

## Wpływ korozji węglanowej na szczelność kamieni cementowych w otworach przeznaczonych do sekwestracji

### The influence of carbonate corrosion on the tightness of cement stones intended for sequestration wells

Łukasz Kut

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Od kilku lat na całym świecie bardzo często poruszane są zagadnienia dotyczące emisji dwutlenku węgla do środowiska oraz problemów z tym związanych. Niektóre kraje postanowiły stanąć do walki i szukać sposobów na zmniejszenie ilości produkowanego dwutlenku węgla i ewentualnej możliwości jego bezpiecznego składowania. Zanieczyszczenie środowiska oraz wzrost emisji dwutlenku węgla do atmosfery stanowią obecnie główne problemy dotyczące gospodarki światowej, a w szczególności krajowej. Jednym ze sposobów składowania CO<sub>2</sub> jest jego sekwestracja, czyli podziemne składowanie i deponowanie w strukturach geologicznych, między innymi w wyeksploatowanych złożach ropy i gazu oraz poziomach solankowych. Kolejnym sposobem może być zatłaczanie dwutlenku węgla do złoża ropy, co stanowi jedną z efektywniejszych metod wspomagania wydobywania. W naszym kraju na najbliższe lata planuje się wiercenia otworów przeznaczonych do sekwestracji dwutlenku węgla. Do cementowania tych otworów powinny być użyte zaczyny uszczelniające, które wykazują podwyższoną odporność na działanie CO<sub>2</sub> oraz odpowiednio niskie porowatość i przepuszczalność. Przemysł naftowy w Polsce do uszczelniania kolumn rur okładzinowych stosuje konwencjonalne zaczyny cementowe na bazie cementu portlandzkiego A-42,5R lub wiertniczego „G” wraz z innymi składnikami regulującymi parametry zaczynów i stwardniałych zaczynów cementowych. Powszechnie stosowane w otworach wiertniczych zaczyny uszczelniające mogą ulegać korozji węglanowej, dlatego konieczne jest prowadzenie badań oraz analiza oddziaływania CO<sub>2</sub> nie tylko na zmianę parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów, ale również na zmiany struktury porowej stwardniałych zaczynów i ich szczelności w czasie. Celem badań była analiza wpływu korozji węglanowej na zmianę struktury porowej oraz przepuszczalności dla gazu stwardniałych zaczynów cementowych w funkcji czasu ich sezonowania. Badaniom laboratoryjnym poddano stwardniałe zaczyny cementowe wykonane według receptur powszechnie stosowanych w przemyśle naftowym podczas uszczelniania kolumn rur okładzinowych w temperaturach od 60°C do 80°C. Próbkę stwardniałych zaczynów cementowych przetrzymywano w wodzie wodociągowej i analogicznie sezonowano w wodzie nasyconej CO<sub>2</sub> oraz poddawano badaniom po upływie założonego czasu. Analizowany był wpływ dwutlenku węgla na zmiany przepuszczalności dla gazu i porowatości stwardniałych zaczynów cementowych w funkcji czasu ich sezonowania. Przeprowadzone badania ukazały wpływ korozji węglanowej na strukturę stwardniałych zaczynów cementowych oraz na zmiany szczelności płaszcza cementowego w czasie oraz możliwości ich zastosowania w wyeksploatowanych złożach ropy i gazu przeznaczonych do składowania dwutlenku węgla. Z wybranych receptur zaczynów cementowych sporządzono próbki stwardniałych zaczynów cementowych. Zaczyny cementowe wiązały przez 48 godzin w ustalonej temperaturze i ciśnieniu (warunki otworopodobne). Otrzymane próbki stwardniałego zaczynu cementowego poddano badaniu porowatości oraz przepuszczalności dla gazu.

**Słowa kluczowe:** zaczyn cementowy, stwardniały zaczyn cementowy, parametry reologiczne, parametry technologiczne, dwutlenek węgla, otwory sekwestracyjne, porowatość, przepuszczalność.

**ABSTRACT:** For several years, discussions about carbon dioxide emissions and related environmental issues have been prevalent worldwide. Some countries have committed to addressing this issue by seeking methods to reduce carbon dioxide production and ensure its safe storage. Environmental pollution and the increase in carbon dioxide emissions into the atmosphere are currently the main problems affecting not only the global economy, but domestic economies in particular. One of the methods of storing CO<sub>2</sub> is sequestration, i.e., underground storage and depositing in geological structures, including depleted oil and gas reservoirs and aquifers. Another approach involves injecting carbon dioxide into oil reservoirs, which is considered one of more effective methods of enhancing oil recovery. In Poland, drilling boreholes for carbon dioxide sequestration is planned in the coming years. To cement these boreholes, sealing slurries that exhibit increased resistance to CO<sub>2</sub>, low porosity and permeability should be used. The oil industry in Poland uses conventional cement slurries based on Portland A-42.5R or class G oil-well cement, along with other ingredients that regulate the parameters of slurries and hardened cement slurries, to seal casing strings. Sealing slurries typically used in drilling boreholes may be susceptible to carbonate

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

Artykuł nadesłano do Redakcji: 04.12.2023 r. Zatwierdzono do druku: 17.01.2024 r.

corrosion, therefore it is necessary to conduct research and analyze the impact of CO<sub>2</sub> not only on changes in the mechanical parameters of hardened slurries but also in the pore structure of stones and their tightness over time. The aim of the research was to analyze the impact of carbonate corrosion on the change in the pore structure and gas permeability of hardened cement slurries as a function of their seasoning time. Laboratory tests were conducted on hardened cement slurries, prepared using compositions typically used in the petroleum industry for sealing casing strings at temperatures ranging from 60 to 80°C. Samples of hardened cement slurries were kept in tap water, while analogous samples were seasoned in CO<sub>2</sub>-saturated water and tested after specific periods. The influence of carbon dioxide on changes in gas permeability and porosity of hardened cement slurries as a function of their seasoning time was analyzed. The study revealed the impact of carbonate corrosion on the structure of hardened cement slurries and changes in the tightness of the cement sheath over time, as well as the possibility of their use in depleted oil and gas reservoirs intended for carbon dioxide storage. Samples of hardened cement slurries were prepared from selected cement slurry compositions. The slurries were allowed to set for 48 hours under controlled temperature and pressure conditions, simulating borehole environments. The obtained samples of hardened cement slurry were then tested for porosity and gas permeability.

Key words: cement slurry, hardened cement slurry, rheological parameters, technological parameters, carbon dioxide, sequestration boreholes, porosity, permeability.

## Wprowadzenie

Emisja dwutlenku węgla w polskiej energetyce stanowi coraz istotniejszy problem i jest jedną z największych w Europie. Zjawisko emisji CO<sub>2</sub> można ograniczyć między innymi poprzez jego wychwytywanie oraz deponowanie pod powierzchnią ziemi. Podziemne składowanie CO<sub>2</sub> (wyłącznie na wyznaczonych obszarach lądowych lub morskich) jest dozwolone tylko w przypadku, jeśli 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>. Zatlaczanie dwutlenku węgla np. do złoża ropy przynosi dodatkowe korzyści, gdyż jest jedną z efektywniejszych metod wspomagania wydobywania. Zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych można osiągnąć również poprzez inwestowanie w odnawialne źródła energii oraz ograniczanie wytwarzania energii np. z elektrowni węglowych.

Stosowane do uszczelnienia rur okładzinowych zaczyny cementowe, które mogą zostać wykorzystane w otworach przeznaczonych do składowania CO<sub>2</sub>, powinny zapewnić odpowiednią szczelność oraz być odporne na korozję węglanową (Kurdowski, 2010; Kut et al., 2011; Salam et al., 2015; Sweatman et al., 2009). Bezpośredni kontakt stwardniałego zaczynu cementowego z dwutlenkiem węgla wymaga stałego monitorowania oraz analiz jego wpływu na zmiany nie tylko parametrów mechanicznych, ale również ich struktury porowej oraz szczelności w dłuższym okresie.

Porowatość jest ważnym parametrem wpływającym na przydatność zaczynu cementowego do uszczelniania kolumny rur okładzinowych. Powstały stwardniały zaczyn cementowy, a szczególnie objętość i rozmiary występujących w nim porów, określają jego funkcjonalność podczas uszczelniania danego rodzaju złoża. Występujące w stwardniałym zaczynie pory – a zwłaszcza ich ilość, wielkość, kształt i ułożenie – mają duży wpływ na jego przepuszczalność dla różnego rodzaju mediów.

Przepuszczalność ciała stałego określana jest ogólnie jako zdolność do przenikania przez jego strukturę różnego rodzaju płynów (cieczy i gazów). Jest ona miarą zdolności ośrodka porowatego do transportowania zawartych w nim płynów. Badanie struktury porowej stwardniałych zaczynów można wykonywać m.in. za pomocą porozymetrii rtęciowej, dzięki której określa się między innymi objętość i powierzchnię porów w badanej próbce. Pory, czyli wolne przestrzenie wewnątrz próbki, wypełniane są podczas tego badania rtęcią pod wysokim ciśnieniem (Kremieniewski et al., 2011).

Aby zapobiec migracji gazu i innych cieczy przez powstały stwardniały zaczyn cementowy, w przemyśle naftowym prowadzone są stale badania nad opracowywaniem coraz to nowszych receptur zaczynów cementowych, które spełniałyby stawiane przed nimi wymagania. Z roku na rok firmy wiertnicze wykonują coraz głębsze i bardziej skomplikowane otwory, a powstałe w ten sposób odwierty wymagają dobrego i szczelnego zacementowania (Lubaś i Krępulec, 2005; Tarkowski i Stopa, 2007; Uliasz-Bocheńczyk et al., 2012).

## Badania laboratoryjne

W INiG – PIB wykonano próbki stwardniałych zaczynów cementowych według 14 receptur powszechnie stosowanych w przemyśle naftowym, które posłużyły do realizacji badań laboratoryjnych, zaś w artykule zamieszczono wyniki dla 10 wybranych zaczynów oraz otrzymanych z nich stwardniałych zaczynów cementowych.

Zaczyny cementowe zarabiano wodą wodociągową, do której dodawano kolejno lateks, środek: regulujący czas wiązania, odpienający, upłynniający i obniżający filtrację. Pozostałe składniki sypkie mieszano ze sobą, a następnie wprowadzano do wody zarobowej. Wszystkie zaczyny cementowe sporządzano na bazie cementu wiertniczego klasy G (PN-EN ISO 10426-1; PN-EN ISO 10426-2).

Po sporządzeniu zaczynów cementowych przygotowano z nich w specjalnych formach próbki stwardniałych zaczynów cementowych, które poddano 48-godzinnemu utwardzaniu pod ciśnieniem od 15 MPa do 35 MPa i w temperaturze od 60°C do 80°C. Przygotowane próbki stwardniałych zaczynów przechowywane były w ustalonej temperaturze w wodzie

wodociągowej oraz wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Przedmiotem badań było 10 próbek stwardniałych zaczynów (o różnym składzie), dla których po 1, 4 i 8 miesiącach od sporządzenia wykonywano oznaczenie przepuszczalności oraz po 1 i 17 miesiącach – badania porowatości. Pomiary przeprowadzono dla temperatur 60°C, 65°C, 70°C, 75°C i 80°C.

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

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

Skład numer	Temperatura	$\rho$	Rozlewność	w/w	Filtracja	$Cz_{g35}$	$Cz_{g100}$
	[°C]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[mm]	[%]	[cm <sup>3</sup> /30 min]	[h-min]	[h-min]
1	60	1850	230	0,0	32	4-08	4-27
2	60	1820	240	0,0	46	3-38	3-55
3	65	1810	250	0,0	170	5-15	5-40
4	65	1900	240	0,0	45	4-30	4-40
5	70	1850	230	0,0	46	6-41	6-57
6	70	2380	240	0,0	49	5-16	5-38
7	75	1820	240	0,0	170	4-40	5-10
8	75	1830	230	0,0	48	5-01	5-18
9	80	2320	240	0,0	30	5-50	6-15
10	80	1900	240	0,0	47	5-59	6-21

Oznaczenia:  $\rho$  – gęstość zaczynu cementowego, w/w – wolna woda (odstój wody),  $Cz_{g35}$  – czas gęstnienia (35 Bc),  $Cz_{g100}$  – czas gęstnienia (100 Bc)

**Tabela 2.** Parametry technologiczne stwardniałych zaczynów cementowych

**Table 2.** Technological parameters of hardened cement slurries

Temperatura [°C]	Skład numer	Porowatość [%]		Przepuszczalność [mD]		
		po 1 miesiącu	po 17 miesiącach	po 1 miesiącu	po 4 miesiącach	po 8 miesiącach
60	1 H <sub>2</sub> O	26,80	33,2	0,62	0,52	0,50
	1 CO <sub>2</sub>	26,50	28,8	0,57	0,51	0,49
	2 H <sub>2</sub> O	25,30	32,1	0,63	0,71	0,73
	2 CO <sub>2</sub>	24,30	28,9	0,58	0,63	0,66
65	3 H <sub>2</sub> O	40,03	48,6	0,48	0,59	0,67
	3 CO <sub>2</sub>	38,84	47,7	0,23	0,28	0,35
	4 H <sub>2</sub> O	30,10	35,6	0,40	0,55	0,80
	4 CO <sub>2</sub>	28,80	33,5	0,12	0,36	0,72
70	5 H <sub>2</sub> O	35,10	39,3	0,36	0,46	0,67
	5 CO <sub>2</sub>	34,50	40,1	0,20	0,39	0,62
	6 H <sub>2</sub> O	34,30	42,1	0,24	0,48	0,50
	6 CO <sub>2</sub>	32,50	43,2	0,32	0,64	0,62
75	7 H <sub>2</sub> O	39,90	46,7	0,43	0,50	0,57
	7 CO <sub>2</sub>	40,80	46,1	0,36	0,35	0,44
	8 H <sub>2</sub> O	34,10	42,9	0,17	0,41	0,70
	8 CO <sub>2</sub>	36,20	41,1	0,14	0,45	0,72
80	9 H <sub>2</sub> O	35,30	41,9	0,10	0,25	0,60
	9 CO <sub>2</sub>	33,60	42,9	0,23	0,28	0,76
	10 H <sub>2</sub> O	28,40	28,0	0,36	0,31	0,55
	10 CO <sub>2</sub>	29,40	27,9	0,20	0,27	0,46

Kolorem zielonym oznaczono najniższe uzyskane porowatości po 1 i 17 miesiącach oraz skład, w którym odnotowano spadek przepuszczalności wraz z upływem czasu. Kolorem czerwonym oznaczono najwyższe uzyskane porowatości po 1 i 17 miesiącach oraz skład, w których uzyskano najwyższy wzrost przepuszczalności między 1 a 8 miesiącem sezonowania próbek.

W tabelach 1 i 2 oraz na wykresach 1–8 przedstawiono szczegółowe wyniki badań parametrów technologicznych świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych z wybranych receptur (Raczkowski et al., 1978; Stryczek i Gonet, 2001; Rzepka i Kątna, 2006; Kremieniewski i Rzepka, 2009; Dębińska, 2012; Rzepka i Kremieniewski, 2017).

Niepewność uzyskanych wyników pomiarów zaprezentowanych w tabelach oznaczono na podstawie klasy dokładności urządzeń pomiarowych na poziomie: dla pomiarów reologicznych i porowatości – 0,2%, dla pomiarów przepuszczalności dla gazu – 0,4%.

Wytypowane do badań zaczyny nie wykazały odstoju wody (w/w) i miały gęstości od 1810 kg/m<sup>3</sup> do 2380 kg/m<sup>3</sup>. Wszystkie wybrane zaczyny cechowała niska filtracja, wynosząca od 30 cm<sup>3</sup>/30 min do 49 cm<sup>3</sup>/30 min – z wyjątkiem składów nr 3 i 7, których filtracja wyniosła 170 cm<sup>3</sup>/30 min. Rozlewności mieściły się w przedziale od 230 mm do 250 mm, co świadczy o dobrej płynności zaczynów cementowych. Wybrane zaczyny posiadały odpowiednie czasy gęstnienia, aby zapewnić ich bezpieczne zatłoczenie na spód otworu wiertniczego.

W tabeli 2 i na rysunkach 1–8 zamieszczono wyniki badań porowatości i przepuszczalności dla wybranych stwardniałych zaczynów cementowych.

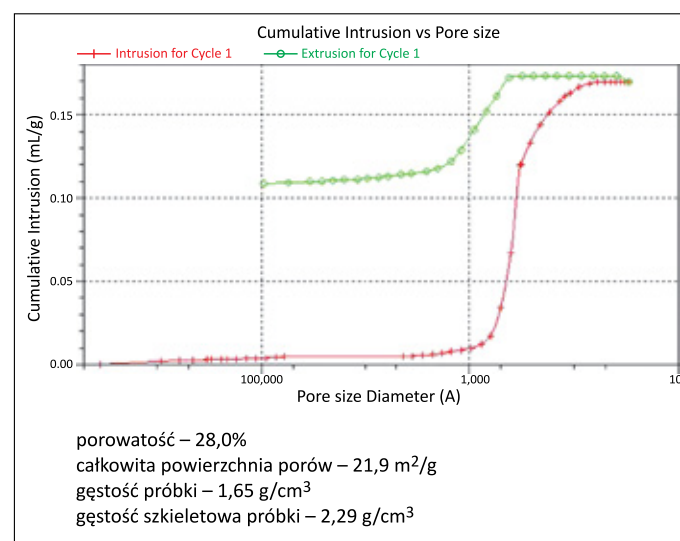
Badania porowatości wykonywano dla 10 próbek sezonowanych w wodzie wodociągowej oraz takich samych przetrzymywanych w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Otrzymane wartości po 1 miesiącu mieściły się w przedziale od 24,3% do 40,8%. Najniższą porowatość (zaznaczoną w tabeli 2 kolorem zielonym) po pierwszym okresie badań (1 miesiąc) zmierzono dla receptury nr 2, a wartości porowatości wynosiły 25,3% dla próbki przetrzymywanej w wodzie oraz 24,3% dla mającej kontakt z CO<sub>2</sub>. Najwyższą porowatość po 1 miesiącu (zaznaczoną w tabeli 2 kolorem czerwonym) posiadały próbki otrzymane ze składu nr 7, zaś uzyskane porowatości wynosiły 39,9% dla próbki przetrzymywanej w wodzie wodociągowej oraz 40,8% dla tej, która ulegała korozji węglanowej.

Po 17 miesiącach sezonowania próbek otrzymane porowatości mieściły się w przedziale od 27,9% do 48,6%. Najniższą porowatość (zaznaczoną w tabeli 2 kolorem zielonym) po drugim założonym okresie badań (17 miesięcy) zmierzono dla receptury nr 10, a wartości porowatości wynosiły 28,0% dla próbki przetrzymywanej w wodzie oraz 27,9% dla mającej kontakt z CO<sub>2</sub>. Najwyższą porowatość po 17 miesiącach (zaznaczoną w tabeli 2 kolorem czerwonym) posiadały próbki otrzymane ze składu nr 3, zaś wartości porowatości wynosiły 48,6% dla próbki przetrzymywanej w wodzie wodociągowej oraz 47,7% dla tej, która ulegała korozji węglanowej.

Na rysunkach 1–4 przedstawiono przykładowe wyniki (dla skrajnych najniższych i najwyższych otrzymanych porowatości)

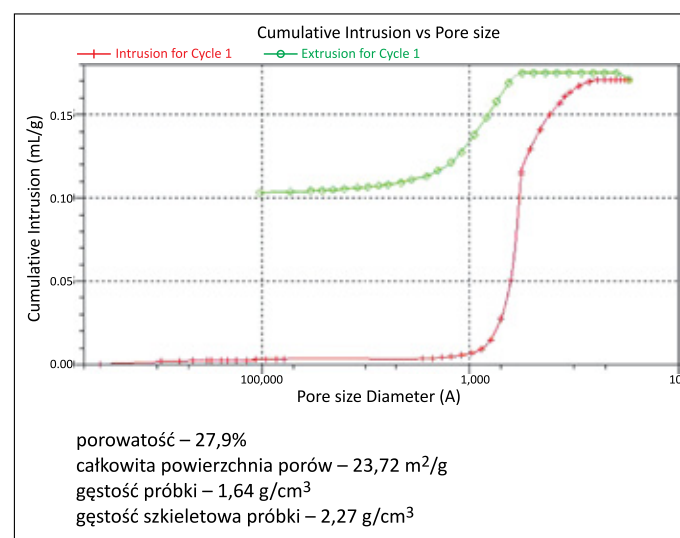
po 17 miesiącach sezonowania próbek dotyczące zależności intruzji rtęci od wielkości porów w trzech różnych przedziałach ich wielkości wraz z najważniejszymi uzyskanymi wartościami niektórych parametrów. Przeprowadzone badania (zilustrowane na wykresach) wykazały, że w każdym przypadku największą część porów stanowią te o najmniejszej wielkości, poniżej 100 nm.

Badania przepuszczalności dla gazu stwardniałych zaczynów cementowych wykonano po założonych okresach 1, 4 i 8 miesięcy od ich sporządzenia. Badania prowadzono dla próbek sezonowanych w wodzie wodociągowej i wodzie nasyconej CO<sub>2</sub>, a otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 2.



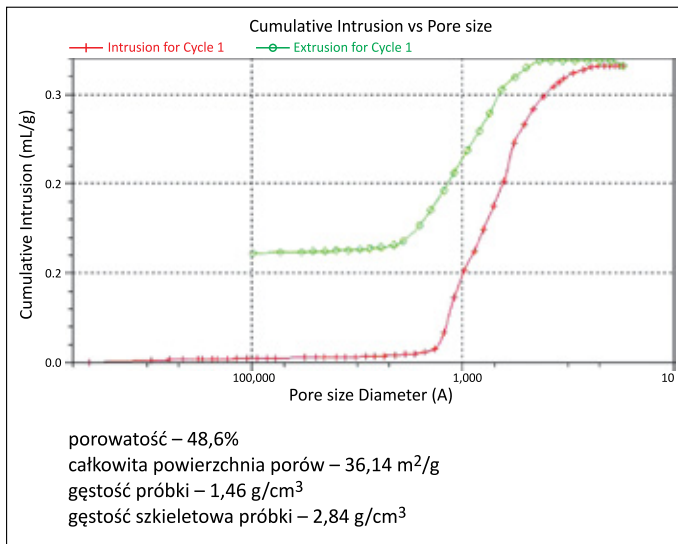
**Rysunek 1.** Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów dla próbki 10 (H<sub>2</sub>O) po 17 miesiącach

**Figure 1.** Pore size-dependent mercury intrusion for sample 10 (H<sub>2</sub>O) after 17 months



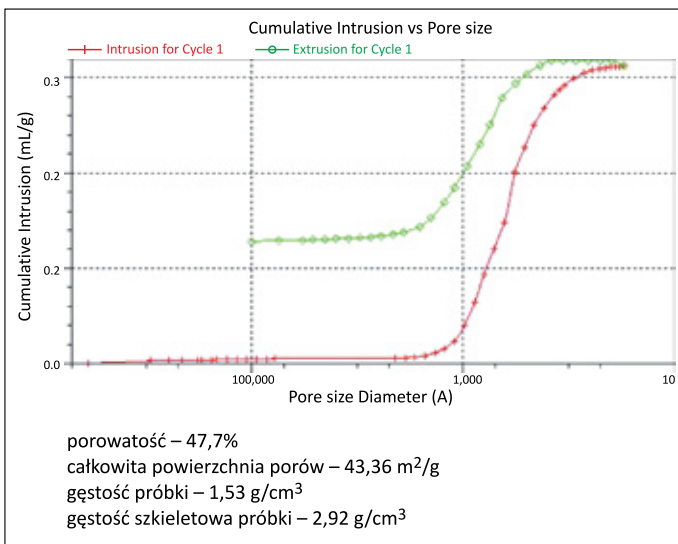
**Rysunek 2.** Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów dla próbki 10 (CO<sub>2</sub>) po 17 miesiącach

**Figure 2.** Pore size-dependent mercury intrusion for sample 10 (CO<sub>2</sub>) after 17 months



**Rysunek 3.** Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów dla próbki 3 (H<sub>2</sub>O) po 17 miesiącach

**Figure 3.** Pore size-dependent mercury intrusion for sample 3 (H<sub>2</sub>O) after 17 months



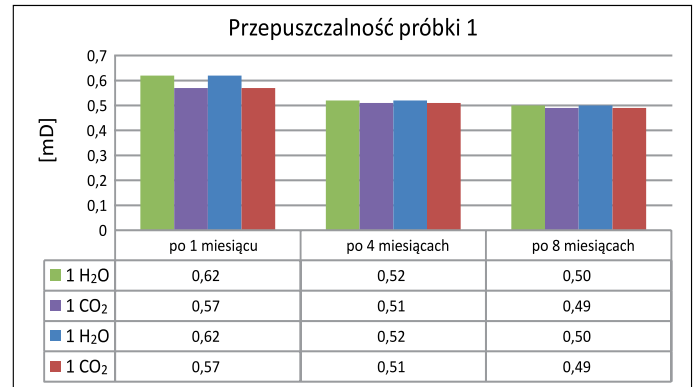
**Rysunek 4.** Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów dla próbki 3 (CO<sub>2</sub>) po 17 miesiącach

**Figure 4.** Pore size-dependent mercury intrusion for sample 3 (CO<sub>2</sub>) after 17 months

Zmierzone przepuszczalności po czasie 1 miesiąca mieściły się w przedziale od 0,1 mD (próbka 9 H<sub>2</sub>O) do 0,63 mD (próbka 2 H<sub>2</sub>O), zaś po 8 miesiącach – od 0,35 mD (próbka 3 CO<sub>2</sub>) do 0,8 mD (próbka 4 H<sub>2</sub>O).

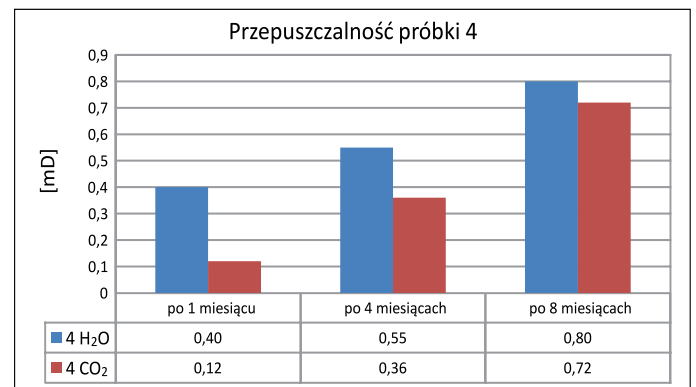
Wykonane badania wykazały, że we wszystkich przypadkach poza jednym składem nastąpił wzrost przepuszczalności wraz z upływem czasu (wyniki, w których odnotowano najwyższy wzrost, oznaczono w tabeli 2 kolorem czerwonym). Spadek przepuszczalności między 1. a 8. miesiącem odnotowano jedynie w przypadku próbek wykonanych według receptury nr 1 (w tabeli 3 oznaczono to kolorem zielonym). Na rysunkach 5–8

zamieszczono wyniki otrzymane dla próbki, dla której odnotowano spadek przepuszczalności (skład nr 1), oraz próbek o jej najwyższym wzroście wraz z upływem czasu (składy nr 4, 8, 9).



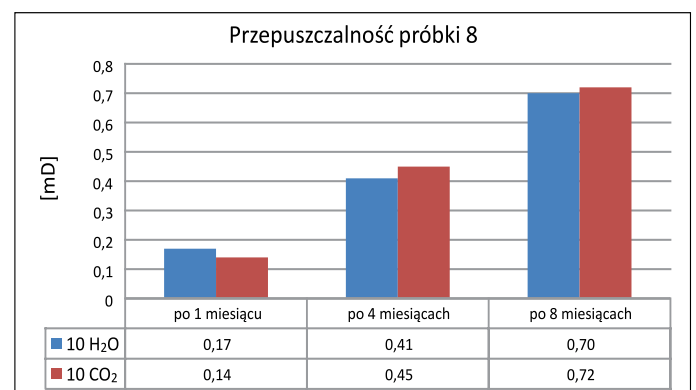
**Rysunek 5.** Wykres zmian przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego nr 1 w czasie

**Figure 5.** Chart of permeability changes of hardened cement stone No. 1 over time



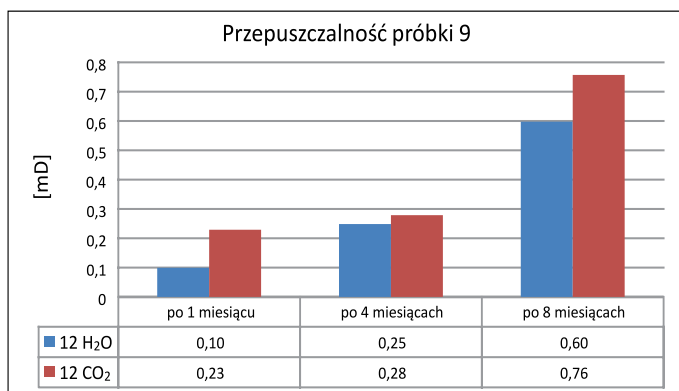
**Rysunek 6.** Wykres zmian przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego nr 4 w czasie

**Figure 6.** Chart of permeability changes of hardened cement stone No. 4 over time



**Rysunek 7.** Wykres zmian przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego nr 8 w czasie

**Figure 7.** Chart of permeability changes of hardened cement stone No. 8 over time



**Rysunek 8.** Wykres zmian przepuszczalności stwardniałego zaczynu cementowego nr 9 w czasie

**Figure 8.** Chart of permeability changes of hardened cement stone No. 9 over time

### Wnioski i podsumowanie

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

- Zaczyny cementowe miały gęstości od 1810 kg/m<sup>3</sup> do 2380 kg/m<sup>3</sup> i były to zaczyny cementowe powszechnie stosowane przez serwisy cementacyjne.
- Parametry technologiczne wybranych zaczynów cementowych można z powodzeniem regulować dodatkami powszechnie stosowanymi przez serwisy cementacyjne.
- Zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi, w większości przypadków niską filtracją oraz czasami gęstnienia odpowiednimi, aby zapewnić bezpieczne zatłoczenie zaczynu cementowego do przestrzeni pierścieniowej otworu wiertniczego.
- Żaden z zaczynów cementowych nie wykazywał odstoju wody (wolna woda), a zmierzone rozlewności mieściły się w przedziale od 230 mm do 250 mm.
- Badania porowatości i przepuszczalności dla gazu przeprowadzono dla składów zaczynów cementowych powszechnie stosowanych przez serwisy cementacyjne w temperaturach od 60°C do 80°C, zaś w artykule zamieszczono wyniki dla 10 wytypowanych receptur.
- Pomiary porowatości wykonano po dwóch okresach sezonowania próbek, tj. 1 i 17 miesiącach, natomiast przepuszczalności – po 1, 4 i 8 miesiącach od sporządzenia stwardniałych zaczynów cementowych.
- Zmierzone porowatości po pierwszym okresie badań mieściły się w przedziale od 24,3% (próbka 2 CO<sub>2</sub>) do 40,8% (próbka 7 CO<sub>2</sub>) zaś po 17 miesiącach – od 27,9% (próbka 10 CO<sub>2</sub>) do 48,6% (próbka 3 H<sub>2</sub>O). Pomiary wykazały, że dla wszystkich próbek poza składem nr 14 wraz z upływem czasu nastąpił wzrost porowatości.
- Pomiary przepuszczalności – podobnie jak w przypadku porowatości – wykazały jej wzrost wraz z upływem czasu oprócz składu nr 1, dla którego odnotowano spadek przepuszczalności dla gazu między 1. a 8. miesiącem sezonowania próbek. Zjawisko wzrostu przepuszczalności wystąpiło zarówno dla próbek przetrzymywanych w wodzie wodociągowej, jak i tych narażonych na korozję węglanową.
- Po upływie 1 miesiąca najniższą przepuszczalnością cechowała się próbka 9 H<sub>2</sub>O i wynosiła ona 0,1 mD, zaś najwyższą – próbka 2 H<sub>2</sub>O, równą 0,63 mD. Ostatni pomiar, po 8 miesiącach, wykazał, że najniższą przepuszczalność (0,35 mD) posiadała próbka 3 CO<sub>2</sub>, a najwyższą (0,8 mD) próbka 4 H<sub>2</sub>O.
- Wybrane receptury zaczynów na podstawie przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników po okresie 8 i 17 miesięcy w większości przypadków mogą znaleźć zastosowanie w procesie cementowania kolumn rur oładzinowych w warunkach występowania korozji węglanowej. Ustalony okres ekspozycji jest zbyt krótki, aby stwierdzić, jak dane próbki stwardniałych zaczynów cementowych będą się zachowywać w dłuższym okresie, gdyż nie wiadomo, jak długo będzie przebiegał proces karbonatyzacji.
- Przeprowadzone badania wykazały, że po założonym czasie lepsze wyniki osiągnęto dla próbek sezonowanych w CO<sub>2</sub>, ale może to wynikać z trwającego procesu karbonatyzacji, czyli doszczelniania matrycy cementowej, wpływającego na chwilową poprawę parametrów stwardniałych zaczynów cementowych.

Wykonane badania laboratoryjne oraz analiza otrzymanych wyników pozwoliły na określenie wpływu dwutlenku węgla na zmiany porowatości i przepuszczalności dla gazu w czasie. Do badań wytypowano receptury zaczynów cementowych powszechnie stosowanych w przemyśle naftowym z przedziału temperatur od 60°C do 80°C. Z wybranych składów wykonano próbki stwardniałych zaczynów cementowych, które sezonowano w wodzie wodociągowej i wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Po upływie 1, 4 i 8 miesięcy próbki poddawane były badaniom ich przepuszczalności dla gazu, zaś pomiary porowatości przeprowadzono po 1 i 17 miesiącach sezonowania próbek. Po wykonaniu badań dokonywano analizy wpływu CO<sub>2</sub> na ewentualne różnice w otrzymanych wynikach.

Przeprowadzone badania porowatości wykazały, że między 1. a 17. miesiącem sezonowania próbek nastąpił wzrost porowatości we wszystkich próbkach poza jedną – nr 10, w przypadku której odnotowano nieznaczny spadek porowatości wraz z upływem czasu. Analiza wyników wykazała, że wyższe porowatości otrzymywano dla próbek wykonanych z zaczynów cementowych o wyższym współczynniku wodno-cementowym (w/c) oraz tych bez dodatku mikrocementu. Najniższą porowatość po 1 miesiącu odnotowano dla

receptury nr 2 – otrzymano wartości mieszczące się w przedziale od 24,0% do 25,5%, zaś po 17 miesiącach – dla składu nr 10, dla którego porowatości były zbliżone i wynosiły około 28,0%. Najwyższą porowatość po 1 miesiącu odnotowano w przypadku składu nr 7, dla którego otrzymano wartości mieszczące się w przedziale od 39,0% do 41,0%, a po 17 miesiącach – dla stwardniałych zaczynów otrzymanych ze składu nr 3, w granicach od 47,0% do 49,0%.

Analizując otrzymane wyniki porowatości dla wytypowanych receptur, można stwierdzić, że okres 17 miesięcy jest zbyt krótki, żeby zauważyć znaczny korozyjny wpływ CO<sub>2</sub> na strukturę stwardniałych zaczynów cementowych. W większości próbek w dalszym ciągu widoczny jest trwający proces karbonatyzacji (doszczelniania matrycy cementowej), dlatego wyższe porowatości otrzymywano dla próbek sezonowanych w czystej wodzie wodociągowej (bez kontaktu z CO<sub>2</sub>).

Analiza uzyskanych wyników przepuszczalności dla gazu wykazała, że we wszystkich przypadkach poza jednym składem nastąpił wzrost przepuszczalności wraz z upływem czasu. Nieznaczny spadek przepuszczalności między 1. a 8. miesiącem odnotowano jedynie dla próbek wykonanych według receptury nr 1, w przypadku których dla próbek przetrzymywanych w wodzie wartości współczynników przepuszczalności spadły z 0,62 mD do 0,50 mD, a dla tych z CO<sub>2</sub> – z 0,57 mD do 0,49 mD. Najwyższą przepuszczalność po ostatnim okresie badań uzyskano dla składu nr 4, a wyniki mieściły się w przedziale od 0,72 mD (CO<sub>2</sub>) do 0,8 mD (H<sub>2</sub>O).

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wpływ korozyjnej węglanowej na szczelność kamieni cementowych w otworach sekwencyjnych*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0053/KW/2023, nr archiwalny: DK-4100-0036/2023.

## Literatura

- Dębińska E., 2012. Ocena działania dodatków opóźniających czas wiązania zaczynów cementowych na podstawie badań laboratoryjnych. *Nafta-Gaz*, 68(4): 225–232.
- Kremieniewski M. (kierownik projektu), 2011. Badania porowatości stwardniałych zaczynów cementowych. Praca statutowa INiG – PIB, nr zlec. 0025/KW/2011. *Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- Kremieniewski M., Rzepka M., 2009. Wpływ procesu ogrzewania na reologię modyfikowanych zaczynów cementowych. *Nafta-Gaz*, 65(10): 775–781.
- Kurdowski W., 2010. *Chemia cementu i betonu*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Kut Ł. (kierownik projektu), 2011. Opracowanie zaczynów cementowych o podwyższonej odporności na działanie CO<sub>2</sub>. Praca statutowa INiG – PIB, nr zlec. 0025/KW/2011. *Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- Lubaś J., Krępulec P., 2005. Polski przemysł naftowy pionierem sekwestracji CO<sub>2</sub> w Europie. *Konferencje i referaty, Szejki*.
- Raczkowski J., Stryczek F., Fugiel K., Kraj Ł., Wilk S., 1978. Zaczyny do uszczelniania w otworach wiertniczych. *Skrypty Uczelniane AGH*, 612.
- Rzepka M., Kremieniewski M., 2017. Zaczyny cementowe do uszczelniania głębokich otworów wiertniczych. *Oil and Gas Engineering, Poltava National Technical University*, 2: 43–56.
- 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.
- Salam K.K., Arinkoola A.O., Ajagbe B.M., Sanni O., 2015. Modeling of rheological properties of class G cement slurry. *Petroleum & Coal*, 57(5): 447–465.
- Stryczek S., Gonet A., 2001. Wymagania odnośnie zaczynów uszczelniających stosowanych w technologiach wiertniczych. *Symposium Naukowo-Techniczne „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”*, Piła-Plotki.
- Sweatman R.E., Santra A., Kulakofsky D.S., Calvert D.G.J., 2009. Effective zonal isolation for CO<sub>2</sub> sequestration wells. *SPE International Conference on CO<sub>2</sub> Capture, Storage, and Utilization, San Diego, California, USA*. DOI: 10.2118/126226-MS.
- Tarkowski R., Stopa J., 2007. Szczelność struktury geologicznej przeznaczanej do podziemnego składowania dwutlenku węgla. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 23(1): 129–137.
- Uliasz-Bocheńczyk A. i in., 2012. Zaczyny cementowe w technologiach wiertniczych geologicznego składowania CO<sub>2</sub>. *Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Kraków*.

## Akty prawne i dokumenty normatywne

- PN-EN ISO 10426-1 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 1: Specyfikacja.
- 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