

Łukasz Kut

*Institut Nafty i Gazu*

## Wpływ CO<sub>2</sub> na zmiany porowatości i parametry mechaniczne kamienia cementowego

Na najbliższe lata planuje się w naszym kraju 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 niską porowatość. Ograniczenie oddziaływania CO<sub>2</sub> na kamień cementowy oraz zmniejszenie jego porowatości można uzyskać poprzez wprowadzenie do zaczynu cementowego dodatków puzzolanowych (np. pył elektrowniany) oraz materiałów zawierających duże ilości SiO<sub>2</sub> (np. mączka krzemionkowa). Obniżenie porowatości jest możliwe dzięki zastosowaniu specjalnych dodatków i domieszek o różnej wielkości uziarnienia. Badania prowadzono dla zaczynów cementowych i cementowo-lateksowych. Kamień cementowy powstały po utwardzeniu zaczynów przechowywany był w środowisku wodnym nasyconym CO<sub>2</sub>. Po określonym czasie badano parametry mechaniczne kamieni cementowych oraz ich porowatości. Po wykonaniu badań wytypowano receptury zaczynów cechujących się podwyższoną odpornością na działanie CO<sub>2</sub> oraz stosunkowo niską porowatością.

Słowa kluczowe: kamień cementowy, porowatość, parametry mechaniczne, sekwestracja dwutlenku węgla.

### The impact of CO<sub>2</sub> changes on the porosity and mechanical properties of cement stone

In the coming years in our country there are plans for drilling wells for carbon sequestration. For cementing these wells sealing slurries, which exhibit improved resistance to the action of CO<sub>2</sub> and low porosity, respectively should be used. Reducing the impact of CO<sub>2</sub> on cement stone and decreasing its porosity can be achieved by the introduction of grout pozzolans additives such as power plant dust and materials containing large amounts of powdered silica SiO<sub>2</sub> while porosity reduction can be achieved through the use of ingredients with different grain sizes. The research was conducted for cement slurries and cement slurries with latex additives. Cement stone obtained after curing was stored in a saturated aqueous CO<sub>2</sub>. After a set period of time mechanical properties of cement stone and its porosity were studied. Once the research was over slurry recipes characterizing increased resistance to CO<sub>2</sub> and relatively low porosity were chosen.

Key words: cement stone, porosity, mechanical properties, carbon sequestration.

### Wprowadzenie

Zdecydowana większość ciał stałych charakteryzuje się występowaniem w swojej strukturze wolnych przestrzeni, zwanych porami. Pory najczęściej wypełnione są cieczą lub gazem, posiadają różne wielkości, kształty oraz występują jako pojedyncze lub łączą się, tworząc nieregularną siatkę.

Porowatość jest wielkością, która nie opisuje kształtu porów ani ich rozmieszczenia, określa jedynie wielkość wolnych przestrzeni w objętości danej próbki.

Wartości mierzonych porowatości mogą się różnić w zależności od rodzaju badanego ciała stałego oraz wielkości i kształtu ziaren tworzących jego strukturę oraz dochodzić nawet do 50% i więcej. Skałami o małej porowatości są np. skały węglanowe i piaskowce (znajdujące się bardzo często w obszarach występowania ropy naftowej i gazu ziemnego), których porowatość wynosi od kilku do około 20%. Przeciwnieństwem piaskowców są np. łupki, których porowatość

wynosi około 50%, jednak występujące w nich pory są na ogół bardzo małe.

Porowatość ciała stałego  $k_p$  określana jest jako stosunek objętości zajmowanej przez wolne przestrzenie (pory) do całkowitej objętości danego ciała.

$$k_p = \frac{V_p}{V_c} = \frac{V_p}{V_{sk} + V_p}$$

gdzie:

$V_p$  – objętość porów,

$V_{sk}$  – objętość szkieletu,

$V_c$  – objętość całkowita,  $V_c = V_{sk} + V_p$ .

Porowatość jest ważnym czynnikiem wpływającym na przydatność zaczynu uszczelniającego już na etapie jego projektowania i przygotowywania. Powstały z zaczynu kamień cementowy, a szczególnie objętość i rozmiary występujących w nim porów – określają jego przydatność podczas uszczelniania danego rodzaju złoża. Występujące w kamieniu cementowym pory, a szczególnie ich ilość, wielkość, kształt i ułożenie – mają duży wpływ na jego przepuszczalność dla różnego rodzaju mediów.

Najlepszą metodą badania porowatości kamieni cementowych – ze względu na występowanie w nich różnych dodatków wpływających na ich teksturę oraz charakteryzujących się obecnością mezoporów oraz makroporów – jest porozymetria rtęciowa.

Porozymetria rtęciowa daje możliwość zmierzenia szerokiego zakresu porów w próbce poprzez penetrowanie ich włóczoną pod ciśnieniem rtęcią. Zakres mierzonych wielkości uzależniony jest od maksymalnego ciśnienia osiąganego w aparaturze oraz od wytrzymałości próbki i pozwala na pomiar objętości oraz rozmiaru makro- i mezoporów.

Badanie porowatości przy pomocy porozymetru rtęciowego polega na pomiarze objętości porów w badanej próbce na podstawie ilości rtęci wtłoczonej w przestrzeń porową pod zadaniem ciśnieniem.

### Badania laboratoryjne

Badaniom poddano zaczyny cementowe oraz cementowo-lateksowe, zawierające dodatek ograniczający niekorzystny wpływ  $\text{CO}_2$  na kamień cementowy oraz zaczyn bazowy bez takiego dodatku. Jako dodatek zastosowano pył dymnicowy w ilości 40 i 50%. Do zaczynów dodawano również takie składniki jak: odpieniacz, antyfiltrat, opóźniacz, upłynniacz, lateks, stabilizator lateksu, mikrocement, cement i środek spęczniający.

Po sporządzeniu i określeniu właściwości reologicznych zaczynów cementowych przygotowano z nich, w specjalnych



Fot. 1. Porozymetr rtęciowy



Fot. 2. Penetrometr, w którym umieszczana jest badana próbka

Wykonanie badania porowatości porozymetrem rtęciowym wymaga tego, by próbka była dobrze wysuszona. Dokładnie zważoną próbkę umieszcza się kolejno w penetrometrze, w którym będzie odbywać się badanie. Następnie naczynie pomiarowe umieszcza się w urządzeniu, w komorze niskociśnieniowej, gdzie odbywa się odgazowywanie, a następnie napeł-

nianie rtęcią. Po wykonaniu badania naczynie dylatometru (penetrometru) napełnione rtęcią ważymy i przekładamy do komory wysokociśnieniowej w celu wykonania dalszych badań porowatości próbki.

formach, próbki kamieni cementowych, które poddano 48-godzinnemu utwardzaniu w ciśnieniu 35 MPa i temperaturze 60 lub 80°C. Przygotowane próbki kamieni przechowywane były pod ciśnieniem w autoklawach, w temperaturze 60 lub 80°C oraz w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Przedmiotem badań było 6 próbek kamieni cementowych (o różnym składzie), dla których po 1, 3 i 6 miesiącach od sporządzenia wykonywano oznaczenie parametrów mechanicznych i porowatości. Wyniki badań przedstawiono w dalszej części artykułu.

**Skład zaczynu A**

Woda wodociągowa w/c	0,64
Odpieniacz	1,0%
Upłynniacz	0,3%
Antyfiltrat	0,3%
Opóźniacz	0,2%
Stabilizator lateksu	2,0%
Lateks	10,0%
<b>Pył dymnicowy</b>	<b>50,0%</b>
Mikrocement	10,0%
Cement CEM I 32,5R	100,0%

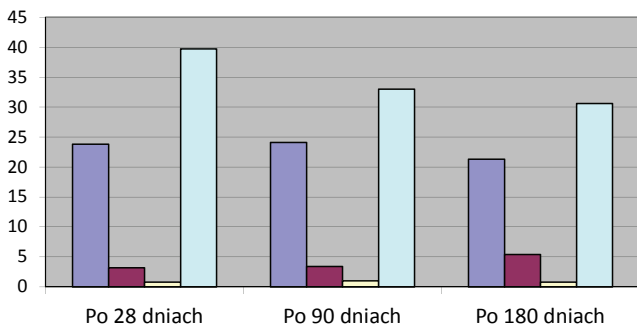
Niepewności wyników badań zawartych w tablicach 2, 4, 6, 8, 10 i 12 oszacowano na podstawie klasy dokładności zastosowanej aparatury pomiarowej.

Zaczyn cementowy A zawierał 50% pyłu dymnicowego, podnoszącego jego odporność na działanie dwutlenku węgla. Gęstość zaczynu wynosiła 1,73 g/cm<sup>3</sup>. Zaczyn nie posiadał odstoju wody wolnej. Osiągnął on początek gęstnienia po czasie 4 h 21 min i koniec po 5 h 28 min, a jego filtracja wyniosła 30,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Właściwości mechaniczne kamienia cementowego wykonanego z danego zaczynu przez cały okres

jego sezonowania utrzymywały zbliżone wartości, natomiast porowatość po każdym okresie badania była coraz niższa.

Tablica 1. Parametry reologiczne zaczynu cementowego A

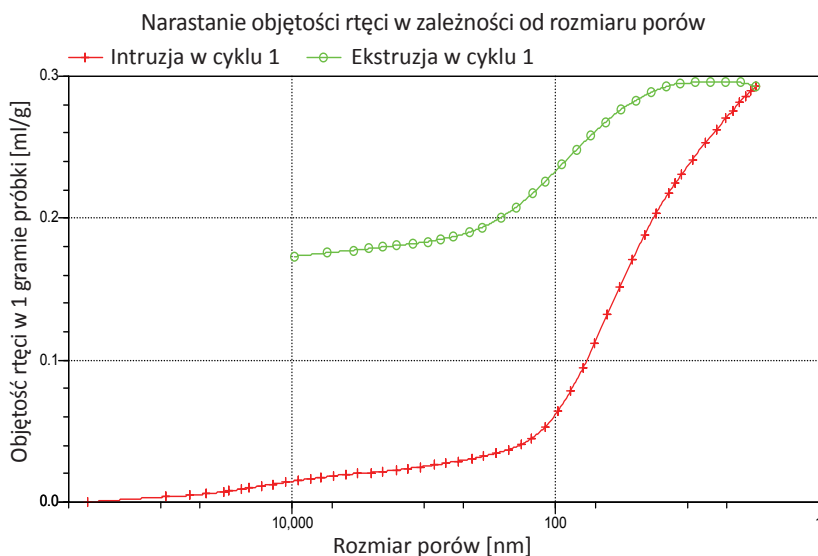
Rozlewność [mm]	240	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,73	
Odstój wody [%]	0,0	
Odczyty z aparatu Fann [obr./min]	600	> 300
	300	212
	200	154
	100	87
	60	57
	30	33
	6	9
	3	6
Czas gęstnienia [h:min], 70°C, 35 MPa	30 Bc	100 Bc
	4:21	5:28
Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	30,0	



Rys. 1. Parametry mechaniczne próbki A

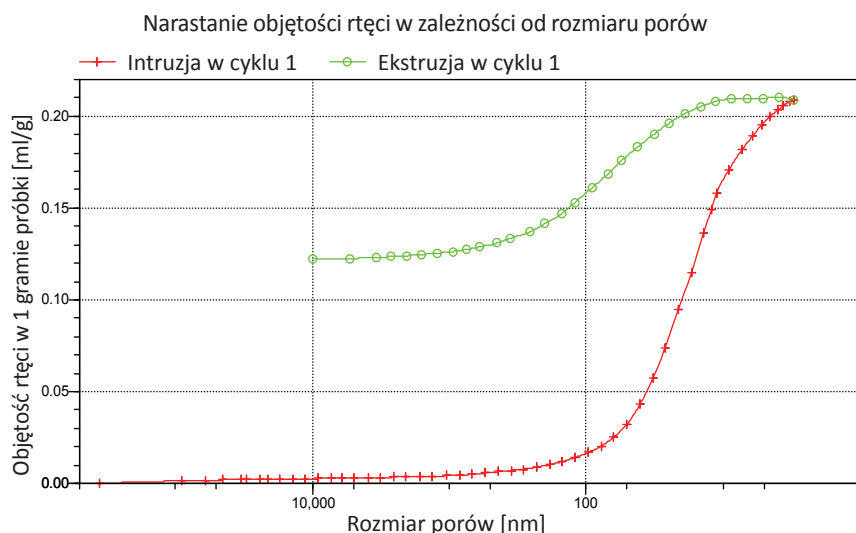
Tablica 2. Parametry mechaniczne kamienia cementowego A

	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	23,8	24,1	21,3
Przyczepność do rur [MPa]	3,2	3,4	5,4
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	0,8	1,0	0,8
Porowatość [%]	39,7	33,0	30,6



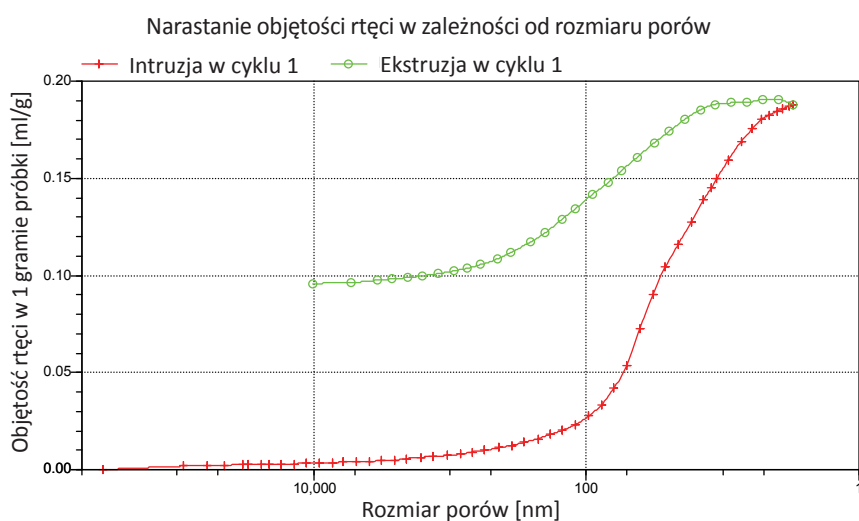
Porowatość – 38,7%;  
 porów wielkości > 10 000 nm – 6,9%;  
 porów wielkości 10 000÷100 nm – 13,8%;  
 porów wielkości 100÷1 nm – 79,3%

Rys. 2. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki A po 28 dniach



Porowatość – 33,0%;  
porów wielkości > 10 000 nm – 2,5%;  
porów wielkości 10 000÷100 nm – 13,0%;  
porów wielkości 100÷1 nm – 84,5%

Rys. 3. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki A po 90 dniach



Porowatość – 30,6%;  
porów wielkości > 10 000 nm – 2,8%;  
porów wielkości 10 000÷100 nm – 13,8%;  
porów wielkości 100÷1 nm – 83,4%

Rys. 4. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki A po 180 dniach

#### Skład zaczynu B

Woda wodociągowa w/c	0,65
Odpieniacz	1,0%
Upłynniacz	0,3%
Antyfiltrat	0,3%
Opóźniacz	0,3%
Stabilizator lateksu	2,0%
Lateks	10,0%
<b>Pył dymnicowy</b>	<b>50,0%</b>
Mikrocement	10,0%
Cement CEM I 32,5R	100,0%

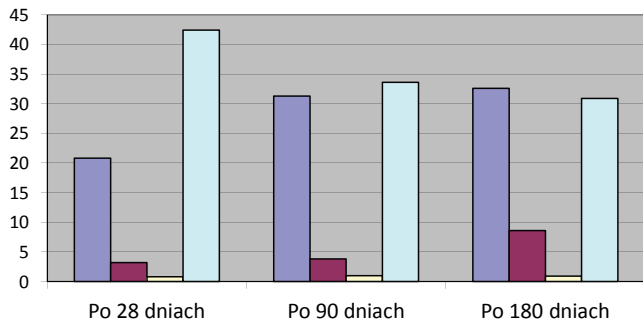
Skład zaczynu B był taki sam jak w przypadku próbki A, jednak jego badania odbywały się w wyższej temperaturze. Zaczyn cementowy posiadał filtrację 60,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Początek gęstnienia zaczynu cementowego nastąpił po czasie 3 h 55 min, a koniec po 5 h 50 min. Kamień cementowy wykonany z zaczynu B z upływem czasu posiadał coraz

Tablica 3. Parametry reologiczne zaczynu cementowego B

Rozlewność [mm]	200	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,73	
Odstój wody [%]	0,0	
Odczyty z aparatu Fann [obr./min]	600	> 300
	300	252
	200	188
	100	111
	60	74
	30	45
	6	19
	3	15
Czas gęstnienia [h:min], 80°C, 50 MPa	30 Bc	100 Bc
	3:55	5:50
Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	60,0	

wyższą wytrzymałość na ściskanie oraz przyczepność do rur, natomiast wytrzymałość na zginanie utrzymywała zbliżony

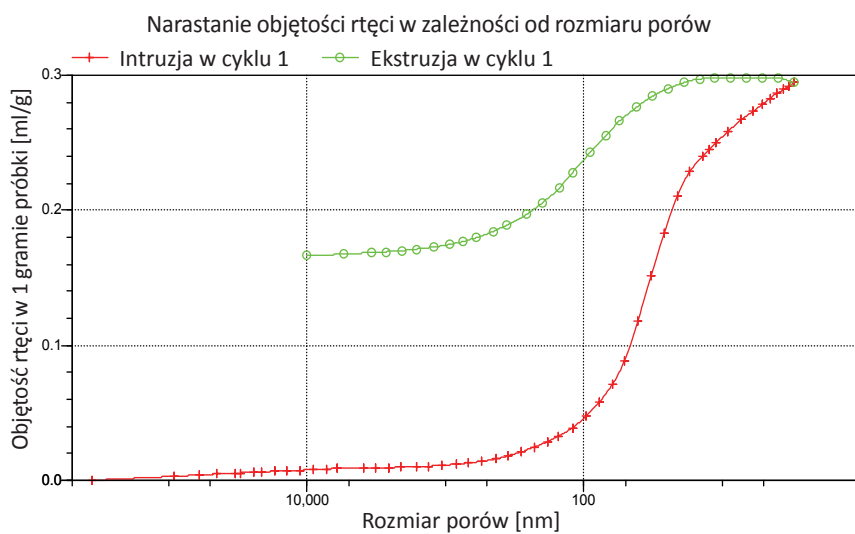
poziom po każdym okresie badania. Badania porowatości porozymetrem rtęciowym wykazały obniżenie się jej wartości po każdym okresie badania.



Rys. 5. Parametry mechaniczne próbki B

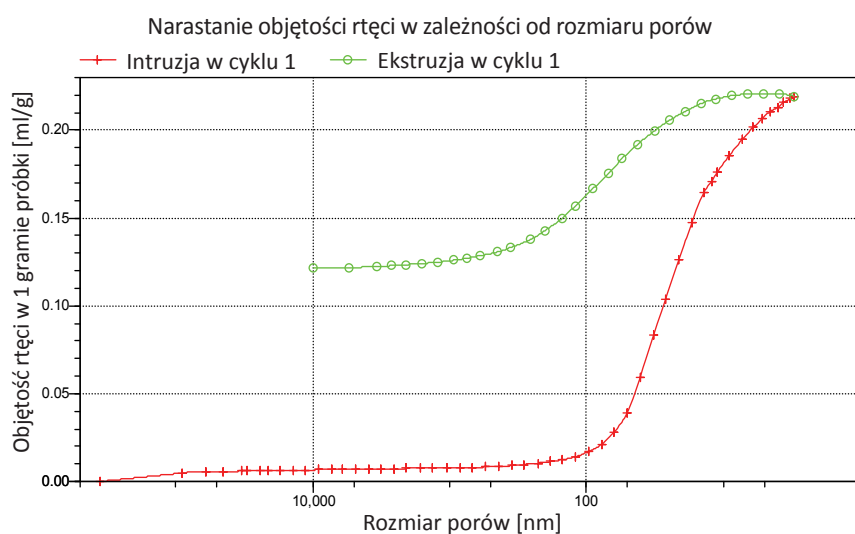
Tablica 4. Parametry mechaniczne kamienia cementowego B

	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	20,8	31,3	32,6
Przyczepność do rur [MPa]	3,2	3,8	8,6
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	0,8	1,0	0,9
Porowatość [%]	42,4	33,6	30,9



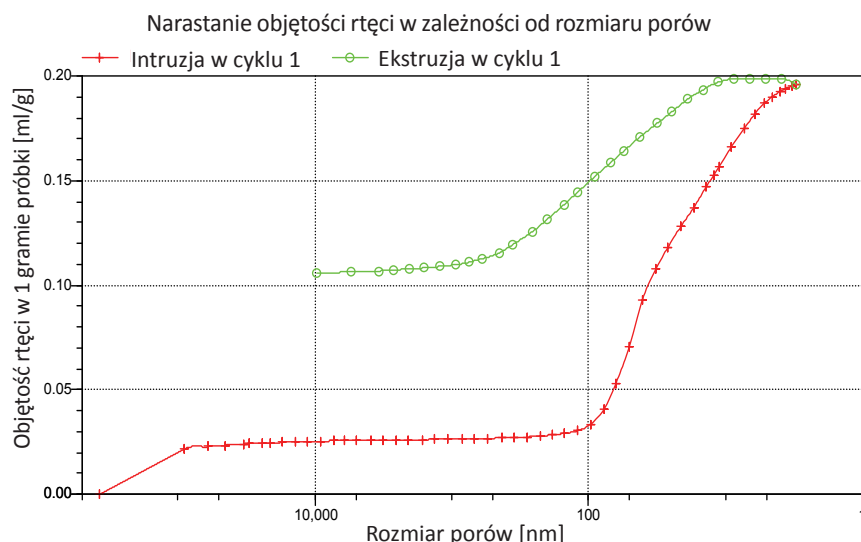
Rys. 6. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki B po 28 dniach

Porowatość – 42,4%;  
porów wielkości > 10 000 nm – 3,4%;  
porów wielkości 10 000÷100 nm – 13,5%;  
porów wielkości 100÷1 nm – 83,1%



Rys. 7. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki B po 90 dniach

Porowatość – 33,6%;  
porów wielkości > 10 000 nm – 3,5%;  
porów wielkości 10 000÷100 nm – 5,6%;  
porów wielkości 100÷1 nm – 90,9%



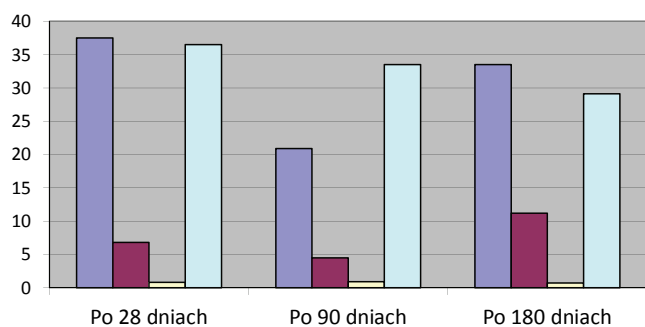
Porowatość – 30,9%;  
porów wielkości > 10 000 nm – 15,4%;  
porów wielkości 10 000÷100 nm – 4,9%;  
porów wielkości 100÷1 nm – 79,7%

Rys. 8. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki B po 180 dniach

#### Skład zaczynu C

Woda wodociągowa w/c	0,65
Odpieniacz	0,5%
Uplynnaciz	0,2%
Antyfiltrat	0,4%
Opóźniacz	0,25%
<b>Pył dymnicowy</b>	<b>40,0%</b>
Cement CEM I 32,5R	100,0%

Składnikiem zastosowanym do podnoszenia odporności zaczynu i kamienia cementowego na działanie dwutlenku węgla w zaczynie C był pył dymnicowy w ilości 40%. Gęstość zaczynu wynosiła 1,76 g/cm<sup>3</sup>. Zaczyn nie wykazał odstoju wody. Filtracja wyniosła 160,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Początek gęstnienia zaczynu nastąpił po czasie 4 h 22 min, a koniec po 5 h 13 min. Wartości wytrzymałości na ściskanie kamienia cementowego oraz jego przyczepności do rur po 28 i 180 dniach były wysokie, natomiast widoczny był ich spadek po 90 dniach. Badania porowatości wykazały obniżanie się jej wartości po każdym okresie badania.



Rys. 9. Parametry mechaniczne próbki C

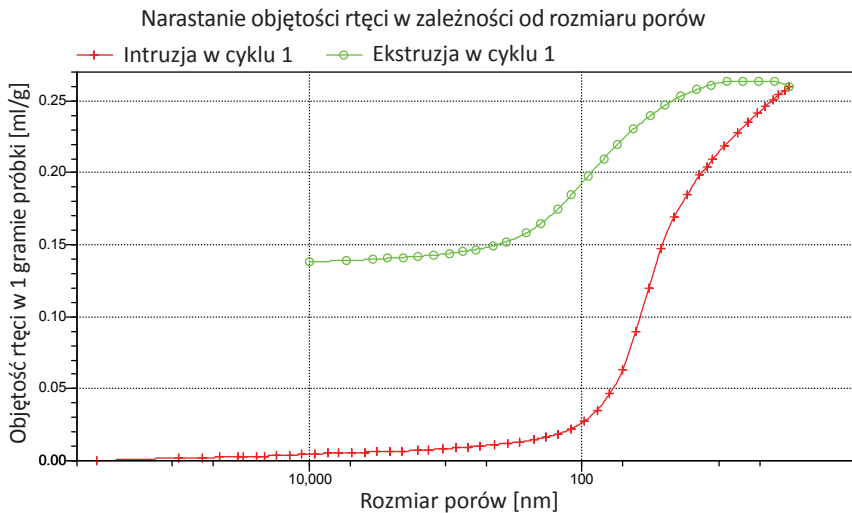
Tabela 5. Parametry reologiczne zaczynu cementowego C

Rozlewność [mm]	255	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,76	
Odstój wody [%]	0,0	
Odczyty z aparatu Fann [obr./min]	600	> 300
	300	270
	200	192
	100	105
	60	70
	30	39
	6	13
	3	8
3 po 10 min	14	
Czas gęstnienia [h:min], 60°C, 35 MPa	30 Bc	100 Bc
	4:22	5:13
Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	160,0	

Tabela 6. Parametry mechaniczne kamienia cementowego C

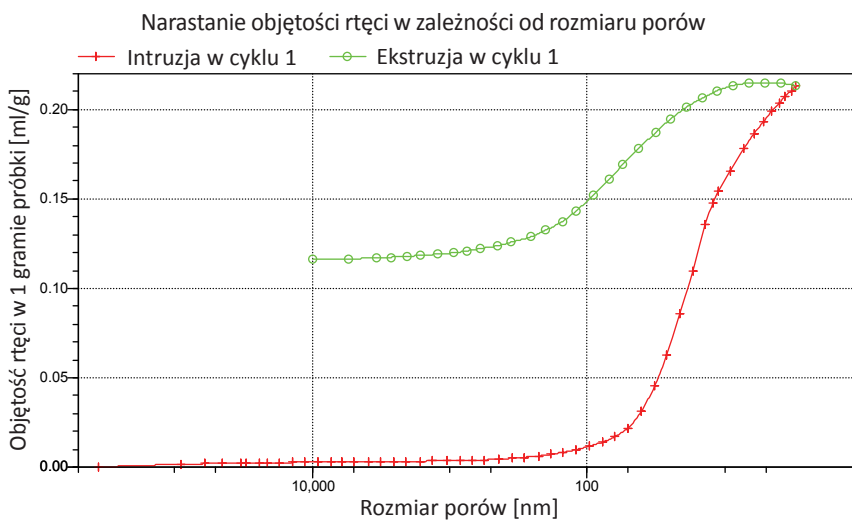
	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	37,5	20,9	33,5
Przyczepność do rur [MPa]	6,8	4,5	11,2
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	0,8	0,9	0,7
Porowatość [%]	36,5	33,5	29,1





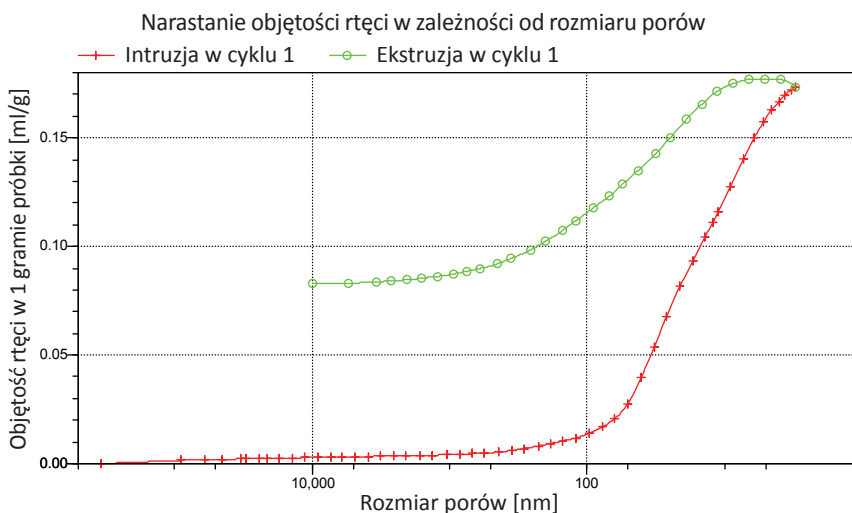
Porowatość – 36,5%;  
 porów wielkości > 10 000 nm – 1,9%;  
 porów wielkości 10 000÷100 nm – 7,7%;  
 porów wielkości 100÷1 nm – 90,4%

Rys. 10. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki C po 28 dniach



Porowatość – 33,5%;  
 porów wielkości > 10 000 nm – 1,9%;  
 porów wielkości 10 000÷100 nm – 5,2%;  
 porów wielkości 100÷1 nm – 92,9%

Rys. 11. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki C po 90 dniach



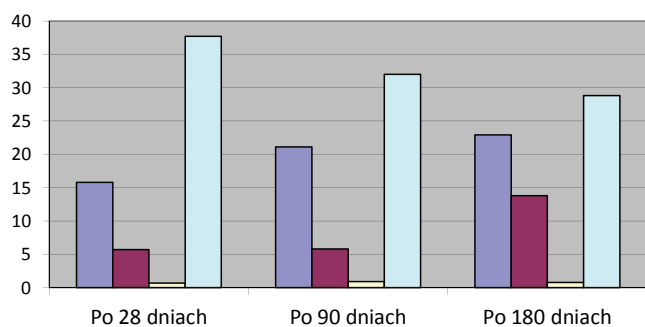
Porowatość – 29,1%;  
 porów wielkości > 10 000 nm – 1,7%;  
 porów wielkości 10 000÷100 nm – 6,9%;  
 porów wielkości 100÷1 nm – 91,4%

Rys. 12. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki C po 180 dniach

**Skład zaczynu D**

Woda wodociągowa w/c	0,52
Odpieniacz	0,5%
Upłynniacz	0,2%
Antyfiltrat	0,4%
<b>Pył dymnicowy</b>	<b>50,0%</b>
Cement CEM I 32,5R	50,0%

W składzie zaczynu D użyto mieszaniny 50% pyłu dymnicowego i 50% cementu. Otrzymana gęstość zaczynu wynosiła 1,64 g/cm<sup>3</sup>, a filtracja 112,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Początek gęstnienia zaczynu nastąpił po czasie 4 h 27 min, a koniec po 5 h 36 min. Wytrzymałość kamienia cementowego wykonanego z zaczynu D po 90 dniach wzrosła, natomiast po kolejnych 90 dniach zaczęła spadać. Inaczej wyglądała sytuacja dotycząca przyczepności kamienia cementowego do rur, która przez cały okres badań wzrastała. Porowatość kamienia cementowego po 28 dniach była wysoka i wynosiła 45,7%, jednak z upływem czasu zaczęła maleć.



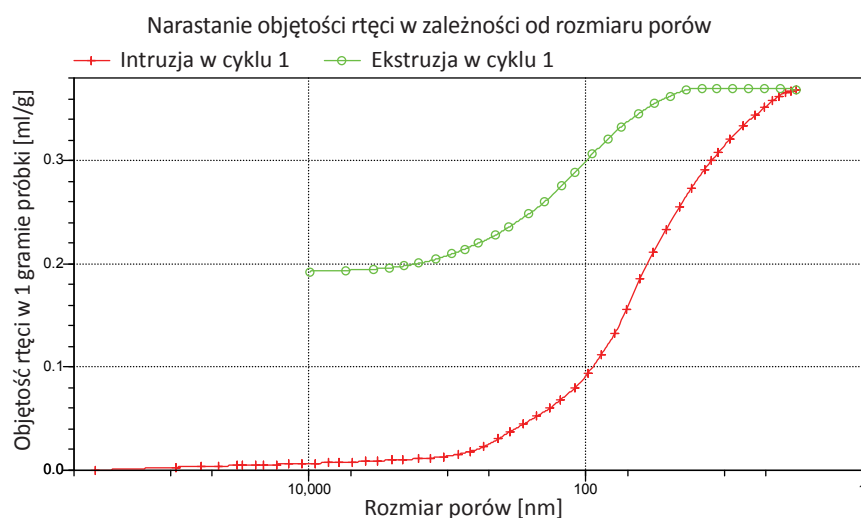
Rys. 13. Parametry mechaniczne próbki D

Tablica 7. Parametry reologiczne zaczynu cementowego D

Rozlewność [mm]	275	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,64	
Odstój wody [%]	0,0	
Odczyty z aparatu Fann [obr./min]	600	> 300
	300	275
	200	199
	100	113
	60	72
	30	40
	6	12
	3	7
3 po 10 min	9	
Czas gęstnienia [h:min], 60°C, 35 MPa	30 Bc	100 Bc
	4:27	5:36
Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	112,0	

Tablica 8. Parametry mechaniczne kamienia cementowego D

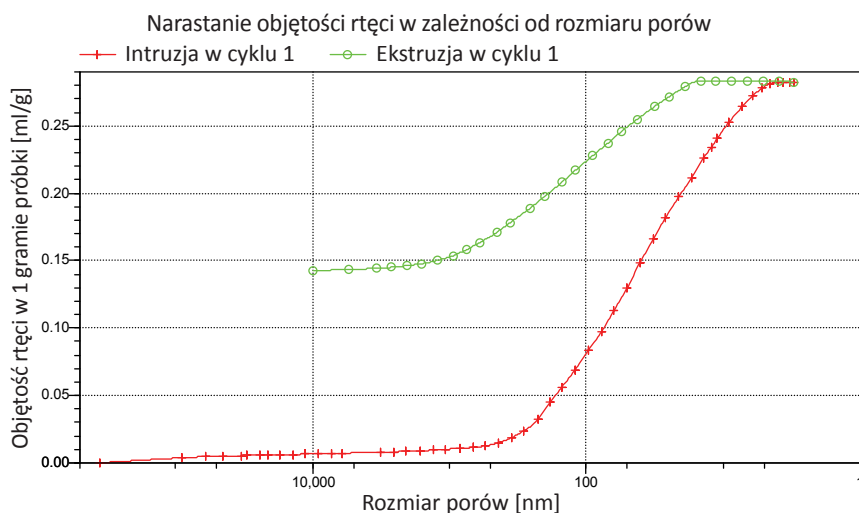
	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	20,8	22,6	16,3
Przyczepność do rur [MPa]	3,5	3,8	6,8
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	0,7	0,8	0,6
Porowatość [%]	45,7	39,5	38,6



Porowatość – 45,7%;  
porów wielkości > 10 000 nm – 1,4%;  
porów wielkości 10 000÷100 nm – 23,6%;  
porów wielkości 100÷1 nm – 75%

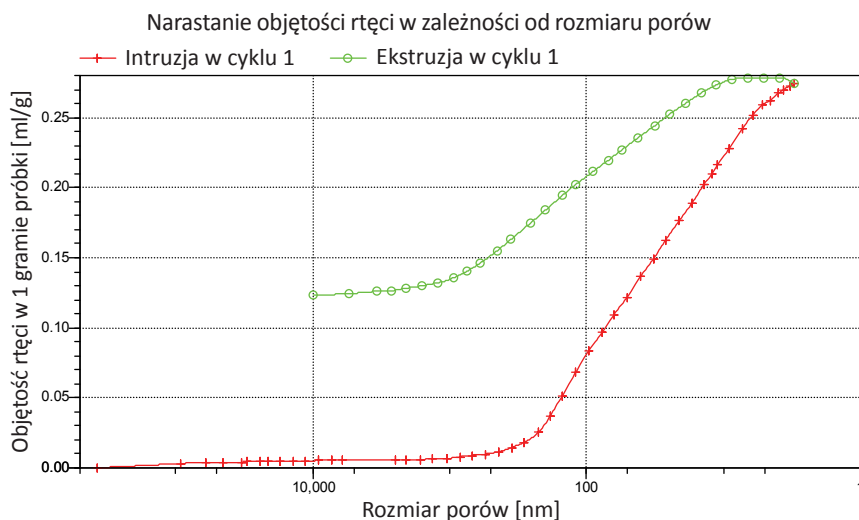
Rys. 14. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki D po 28 dniach





Porowatość – 39,5%;  
 porów wielkości > 10 000 [nm] – 3,6%;  
 porów wielkości 10 000÷100 [nm] – 25,0%;  
 porów wielkości 100÷1 [nm] – 71,4%

Rys. 15. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki D po 90 dniach



Porowatość – 38,6%;  
 porów wielkości > 10 000 nm – 3,6%;  
 porów wielkości 10 000÷100 nm – 25,4%;  
 porów wielkości 100÷1 nm – 71,0%

Rys. 16. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki D po 180 dniach

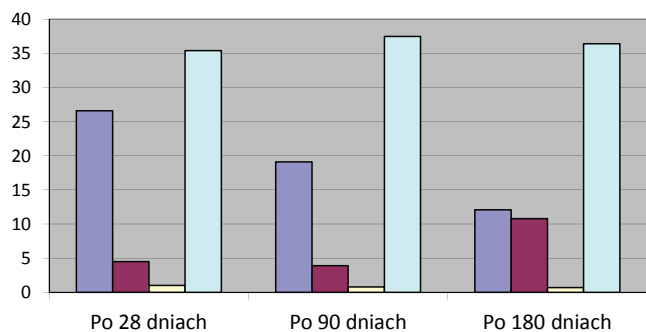
**Skład zaczynu E**

Woda wodociągowa w/c	0,42
Odpieniacz	1,0%
Uplynniacz	0,2%
Antyfiltrat	0,3%
CaCl <sub>2</sub>	1,0%
Stabilizator lateksu	2,0%
Lateks	10,0%
<b>Pył dymnicowy</b>	<b>50,0%</b>
Cement CEM I 32,5R	50,0%

Zaczyn E sporządzono na bazie 50% pyłu dymnicowego oraz 50% cementu CEM I 32,5R. Gęstość zaczynu E wyniosła 1,62 g/cm<sup>3</sup>. Zaczyn nie posiadał odstoju wody. Filtracja wyniosła 50,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Początek gęstnienia zaczynu nastąpił po czasie 3 h 49 min, a koniec po 5 h 33 min. Wartości wytrzymałości na ściskanie oraz zginanie kamienia cementowego spadały przez cały okres badań. Porowatość kamienia cementowego po 90 dniach wzrosła, by po kolej-

Tablica 9. Parametry reologiczne zaczynu cementowego E

Rozlewność [mm]	250	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,62	
Odstój wody [%]	0,0	
Odczyty z aparatu Fann [obr./min]	600	> 300
	300	241
	200	171
	100	98
	60	66
	30	39
	6	13
	3	9
3 po 10 min	12	
Czas gęstnienia [h:min], 60°C, 35 MPa	30 Bc	100 Bc
	3:49	5:33
Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	50,0	

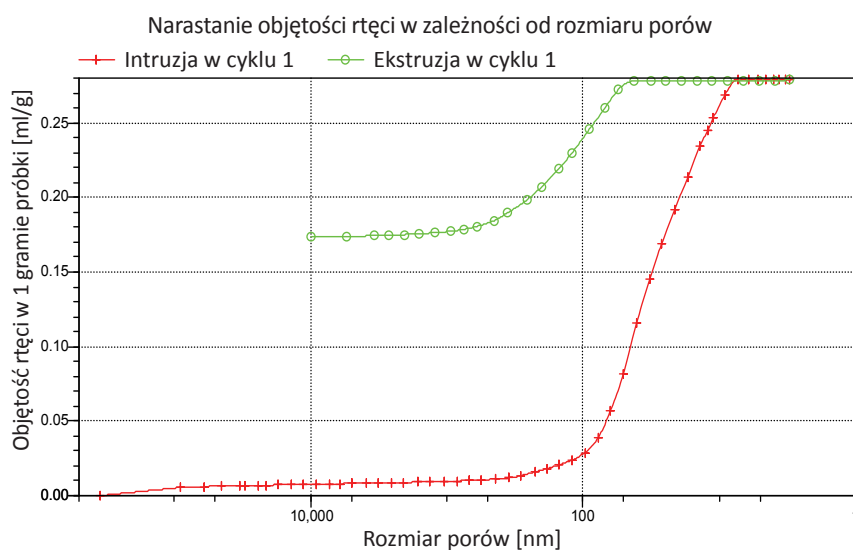


Rys. 17. Parametry mechaniczne próbki E

nych 90 dniach zanotować niewielki spadek do wartości początkowej (jaką zanotowano po 28 dniach).

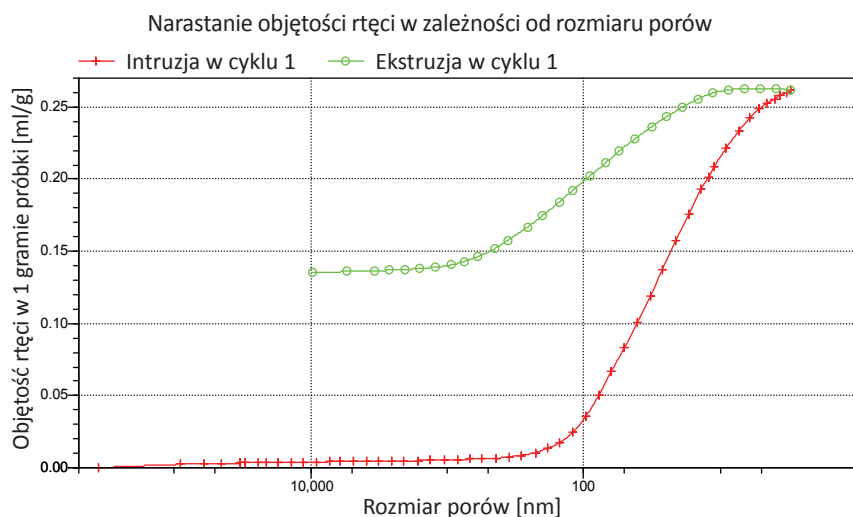
Tablica 10. Parametry mechaniczne kamienia cementowego E

	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	26,6	19,1	12,1
Przyczepność do rur [MPa]	4,5	3,9	10,8
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	1,0	0,8	0,7
Porowatość [%]	35,4	37,5	36,4



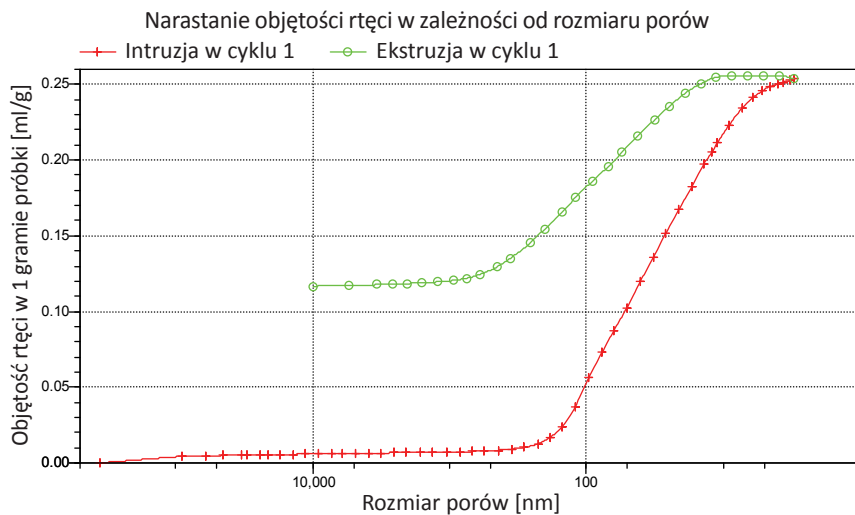
Rys. 18. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki E po 28 dniach

Porowatość – 35,4%;  
porów wielkości > 10 000 nm – 3,6%;  
porów wielkości 10 000÷100 nm – 7,1%;  
porów wielkości 100÷1 nm – 89,3%



Rys. 19. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki E po 90 dniach

Porowatość – 37,5%;  
porów wielkości > 10 000 nm – 1,9%;  
porów wielkości 10 000÷100 nm – 11,6%;  
porów wielkości 100÷1 nm – 86,5%



Porowatość – 36,4%;  
 porów wielkości > 10 000 nm – 3,8%;  
 porów wielkości 10 000÷100 nm – 15,4%;  
 porów wielkości 100÷1 nm – 80,8%

Rys. 20. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki E po 180 dniach

**Skład zaczynu F (bazowy)**

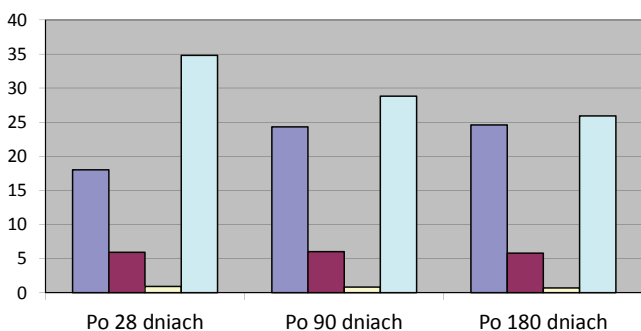
Woda wodociągowa w/c	0,52
Odpieniacz	1,0%
Uplynniacz	0,2%
Antyfiltrat	0,2%
Opóźniacz	0,15%
Stabilizator lateksu	2,0%
Lateks	10,0%
Mikrocement	20,0%
Cement CEM I 32,5R	100,0%
PSPQ1	0,3%

Zaczyn cementowy F był zaczynem bazowym bez dodatków podnoszących jego odporność na działanie dwutlenku węgla. Gęstość zaczynu wynosiła 1,79 g/cm<sup>3</sup>. Zbadana filtracja była na poziomie 26,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Początek gęstnienia zaczynu nastąpił po czasie 3 h 35 min, a koniec po 4 h 07 min. Próbkki kamieni cementowych wykonanych z danego zaczynu przetrzymywane były w wodzie nasyconej CO<sub>2</sub>. Wytrzymałość na ściskanie kamienia cementowego wzrastała do 90. dnia, natomiast w późniejszym czasie utrzymywała się na zbliżonym poziomie. Przyczepność do rur oraz wytrzymałość

na zginanie przez cały okres sezonowania utrzymywały się na zbliżonym poziomie. Porowatość kamienia cementowego F (bazowego) malała przez cały okres jego sezonowania.

Tablica 11. Parametry reologiczne zaczynu cementowego F

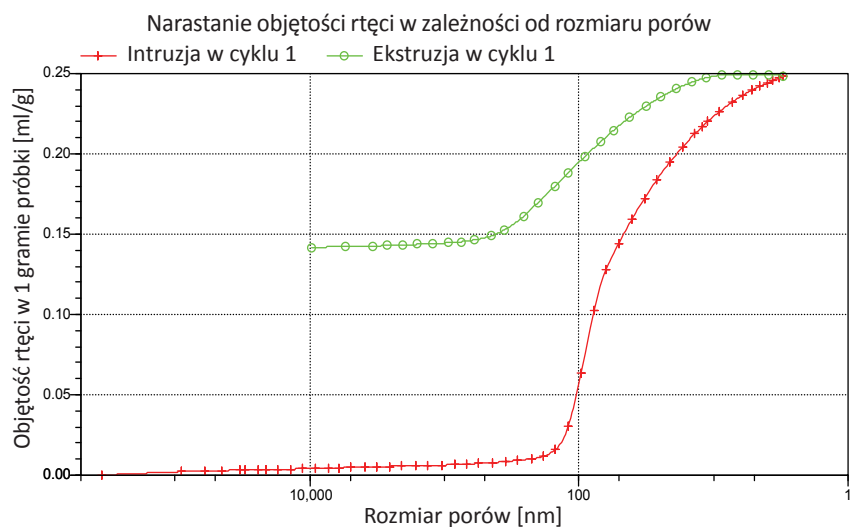
Rozlewność [mm]	310	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,79	
Odstój wody [%]	0,0	
Odczyty z aparatu Fann [obr./min]	600	163
	300	86
	200	60
	100	33
	60	21
	30	12
	6	4
	3	3
3 po 10 min	5	
Czas gęstnienia [h:min], 60°C, 35 MPa	30 Bc	100 Bc
	3:35	4:07
Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	26,0	



Rys. 21. Parametry mechaniczne próbki F

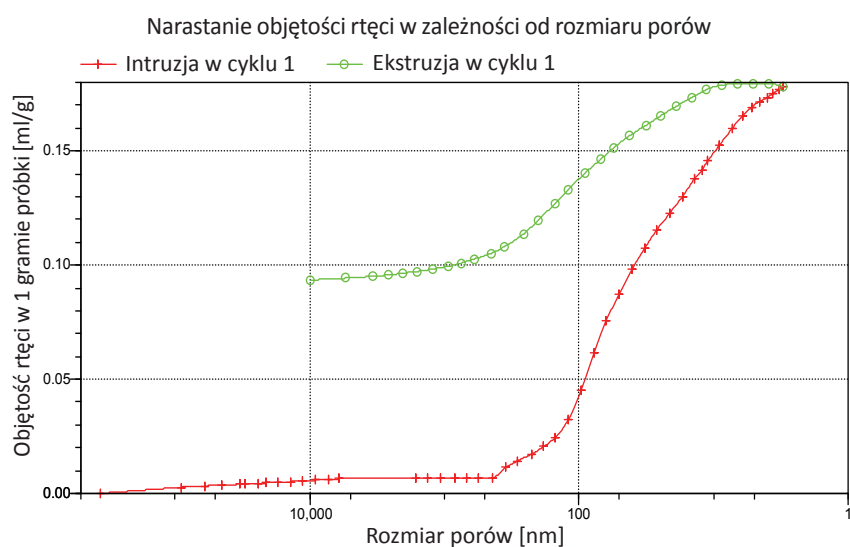
Tablica 12. Parametry mechaniczne kamienia cementowego F

	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	18,0	24,3	24,6
Przyczepność do rur [MPa]	5,9	6,0	5,8
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	0,9	0,8	0,7
Porowatość [%]	34,8	28,8	25,9



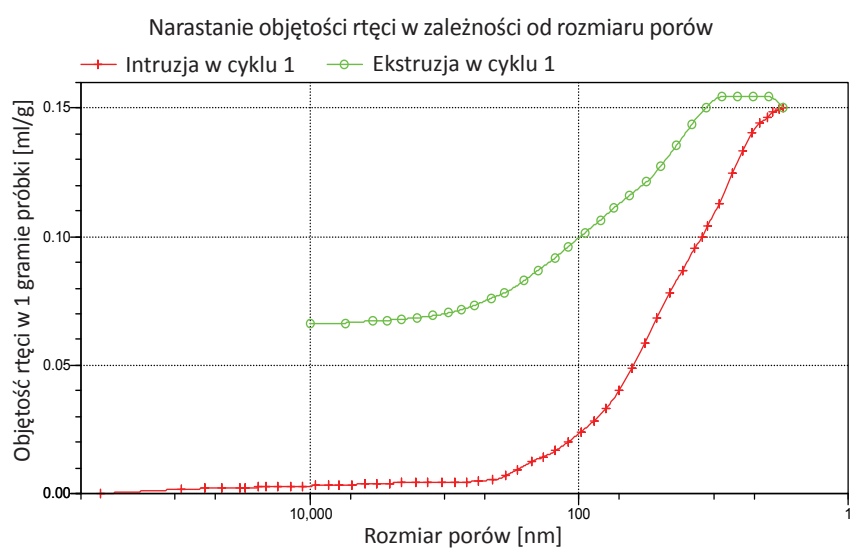
Porowatość – 34,8%;  
 porów wielkości > 10 000 nm – 2,0%;  
 porów wielkości 10 000÷100 nm – 18,0%;  
 porów wielkości 100÷1 nm – 80,0%

Rys. 22. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki F po 28 dniach



Porowatość – 28,8%;  
 porów wielkości > 10 000 nm – 5,5%;  
 porów wielkości 10 000÷100 nm – 16,5%;  
 porów wielkości 100÷1 nm – 78,0%

Rys. 23. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki F po 90 dniach



Porowatość – 25,9%;  
 porów wielkości > 10 000 nm – 3,3%;  
 porów wielkości 10 000÷100 nm – 13,4%;  
 porów wielkości 100÷1 nm – 83,3%

Rys. 24. Wielkość intruzji rtęci w zależności od wielkości porów próbki F po 180 dniach

## Wnioski

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

1. Badane zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi oraz zerowym odstożem wody.
2. Czasy gęstnienia mieszanin cementowych były odpowiednie dla danych warunków otworowych, jakie mogą panować w obszarach planowanych magazynów CO<sub>2</sub>.
3. Mieszaniny posiadały niską filtrację, z wyjątkiem zaczynów bez dodatku lateksu (zaczyny C i D).
4. Gęstości zaczynów cementowych wahały się w przedziale od 1,62 do 1,79 g/cm<sup>3</sup>.
5. Zaczyny cementowe A i B posiadały takie same składki, lecz ten drugi przetrzymywany był w wyższej temperaturze, co wpłynęło na polepszenie parametrów mechanicznych kamienia cementowego. Porowatości obu kamieni po każdym okresie badań były do siebie zbliżone.
6. Zaczyn cementowy bazowy F (bez dodatków podnoszących odporność kamienia cementowego na działanie CO<sub>2</sub>) przetrzymywany w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla odznaczał się lepszymi parametrami mechanicznymi oraz niższą porowatością od zaczynów cementowych D i E, w których składzie zastosowano mieszaniny po 50% cementu i pyłu dymnicowego. Badania prowadzone w dalszych okresach pozwolą na stwierdzenie, czy ta tendencja będzie się utrzymywać, czy też ulegnie zmianie.
7. Rozpatrując zarówno parametry mechaniczne, jak i porowatość kamienia cementowego, można zauważyć, że najlepsze wyniki osiągały składki B (zaczyn lateksowy) i C (bez dodatku lateksu) z pyłem dymnicowym. Po 180 dniach porowatość próbki B wyniosła 30,9%, a udział wielkości porów przedstawiał się następująco: największych porów (powyżej 10 000 nm) było 2,8%, od 10 000 do 100 nm – 13,8%, a najmniejszych porów (100÷1 nm) było 83,4%. Porowatość próbki C po 180 dniach wyniosła 29,1%. Porów wielkości powyżej 10 000 nm wystąpiło 1,7%, z przedziału 10 000÷100 nm było 6,9%, a o rozmiarach 100÷1 nm aż 91,4%.
8. Najgorsze parametry mechaniczne, jak i najwyższe porowatości posiadały zaczyny cementowe D i E (lateksowy) z zawartością 50% cementu i pyłu dymnicowego. Porowatość po 180 dniach wyniosła dla próbki D – 38,6%, a udział porów wyniósł: wielkości > 10 000 nm – 3,6%, wielkości 10 000÷100 nm – 25,4% i rozmiarów 100÷1 nm – 71%. Porowatość próbki E – 36,4%, a udział porów wyniósł: wielkości > 10 000 nm – 3,8%, wielkości 10 000÷100 nm – 15,4% i rozmiarów 100÷1 nm – 80,8%.
9. Po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych można stwierdzić, że najbardziej ograniczającym udział dużych porów w strukturze stwardniałego zaczynu cementowego przechowywanego w obecności CO<sub>2</sub> jest pył dymnicowy dodawany w ilości 40 lub 50% do 100% cementu. Dlatego też zaczyny na bazie tego środka na chwilę obecną są rekomendowane do stosowania ich podczas uszczelniania otworów przeznaczonych do sekwestracji dwutlenku węgla. Celem artykułu było określenie wpływu dwutlenku węgla na zmiany parametrów mechanicznych oraz porowatości kamieni cementowych w czasie. Badania te są bardzo istotne, gdyż umożliwią w przyszłości dobór odpowiednich zaczynów cementowych przeznaczonych do wykorzystania przy tworzeniu magazynów dwutlenku węgla.

Przeprowadzone badania parametrów mechanicznych kamieni cementowych oraz zmian ich porowatości powinny być pomocne przy doborze składów zaczynów charakteryzujących się odpowiednimi właściwościami reologicznymi oraz parametrami mechanicznymi otrzymywanych kamieni cementowych. Badania porowatości kamieni cementowych są bardzo istotne, gdyż wpływa ona w decydującym stopniu na ich przepuszczalność dla różnego rodzaju cieczy i gazu.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 7, s. 532–545

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badanie porowatości kamieni cementowych sporządzonych z zaczynów cementowych o podwyższonej odporności na działanie CO<sub>2</sub>* – zlec. wewn. INiG 0072/KW/2012 było realizowane w ramach umowy zawartej pomiędzy Ministerstwem Nauki i Szkolnictwa Wyższego a Instytutem Nafty i Gazu. Nr archiwalny: DK-4100-72/12.

## Literatura

- [1] Giergiczny Z. i in.: *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*. Materiały Cementowni Górażdże. Opole 2002.
- [2] <http://biznes.ekologia.pl/artykuly/Skladowanie-CO2-podziemna-czy-jest-bezpieczne,11379.html>
- [3] <http://polymer-carbon.ch.pwr.wroc.pl/instrukcje/porozymetria.pdf>
- [4] Instrukcja obsługi aparatu Pore 9500.
- [5] Kremieniewski M.: *Modyfikacja przestrzeni porowej kamieni cementowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 3, s. 165–170.

- [6] Kurdowski W.: *Chemia cementu i betonu*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2010.
- [7] Kut Ł. i in.: *Opracowanie zaczynów cementowych o podwyższonej odporności na działanie CO<sub>2</sub>*. Praca statutowa. Kraków, październik 2011.
- [8] Lubaś J., Krępulec P.: *Polski przemysł naftowy pionierem sekwestracji CO<sub>2</sub> w Europie*. Konferencje i referaty. Szejka, lipiec 2005.
- [9] Lubaś J., Szott W.: *Projects of Enhanced Gas and Oil Recovery Using CO<sub>2</sub> Sequestration Processes in Poland*. Nafta-Gaz 2012, nr 6, s. 350–358.
- [10] Łowińska A., Tomkowiak K., Wodniczek J.: *Sposób zwiększenia odporności betonu cementowego na korozję węglanową*. Patent PRL nr 126268. Opis patentowy opublikowano 31.12.1985.
- [11] Neville A. M.: *Właściwości betonu*. Wydanie czwarte. Kraków 2000.
- [12] Raczkowski J. i in.: *Zaczyny do uszczelniania w otworach wiertniczych*. Skrypt AGH nr 612. Kraków 1978.
- [13] Rzepka M.: *Zaczyny cementowe do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w podziemnych magazynach gazu*. Nafta-Gaz 2011, nr 10, s. 714–718.



Mgr inż. Łukasz KUT  
Asystent w Zakładzie Technologii Wiercenia.  
Instytut Nafty i Gazu  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: kut@inig.pl

## ZAKŁAD METROLOGII PRZEPIYWÓW

Zakres działania:

- prace badawcze dla przedsiębiorstw gazowniczych z zakresu dokładności i bezpieczeństwa pomiaru objętości gazu (badania jakości gazomierzy, szacowanie nierozliczonych ilości gazu, analizy systemów rozliczeniowych, analizy stacji gazowych, szacowanie niepewności pomiaru);
- badania w ramach akredytacji PCA nr AB 041 (w tym na potrzeby oceny zgodności z dyrektywą MID (Moduł B) nr 2004/22/WE – Jednostka Notyfikowana nr 1450):
  - » gazomierzy rotorowych, zgodnie z PN-EN 12480,
  - » gazomierzy turbinowych, zgodnie z PN-EN 12261,
  - » gazomierzy miechowych, zgodnie z PN-EN 1359 (w tym badania odporności gazomierzy miechowych na działanie magnesów neodymowych),
  - » przeliczników objętości, przetworników ciśnienia i temperatury oraz czujników platynowych termometrów rezystancyjnych, zgodnie z PN-EN 12405-1;
- badania w ramach akredytacji PCA nr AB 041 odporności: powłok ochronnych na korozję, na mgłę solną, wilgotność, uderzenie, zarysowanie, odporności chemicznej na ciecze;
- badania przyłączy do gazomierzy miechowych, szafek gazowniczych z wyposażeniem (na potrzeby aprobat technicznych) i łączników do gazomierzy, w ramach akredytacji PCA nr AB 041;
- wzorcowanie przepływomierzy w zakresie od 0,015 m<sup>3</sup>/h do 1000 m<sup>3</sup>/h;
- ekspertyzy metrologiczne gazomierzy oraz ekspertyzy pod kątem nielegalnego poboru gazu.

**Kierownik:** dr inż. Zbigniew Gacek

**Adres:** ul. Bagrowa 1, 30-733 Kraków

**Telefon:** 12 653-25-12 w. 170

**Faks:** 12 653-16-65

**E-mail:** zbigniew.gacek@inig.pl