

Marcin Rzepka

Institut Nafty i Gazu

Badania odporności korozyjnej stwardniałych zacinów cementowych stosowanych do uszczelniania rur okładzinowych w warunkach działania siarkowodoru

W rejonie Nizy Polskiego odkryto w ostatnich latach szereg złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. Jednak podczas wiercenia i eksploatacji tych złóż występują często spore trudności natury technicznej, do których można zaliczyć m.in. dopływy węglowodorów z towarzyszącym gazem toksycznym, jakim jest siarkowódór. W otworach wierconych na obszarze Barnówko–Mostno–Buszewo (BMB) oraz Lubiatów–Międzychód–Grotów (LMG) stężenie siarkowodoru w gazie ziemnym może wynosić od kilku do nawet kilkudziesięciu procent. W artykule omówiono proces oddziaływania siarkowodoru na stwardniały zacin cementowych oraz przedstawiono wymagania normowe dotyczące cementu przeznaczonego do uszczelniania otworów wiertniczych, w których stwierdzono obecność H₂S. W części badawczej zaprezentowano opracowane w Instytucie Nafty i Gazu receptury zacinów cementowych o podwyższonej odporności na korozję chemiczną. Zaczyny te po utwardzeniu poddawane były długotrwałej ekspozycji w warunkach działania solanki złożowej nasyconej siarkowodorem. Dla stwardniałych zacinów cementowych wykonywano okresowe badania wytrzymałości na ściskanie, przyczepności do rur stalowych, przepuszczalności dla gazu oraz porowatości. Na podstawie przeprowadzonych testów ustalono, iż w otworach wiertniczych, w których stwierdza się obecność siarkowodoru, zaleca się stosowanie zacinów cementowo-lateksowych na bazie odpowiednio dobranego cementu G HSR o podwyższonej odporności na korozję.

Słowa kluczowe: wiertnictwo, cement, zacin cementowy, korozja cementu.

The study of corrosion resistance of cement stones used to seal the casing in conditions where hydrogen sulphide is present

In the Polish Lowland region, in recent years, a number of oil and natural gas fields have been discovered. However, during the drilling and production of these reservoirs there are often a lot of technical difficulties, which may include, among other things inflows of hydrocarbons with accompanying toxic gas which is hydrogen sulfide. In the holes drilled in the area Barnówko–Mostno–Buszewo (BMB) and Lubiatów–Międzychód–Grotów (LMG) the concentration of hydrogen sulfide in natural gas may vary from a few to tens of percent. The article discusses the process of hydrogen sulfide impact on cement stone and presents standard requirements for slurry design to seal boreholes which revealed the presence of H₂S. In the research part of this article cement slurry formulas with high resistance to chemical corrosion developed at the Oil and Gas Institute were presented. These slurries, after setting, were subjected to long-term exposure in the brine saturated with hydrogen sulphide. For the hardened cement slurries periodic testing of compressive strength, adhesion to steel pipes, gas permeability and porosity were performed. Based on the tests it was found that in boreholes where the presence of hydrogen sulfide was observed it is recommended to use latex-based slurries with high corrosion resistance G HSR cement.

Key words: drilling, cement, cement slurry, cement corrosion.

Wprowadzenie

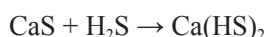
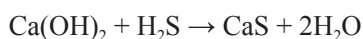
Podstawowym celem cementowania każdej kolumny rur okładzinowych jest dobre uszczelnienie przestrzeni pierścieniowej pomiędzy zapuszczanymi rurami a ścianą otworu wiertniczego oraz poprzednio zacementowaną kolumną rur. Szczególne znaczenie ma skuteczne zacementowanie głęboko zapuszczanych eksploatacyjnych kolumn rur okładzinowych. Wiąże się to z koniecznością wiarygodnego opróbowania poziomów perspektywicznych, uzyskania optymalnego wydobywania węglowodorów oraz bezpieczeństwem pracy

w okresie eksploatacji odwiertu. Bardzo wysokie wymagania dotyczące skuteczności uszczelniania przestrzeni pierścieniowej stawiane są szczególnie w przypadku wykonywania zabiegów cementowania w otworach gazowych, w których mamy do czynienia z występowaniem siarkowodoru (H_2S). Dlatego też kluczową rolę w procesie prawidłowego uszczelniania otworu wiertniczego odgrywa rodzaj użytego spoiwa wiążącego oraz odpowiednich dodatków modyfikujących własności płynnego i stwardniałego zaczynu cementowego.

Działanie siarkowodoru na stwardniały zaczyn cementowy

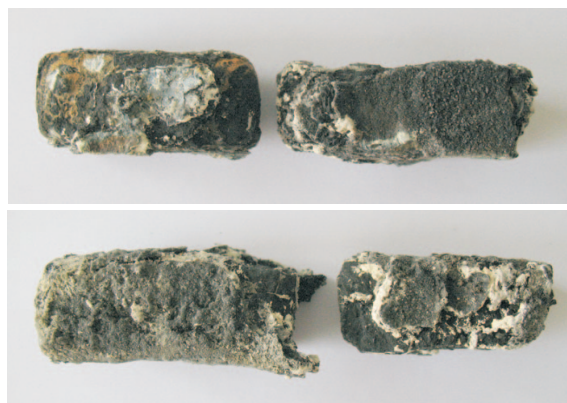
W odkrytych w ostatnich latach w rejonie Nizy Polskiego złożach ropy naftowej i gazu ziemnego podczas wiercenia i eksploatacji natrafiono na spore trudności natury technicznej, do których można zaliczyć m.in. dopływy węglowodorów z towarzyszącym gazem toksycznym, jakim jest H_2S , o anomalnie wysokim gradiencie ciśnienia złożowego ($0,0170 \pm 0,0224$ MPa/m) i gradiencie ciśnienia szczelinowania ($0,020 \pm 0,024$ MPa/m) z utworów dolomitu głównego.

Solanki złożowe zawierające H_2S , zwłaszcza przy wysokich ciśnieniach i temperaturach, zdolne są do zniszczenia wielu rodzajów materiałów uszczelniających (głównie na bazie cementu portlandzkiego). Działanie siarkowodoru na kamień cementowy polega na wywołaniu reakcji intensywnej korozji kwasowej, przebiegającej w następujący sposób:



W przypadku korozji kwasowej działanie agresywne polega na eliminowaniu ze stwardniałego zaczynu cementowego wodorotlenku wapniowego. Po usunięciu lub zmniejszeniu koncentracji $Ca(OH)_2$ dochodzi do rozkładów uwodnionych krzemianów i glinianów wapniowych [3]. Powstały w wyniku opisanej reakcji wodorosiarczek wapnia, znajdujący się w stwardniałym zaczynie, jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i może być łatwo wypłukany z matrycy cementowej. Kamień cementowy sporządzony z cementu portlandzkiego

w otoczeniu H_2S posiada zatem wysoką podatność na korozję i może ulegać szybkiej destrukcji. Korozja wywołana siarkowodorem jest procesem dyfuzyjnym, w którym decydującą rolę odgrywa dyfuzja kationów wodorowych i anionów reszty kwasowej w głąb stwardniałego zaczynu cementowego. Fotografie 1 i 2 przedstawiają wygląd przykładowych próbek stwardniałych zaczynów cementowych sporządzonych z cementu portlandzkiego (o małej odporności na korozję chemiczną). Próbki te, badane w INiG w latach 2008–2011 w solance złożowej nasyconej siarkowodorem, uległy silnej destrukcji.



Fot. 1 i 2. Wygląd skorodowanych próbek stwardniałych zaczynów cementowych na bazie cementu portlandzkiego. Próbki deponowane były w solance złożowej nasyconej siarkowodorem

Zaczyny cementowe stosowane do uszczelniania eksploatacyjnych kolumn rur okładzinowych na złożach BMB i LMG w warunkach działania siarkowodoru

Na obszarze Barnówko–Mostno–Buszewo (BMB) oraz Lubiatów–Międzychód–Grotów (LMG) stwierdzono występowanie znacznych ilości siarkowodoru w gazie ziemnym. Przykładowe stężenia H_2S w odwiertach przedstawiono w tablicach 1 i 2 [6, 7]. Zauważalne jest, że np. stężenie siarkowodoru w gazie ziemnym wynosi od kilku do nawet

kilkudziesięciu procent (w zależności od otworu i warunków poboru próbki).

W tablicy 3 zestawiono przykładowe składy i parametry zaczynów cementowych użytych w ostatnich latach przez Serwis Cementacyjny w Wołominie do cementowania rur 7 cali na obszarze złóż BMB i LMG [8]. Zaczyny zarabiane były

na 10-procentowej solance NaCl w stosunku do masy wody zarobowej. Obciążano je hematyt w różnych ilościach (stosowano przeważnie kilkadziesiąt procent hematytu w stosunku do masy cementu). W celu podniesienia odporności termicznej kamieni cementowych do składu dodawano mączkę krzemionkową (mikrokrzemionkę). Zaczyny sporządzano na bazie lateksu firmy Dowell. Stosowano odporne na wysoką temperaturę dodatki do cementów, tj. upłynniacze, odpieniacze, opóźniacze wiązania i środki antyfiltracyjne. Jako spoiwo wiążące używano cementu wiertniczego typu G HSR.

Tablica 1. Zestawienie wyników analiz wybranych składników gazu ziemnego na BMB

Odwiert	Miejsce i sposób poboru próbki	Temperatura	Wybrane składniki gazu ziemnego		
			W procentach objętości		
			C ₁	N ₂	H ₂ S
B-6	Gaz z rozgazowania próbki	82°C	29,44	21,27	14,82
B-9	Gaz z czapy gazowej	80°C	32,46	47,50	11,09
B-9	Gaz z rozgazowania próbki	80°C	23,52	43,20	16,67

Tablica 2. Zestawienie analiz wybranych składników gazu ziemnego na LMG

Odwiert	Wybrane składniki gazu ziemnego		
	W procentach objętości		
	C ₁	N ₂	H ₂ S
L-4	29,43	46,52	7,39
G-2	30,76	43,99	4,58
S-G 1	27,46	46,38	8,00
S-G 2 K	27,14	43,50	13,32
S-1	36,68	26,07	23,68

Tablica 3. Przykładowe składy i parametry zaczynów cementowych użytych na obszarze złóż BMB i LMG

Symbol otworu i skład zaczynu	Ilość składnika	Oznaczany parametr	Wartość
B-13K: rury 7", temp. 95°C			
Woda	w/c = 0,34	Gęstość zaczynu [kg/m ³]:	2050
Odpieniacz	0,5%	Odczyty z aparatu Fann:	
Dodatek antyfiltracyjny	0,2%	600 obrotów/min	265
Opóźniacz wiązania	0,15%	300 obrotów/min	162
Upłynniacz	0,4%	100 obrotów/min	80
Lateks zagraniczny	20%	6 obrotów/min	24
NaCl	10%	3 obroty/min	20
Mikrosilica	10%	Filtracja [cm ³ /30 min]	40
Hematyt	33%	Czas gęstnienia 30 Bc: [h:min]	3:29
Cement G HSR	100%	Czas gęstnienia 100 Bc: [h:min]	3:46
L-2: rury 7", temp. 95°C			
Woda	w/c = 0,43	Gęstość zaczynu [kg/m ³]:	2110
Odpieniacz	0,3%	Odczyty z aparatu Fann:	
Opóźniacz wiązania	0,5%	600 obrotów/min	195
Upłynniacz	0,1%	300 obrotów/min	127
Stabilizator lateksu	1,25%	100 obrotów/min	59
Lateks zagraniczny	25%	6 obrotów/min	18
NaCl	10%	3 obroty/min	16
Mikrosilica	20%	Filtracja [cm ³ /30 min]	24
Hematyt	60%	Czas gęstnienia 30 Bc: [h:min]	3:00
Cement G HSR	100%	Czas gęstnienia 100 Bc: [h:min]	3:06

Wymagania dotyczące cementu przeznaczonego do uszczelniania otworów wiertniczych w warunkach działania siarkowodoru

Parametry chemiczne i technologiczne cementu klasy G HSR o podwyższonej odporności na siarczany muszą spełniać odpowiednie kryteria, określone z normach API Spec 10A oraz PN-EN ISO 10426. W tablicy 4 zamieszczono wymagania dotyczące składu chemicznego cementu G HSR,

a w tablicy 5 – wymagania technologiczne cementu wiertniczego klasy G HSR [1, 2, 9, 10, 11, 14]. W ostatniej kolumnie tablic 4 i 5 zamieszczono parametry cementu G HSR wyprodukowanego w 2011 roku, określone na podstawie atestu dostarczonego przez producenta. Cement ten spełniał

wszystkie kryteria przewidziane w normach i był używany w Instytucie Nafty i Gazu podczas prowadzenia badań laboratoryjnych odporności korozyjnej stwardniałych zaczynów cementowych w warunkach działania siarkowodoru.

Tablica 4. Wymagany skład chemiczny cementu wiertniczego klasy G HSR wraz z oznaczeniem wartości rzeczywistych według atestu producenta

CEMENT WIERTNICZY klasy G. Gatunek wysokoodporny na działanie siarczanów (HSR)		
Składnik cementu G HSR	Norma API Spec 10A	Wartość parametru dla cementu G HSR użytego w badaniach laboratoryjnych (według atestu producenta)*
Tlenek magnezu (MgO), co najwyżej, procent	6,0	0,7
Trójtlenek siarki (SO ₃), co najwyżej, procent	3,0	2,3
Strata prażenia, co najwyżej, procent	3,0	1,3
Pozostałość nierozpuszczalna, co najwyżej, procent	0,75	0,1
Krzemian trójwapniowy (C ₃ S), co najmniej – co najwyżej (od – do), procent	48÷65	62,0
Glinian trójwapniowy (C ₃ A), co najwyżej, procent	3	1,8
Glinozelazian czterowapniowy (C ₄ AF) plus dwa razy glinian trójwapniowy (C ₃ A), co najwyżej, procent	24	18,0
Ogólna zawartość alkaliów wyrażona jako równoważnik tlenku sodu (Na ₂ O), co najwyżej, procent	0,75	0,59

*Wartości parametrów spełniają wymagania normy.

Tablica 5. Wymagane parametry technologiczne cementu wiertniczego klasy G HSR (przy współczynniku wodno-cementowym w/c = 0,44) wraz z oznaczeniem wartości rzeczywistych według atestu producenta

Badany parametr i wymagana wartość według normy API Spec 10A dla cementu G HSR	Wartość parametru dla cementu G HSR użytego w badaniach laboratoryjnych (według atestu producenta)*
Ciężar właściwy oznaczany na wadze Baroid: około 1900 kg/m ³	1900 kg/m³
Woda wolna (odstój wody) oznaczana w kolbie miarowej: po 2 godzinach maksymalnie 5,9%	3,3%
Czas gęstnienia w temperaturze 52°C przy ciśnieniu 36,5 MPa (konsystencja 100 Bc ma być osiągnięta po czasie badania od 90 do 120 minut)	103 minuty
Największa dopuszczalna konsystencja przed upływem 30 minut od początku badania (może wynosić maksymalnie 30 Bc)	9 Bc
Wytrzymałość na ściskanie po 8 godzinach twardnienia: – w temperaturze 38°C minimalnie 2,1 MPa, – w temperaturze 60°C minimalnie 10,3 MPa.	2,8 MPa 15,8 MPa

*Wartości parametrów spełniają wymagania normy.

Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne odporności korozyjnej stwardniałych zaczynów cementowych w warunkach działania siarkowodoru prowadzone były w Zakładzie Technologii Wiercenia Instytutu Nafty i Gazu. Badania wykonywano zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 2: Badania cementów wiertniczych* oraz normą API Spec 10A *Specification for materials and testing for well cements*.

Przy wyborze receptur wzorowano się na doświadczeniach z zakresu badań korozji spoiw wiążących prowadzonych w INiG w ciągu ostatnich lat. Zaczyny cementowe wytypowane do badań (tablica 6) opracowane były w Instytucie Nafty i Gazu lub przy współpracy z Serwisem Cementacyjnym w Wołominie [4, 5, 12, 13]. Zarabiano je wodą zasoloną chlorkiem sodu w ilości 10% w stosunku do masy wody zarobowej. Środek odpieniający, upłynniacz, dodatek anty-

filtracyjny i opóźniacz wiązania dodawano do wody zarobowej. Używano odpornego na temperaturę do 121°C lateksu firmy Dowell w ilości od 20 do 25%. Mączkę krzemionkową (mikrokrzemionkę) i hematyt (środek obciążający) mieszano razem z cementem wiertniczym G HSR.

W badaniach zastosowano różne ilości mączki krzemionkowej oraz hematytu, uzyskując gęstości zaczynów od 2060 do 2350 kg/m³.

Po sporządzeniu płynnych zaczynów cementowych wykonywano badania parametrów reologicznych (lepkość plastyczna, granica płynięcia), określano gęstość i rozlewność. Regulowanie reologii zaczynów cementowych realizowano przy zastosowaniu specjalnie dobranych upłynniaczy. Mierzono odstój wody w cylindrze miarowym ustawionym pod kątem 90°, określano filtrację oraz czas gęstnienia zaczynu w warunkach HPHT. Notowano wartości konsystencji 30 Bc

(czas początku gęstnienia) i 100 Bc (czas końca gęstnienia). Wyniki badań zamieszczono w tablicy 7.

Niepewność wyników badań przedstawionych w tablicy 7 oszacowano na podstawie klasy dokładności zastosowanej aparatury pomiarowej.

Sporządzanie próbek stwardniałych zaczynów cementowych odbywało się w warunkach otworopodobnych. Płynne zaczyny wlewano do odpowiednio przygotowanych stalowych form i utwardzano w temperaturze 95°C pod ciśnieniem 20 MPa. Po 2 dniach rozformowywano próbki i deponowano je w autoklawach (fotografia 3) w otoczeniu wysokozmineralizowanej solanki złożowej (tablica 8), nasyconej siarkowodorem w ilości 20 g/dm³. Następnie autoklawy umieszczano w komorach cieplnych. Ekspozycja próbek odbywała się w temperaturze 95°C przy ciśnieniu 20 MPa.

Tablica 6. Składniki zaczynów cementowych

Zaczyn cementowy	Temperatura, ciśnienie	Woda, w/c	Odpelniacz [%]	Upłynniacz [%]	Dodatek antyfiltracyjny [%]	Opóźniacz [%]	Lateks zagraniczny [%]	NaCl bwow [%]	Mączka krzemionkowa [%]	Hematyt [%]	Cement G [%]
A	90°C 60 MPa	0,34	0,50	0,50	0,15	0,20	20	10	10	30	100
B		0,42	0,50	0,70	0,13	0,38	25	10	10	120	100
C		0,40	0,50	0,50	0,30	0,20	20	10	35	30	100
D		0,40	0,50	0,50	0,30	0,20	20	10	35	60	100

Tablica 7. Wyniki badań płynnych zaczynów cementowych

Zaczyn cementowy	Temperatura, ciśnienie	Gęstość [kg/m ³]	Odstój wody pod kątem 90° [%]	Lepkość plastyczna [mPa·s]	Granica płynięcia [Pa]	Filtracja [cm ³ /30 min]	Czas gęstnienia [h:min] 30 Bc i 100 Bc
A	90°C 60 MPa	2060 ± 10	0,0	115,5 ± 0,5	15,1 ± 0,1	46 ± 0,5	30 Bc: 3:30 100 Bc: 3:43
B		2350 ± 10	0,0	180,0 ± 0,5	16,8 ± 0,1	48 ± 0,5	30 Bc: 4:35 100 Bc: 5:30
C		2060 ± 10	0,0	150,0 ± 0,5	19,7 ± 0,1	40 ± 0,5	30 Bc: 3:07 100 Bc: 3:19
D		2180 ± 10	0,0	189,0 ± 0,5	17,8 ± 0,1	40 ± 0,5	30 Bc: 3:01 100 Bc: 3:13

Tablica 8. Skład solanki złożowej z obszaru Nizy Polskiego nasyconej siarkowodorem, w której przechowywano próbki stwardniałych zaczynów cementowych

Mineralizacja ogólna [g/dm ³]	Zawartości poszczególnych jonów [g/dm ³]					
	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺ i K ⁺
Okolo 321	200,0	0,8	0,7	20,0	10,0	89,4

Omówienie wyników badań

Zaczyn cementowy oznaczony symbolem A (zawierający m.in. 30% hematytu i 10% mączki krzemionkowej) użyty był podczas cementowania rur 7" w otworze S-1. Zaczyn ten posiadał gęstość 2060 kg/m³ i filtrację 46 cm³/30 min., a czas gęstnienia wynosił: 30 Bc: 3 h 30 min; 100 Bc: 3 h 43 min. W okresie od 1 do 12 miesięcy wytrzymałość kamienia cementowego na ściskanie w otoczeniu H₂S wynosiła ok. 24÷25 MPa, a przyczepność do rur około 4÷4,5 MPa. Kamień nie wykazywał przepuszczalności dla gazu (0,0 mD).

Porowatość próbki A po 1 miesiącu wynosiła 30,4%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 1% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 do 100 nm zajmowały około 4% całości. Najmniejsze pory o średnicy poniżej 100 nm stanowiły około 95% całości porów. Dla próbki A badanej po upływie 6 miesięcy porowatość była równa 31,0%. Zmienił się jedynie rozkład wielkości porów w porównaniu do tego, jaki zaobserwowano w przypadku wcześniejszej próbki. Pory największe (powyżej 10 000 nm) stanowiły około 6% całości, pory średnie (10 000÷100 nm) – około 9%, a pory najmniejsze (poniżej 100 nm) – 85% całkowitej ilości porów.

Skład zaczynu cementowego oznaczony symbolem B (zawierający m.in. wagowo 120% hematytu i 10% mączki krzemionkowej) zastosowany był podczas cementowania rur 7" w otworze R-63. Zaczyn posiadał gęstość 2350 kg/m³ i filtrację 48 cm³/30 min. Czas gęstnienia wynosił: 30 Bc: 4 h 35 min; 100 Bc: 5 h 30 min. Po 1 miesiącu wytrzymałość na ściskanie w otoczeniu H₂S wynosiła 20,5 MPa, a po 12 miesiącach około 24 MPa. Przyczepność do rur w tym okresie wynosiła około 4÷5 MPa, a przepuszczalność dla gazu – 0,0 mD.

Próbka B po 1 miesiącu posiadała porowatość równą 30,2%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 do 100 nm zajmowały około 5%. Pory najmniejsze o średnicy poniżej 100 nm stanowiły około 93% całości.

Porowatość próbki B po 6 miesiącach była nieco niższa i wynosiła 29,5%. Pory największe (powyżej 10 000 nm) stanowiły niecałe 3% całości, pory z przedziału od 10 000 do 100 nm – około 3%, a pory najmniejsze (poniżej 100 nm) aż około 94% całkowitej ilości porów.

Próbka zaczynu cementowego oznaczona symbolem C zawierała 35% mączki krzemionkowej oraz 30% hematytu. Zaczyn posiadał gęstość 2060 kg/m³ i filtrację 40 cm³/30 min. Czas gęstnienia wynosił: 30 Bc: 3 h 07 min; 100 Bc: 3 h 19 min. Po 1 miesiącu wytrzymałość na ściskanie w otoczeniu H₂S wynosiła około 30 MPa, a po 12 miesiącach ok. 38 MPa. Przyczepność do rur podczas rocznej ekspozycji osiągnęła

wartość ok. 5 MPa. Kamień nie wykazywał przepuszczalności dla gazu (0,0 mD).

Dla próbki C porowatość po 1 miesiącu wynosiła 30,0%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły około 1% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 do 100 nm zajmowały również około 1% całości. Najmniejsze pory o średnicy poniżej 100 nm stanowiły ok. 98% całości porów.

Po 6 miesiącach porowatość próbki C była niemal identyczna (30,5%). Rozkład porów uległ niewielkiej zmianie. Pory największe (powyżej 10 000 nm) stanowiły około 2%, pory średnie (10 000÷100 nm) 6% całości, natomiast pory najmniejsze (poniżej 100 nm) około 92% całkowitej ilości porów.

Próbka zaczynu oznaczona numerem D zawierała 35% mączki krzemionkowej oraz 60% hematytu. Zaczyn posiadał gęstość 2180 kg/m³ i filtrację 40 cm³/30 min. Czas gęstnienia wynosił: 30 Bc: 3 h 01 min; 100 Bc: 3 h 13 min. Po 1 miesiącu wytrzymałość na ściskanie w otoczeniu H₂S wynosiła ok. 29 MPa, a po 12 miesiącach około 35 MPa. Przyczepność do rur podczas rocznej ekspozycji osiągnęła wartość około 5 MPa. Przepuszczalność dla gazu wynosiła 0,0 mD.

Porowatość próbki D po 1 miesiącu osiągnęła wartość 28,1%. Pory największe (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły zaledwie 1% całkowitej ilości porów, pory o wielkości od 10 000 do 100 nm zajmowały również około 1%. Pory najmniejsze o średnicy poniżej 100 nm stanowiły ok. 98% całości.

Próbka D badana po 6 miesiącach uzyskała nieznacznie większą porowatość, wynoszącą 28,3%. Pory największe (powyżej 10 000 nm) stanowiły około 3% całości, pory z przedziału od 10 000 do 100 nm – około 3%, a pory najmniejsze (poniżej 100 nm) aż ok. 94% całkowitej ilości porów.



Fot. 3. Autoklaw do przechowywania próbek stwardniałych zaczynów cementowych

Wygląd próbek A, B, C oraz D deponowanych w otoczeniu siarkowodoru i solanki złożowej przez okres 12 miesięcy pokazano na fotografiach 4–7. Rysunki 1–3 przedstawiają zmiany wytrzymałości na ściskanie, przyczepności do rur oraz przepuszczalności dla gazu dla omawianych próbek. W tabelicy 9 zamieszczono zestawienie porowatości oraz rozkładu średnic porów stwardniałych zaczynów cementowych. Na rysunkach 4 i 5 zamieszczono uzyskane za pomocą

porozymetru rtęciowego przykładowe krzywe kumulacyjne porów dla próbki o symbolu C (na osi pionowej pokazana jest objętość rtęci w mililitrach, jaka została wtłoczona w 1 gram próbki stwardniałego zaczynu cementowego, a na osi poziomej – średnica porów matrycy cementowej w nanometrach).

Niepewność wyników badań zamieszczonych na rysunkach 1 i 2 oszacowano na podstawie klasy dokładności maszyny wytrzymałościowej na poziomie $\pm 0,1$ MPa.



Fot. 4. Stwardniały zaczyn cementowy A



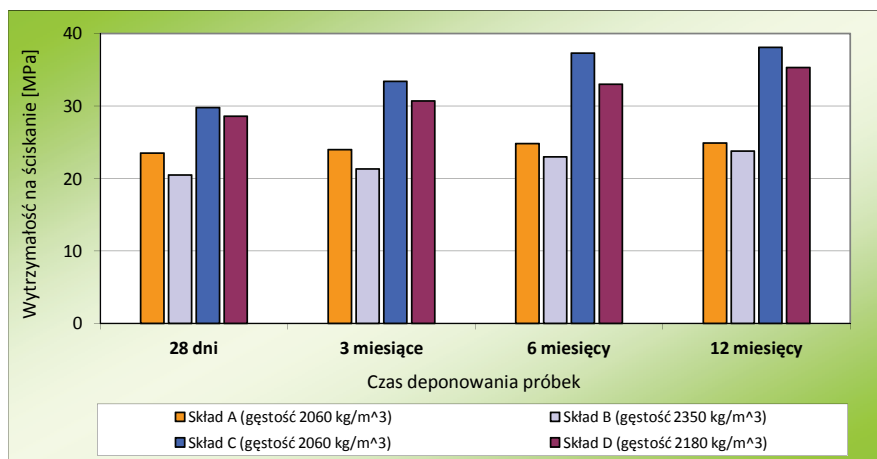
Fot. 5. Stwardniały zaczyn cementowy B



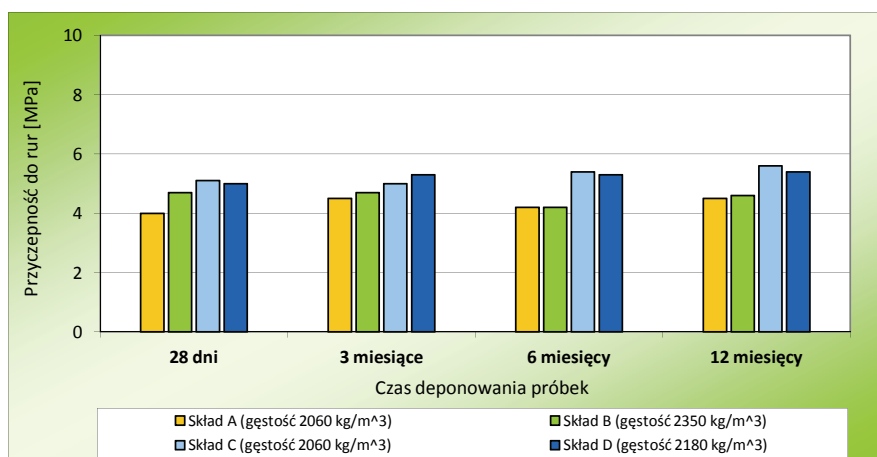
Fot. 6. Stwardniały zaczyn cementowy C



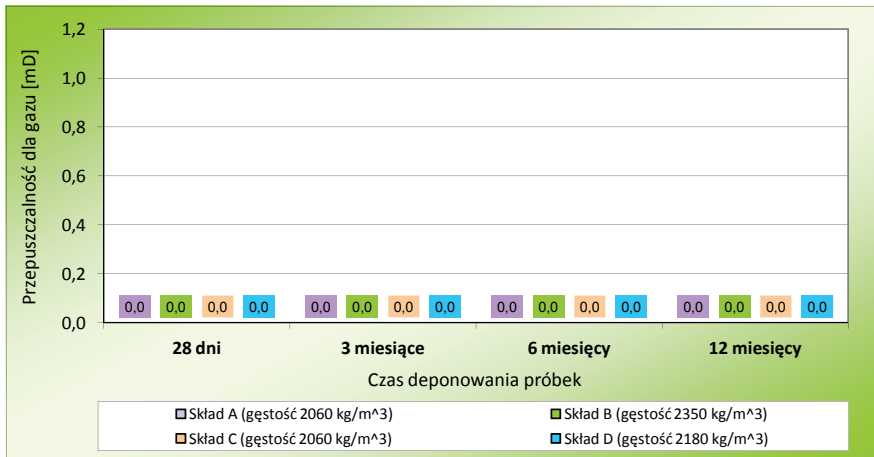
Fot. 7. Stwardniały zaczyn cementowy D



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie próbek kamieni cementowych A, B, C oraz D po 12 miesiącach ekspozycji w otoczeniu siarkowodoru



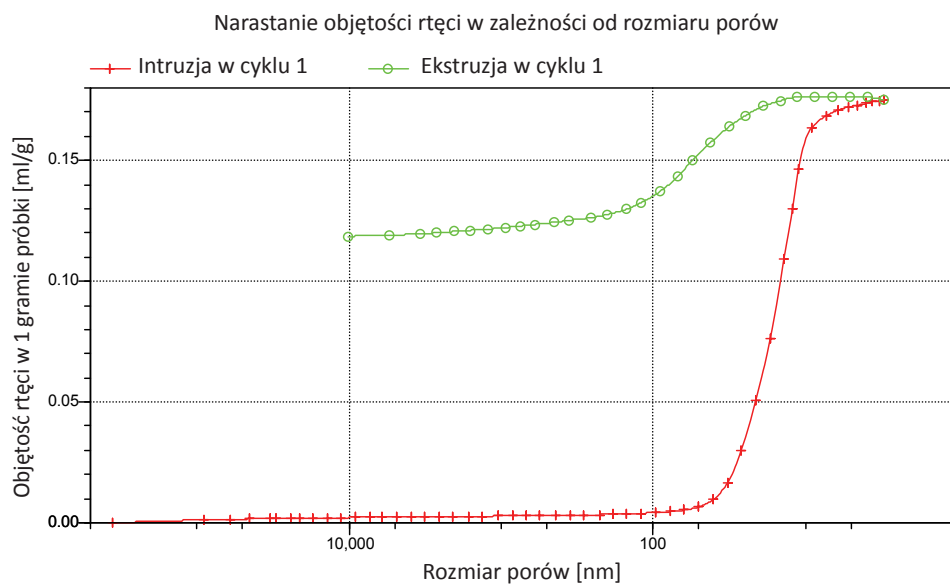
Rys. 2. Przyczepność do rur próbek kamieni cementowych A, B, C oraz D po 12 miesiącach ekspozycji w otoczeniu siarkowodoru



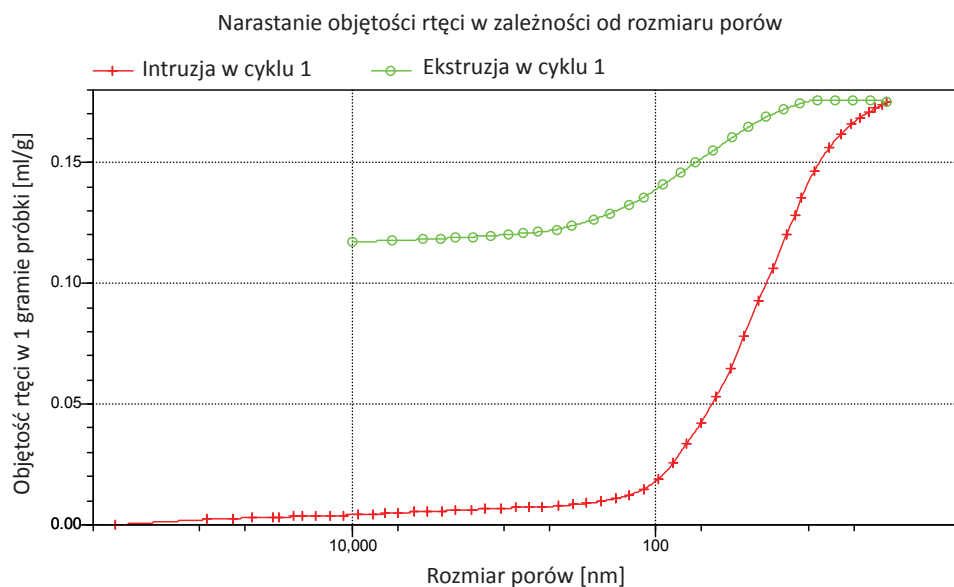
Rys. 3. Przepuszczalność dla gazu próbek kamieni cementowych A, B, C oraz D po 12 miesiącach ekspozycji w otoczeniu siarkowodoru

Tablica 9. Zestawienie porowatości oraz rozkładu średnic porów dla stwardniałych zaczynów cementowych oznaczonych symbolami A, B, C oraz D

Oznaczenie próbki i czas wykonania pomiaru	Porowatość ogólna [%]	Udział procentowy porów o danej średnicy [%]		
		> 10 000 nm	10 000÷100 nm	< 100 nm
Skład A (otwór S-1) po 1 miesiącu	30,4	1,3	3,7	95,0
Skład A (otwór S-1) po 6 miesiącach	31,0	6,5	8,7	84,8
Skład B (otwór R-63) po 1 miesiącu	30,2	1,7	4,7	93,6
Skład B (otwór R-63) po 6 miesiącach	29,5	2,9	2,9	94,2
Skład C po 1 miesiącu	30,0	1,2	1,0	97,8
Skład C po 6 miesiącach	30,5	2,2	6,2	91,6
Skład D po 1 miesiącu	28,1	1,3	1,0	97,7
Skład D po 6 miesiącach	28,3	3,4	3,0	93,6



Rys. 4. Przykładowa krzywa kumulacyjna porów dla próbki C deponowanej w warunkach otworopodobnych przez okres 1 miesiąca



Rys. 5. Przykładowa krzywa kumulacyjna porów dla próbki C deponowanej w warunkach otworopodobnych przez okres 6 miesięcy

Podsumowanie

Gaz toksyczny, jakim jest siarkowodór, może stanowić jedną z głównych przyczyn powodujących korozję płaszcza cementowego w odwiertach wykonywanych na obszarze Niziu Polskiego. Dzięki długookresowym testom odporności na korozję kwasową dla stwardniałych zaczynów cementowego możliwe jest poznanie zmian zachodzących w strukturze badanych próbek pod wpływem działania H_2S . W testach odporności korozyjnej prowadzonych w Instytucie Nafty i Gazu oznacza się okresowo wytrzymałości na ściskanie, przyczepności do rur stalowych, przepuszczalności dla gazu oraz porowatość dla poszczególnych próbek stwardniałego zaczynu cementowego. Testy te pozwalają na określenie i dobór optymalnych składników wchodzących w skład receptur zaczynów cementowych proponowanych dla warunków przemysłowych.

Z przeprowadzonych badań wynika, iż:

- stwardniałe zaczyny cementowe sporządzone na bazie cementu portlandzkiego pod wpływem H_2S ulegały silnej destrukcji i nie można ich stosować w warunkach przemysłowych,
- aby poprawnie zabezpieczyć płaszcz cementowy przed korozją wywołaną przez siarkowodór należy zastosować odpowiedni rodzaj spoiwa wiążącego. Spoiwem takim

może być odpowiednio dobrany cement wiertniczy klasy G HSR, spełniający wymagania norm API Spec 10A oraz PN-EN ISO 10426,

- opracowane w INiG zaczyny cementowe na bazie cementu G HSR, zawierające w swym składzie m.in. lateks, mączkę krzemionkową oraz hematyt, posiadają wysoką odporność na korozyjne działanie H_2S i mogą być stosowane w warunkach przemysłowych,
- zaczyny te posiadają gęstość od około 2000 do 2350 kg/m^3 , niską filtrację (poniżej 50 $cm^3/30$ min), zerowy odstój wody i odpowiedni czas gęstnienia (czas początku gęstnienia 30 Bc następuje po około 3÷4 godzinach),
- stwardniałe zaczyny cementowe deponowane w warunkach działania siarkowodoru odznaczają się wysoką wytrzymałością na ściskanie i przyczepnością do rur stalowych, niską porowatością oraz brakiem przepuszczalności dla gazu.
- kontynuacja badań odporności korozyjnej stwardniałych zaczynów cementowych w warunkach działania siarkowodoru po dłuższych okresach czasu pozwoli na prognozowanie tempa procesu destrukcji płaszcza cementowego w czasie wieloletniej eksploatacji odwiertów (np. w okresie 10÷15 lat).

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 7, s. 515–524

Artykuł powstał na podstawie pracy *Badanie odporności korozyjnej kamieni cementowych w warunkach działania płynów złożowych o zróżnicowanym składzie chemicznym* – zlecenie wewnętrzne INiG 0642/KW dla Polskiego Górnictwa Naftowego i Gazownictwa SA w Warszawie, w oparciu o umowę nr 48/642/KW/2012.

Literatura

- [1] Bensted J., Smith J.: *Cementy wiertnicze z historycznej perspektywy*. Oilwell Cements. Part 6. An Historic Perspective. Cement Wapno Beton 2008, nr 3.
- [2] Bensted J.: *Cementy wiertnicze*. Oilwell Cements. Cement Wapno Beton 2002, nr 6.
- [3] Brylicki W.: *Czynniki determinujące trwałość betonu i iniekcyjnych zaczynów cementowych*. Sympozjum Naukowo-Techniczne: *Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice*. Piła–Płotki 2001.
- [4] Dębińska E.: *Ocena działania dodatków opóźniających czas wiązania zaczynów cementowych na podstawie badań laboratoryjnych*. Nafta-Gaz 2012, nr 4, s. 225–232.
- [5] Kremieniewski M.: *Modyfikacja przestrzeni porowej kamieni cementowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 3, s. 165–170.
- [6] Lubaś J. i in.: *Problemy badawczo-rozwojowe optymalizacji procesów eksploatacji złóż ropy i gazu rejonu Lubiatów–Groń–Międzychód*. Krosno, listopad 2004.
- [7] Lubaś J. i in.: *Wstępna ocena z wykorzystaniem metod bilansowych przebiegu eksploatacji złoża BMB dla określenia mechanizmów energetycznych złoża i wytypowania metod oddziaływania na złoża*. Krosno, wrzesień 2004.
- [8] Nalepa J.: *Problemy związane z cementowaniem głębokich otworów wiertniczych*. Sympozjum Naukowo-Techniczne: *Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice*. Piła–Płotki 2001.
- [9] Nelson E. B.: *Well Cementing Schlumberger Educational Service*. Houston, Teksas, USA, 1990.
- [10] PN-EN ISO 10426-1 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 1: Specyfikacja*.
- [11] PN-EN ISO 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 2: Badania cementów wiertniczych*.
- [12] Rzepka M.: *Badanie odporności korozyjnej kamieni cementowych w warunkach działania płynów złożowych o zróżnicowanym składzie chemicznym*. Praca naukowo-badawcza INiG. Kraków 2011.
- [13] Rzepka M.: *Wpływ warunków otworowych na procesy korozyjne zachodzące w stwardniałych zaczynach cementowych stosowanych w wiertnictwie*. Praca doktorska, AGH. Kraków 2005.
- [14] Stryczek S., Gonet A.: *Wymagania odnośnie zaczynów uszczelniających stosowanych w technologiach wiertniczych*. Sympozjum Naukowo-Techniczne. *Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice*. Piła–Płotki 2001.



Dr inż. Marcin RZEPKA
 Kierownik Laboratorium Zaczynów Uszczelniających w Zakładzie Technologii Wiercenia.
 Instytut Nafty i Gazu
 ul. Lubicz 25A
 31-503 Kraków
 E-mail: rzepka@inig.pl

ZAKŁAD TECHNOLOGII WIERCENIA

Zakres działania:

- opracowywanie składów i technologii sporządzania płuczek wiertniczych, cieczy do dowiercania, opróbowania i rekonstrukcji odwiertów, zaczynów cementowych i mieszanin wiążących dla różnych warunków geologiczno-technicznych wiercenia;
- kompleksowe badania i ocena nowych rodzajów środków chemicznych, materiałów płuczkowych i wiążących, przeznaczonych do sporządzania i regulowania właściwości płuczek wiertniczych oraz zaczynów cementowych;
- pomiary parametrów technologicznych cieczy wiertniczych i kamienia cementowego w warunkach normalnej i wysokiej temperatury oraz ciśnienia;
- badania wpływu cieczy wiertniczych na przewiercane skały;
- dobór płuczek wiertniczych, zaczynów cementowych i cieczy buforowych w celu poprawy skuteczności cementowania otworów wiertniczych;
- badania serwisowe dla bieżących zabiegów cementowania;
- specjalistyczne badania laboratoryjne dotyczące oznaczania: współczynnika tarcia cieczy wiertniczych i napięcia powierzchniowego na granicy faz, sedymentacji materiału obciążającego, efektywności wynoszenia zwiercin w otworach kierunkowych i poziomych oraz wypłukiwania osadów ilowych ze skał przed zabiegiem cementowania, odporności na migrację gazu w wiążącym zaczynie cementowym w warunkach otworopodobnych, odporności korozyjnej kamienia cementowego w różnym środowisku złożowym, porowatości kamienia cementowego i skał, zawartości związków chemicznych w cieczach wiertniczych, stopnia toksyczności środków chemicznych i cieczy wiertniczych przy użyciu bakterii bioindykatorów;
- badania właściwości fizyczno-mechanicznych skał pod kątem ich zwiercalności.

Kierownik: dr inż. Małgorzata Uliasz

Telefon: 13 436-89-41 w. 219

Adres: ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno

Faks: 13 436-79-71

E-mail: malgorzata.uliasz@inig.pl