

Agata Lorek

*Przedsiębiorstwo Handlowo-Uslugowe GEOPOL*

## Procesy zachodzące w cementach wiertniczych pod wpływem sekwestracji CO<sub>2</sub> – przegląd literatury

W artykule przedstawiono problem korozji kamieni cementowych w procesie sekwestracji CO<sub>2</sub>, mający istotne znaczenie ze względu na prowadzone na świecie próby zatłaczania tego gazu do górotworu poprzez istniejące otwory wiertnicze. Omówiono podstawowe składniki typowego cementu wiertniczego oraz przybliżono mechanizmy najważniejszych rodzajów korozji zachodzących w cemencie, ze szczególnym uwzględnieniem korozji pod wpływem CO<sub>2</sub>. Scharakteryzowano aktualny stan badań nad korozją cementów wiertniczych w warunkach zatłaczania CO<sub>2</sub> do górotworu, a także wskazano kierunki dalszych badań.

Słowa kluczowe: cementy wiertnicze, deterioracja, korozja, sekwestracja CO<sub>2</sub>.

### Processes occurring in oil well cements under CO<sub>2</sub> sequestration conditions – review

The article presents the problem of the destruction of oil well cement in CO<sub>2</sub> sequestration process, which is essential due to attempts being carried out around the world at injecting this gas into rock mass through existing boreholes. Typical chemical compounds of oil well cement and different types of corrosion mechanisms – with particular regard to corrosion under the influence of CO<sub>2</sub> – are described. Also characterized is the current state of research on the corrosion of oil well cements in terms of CO<sub>2</sub> injection into the formation, and the directions of further research.

Key words: oil well cements, deterioration, corrosion, CO<sub>2</sub> sequestration.

### Wstęp

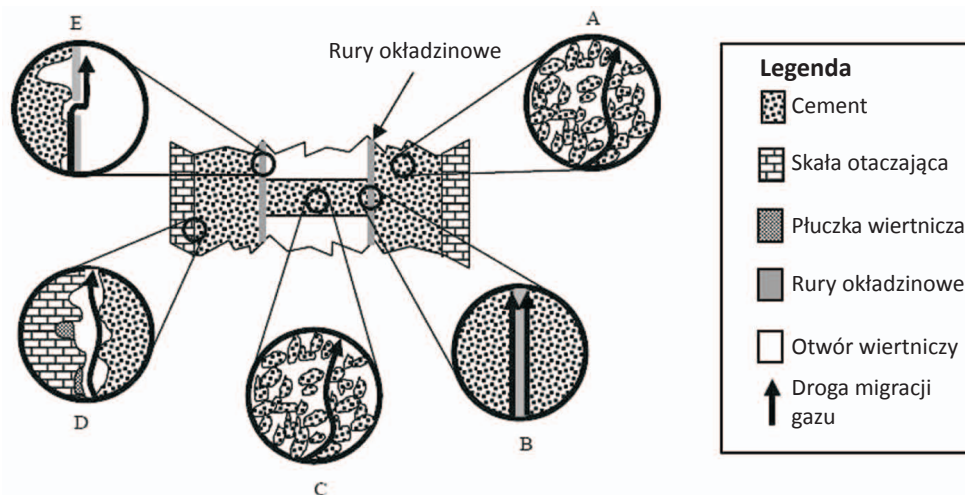
Cementy wiertnicze stosowane są jako materiał wzmacniający otwór, a także uszczelniający przestrzeń pozarurową, zapobiegający migracji płynów obecnych w skorupie ziemskiej. Jakość cementu i prawidłowość przebiegu procesu cementowania mają istotne znaczenie – ze względu na szczelność otworów – zarówno w kontekście używania płynów szczelinujących do stymulacji eksploatacji węglowodorów, jak i przy sekwestracji kwaśnych gazów (dwutlenku węgla czy siarkowodoru). W tym drugim przypadku istnieje również możliwość oddziaływania zatłaczanych gazów na cementy wiertnicze, powodującego ich szybsze uszkodzenie.

Zatłaczanie do istniejących otworów wiertniczych kwaśnych gazów, pochodzących z instalacji odsiarczania węglowodorów, stosowane jest na świecie (głównie w Kanadzie i Stanach Zjednoczonych) i w Polsce (np. w Borzęcinie i Kamieniu Pomorskim) [13, 16]. Technologię tę uważa się za jedną z najtańszych, najbezpieczniejszych i najwydajniejszych

metod sekwestracji [1]. Możliwości magazynowania CO<sub>2</sub> w szcerpanych złożach ropy naftowej i gazu ziemnego stanowią przedmiot badań w kraju i za granicą [16].

W praktyce po zacementowaniu przestrzeni pomiędzy rurą a górotworem przeprowadzane są badania wytrzymałościowe oraz geofizyczne, aby stwierdzić jakość procesu cementowania. Jednakże w przypadku wykorzystania istniejących otworów eksploatacyjnych do celów sekwestracji pojawiają się dodatkowe czynniki wpływające na nieszczelność otworów, do których należą: wadliwe zabezpieczenie zlikwidowanych otworów wiertniczych (nieszczelny korek cementowy), chemiczna korozja cementów wiertniczych oraz uszkodzenia rur okładzinowych. Potencjalne drogi ucieczki gazów na powierzchnię, związane z nieszczelnością otworu, przedstawia rysunek 1.

Ponadto, zarówno w trakcie procesu zatłaczania, jak i po jego zakończeniu, pomiędzy zatłaczanym gazem, wodami



podziemnymi, węglowodorami, skałami górotworu i materiałami wiertniczymi (jak cement i orurowanie) zachodzą interakcje, wpływając na zmiany porowatości i przepuszczalności skał zbiornikowych, a także na szczelność otworu [7]. Dlatego też na świecie prowadzone są obecnie na szeroką skalę badania mające na celu identyfikację procesów zachodzących w tak wykorzystywanych otworach, a także badania laboratoryjne skupiające się na procesach geochemicznych zachodzących w obrębie cementów wiertniczych.

Rys. 1. Potencjalne drogi migracji składowanego gazu w zaniechanym otworze wiertniczym  
 A – migracja poprzez pory i szczeliny w obrębie kamienia cementowego w przestrzeni pozarurowej,  
 B – przepływ w przestrzeni pierścieniowej pomiędzy kamieniem cementowym a orurowaniem,  
 C – migracja poprzez pory i szczeliny w obrębie kamienia cementowego w korku cementowym,  
 D – przepływ na kontakcie cementu ze skałami otaczającymi, E – przepływ poprzez uszkodzone rury okładzinowe [6]

### Cementy wiertnicze

Cement jest hydraulicznym spoiwem mineralnym powstającym poprzez wypalenie na klinkier zmielonych surowców mineralnych. Najczęściej wykorzystywanym cementem jest cement portlandzki, który składa się z klinkieru portlandzkiego, otrzymywanego przede wszystkim z tlenków i węglanów wapnia i magnezu [9]. Istnieje wiele rodzajów cementów, charakteryzujących się różnymi właściwościami reologicznymi i mechanicznymi. W zależności od przeznaczenia oraz środowiska, w jakim dana konstrukcja ma pracować, stosuje się różne cementy, zawierające odpowiednie dodatki poprawiające ich właściwości (np. podnoszące odporność termiczną, opóźniające wiązanie) oraz zwiększające odporność na agresywność środowiska [14].

Szczególną grupę pośród cementów stanowią cementy wiertnicze, stworzone specjalnie do zastosowania w specyficznych warunkach panujących w głębokich otworach

wiertniczych (wysoka temperatura, ciśnienie, obecność wód złożowych). Cementy te charakteryzuje m.in. wydłużony czas początku wiązania, który umożliwia transport zaczynu na duże głębokości, oraz szybki przyrost wytrzymałości w czasie, pozwalający na kontynuowanie wiercen [14].

Zaczyny sporządzone z cementów wiertniczych – aby były skuteczne – powinny spełniać specyficzne wymagania dotyczące właściwości reologicznych, przebiegu wiązania i trwałości [2]. Szczególną uwagę zwraca się na odporność zaczynu cementowego na działanie środowisk kwaśnych.

Zaczyny cementowe oraz cementy przygotowywane są zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-I, opartą na normie amerykańskiej API 10A (American Petroleum Institute) [17]. Cementy specjalne stosowane w wiertnictwie naftowym charakteryzują się wydłużonym czasem wiązania i niskim ciepłem hydratacji [8].

### Procesy korozji cementu

Korozja cementów wiertniczych w otworach spowodowana jest wieloma czynnikami, wśród których można wymienić:

- błędy technologiczne (niewłaściwy skład, niedokładne zacementowanie otworu itp.),
- wpływ wysokich temperatur górotworu,
- korozyjne oddziaływanie kwaśnych gazów i roztworów.

Czynniki te scharakteryzowano w dalszej części artykułu. Główny nacisk położony został na procesy korozyjne zachodzące w środowisku kwaśnym.

Nieodpowiednie dodatki oraz błędy technologiczne mają negatywny wpływ na jakość cementu. W przypadku gdy w dojrzałej masie cementowej pozostanie zbyt duża ilość nieprzereagowanego wapnia (CaO) lub peryklu (MgO), może następować hydratacja tych składników w już stwardniałym cemencie.

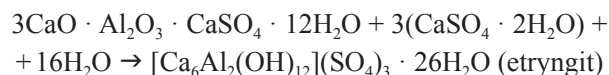
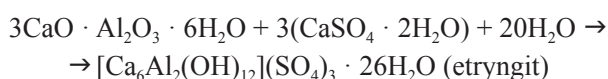
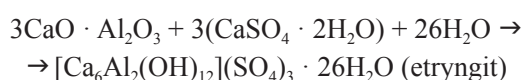
Powstające wodorotlenki Ca(OH)<sub>2</sub> i Mg(OH)<sub>2</sub> mają właściwości ekspansywne. Ich wysoka koncentracja w porach cementu powoduje ich reakcję z krzemionką, prowadząc

do powstania tzw. żelu alkaliczno-krzemionkowego, który także ma właściwości ekspansywne. Wzrost objętości tych związków generuje ciśnienie, prowadzące do powstania sieci pęknięć i szczelin w stwardniałym cemencie, znacznie pogarszających jego właściwości mechaniczne oraz odporność na korozję [3].

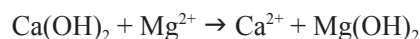
W wysokich temperaturach zachodzą reakcje chemiczne przekształcające podstawowe składniki cementu portlandzkiego w uwodnione krzemiany wapnia, zwane w skrócie C-S-H. Przebieg reakcji zależy w dużym stopniu od stosunku molowego CaO do SiO<sub>2</sub>, który w czystym cemencie wynosi 3. Powstałe w wyniku hydratacji fazy C-S-H przekształcają się w temperaturze 110°C w bardziej stabilny termodynamicznie związek  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>[HSiO<sub>4</sub>](OH) ( $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH). Związek ten, ze względu na wyższą gęstość, zajmuje mniejszą objętość w cemencie, co prowadzi do spadku wytrzymałości na ściskanie oraz do zwiększenia przepuszczalności stwardniałego cementu. Negatywnym skutkiem transformacji w wysokich temperaturach można zapobiec, zwiększając zawartość krzemionki w cemencie, w efekcie czego stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> zbliża się do jedności. W takim stabilizowanym krzemionką cemencie w temperaturze 110°C powstaje tobermoryt, który zapewnia wysoką wytrzymałość na ściskanie oraz niską przepuszczalność cementu. W temperaturze 150°C tobermoryt przekształca się w inne wysokotemperaturowe fazy (xonotlit i/lub gyrolit), jeszcze bardziej poprawiające jakość cementu wiertniczego [3].

Korozyjne oddziaływanie wód podziemnych na cementy wiertnicze może mieć dwojaki charakter. W zależności od składu chemicznego roztworu (solanki w górotworze) jego reakcja ze składnikami cementu może prowadzić do powstania produktów rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych w wodzie.

Składniki nierozpuszczalne w wodzie, krystalizując w porach cementu, zwiększają swoją objętość i wywierają znaczne ciśnienie wewnątrz cementu, co skutkuje powstawaniem spękań. Najgroźniejszą korozją tego typu jest korozja siarczanowa. Jony siarczanowe, doprowadzone przez płyny złożowe, reagują z glinianem trójwapniowym (C<sub>3</sub>A) zawartym w cemencie i produktami jego hydratacji, tworząc etryngit, wypełniający pory cementu. Kryształy etryngitu mogą osiągnąć rozmiary nawet do 50  $\mu$ m, dlatego też ich przyrost powoduje rozsadzanie cementu od wewnątrz, generując spękania oraz szczeliny. Reakcje chemiczne powstawania etryngitu przebiegają następująco:



Innym typem korozji, przebiegającej według mechanizmu podobnego jak w korozji siarczanowej, jest korozja magnezowa. W warunkach wysokiego pH związki magnezu wytrącają się z wody i reagują z zawartym w cemencie portlandytem, tworząc brucyt (Mg(OH)<sub>2</sub>), który ma właściwości silnie ekspansywne:



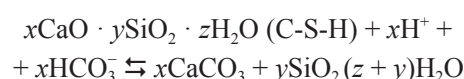
Ponadto dochodzi także do wymiany jonów wapnia, znajdujących się w sieci krystalicznej uwodnionych krzemianów wapnia, na jony magnezu, co pogarsza właściwości mechaniczne cementu i znacznie zwiększa jego korozję [3, 4].

Jeżeli w wyniku reakcji cementu z roztworem wodnym powstają związki rozpuszczalne w wodzie, dochodzi do ługowania składników cementu z powierzchni kontaktu. Korozja ta jest szczególnie intensywna w środowisku kwaśnym (kontakt z HCl, HF lub H<sub>2</sub>S). Portlandyt – najłagodniejszy składnik cementu – jest ługowany jako pierwszy, gdy pH spadnie poniżej 12,6. Gdy wartość pH wynosi mniej niż 8, dochodzi do ługowania jonów wapnia z faz C-S-H (będących składnikiem wzmacniającym cement), czego efektem jest powstanie amorficznej krzemionki. Jeżeli nie zostanie ona wypłukana z cementu, tworzy warstwę ochronną i spowalnia korozję. Typowy cement portlandzki nie jest odporny na agresję chemiczną w kwaśnym środowisku i w miarę wzrostu pH dochodzi do coraz większej utraty masy cementu oraz jego degradacji. Proces ten przebiega bardzo szybko. Odporność na agresję kwasową można zwiększyć poprzez dodanie do zaczynu pyłów lotnych i/lub ciekłego lateksu [3].

Szczególnym typem korozji ługującej, zachodzącej w kwaśnym środowisku, jest korozja przebiegająca w obecności CO<sub>2</sub>. Badania prowadzone przez Brandla i in. [3] potwierdzają, że proces ten zachodzi w trzech etapach. Najpierw w wyniku pochłaniania wody z otoczenia powstaje bardzo słaby kwas węglowy, zgodnie z równaniem reakcji:



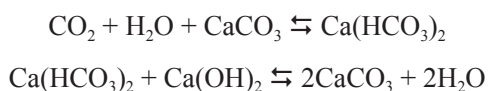
Następnie dochodzi do karbonatyzacji składników cementu. Kwas węglowy wnika w głąb cementu i reaguje przede wszystkim z portlandytem (Ca(OH)<sub>2</sub>) (w wyniku czego powstaje węglan wapnia i woda), lecz także z C-S-H, tworząc amorficzny żel krzemionkowy i węglan wapnia.



Umiarkowana karbonatyzacja cementu może skutkować poprawą jego parametrów (zmniejszenie porowatości

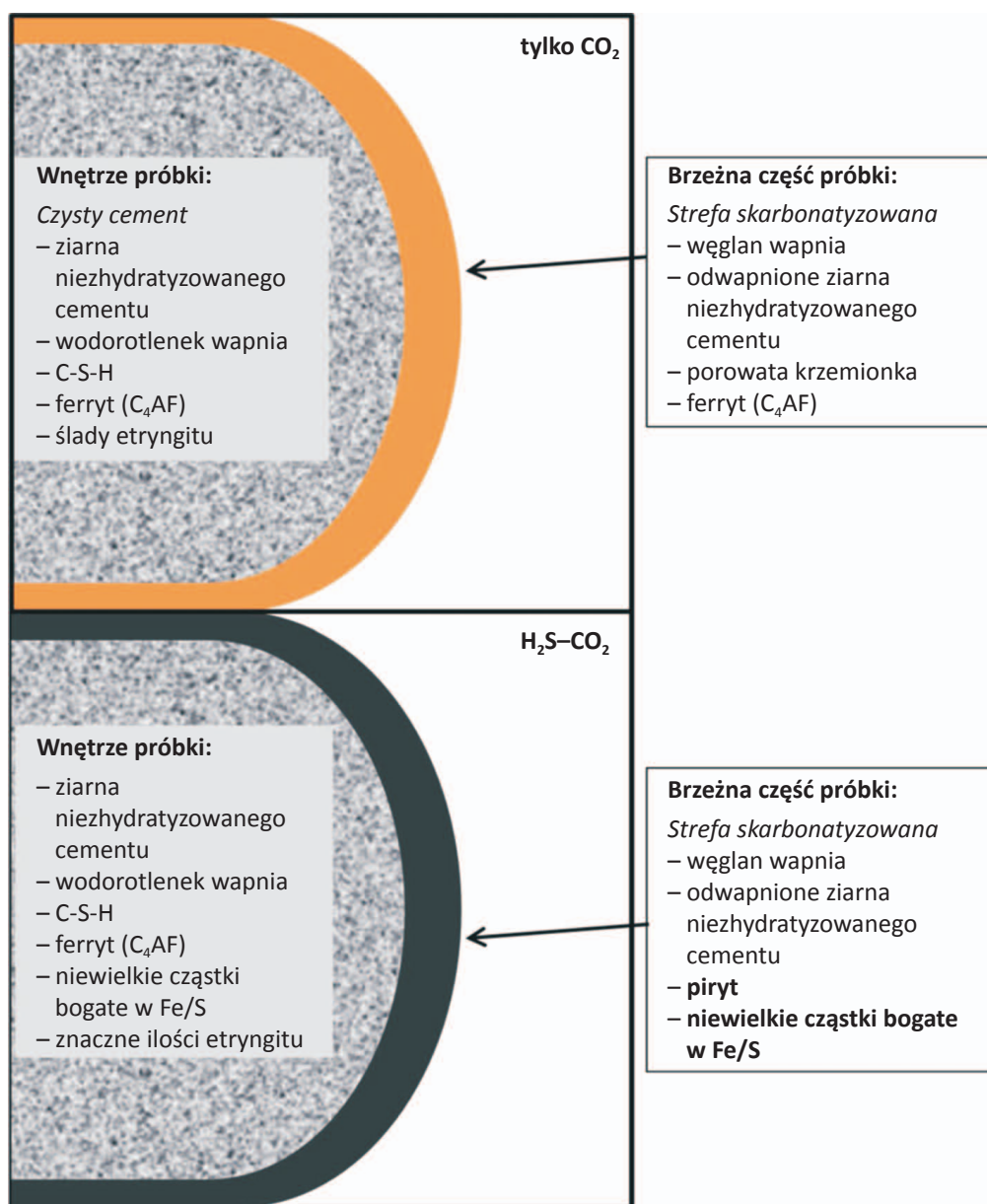
i przepuszczalności cementu, a także wzrost jego wytrzymałości). Jednakże jeśli proces ten będzie przebiegał ze znaczną intensywnością, może spowodować silną deteriorację cementu [5].

Ostatnim etapem korozji jest naprzemienne ługowanie jonów wapnia oraz wytrącanie węglanu wapnia, prowadzące ostatecznie do utraty parametrów wytrzymałościowych cementu. Kwas węglowy reaguje z wcześniej powstałym węglanem wapnia, przekształcając go w wodorowęglan wapnia – związek chemiczny dobrze rozpuszczalny w wodzie i bardzo łatwo ulegający ługowaniu. Może on również reagować z portlandytem, prowadząc do powstania węglanu wapnia.



Na świecie szeroko prowadzone są badania dotyczące oddziaływania i przebiegu korozji pod wpływem dwutlenku węgla w cemencie portlandzkim. Znacznie mniej wiadomo na temat korozji w środowisku bardziej agresywnym, w obecności H<sub>2</sub>S. Badania na ten temat przeprowadzili m.in. Kutchko i in. [10]. Według tych autorów w procesie korozji najważniejsze znaczenie ma ferryt (glińżelazian czterowapniowy), jeden z podstawowych składników cementu. Hydratacja ferrytu przebiega wolno (dlatego część ferrytu pozostaje w stwardniałym cemencie w formie nieuwodnionej), a jej produktami są amorficzny hydroksytlenek żelaza(III) (FeOOH) lub wodorotlenek żelaza (Fe(OH)<sub>3</sub>).

Cement poddany działaniu mieszaniny H<sub>2</sub>S i CO<sub>2</sub> wykazuje strefy karbonatyzacji, występujące w zewnętrznych częściach próbki bezpośrednio wystawionych na kontakt



Rys. 2. Podstawowe zmiany mineralogiczne zachodzące w cemencie pod wpływem CO<sub>2</sub> oraz H<sub>2</sub>S–CO<sub>2</sub> [10]

z kwaśnymi gazami, podobne do tych powstających pod wpływem samego CO<sub>2</sub>. Jednak w obecności H<sub>2</sub>S zachodzą dodatkowe zmiany mineralogiczne, będące efektem reakcji utleniania i redukcji. Powstający w ich wyniku piryt zastępuje ziarna nieuwodnionego ferrytu w skarbonatyzowanej strefie cementu. Piryt obecny w cemencie może ulec następnie utlenieniu, w wyniku czego powstaje siarczan żelaza oraz kwas siarkowy(VI). Wolny kwas siarkowy może z kolei reagować z obecnym w cemencie kalcytem, co prowadzi do powstania gipsu, który może zwiększać swoją objętość nawet o 103%. Skutkiem tego może być powstanie pęknięć i szczelin [10].

### Stan badań

W procesie sekwestracji CO<sub>2</sub> jako rezerwuary wykorzystuje się często szcerpane złoża ropy naftowej i gazu ziemnego, nieeksploatowane pokłady węgla oraz głębokie solankowe poziomy wodonośne [1, 16]. W zbiornikach tych z reguły wykonana jest znaczna liczba otworów wiertniczych, które stanowią – z punktu widzenia szczelności – ich najsłabszy punkt [8]. Zarówno z przyczyn ekonomicznych, jak i ekologicznych istotne jest, aby nie dopuścić do migracji zatłaczanych gazów w obrębie otworów wiertniczych i – w konsekwencji – do wystąpienia wycieków. W związku z tym na świecie prowadzi się badania wpływu dwutlenku węgla na właściwości mechaniczne cementów wiertniczych oraz na ich zdolność do wieloletniego uszczelnienia otworów wiertniczych [12].

Carey i in. [5] przeprowadzili badania cementu pochodzącego z jednego z otworów wiertniczych wykonanych w ramach projektu badawczego SACROC w zachodnim Teksasie. Otwór ten, eksploatowany od 55 lat, przez 30 lat wystawiony był na działanie dwutlenku węgla. Do cementowania wykorzystano czysty cement portlandzki, prawdopodobnie będący odpowiednikiem cementu portlandzkiego typu A (według normy API). Uzyskane w wyniku rdzeniowania fragmenty cementu wykazywały oznaki korozji węglanowej, przejawiające się obecnością ciemnej warstewki wytrąconych z roztworu węglanów w sąsiedztwie rury okładzinowej oraz zabarwionej na pomarańczowo, silnie skarbonatyzowanej strefy występującej na granicy ze skałą macierzystą. Wewnętrzna część cementu uległa tylko częściowej karbonatyzacji, zachowała szarą barwę i typowe dla cementu portlandzkiego składniki. Ciemnoszara warstewka amorficznej krzemionki oddzielała nieskorodowany cement od pomarańczowej, silnie przekształconej warstwy. Wyniki badań wskazują jednak, że pomimo oznak oddziaływania dwutlenku węgla cement zachował jednorodność i nie uległ degradacji. Wraz z rdzeniem pobranym z otworu uzyskano również fragmenty rur okładzinowych, które wykazywały niewielkie oznaki korozji.

W przeciwieństwie do korozji pod wpływem CO<sub>2</sub>, przy której obecna jest wewnętrzna nieprzeobrażona strefa cementu, oznaki reakcji z H<sub>2</sub>S, przejawiające się zwiększoną ilością etryngitu oraz obecnością niewielkich cząstek bogatych w żelazo i siarkę, widoczne są w całej objętości próbki. Etryngit ma silne właściwości ekspansywne; jego kryształki w miarę przyrastania mogą rozsadzać kamień cementowy od środka [10].

Różnice pomiędzy przeobrażeniami cementu zachodzącymi w środowiskach korozyjnych, pod wpływem CO<sub>2</sub> lub mieszaniny H<sub>2</sub>S–CO<sub>2</sub> przedstawia rysunek 2.

Świadczy to o tym, że cement spełniał swoje zadanie, stanowiąc barierę na drodze przepływu płynów złożowych oraz CO<sub>2</sub>, gdyż w przypadku braku osłony ze strony cementu korozja stali zachodzi bardzo szybko. Dokonane obserwacje wskazują, że CO<sub>2</sub> migrował w strefach kontaktu cement–skała oraz cement–rury okładzinowe. Zachowanie szczelności tych stref w otworach mających służyć do podziemnego składowania CO<sub>2</sub> jest więc niezbędne i zależy w dużej mierze od właściwego zacementowania otworu.

Testy laboratoryjne przeprowadzone na próbkach cementu portlandzkiego klasy H wystawionego na działanie CO<sub>2</sub> przez 9 dni wykazały przeobrażenia w obrębie próbek cementu, tworzące kilka frontów, obrazujących stopniowy postęp korozji [9, 10, 11]. Wewnętrzna część badanych próbek pozostała niezmienniona. Kolejna strefa, o minimalnie zwiększonej porowatości i zmniejszonej zawartości portlandytu (Ca(OH)<sub>2</sub>), reprezentowała początek procesu korozyjnego. Po niej występowała strefa o najmniejszej porowatości i znacznie zwiększonej zawartości kalcytu (CaCO<sub>3</sub>), będącej efektem wytrącania się CaCO<sub>3</sub> wskutek wcześniejszego wylugowania jonów wapnia. Strefa ta stanowiła swego rodzaju barierę opóźniającą dalszy postęp korozji. Ostatnia strefa, w brzeźnej części próbki (ostatni etap korozji), charakteryzowała się silnym ubytkiem wapnia i znacznym wzrostem porowatości. Na tym etapie większość Ca(OH)<sub>2</sub>, utrzymującego alkaliczny odczyn wód porowych, została już wylugowana. W kwaśnym środowisku rozpuszczaniu ulega węglan wapnia oraz wodorowęglan wapnia, co prowadzi do dalszego spadku pH. Dochodzi wtedy do reakcji z uwodnionymi krzemianami wapnia (C-S-H) i powstania amorficznego żeluz krzemionkowego. Badania te wykazały ponadto zmiany w stopniu skorodowania próbek w zależności od warunków przebiegu procesu wiązania cementu. Probka, która podlegała wiązaniu w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia, wykazała niewielki wzrost stopnia hydratacji w porównaniu do pozostałych próbek, zmianę w rozmieszczeniu i mikrostrukturze

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a także najmniejszy zasięg penetracji  $\text{CO}_2$  (największa odporność na korozję) i najlepiej rozwiniętą strefę zmniejszonej porowatości wskutek wytrącenia  $\text{CaCO}_3$  [9]. Dalsze badania, przeprowadzone na próbkach poddanych działaniu  $\text{CO}_2$  przez rok, potwierdziły wcześniej uzyskane wyniki co do charakteru przeobrażeń zachodzących w cemencie. Pokrywały się także z obserwacjami dokonanymi przez Careya i in. [5].

Barlet-Gouédard i in. [1] analizowali wpływ domieszek ekspansywnych na odporność cementu na korozję. Badania przeprowadzono na zwykłym cemencie portlandzkim oraz dwóch próbkach cementu produkowanego przez firmę Schlumberger (SCRC) – z domieszką substancji ekspansywnych i bez domieszek. Na potrzeby badań symulowane były różne warunki zatłaczania. Przeprowadzone modelowanie wskazuje, że cement SCRC z domieszkami ekspansywnymi zapewnia lepszą izolację, gdyż – w przeciwieństwie do cementu portlandzkiego – zapobiega powstawaniu nieszczelności w obrębie kontaktu ze skałą macierzystą i orurowaniem. Wykonane badania laboratoryjne na próbkach cementu portlandzkiego i cementu SCRC z dodatkiem domieszek oraz bez domieszek ekspansywnych, umieszczonych w czystej wodzie oraz solance nasyconych  $\text{CO}_2$ , wykazały, że cementy SCRC cechują się znacznie większą odpornością na korozję węglanową niż cement portlandzki w obu warunkach. Strefa karbonatyzacji była zdecydowanie mniejsza, nie wystąpiły również zmiany porowatości. Dodatkowo ustalono, że domieszki ekspansywne nie mają negatywnego wpływu na

właściwości mechaniczne cementu, a przyrost wytrzymałości w czasie następuje zgodnie z przyjętymi normami.

Duguid [6] przeprowadził badania na cemencie marki Lafarge klasy H, odpornym na korozję siarczanową. Badania miały na celu oszacowanie czasu, w jakim dochodzi do degradacji cementu w otworach wiertniczych. Cement został wprowadzony do otworów wywierconych niewspółśrodkowo w cylindrach wykonanych z piaskowca, dzięki czemu uzyskano kompozytowe próbki. Cementy ulegały wiązaniu w różnych warunkach: pH 3 – 20°C, pH 5 – 20°C i pH 3 – 50°C. Zostały umieszczone w reaktorze, w solance nasyconej  $\text{CO}_2$ , w której przebywały 1, 2, 3, 6 i 12 miesięcy. Po wyjęciu próbek z reaktora przy użyciu mikroskopu optycznego zmierzono, jak daleko w głąb próbki sięgnęły procesy korozyjne, i zestawiono te dane z czasem, w jakim próbka poddana była eksperymentowi, wykreślając krzywe zależności pomiędzy tymi wielkościami, uwzględniając jednocześnie grubość pierścienia skalnego otaczającego cement. Bazując na uzyskanych krzywych, oszacowano, że czas, po którym 25 mm cementu ulegnie degradacji, wynosi dla cementów utwardzanych w warunkach pH 3 – 20°C, pH 5 – 20°C, pH 3 – 50°C odpowiednio 33,4 roku, 724,3 roku i 29,3 roku. Porównanie otrzymanych rezultatów z wynikami badań przeprowadzonych przez Careya i in. [5] pozwala przypuszczać, że przynajmniej w niektórych warunkach sekwestracji degradacja cementu przebiegać będzie wolniej od najwolniejszego tempa degradacji oszacowanego w powyższych badaniach.

## Podsumowanie

Sekwestracja  $\text{CO}_2$  w górotworze wydaje się jednym z najlepszych i najtańszych sposobów na zmniejszenie ilości tego gazu cieplarnianego w atmosferze. Jako zbiorniki wykorzystywane są m.in. szcerpane złoża ropy naftowej lub głębokie solankowe poziomy wodonośne. Jednakże aby przedsięwzięcia takie miały wymierny sens ekonomiczny i ekologiczny, należy zapewnić trwałość magazynowania gazów pod ziemią przez setki lat. W zagadnieniu tym kluczowym problemem jest więc szczelność i trwałość otworów wiertniczych, którymi wprowadza się gazy pod ziemię. Zależy to przede wszystkim od cementów wiertniczych, którymi otwory są uszczelniane.

Na całym świecie prowadzone są obecnie badania nad korozją cementów wiertniczych. Przebieg i tempo procesów destrukcji zależy od takich czynników jak: błędy technologiczne przy produkcji cementu, wpływ wysokich temperatur górotworu oraz korozyjne oddziaływanie kwaśnych gazów i roztworów. Największym zagrożeniem jest korozja przebiegająca w obecności  $\text{CO}_2$ . Jej skutkiem jest spadek pH w wodach porowych cementu, wynikający z ługowania jonów

wapnia z kamienia cementowego, oraz przeobrażenie uwodnionych glinokrzemianów wapnia w amorficzny, porowaty żel krzemionkowy. Całość procesu prowadzi do znacznego pogorszenia parametrów wytrzymałościowych cementu oraz do całkowitej deterioracji.

Na podstawie analiz literaturowych stwierdzono, że istnieje potrzeba:

- szczegółowej oceny składu mineralnego, chemicznego i fizycznych właściwości cementów wiertniczych;
- zbadania mechanizmu procesów korozji cementów i określenia możliwości zapobiegania tym procesom;
- dalszego testowania zachowania się cementów wiertniczych w warunkach zatłaczania kwaśnych gazów do otworów.

Istotnym kierunkiem badań powinno być dokładniejsze poznanie mechanizmów korozji, zwłaszcza w obecności  $\text{H}_2\text{S}$ , gdyż nie są znane dokładne reakcje chemiczne prowadzące do przeobrażeń mineralogicznych. Ważne jest również poznanie prędkości przebiegu procesów korozyjnych oraz wynikającej

z nich skali degradacji cementu – w kontekście wieloletniej trwałości otworów wiertniczych. Ponadto powinny być prowadzone dalsze badania w celu ustalenia wpływu i rodzaju

additivów, które mogą zwiększyć parametry wytrzymałościowe cementów wiertniczych oraz ich odporność na agresję środowiska.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 5, s. 301–307

Artykuł nadesłano do Redakcji 14.11.2014 r. Zatwierdzono do druku 4.12.2014 r.

## Literatura

- [1] Barlet-Gouédard V., Rimmelé G., Porcherie O., Quisel N., Desroches J.: *A solution against well cement degradation under CO<sub>2</sub> geological storage environment*. International Journal of Greenhouse Gas Control 2009, vol. 3, iss. 2, pp. 206–216.
- [2] Bobrowski A., Gawlicki M., Lagosz A., Nocun-Wczelik W. (red.): *Cement. Metody badan. Wybrane kierunki stosowania*. Kraków, Wydawnictwo AGH, 2010.
- [3] Brandl A., Cutler J., Seholm A. J., Sansil M., Braun G.: *Cementing Solutions for Corrosive Well Environments*. SPE Drilling & Completions 2011, vol. 26, iss. 2, pp. 208–219.
- [4] Brylicki W., Stryczek S., Rzepka M.: *Trwalosc zaczynow cementowych sporzadzonych z cementu hutniczego CEM III/A oraz cementu WG w warunkach korozji chlorkowej i chlorkowo-magnezowej wystepujacych w glebokich otworach wiertniczych*. Wiertnictwo Nafta-Gaz 2005, T. 22/1, s. 89–96.
- [5] Carey J. W., Wigand M., Chipera S. J., WoldeGabriel G., Pawar R., Lichtner P. C., Wehner S. C., Raines M. A., Guthrie Jr. G. D.: *Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO<sub>2</sub> exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA*. International Journal of Greenhouse Gas Control 2007, vol. 1, iss. 1, pp. 75–85.
- [6] Duguid A.: *An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine*. Energy Procedia 2009, vol. 1, iss. 1, pp. 3181–3188.
- [7] Jacquemet N., Pironon J., Caroli E.: *A new experimental procedure for simulation of H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> geological storage. Application to well cement aging*. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP 2005, vol. 60, no. 1, pp. 193–206.
- [8] Kurdowski W.: *Chemia cementu i betonu*. Warszawa, Wydawnictwo Polski Cement, 2010.
- [9] Kutchko B. G., Strazisar B. R., Dzombak D. A., Lowry G. V., Thaulow N.: *Degradation of Well Cement by CO<sub>2</sub> under Geologic Sequestration Conditions*. Environmental Science & Technology 2007, vol. 41, no. 13, pp. 4787–4792.
- [10] Kutchko B. G., Strazisar B. R., Hawthorne S. B., Lopano C. L., Miller D. J., Hakala J. A., Guthrie G. D.: *H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> reaction with hydrated class H well cement: Acid-gas injection and CO<sub>2</sub> co-sequestration*. International Journal Greenhouse Gas Control 2011, vol. 5, iss. 4, pp. 880–888.
- [11] Kutchko B. G., Strazisar B. R., Lowry G. V., Dzombak D. A., Thaulow N.: *Rate of CO<sub>2</sub> Attack on Hydrated Class H Well Cement under Geologic Sequestration Conditions*. Environmental Science & Technology 2008, vol. 42, no. 16, pp. 6237–6242.
- [12] Labus M.: *Wplyw kwasnych gazow zatlacanych do otworow na odpornosc cementow wiertniczych – stan badan*. Biuletyn PIG 2013, nr 456, s. 349–354.
- [13] Lubas J., Stopa J.: *Doswiadczenia i osiagniecia gornictwa naftowego w zakresie zatlacania gazow kwasnych do stref zlozowych*. Polityka Energetyczna 2003, T. 6, spec. 2, s. 345–355.
- [14] Stryczek S., Brylicki W., Rzepka M.: *Badania mikrostruktury stwardnialych zaczynow cementowych stosowanych do uszczelniania glebokich otworow wiertniczych*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz 2006, T. 23/1, s. 441–449.
- [15] Taylor H. F. W.: *Cement chemistry*. New York, Academic Press, 1997.
- [16] Uliasz-Misiak B.: *Polish hydrocarbon deposits usable for underground CO<sub>2</sub> storage*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi 2007, T. 23, z. 4, s. 111–120.

## Akty prawne i normatywne

- [17] API – Norma Amerykańskiego Instytutu Naftowego. *Specification for materials and testing for well cements*. API specification 10 (Spec 10) fifth edition, July 1, 1990.



Mgr inż. Agata LOREK  
Asystent projektanta w Przedsiębiorstwie Handlowo-Usługowym GEOPOL.  
ul. Magazynowa 21  
40-421 Katowice  
E-mail: [agalar@poczta.onet.pl](mailto:agalar@poczta.onet.pl)