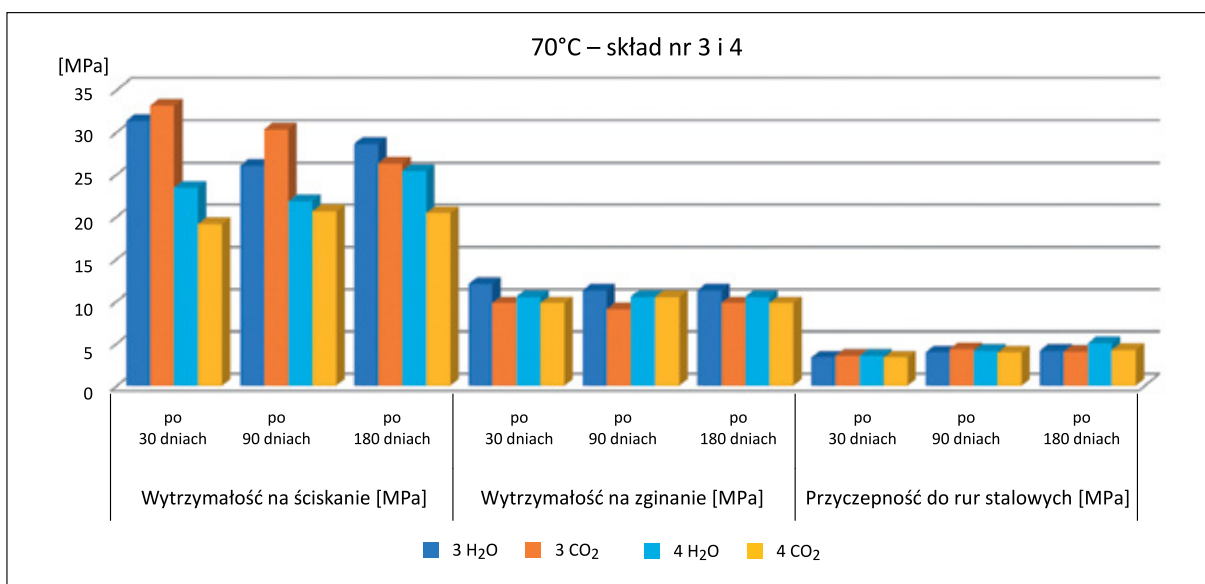
**Rysunek 2.** Parametry mechaniczne próbki nr 2  
**Figure 2.** Mechanical parameters of sample 2

zaczynów cementowych do rur stalowych wynosiły: 4,1 MPa (H<sub>2</sub>O) i 4,0 MPa (CO<sub>2</sub>).

Przeprowadzone badania parametrów mechanicznych dla stwardniałych zaczynów wykonanych z receptury 4 wykazały, że przez cały okres sezonowania próbek wyższymi parametrami (wytrzymałością na ściskanie, zginanie i przyczepnością do rur stalowych) odznaczały się te, które nie miały kontaktu z dwutlenkiem węgla. Po 180 dniach wytrzymałość na ściskanie wyniosła: 25,4 MPa (H<sub>2</sub>O) i 20,4 MPa (CO<sub>2</sub>), na zginanie:

10,5 MPa (H<sub>2</sub>O) i 9,75 MPa (CO<sub>2</sub>), zaś przyczepności stwardniałych zaczynów cementowych do rur stalowych były na poziomie 5,0 MPa (H<sub>2</sub>O) i 4,2 MPa (CO<sub>2</sub>). Otrzymane wyniki dla próbek nr 3 i 4 zobrazowano graficznie na rysunku 3.

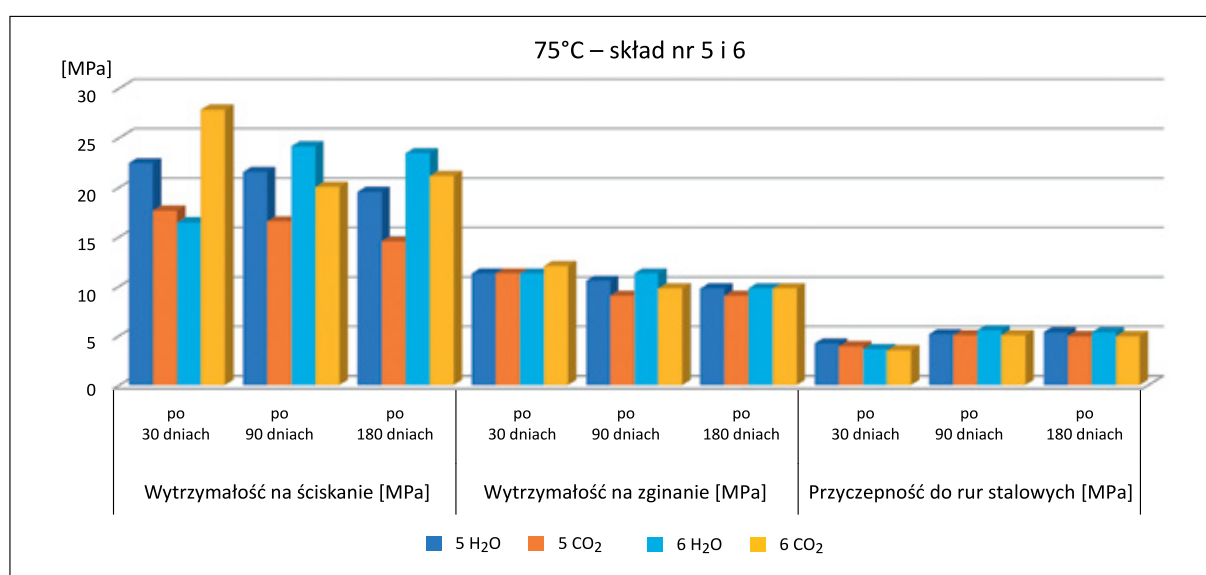
Badania parametrów mechanicznych dla składów nr 5 i 6 (temperatura 75°C) wykazały, że po 180 dniach sezonowania próbek wyższe wytrzymałości na ściskanie w obu przypadkach otrzymywano dla próbek sezonowanych w wodzie wodociągowej. Po 180 dniach wytrzymałości na ściskanie próbek ze



**Rysunek 3.** Parametry mechaniczne próbek nr 3 i 4  
**Figure 3.** Mechanical parameters of samples 3 and 4

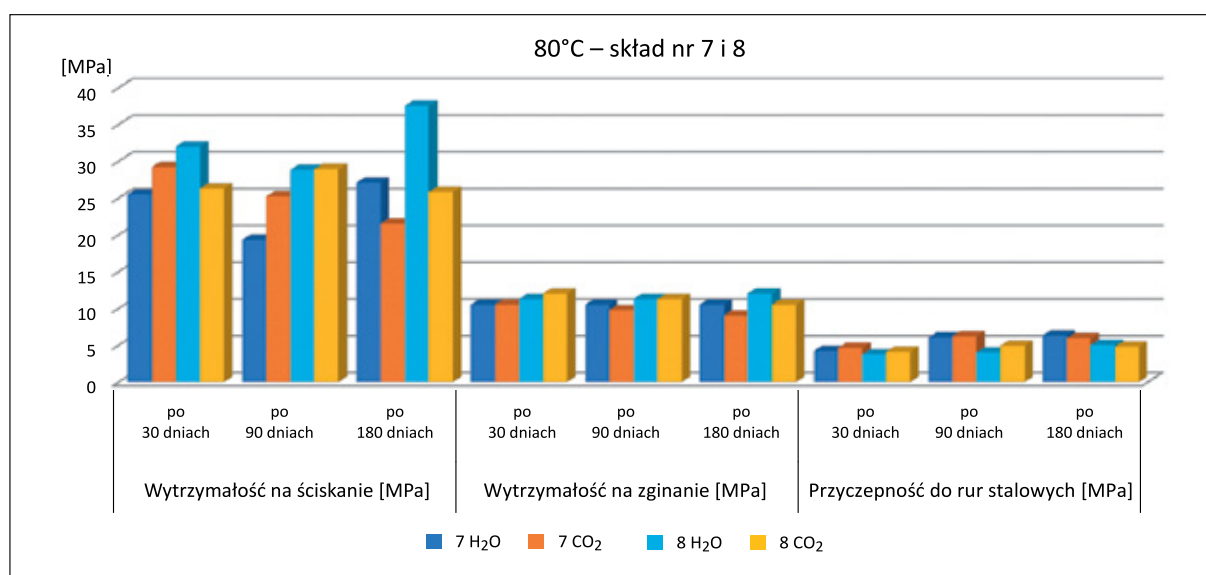
składu nr 5 wyniosły: 19,5 MPa (H<sub>2</sub>O) i 14,5 MPa (CO<sub>2</sub>), zaś tych ze składu nr 6: 23,4 MPa (H<sub>2</sub>O) i 21,1 MPa (CO<sub>2</sub>). Badania wytrzymałości stwardniałych zaczynów cementowych na zginanie w przypadku próbek otrzymanych z obu składów wykazały, że po 180 dniach otrzymane wyniki były do siebie zbliżone i mieściły się w przedziale 9–9,75 MPa. W pomiarach przyczepności stwardniałych zaczynów do rur stalowych po 180 dniach otrzymano identyczne wyniki dla próbki nr 5 oraz nr 6. Wyższe przyczepności otrzymano w przypadku próbek, które nie miały kontaktu z dwutlenkiem węgla, i wyniosły one 5,3 MPa (H<sub>2</sub>O) oraz 4,9 MPa (CO<sub>2</sub>). Na rysunku 4 zobrazowano graficznie wyniki otrzymane dla stwardniałych zaczynów nr 5 i 6.

Ostatnie badania parametrów mechanicznych wykonano dla temperatury 80°C i składów nr 7 i 8. Po 180 dniach sezonowania próbek wyższe wytrzymałości na ściskanie w obu przypadkach otrzymywano dla próbek sezonowanych w wodzie wodociągowej. Wytrzymałości na ściskanie próbek ze składu nr 7 wyniosły: 27,1 MPa (H<sub>2</sub>O) i 21,5 MPa (CO<sub>2</sub>), zaś dla tych, wykonanych ze składu nr 8: 37,5 MPa (H<sub>2</sub>O) i 25,8 MPa (CO<sub>2</sub>). Przeprowadzone po 180 dniach badania wytrzymałości stwardniałych zaczynów cementowych na zginanie, jak i badania ich przyczepności do rur stalowych wykazały, że w każdym przypadku stwardniałe zaczyny cementowe sezonowane w wodzie wodociągowej odznaczały się wyższymi wynikami w porównaniu z tymi, które miały kontakt z dwutlenkiem



Rysunek 4. Parametry mechaniczne próbek nr 5 i 6

Figure 4. Mechanical parameters of samples 5 and 6



Rysunek 5. Parametry mechaniczne próbek nr 7 i 8

Figure 5. Mechanical parameters of samples 7 and 8

węgla. Najwyższą przyczepność otrzymano dla składu nr 7 po ostatnim badaniu i wyniosła ona 6,3 MPa (H<sub>2</sub>O) i 5,9 MPa (CO<sub>2</sub>). Na rysunku 5 przedstawiono wyniki badań dla próbek sezonowanych w temperaturze 80°C.

### Posumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania laboratoryjne oraz analiza otrzymanych wyników pozwoliły na wstępne określenie wpływu dwutlenku węgla na zmiany parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych w okresie do 6 miesięcy. Do badań wytypowano receptury zaczynów cementowych powszechnie stosowanych w przemyśle naftowym z przedziału temperatur od 60°C do 80°C. Według wybranych receptur wykonano próbki, które sezonowano w wodzie wodociągowej i wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Po okresach 30, 90 i 180 dni poddano je badaniom parametrów mechanicznych oraz dokonywano analizy wpływu CO<sub>2</sub> na ewentualne różnice w otrzymanych pomiarach.

Przeprowadzone badania wykazały, że po założonym czasie różnice w otrzymanych wynikach były nieznaczne, jednak w większości przypadków (głównie w wyższych temperaturach: 75°C i 80°C) wyższymi parametrami odznaczały się stwardniałe zaczyny sezonowane w wodzie wodociągowej bez obecności dwutlenku węgla. Jest to zbyt krótki czas, żeby zauważyć znaczny korozyjny wpływ CO<sub>2</sub> na strukturę

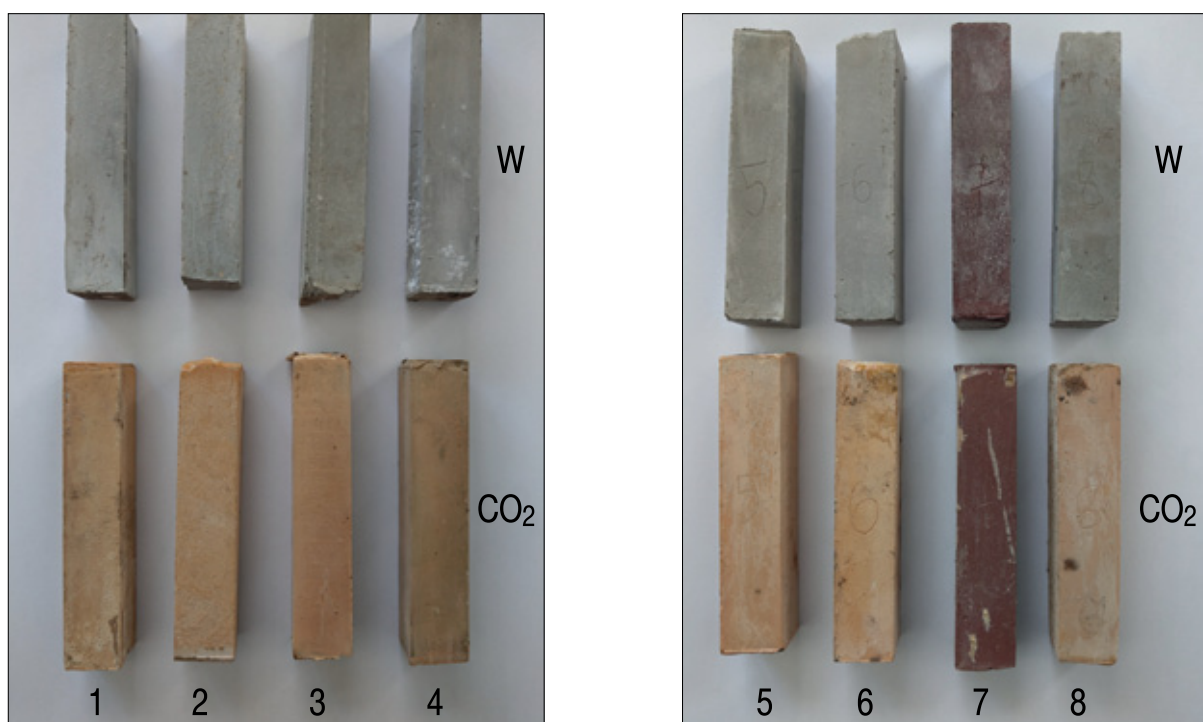
stwardniałego zaczynu cementowego, dlatego konieczne jest prowadzenie dalszych pomiarów w dłuższym okresie. Biorąc natomiast pod uwagę czas, w którym prowadzono opisywane badania laboratoryjne, wytypowane receptury oraz otrzymane wyniki parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych wskazują, że mogłyby one znaleźć zastosowanie w praktyce przemysłowej w kontakcie z CO<sub>2</sub>. Po 180 dniach stwierdzono jedynie powierzchowne oddziaływanie CO<sub>2</sub> na kamienie cementowe, co można zauważyć na rysunku 6.

Celem badań laboratoryjnych była ocena wpływu korozyji węglanowej na zmianę parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych w czasie. Do badań wytypowano receptury powszechnie stosowane podczas uszczelniania kolumn rur okładzinowych na głębokościach odpowiednich dla otworów sekwestracyjnych.

Badania prowadzono dla 5 różnych temperatur w zakresie od 60°C do 80°C. Wybrane do artykułu zaczyny cementowe posiadały gęstości od 1820 kg/m<sup>3</sup> do 2380 kg/m<sup>3</sup>.

Na podstawie przeprowadzonych badań wytypowanych składów zaczynów cementowych można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Parametry technologiczne zaczynów cementowych można z powodzeniem regulować dodatkami lub/i domieszkami powszechnie stosowanymi w krajowym przemyśle wiertniczym.
2. Zaczyny cementowe nie wykazały odstojów wody (wolna woda) zaś zmierzone filtracje były niskie i nie przekraczały



**Rysunek 6.** Próbki stwardniałych zaczynów cementowych przetrzymywane w wodzie i wodzie nasyconej CO<sub>2</sub> po okresie 180 dni sezonowania

**Figure 6.** Samples of hardened cement slurry kept in water and CO<sub>2</sub> saturated water after 180 days of their seasoning

- 50,0 cm<sup>3</sup>/30 min – z wyjątkiem składu nr 5, w którego przypadku filtracja wyniosła 170,0 cm<sup>3</sup>/30 min.
- Zmierzone rozlewności mieściły się w przedziale od 230 mm do 240 mm.
  - Zaczyny cementowe charakteryzowały się czasami gęstnienia odpowiednimi, aby zapewnić ich bezpieczne zatłoczenie na dno otworu wiertniczego (czas dobrej przetłaczalności).
  - Stwardniałe zaczyny cementowe powstałe po związaniu cechowały się wysokimi parametrami mechanicznymi po 30 dniach sezonowania. Wytrzymałości na ściskanie stwardniałych zaczynów przetrzymywanych w wodzie wodociągowej mieściły się w przedziale od 16,4 MPa (skład nr 6) do 40,8 MPa (skład nr 2), natomiast tych, które sezonowano w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla – od 17,6 MPa (skład nr 5) do 33,1 MPa (skład nr 3). Po upływie 180 dni próbki w dalszym ciągu odznaczały się wysokimi wytrzymałościami na ściskanie, jednak w większości składów mocniejsze okazały się te, które nie miały kontaktu z CO<sub>2</sub>. Wytrzymałości na ściskanie stwardniałych zaczynów przetrzymywanych w wodzie wodociągowej mieściły się w przedziale od 19,5 MPa (skład nr 5) do 37,5 MPa (skład nr 8), natomiast tych, które sezonowano w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla – od 14,5 MPa (skład nr 5) do 32,1 MPa (skład nr 1).
  - Większy wpływ oddziaływania dwutlenku węgla na odporność stwardniałych zaczynów cementowych na ściskanie zauważono w wyższych temperaturach. Między 30 a 180 dniem odnotowano wówczas wyższy spadek wytrzymałości, niż to występowało w niższych temperaturach.
  - Przeprowadzone pomiary wytrzymałości stwardniałych zaczynów cementowych na zginanie wykazały, że po pierwszych badaniach (po 30 dniach) w większości przypadków otrzymywano zbliżone wyniki niezależnie od medium, w którym przetrzymywano próbki, i wyniki te mieściły się w przedziale od 9,0 MPa do 12,0 MPa. Po 180 dniach badania ujawniły, że częściej wyższe wytrzymałości na zginanie wykazywały próbki przetrzymywane w czystej wodzie wodociągowej, jednak w dalszym ciągu wartości mieściły się w zbliżonym przedziale od 9,0 MPa do 12,0 MPa, tak jak po pierwszym okresie badań.
  - Badania przyczepności stwardniałych zaczynów cementowych do rur stalowych po 180 dniach sezonowania próbek wykazały, że w większości przypadków otrzymywano zbliżone wartości lub wyższe przyczepności uzyskiwano dla próbek przetrzymywanych w wodzie bez udziału dwutlenku węgla. W każdym przypadku odnotowano wzrost przyczepności pomiędzy 30 a 180 dniem od sporządzenia próbek.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena wpływu korozji węglanowej na kamienie cementowe uszczelniające otwory przeznaczone do sekwestracji CO<sub>2</sub>*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0027/KW/2022, nr archiwalny: DK-4100-0015/2022.

#### Literatura

- Dębińska E., 2012. Ocena działania dodatków opóźniających czas wiązania zaczynów cementowych na podstawie badań laboratoryjnych. *Nafta-Gaz*, 68(4): 225–232.
- Gonet A., Stryczek S., 2001. Reologia wybranych zaczynów uszczelniających wykonanych z cementów Górażdże Cement S.A. *Symposium Naukowo-Techniczne „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”*, Pila-Plotki.
- Kremieniewski M., Rzepka M., 2009. Wpływ procesu ogrzewania na reologię modyfikowanych zaczynów cementowych. *Nafta-Gaz*, 65(10): 775–781.
- Lubaś J., Krępulec P., 2005. Polski przemysł naftowy pionierem sekwestracji CO<sub>2</sub> w Europie. *Konferencje i referaty, Szejka*.
- Nalepa J., 2001. Problemy związane z cementowaniem głębokich otworów wiertniczych. *Symposium Naukowo-Techniczne „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”*, Pila-Plotki: 95–103.
- Rzepka M., Kaźna Z., 2006. Zaczyny cementowe z dodatkiem mikrocementu do uszczelniania rur okładzinowych w warunkach wysokich temperatur i ciśnień złożowych. *Nafta-Gaz*, 62(7–8): 364–369.
- Rzepka M., Kremieniewski M., 2017. Zaczyny cementowe do uszczelniania głębokich otworów wiertniczych. *Oil and Gas Engineering, Poltava National Technical University*, 2: 43–56.
- Tarkowski R., Stopa J., 2007. Szczelność struktury geologicznej przeznaczonej do podziemnego składowania dwutlenku węgla. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 23(1): 129–137.
- Uliasz-Bocheńczyk A. (red.), 2012. Zaczyny cementowe w technologiach wiertniczych geologicznego składowania CO<sub>2</sub>. Praca zbiorowa. *Studia, Rozprawy, Monografie, nr 176. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków*.

#### Akty prawne i dokumenty normatywne

- PN-EN ISO 10426-2 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 2: Badania cementów wiertniczych.



Mgr inż. Łukasz KUT  
Starszy specjalista badawczo-techniczny  
w Zakładzie Technologii Wiercenia  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: lukasz.kut@inig.pl