

Marcin Rzepka

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badania długookresowej odporności korozyjnej stwardniałych zaczynów cementowych stosowanych w wiertnictwie

Artykuł omawia zagadnienia związane z korozją chemiczną występującą w stwardniałych zaczynach cementowych stosowanych w głębokich otworach wiertniczych. Korozja zaczynu zachodzi na skutek działania silnie zmineralizowanych solanek złożowych o dużej zawartości jonów SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- , siarkowodoru, a także pod wpływem wysokiej temperatury oraz ciśnienia. Badania długookresowej odporności korozyjnej prowadzono dla receptur stwardniałych zaczynów deponowanych w temperaturach 95°C i 120°C przy ciśnieniu do 20 MPa oraz w solance nasyconej H_2S . Badane próbki zaczynów zawierały m.in. dodatki: lateksu (poprawiającego szczelność matrycy), mączki krzemionkowej (podnoszącej wytrzymałość mechaniczną) oraz hematytu (zwiększającego gęstość zaczynów). Używano trzech rodzajów spoiw wiążących: cementu portlandzkiego CEM I 32,5, cementu wiertniczego G HSR oraz cementu hutniczego CEM III/A 32,5. Wykonywano okresowe badania stwardniałych zaczynów pod kątem wytrzymałości na ściskanie, przyczepności do rur stalowych, przepuszczalności gazu oraz porowatości. Oznaczano również mikrostrukturę i skład fazowy metodą elektronowej mikroskopii skaningowej z mikroanalizą rentgenowską. Na podstawie przeprowadzonych testów stwierdzono, że w otworach wiertniczych, w których obecny jest siarkowódór, zaleca się stosowanie zaczynów cementowo-lateksowych na bazie odpowiednio dobranego cementu wiertniczego G HSR. W przypadku rejonów wierceń, w których występują wysoko zmineralizowane solanki magnezowe, korzystne jest używanie zaczynów cementowo-lateksowych na bazie materiału wiążącego z dużą zawartością granulowanego żużla (np. cementu CEM III/A 32,5).

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

The long-term corrosion resistance studies of hardened cement slurries applied in drilling

The paper discusses the issues related to chemical corrosion occurring in set cement slurries applied in deep boreholes. Cement slurry corrosion occurs under the action of a strong mineralized brine reservoir with a high SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Cl^- ions content, hydrogen sulphide and also under high temperature and pressure. Long-term corrosion resistance tests were carried out for set cement recipes deposited at 95 and 120°C and at pressures up to 20 MPa and H_2S saturated brine. The slurries test samples contained such additives as: latex (to increase the tightness of the matrix), silica flour (enhancing mechanical strength) and hematite (increasing slurries density). Three types of binding materials were used: portland cement CEM I 32.5, drilling cement G HSR and slag cement CEM III/A 32.5. For the set cements, periodic tests of the compressive strength, adhesion to steel pipes, gas permeability, and porosity were performed. The microstructure and phase composition by scanning electron microscopy with X-ray was also determined. On the basis of tests, it was found that in boreholes in which hydrogen sulfide is present, it is recommended to use cement slurries with latex based on properly selected G HSR drilling cement. In the case of drilling into areas where there is a highly mineralized magnesium brine, it is preferable to use cement slurries with latex based on binding material with a high content of granulated slag (e.g. cement CEM III/A 32.5).

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

Wprowadzenie

Stwardniały zaczyn cementowy w otworze wiertniczym narażony jest na działanie wielu czynników agresywnych, mogących wywoływać jego korozję chemiczną. Wysoka temperatura i wysokie ciśnienie panujące na dużych głębokościach otworu, jak również obecność wysoko zmineralizowanych solanek złożowych niekorzystnie wpływają na trwałość płaszczu cementowego. Na obszarze naszego kraju problem ten dotyczy szczególnie rejonu Niżu Polskiego, gdzie skuteczna ochrona płaszczu cementowego przed czynnikami agresywnymi nabiera wyjątkowego znaczenia. Panujące na dużych głębokościach (około 3000÷3500 metrów) temperatury z reguły osiągają wartość 100÷130°C, a ciśnienia dochodzą do 70÷80 MPa [3, 5, 7, 8]. Solanki złożowe na tak dużych głębokościach należą do wyjątkowo agresywnych. Ich mineralizacja często przekracza wartość 300 g/dm³ [6, 10] przy bardzo wysokim stężeniu jonów chlorkowych, siarczanowych oraz magnezowych. Szczególnie niebezpieczne dla stwardniałego zaczynu cementowego są solanki magnezowe.

Na podstawie wyników interpretacji profilowań geofizycznych ustalono, że solanki magnezowe na Niżu Polskim pochodzą ze stref soli najmłodszej i młodszej, a zawartość

jonów Mg²⁺ w skrajnych przypadkach może dochodzić nawet do 60 g/dm³ [6].

Obserwowane w praktyce uszkodzenia płaszczu cementowego są różnorodne i trudne do usystematyzowania ze względu na nakładanie się na siebie różnych zjawisk. Przez długotrwały kontakt z solanką i rozpuszczonymi w niej składnikami reakcje chemiczne pomiędzy stwardniałym zaczynem cementowym a czynnikami agresywnymi można przedstawić jako zakłócenie stanu równowagi w matrycy cementowej. Odbywa się to na skutek ługowania i odprowadzania składników zaczynu na zewnątrz oraz w efekcie reakcji prowadzących do zniszczenia mikrostruktury stwardniałego zaczynu przez powstawanie związków o niskiej wytrzymałości.

Dla oceny trwałości poszczególnych rodzajów zaczynów cementowych oraz poznania zjawisk zachodzących w strukturze stwardniałego zaczynu cementowego pod wpływem działania czynników agresywnych konieczne jest prowadzenie szczegółowych badań laboratoryjnych w warunkach otworopodobnych (HPHT). Badania takie dla różnych rodzajów zaczynów cementowych od wielu lat wykonywane są w Instytucie Nafty i Gazu – PIB w Krakowie Oddział w Krośnie.

Korozja chemiczna stwardniałych zaczynów cementowych w otworach wiertniczych

O wielkości i postępie korozji chemicznej stwardniałych zaczynów decydują głównie cechy środowiska agresywnego i sposób ich działania, a także rodzaj i skład mineralny użytego cementu, stopień jego rozdrobnienia, wartość współczynnika w/c, zagęszczenie zaczynu oraz skład cieczy zarobowej.

W otoczeniu solanek złożowych wodorotlenek wapniowy może ulegać łatwemu rozpuszczeniu i wypłukaniu, wskutek czego zostanie zakłócona równowaga w strukturze stwardniałego zaczynu cementowego. W dalszej kolejności (z powodu spadku stężenia jonów wapniowych) rozkładowi może ulegać również faza CSH, która jest podstawową fazą wiążącą w zaczynie. W konsekwencji prowadzi to do destrukcji matrycy cementowej i utraty właściwości mechanicznych stwardniałego zaczynu.

Podczas długotrwałego kontaktu wody złożowej i rozpuszczonych w niej składników mineralnych ze stwardniałym zaczynem cementowym dochodzi do zjawiska korozji chemicznej, klasyfikowanej zwykle w literaturze jako korozja I, II i III rodzaju [2, 10].

- Korozja I rodzaju – polega na wymywaniu rozpuszczalnych składników stwardniałego zaczynu cementowego, głównie wodorotlenku wapniowego. Jest to zjawisko charakterystyczne dla oddziaływania wód miękkich i skutkuje wzrostem porowatości matrycy cementowej. Działanie

ługujące wody zostaje zwiększone, jeśli jednocześnie występują takie czynniki jak np. słabe kwasy, agresywne CO₂, niektóre sole, które tworzą łatwo rozpuszczalne i wymywalne produkty reakcji.

- Korozja II rodzaju – obejmuje reakcje wymiany jonowej pomiędzy związkami wapnia a składnikami środowiska. W wyniku tych reakcji powstają nowe związki o niskiej wytrzymałości, nieposiadające zdolności wiążących. Reakcje takie powodują m.in. związki magnezu oraz niektóre sole nieorganiczne (np. chlorek magnezowy, węglany, wodorotlenki alkaliczne).
- Korozja III rodzaju – dotyczy procesów prowadzących do tworzenia i gromadzenia się w zaczynie słabo rozpuszczalnych soli, które krystalizują i zwiększają objętość fazy stałej. Następuje to przede wszystkim w wyniku reakcji pomiędzy środowiskiem zawierającym jony siarczanowe a składnikami stwardniałego zaczynu cementowego podatnymi na reagowanie z siarczanami. Korozja tego rodzaju powoduje pęcznienie stwardniałego zaczynu cementowego, pojawienie się rys i pęknięć, a w krańcowych przypadkach prowadzi do całkowitej jego destrukcji.

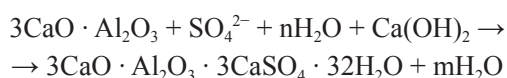
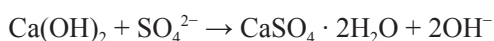
Stwardniały zaczyn cementowy w otworze wiertniczym w praktyce narażony jest na oddziaływanie różnych czynników agresywnych, a „czysta” korozja I, II czy III rodzaju

występuje rzadko. Zazwyczaj zjawiska ługowania, rozmiękania i rozsadzania stwardniałego zaczynu cementowego występują jednocześnie, choć z różnym nasileniem.

Trzeba również zaznaczyć, że wszystkie rodzaje oddziaływania korozyjnego katalizują się wzajemnie i są przyczyną powstawania dalszych destrukcji stwardniałych zaczynów cementowych. W głębokich otworach wiertniczych szczególnie niebezpieczna jest korozja wywołana przez jony siarczanowe i magnezowe rozpuszczone w solankach złożowych oraz korozja spowodowana obecnością siarkowodoru towarzyszącego złożom węglowodorów.

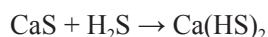
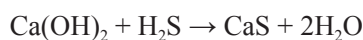
Korozja siarczanowa i siarkowodorowa

Korozja siarczanowa zachodzi pod wpływem soli siarczanowych i jest wynikiem powstawania ekspansywnych soli zespolonych – typu siarczanoglinian wapniowy. Krystalizacja tych soli wywołuje lokalne naprężenia w kamieniu cementowym, rozluźniając jego spoiwość. Reakcja jonów siarczanowych z wodorotlenkiem wapniowym i glinianem trójwapniowym prowadzi do powstawania produktów korozji [2]:



Solanki złożowe zawierające siarkowodor (występujące w wielu odkrytych złożach węglowodorów Niżu Polskiego) zwłaszcza przy wysokich ciśnieniach i temperaturach zdolne są do zniszczenia niektórych rodzajów materiałów uszczelniających. Oddziaływanie siarkowodoru na kamień cementowy opiera się na wywołaniu reakcji

intensywnej korozji kwasowej, przebiegającej w następujący sposób:



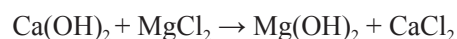
W przypadku korozji kwasowej działanie agresywne polega na eliminowaniu ze stwardniałego zaczynu cementowego wodorotlenku wapniowego. Po usunięciu lub zmniejszeniu koncentracji Ca(OH)_2 dochodzi do rozkładu uwodnionych krzemianów i glinianów wapniowych. Powstały w wyniku tej reakcji wodorosiarczki wapnia jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i ulega wymywaniu z kamienia cementowego.

Zapobieganie korozji siarczanowej i siarkowodorowej polega na stosowaniu cementów o podwyższonej odporności na agresję siarczanową (głównie cementów wiertniczych typu HSR). Niezbędne jest również zapewnienie zaczynowi

cementowemu odpowiedniej szczelności [11], poprzez użycie np. dodatków polimerowych tworzących otoczkę pomiędzy ziarnami cementu bądź też zastosowanie drobnocząsteczkowych wypełniaczy mineralnych lub popiołów lotnych.

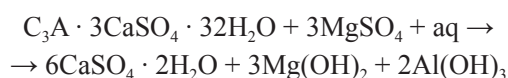
Korozja magnezowa

Typowym przykładem korozji niszczącej strukturę stwardniałego zaczynu cementowego w otworach wierconych na Niżu Polskim jest korozja magnezowa. Polega ona na reakcji podwójnej wymiany pomiędzy kationami magnezowymi i wapniowymi [2, 4], np.:



W wyniku tej reakcji wytrąca się mało rozpuszczalny w wodzie wodorotlenek wapnia Mg(OH)_2 – brucyt. Nie ma on własności wiążących i tworzy miękką, galaretowatą masę w miejsce Ca(OH)_2 , który ulega wypłukiwaniu. Brak Ca(OH)_2 w stwardniałym zaczynie zakłóca stan równowagi pomiędzy roztworem a produktami hydratacji cementu, które ulegają dalszej hydrolizie z wydzieleniem Ca(OH)_2 , zużywanego w kolejnej reakcji wymiany z solami magnezowymi, dyfundującymi ze zmineralizowanych wód złożowych. Postępujący proces reakcji chemicznej może doprowadzić nawet do całkowitego rozkładu stwardniałego zaczynu cementowego.

Za miarę agresywności magnezowej przyjmuje się stężenie kationów Mg^{2+} , przy jednoczesnym uwzględnieniu rodzaju towarzyszących anionów. Szczególnie groźny jest siarczan magnezowy, gdyż jego działanie łączy w sobie agresję magnezową z agresją siarczanową, powodując również rozkład uwodnionych krzemianów wapniowych i ettringitu [2].



W celu ograniczenia korozji magnezowej niezbędne jest zapewnienie jak najniższej przepuszczalności i porowatości stwardniałego zaczynu cementowego, co utrudnia wnikanie agresywnych jonów Mg^{2+} do wnętrza matrycy cementowej [1, 6, 11]. Dobre efekty można osiągnąć, stosując dodatki mineralne (przede wszystkim granulowany żużel wielkopiecowy, zawierający niewielkie ilości związków wapnia). Dlatego też wysoką odporność na agresję wywołaną jonami magnezu można uzyskać, stosując jako spoiwo wiążące cementy hutnicze z dużą zawartością granulowanego żużla wielkopiecowego (np. cement hutniczy CEM III/A 32,5 lub CEM III/A 42,5).

Metodyka oceny trwałości stwardniałych zaczynów cementowych

W celu wykonania oceny odporności korozyjnych stwardniałych zaczynów cementowych w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym opracowano odpowiednią metodykę badawczą. Polega ona na wytypowaniu konkretnych receptur zaczynów cementowych stosowanych w różnych rejonach Polski i poddaniu ich działaniu środowiska korozyjnego. Warunki otworopodobne uzależnione są od rejonu prowadzenia wierceń. Po dwudniowym przechowywaniu sporządzonych próbek w wodzie słodkiej o temperaturze panującej na dnie otworu następuje rozformowywanie stwardniałych zaczynów i poddawanie ich działaniu solanek złożowych przez określony w harmonogramie czas. Stwardniałe zaczyny deponowane są w warunkach HPHT w solankach złożowych w specjalnych autoklawach. Fotografia 1a przedstawia autoklawy do badań odporności próbek na korozję magnezową, a fotografia 1b – autoklawy do badań korozji stwardniałych zaczynów w obecności siarkowodoru. Podczas trwania cyklu badań (co sześć miesięcy) następuje okresowe wyjmowanie części próbek z autoklawów.

Próbki są fotografowane, a następnie prowadzi się na nich badania testujące.

Ocena odporności korozyjnej stwardniałych zaczynów cementowych polega na wykonaniu szeregu ich pomiarów oraz interpretacji wyników badań. Dla próbek wykonuje się:

- badania wytrzymałości na ściskanie i badania przyczepności do rur stalowych (za pomocą maszyny wytrzymałościowej),
- badania przepuszczalności gazu (przy użyciu aparatu do badania przepuszczalności),
- oznaczanie mikroporowatości stwardniałych zaczynów cementowych (przy użyciu porozymetru),
- oznaczanie mikrostruktury i składu fazowego stwardniałych zaczynów metodą elektronowej mikroskopii skaningowej z mikroanalizą rentgenowską [4]. Badania te umożliwiają obserwację obiektów bardzo niewielkich rozmiarów dzięki wysokiej zdolności rozdzielczej mikroskopu i pozwalają określić skład pierwiastkowy badanej powierzchni lub też badanego punktu.



Fot. 1a



Fot. 1b

Autoklawy do badań odporności korozyjnej stwardniałych zaczynów cementowych w warunkach działania solanki magnezowej (fot. 1a) oraz siarkowodoru (fot. 1b)

Badania laboratoryjne

Badania laboratoryjne odporności korozyjnej stwardniałych zaczynów cementowych w warunkach działania siarkowodoru i solanki magnezowej prowadzone były w Zakładzie Technologii Wiercenia Instytutu Nafty i Gazu – PIB. Sporządzenie i pomiary zaczynów przebiegały zgodnie z normami PN-EN ISO 10426-1 i PN-EN ISO 10426-2 [12, 13].

W artykule zamieszczono wyniki badań czterech przykładowych receptur zaczynów cementowych (tablica 1) narażonych na działanie środowisk korozyjnych [9]. Zaczyny zarabiano wodą zasoloną chlorkiem sodu w ilości 10% w stosunku do masy wody zarobowej. Środek odpieniający,

upłynniacz, dodatek antyfiltracyjny i opóźniacz wiązania dodawano do wody zarobowej. Używano odpornego na temperaturę do około 120°C lateksu w ilości 18%. Mączkę krzemionkową i hematyt (środek obciążający) mieszano razem z cementem, stosując różne ich ilości – otrzymane zaczyny miały gęstość od 2030 kg/m³ do 2140 kg/m³. Używano trzech rodzajów cementów. Były to: cement portlandzki CEM I 32,5 (jako porównawczy w składach A i C), cement wiertniczy G HSR – o podwyższonej odporności na siarczany (skład B) oraz cement hutniczy CEM III/A 32,5 z dużą zawartością granulowanego żużla wielkopieczowego (skład D).

Tablica 1. Główne składniki zaczynów cementowych*

Zaczyn cementowy	Temperatura	Woda, współczynnik w/c	Lateks bwoc** [%]	NaCl bwow** [%]	Mączka krzemionkowa bwow** [%]	Hematyt bwoc** [%]	Spoivo wiążące
A	95°C + H ₂ S	0,35	18	10	10	50	Cement portlandzki CEM I 32,5 – 100%
B		0,32	18	10	10	50	Cement wiertniczy G HSR – 100%
C	120°C	0,35	18	10	20	40	Cement portlandzki CEM I 32,5 – 100%
D		0,35	18	10	20	40	Cement hutniczy CEM III/A 32,5 – 100%

* Do każdej z receptur wprowadzono również domieszki: odpinające (w ilości od 0,2 do 0,5% bwoc), upłynniające (od 0,2 do 0,4% bwoc), antyfiltracyjne (od 0,1 do 0,3% bwoc) oraz opóźniające (od 0,15 do 0,4% bwoc). Ilości dodatków były uzależnione od warunków otworowych.

** Symbol bwow oznacza masę danego środka w stosunku do masy wody zarobowej, a symbol bwoc – w stosunku do masy suchego cementu.

Dla płynnych zaczynów cementowych wykonywano badania parametrów reologicznych (wyznaczano lepkość plastyczną i granicę płynięcia). Regulowanie lepkości realizowano przy zastosowaniu specjalnie dobranych upłynniaczy. Dla zaczynów mierzono również odstój wody w cylindrze miarowym ustawionym pod kątem 90°, określano filtrację oraz czas gęstnienia w warunkach HPHT. Rejestrowano wartość konsystencji odpowiadającej początkowi gęstnienia (30 Bc) oraz końcowi gęstnienia (100 Bc). Wyniki badań świeżych zaczynów zamieszczono w tablicy 2.

Próbki stwardniałych zaczynów cementowych po dwunowym utwardzaniu deponowano w autoklawach w solance o mineralizacji około 320 g/dm³ (tablica 3) zawierającej

wysokie stężenia jonów agresywnych, mogących powodować korozję (były to jony SO₄²⁻, Mg²⁺ oraz Cl⁻). Solankę działającą na próbki A i B w temperaturze 95°C dodatkowo nasycano siarkowodorem w ilości 20 g/dm³. Próbki C i D deponowano w temperaturze 120°C pod ciśnieniem 20 MPa.

Wyniki wszystkich badań laboratoryjnych stwardniałych zaczynów cementowych zaprezentowano na rysunkach od 1 do 5, fotografiach od 2 do 9 oraz w tablicy 4.

Rysunki 1 i 2 przedstawiają zmiany wytrzymałości na ściskanie oraz przyczepności do rur stalowych stwardniałych zaczynów (wyniki podane są w MPa). Symbol *Ws* oznacza wytrzymałość na ściskanie, a symbol *Pr* – przyczepność do rur. Rysunek 3 pokazuje porowatość i udział procentowy

Tablica 2. Wyniki badań świeżych zaczynów cementowych

Oznaczenie próbek	Temperatura	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	95°C + H ₂ S	2080 ±10	0,0	136,5 ±0,5	11,8 ±0,5	42 ±0,5	30 Bc – 4:32 100 Bc – 4:47
B		2140 ±10	0,0	124,5 ±0,5	9,8 ±0,5	40 ±0,5	30 Bc – 4:45 100 Bc – 5:03
C	120°C	2040 ±10	0,0	125,5 ±0,5	8,4 ±0,5	44 ±0,5	30 Bc – 3:02 100 Bc – 3:11
D		2030 ±10	0,0	136,5 ±0,5	13,4 ±0,5	44 ±0,5	30 Bc – 3:44 100 Bc – 3:58

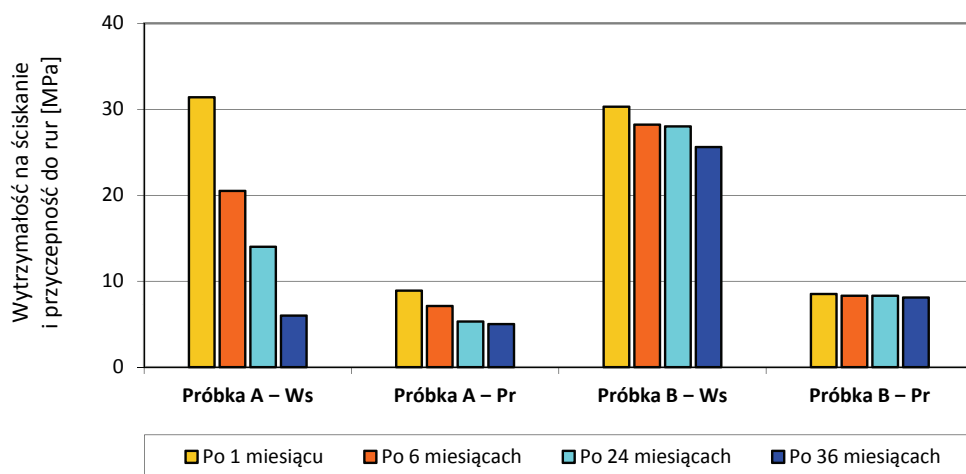
* Bc – jednostka konsystencji zaczynu cementowego (tzw. jednostka Beardena) [13].

Tablica 3. Warunki deponowania próbek (temperatura i ciśnienie) oraz skład solanki złożowej

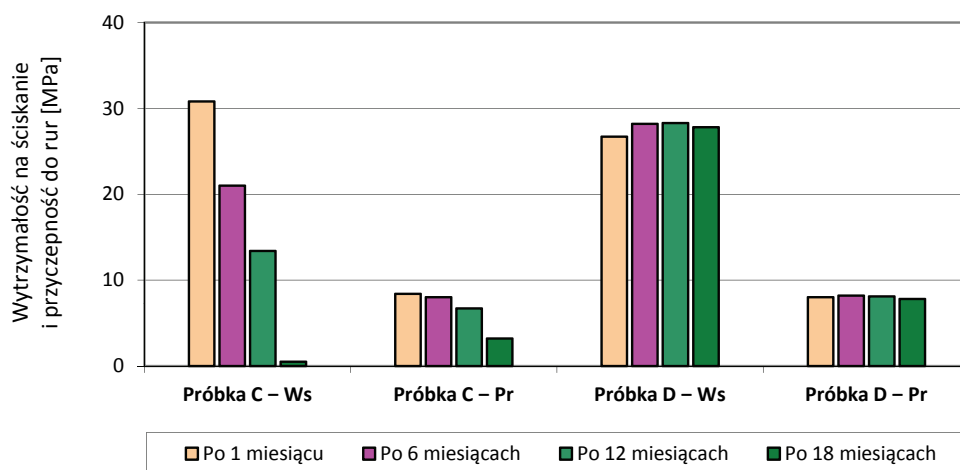
Oznaczenie próbek	Temperatura [°C], ciśnienie [MPa]	Mineralizacja solanki złożowej [g/dm ³]	Główne jony wchodzące w skład solanki złożowej [g/dm ³]				
			Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
A, B	95°C 5 MPa + H ₂ S	około 320	200,0	0,8	2,7	20,0	10,0
C, D	120°C 20 MPa						

porów o danej średnicy dla badanych zaczynów. Fotografie od 2 do 5 obrazują mikrostrukturę próbek, a rysunki 4 i 5 – analizę pierwiastkową próbek w danym punkcie. W tabelicy 4

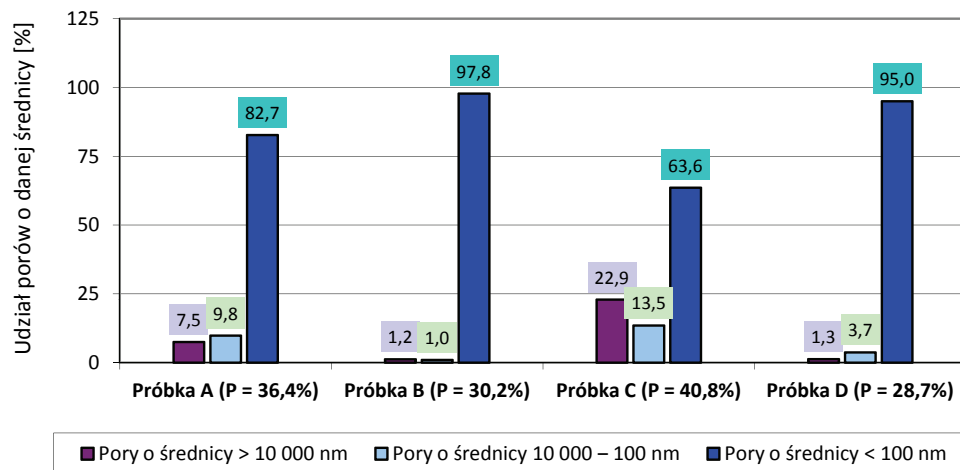
zamieszczono zmiany przepuszczalności gazu wykazywane przez stwardniałe zaczyny. Wygląd próbek A, B, C oraz D deponowanych w otoczeniu siarkowodoru i solanki



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur stalowych dla próbek kamieni cementowych A i B eksponowanych w otoczeniu solanki i siarkowodoru



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie i przyczepność do rur stalowych dla próbek kamieni cementowych C i D eksponowanych w otoczeniu solanki magnezowej



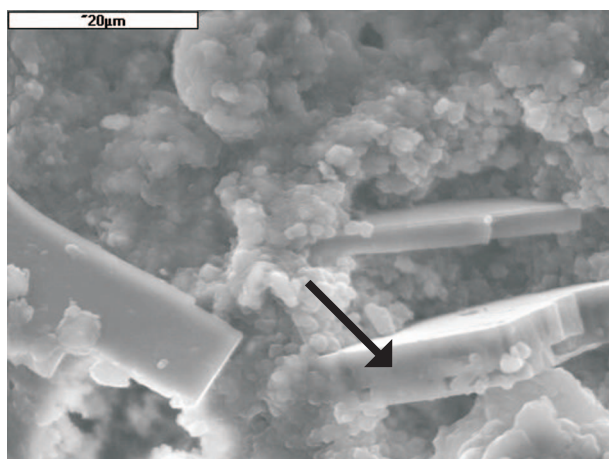
Rys. 3. Porowatość ogólna i udział procentowy porów o danej średnicy dla próbek kamieni cementowych A, B, C oraz D eksponowanych w środowisku korozyjnym

złożowej przez okres 36 i 18 miesięcy pokazano na fotografiach od 6 do 9.

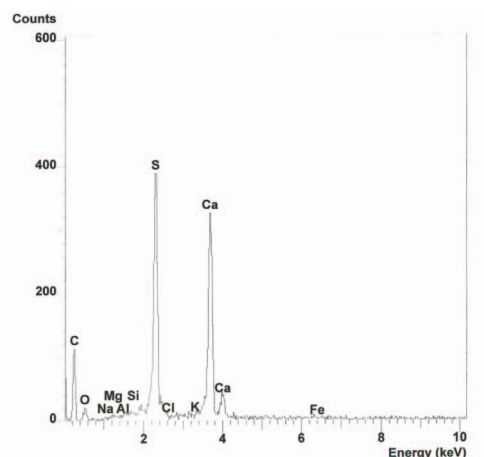
Zaczyn cementowy oznaczony symbolem A (rysunek 1, fot. 2, rysunek 4, tablica 4, fot. 6), zawierający m.in. 50% hematytu i 10% mączki krzemionkowej, sporządzono z cementu portlandzkiego CEM I 32,5. W okresie trzyletniej ekspozycji w otoczeniu solanki zawierającej jony SO_4^{2-} i Mg^{2+} nasyconej siarkowodorem wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego obniżała się w dość szybkim tempie (po 1 miesiącu wynosiła około 31 MPa, by po 36 miesiącach uzyskać wartość jedynie 6 MPa). Zanotowano także spadek przyczepności do rur stalowych – z około 9 MPa po 1 miesiącu do około 5 MPa po 36 miesiącach. Kamień cementowy w początkowym okresie badań nie wykazywał przepuszczalności dla gazu, lecz po 12 miesiącach jego przepuszczalność wynosiła już 0,3 mD, a po 36 miesiącach aż 4,5 mD. Porowatość próbki A po 36 miesiącach wynosiła 36,4%. Największe pory (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły 7,5% całkowitej

ilości porów, a pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały 9,8% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły 82,7% porów. W mikrostrukturze stwardniałego zaczynu widoczne były duże kryształy gipsu dwuwodnego – produktu korozji siarczanowej.

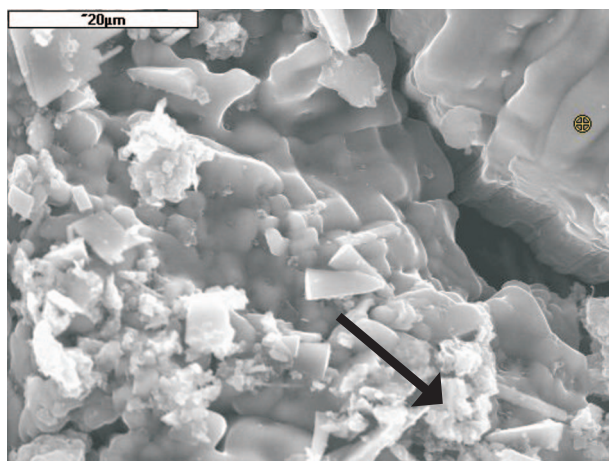
Próbki zaczynu cementowego oznaczone symbolem B (rysunek 1, fot. 4, tablica 4, fot. 7) również zawierały 50% hematytu i 10% mączki krzemionkowej, lecz sporządzono je z cementu wiertniczego G HSR. Podczas trzech lat depozycji próbek w otoczeniu solanki nasyconej H_2S wytrzymałość na ściskanie uległa jedynie niewielkiemu obniżeniu (po 1 miesiącu wynosiła około 30 MPa, a po 36 miesiącach zmniejszyła się do około 26 MPa). Przyczepność do rur stalowych przez cały okres badań kształtowała się na zbliżonym poziomie i wynosiła około 8 MPa. Przepuszczalność gazu do 18 miesiąca badań wynosiła 0,0 mD, a po 24 i 36 miesiącach osiągnęła niewielkie wartości (odpowiednio 0,1 mD i 0,2 mD). Porowatość próbki B była równa 30,2%. Największe pory



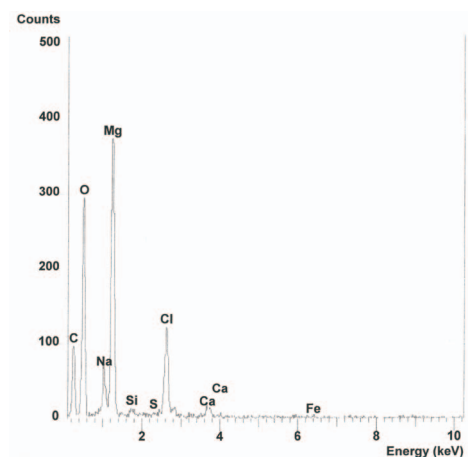
Fot. 2. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu A, sporządzonego z cementu portlandzkiego. Strzałką oznaczony kryształ gipsu dwuwodnego $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – produkt korozji siarczanowej



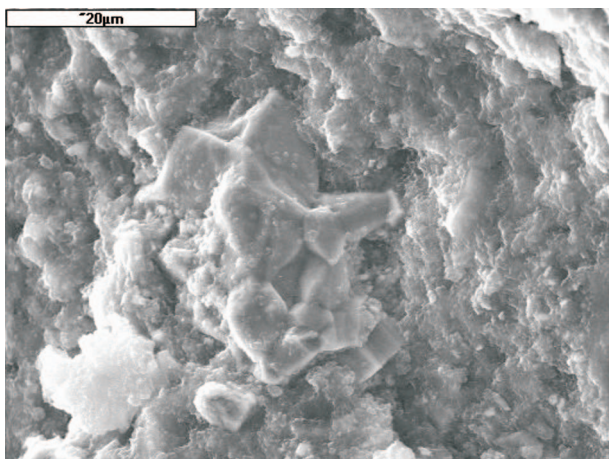
Rys. 4. Analiza pierwiastkowa próbki A w punkcie oznaczonym strzałką (fot. 2), świadcząca o obecności gipsu dwuwodnego – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



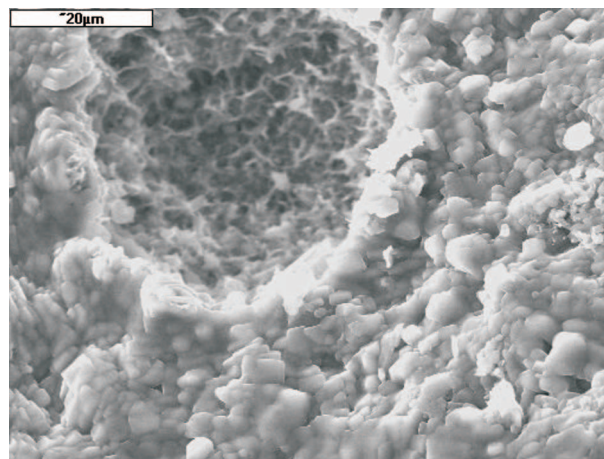
Fot. 3. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu C, sporządzonego z cementu portlandzkiego. Strzałką oznaczono brucyt – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – produkt korozji magnezowej



Rys. 5. Analiza pierwiastkowa próbki C w punkcie oznaczonym strzałką (fot. 3), świadcząca o obecności brucytu – $\text{Mg}(\text{OH})_2$



Fot. 4. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu B, sporządzonego z cementu wiertniczego G. W zbitej matrycy fazy CSH widoczne skupienia kryształów halitu (NaCl)



Fot. 5. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu D, sporządzonego z cementu CEM III/A 32,5. Widoczna zbita matryca fazy CSH tworząca przerosty z halitem (NaCl)

(o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły 1,2% całkowitej ilości porów, a pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały 1%. Pory najmniejsze, o średnicy poniżej 100 nm, tworzyły 97,8% całości. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu B przedstawia stabilną, zbitą matrycę fazy CSH bez widocznych oznak korozji.

Zaczyn cementowy o symbolu C (rysunek 2, fot. 3, rysunek 5, tablica 4, fot. 8), zawierający m.in. 40% hematytu i 20% mączki krzemionkowej, sporządzono z cementu portlandzkiego CEM I 32,5. W trakcie 18-miesięcznego okresu ekspozycji w otoczeniu solanki magnezowej próbki uległy bardzo silnej destrukcji. Wytrzymałość na ściskanie stwardniałego zaczynu cementowego bardzo szybko się obniżała (po 1 miesiącu wynosiła około 31 MPa, po 12 miesiącach około 13 MPa, a po 18 miesiącach było to 0,5 MPa). Kamień cementowy uległ prawie całkowitej destrukcji. Zanotowano również spadek przyczepności do rur stalowych – z około 8 MPa po 1 miesiącu do około 3 MPa po 18 miesiącach. Kamień cementowy już po 6 miesiącach wykazywał przepuszczalność gazu wynoszącą 0,6 mD, a po 12 i 18 miesiącach ubytki na próbkach były tak duże, że nie dało się wykonać pomiarów. Porowatość próbki C po 18 miesiącach wynosiła 40,8%. Największe pory (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły aż 22,9% całkowitej

ilości, a pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały 13,5% całości. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły 63,6% wszystkich. W mikrostrukturze stwardniałego zaczynu widoczne były wyraźne skupiska brucytu – produktu korozji magnezowej.

Próbki zaczynu cementowego oznaczone symbolem D (rysunek 2, fot. 5, tablica 4, fot. 9) także zawierały 40% hematytu i 20% mączki krzemionkowej, lecz przygotowano je z cementu hutniczego CEM III/A 32,5. W czasie 18 miesięcy deponowania próbek w otoczeniu solanki magnezowej wytrzymałość na ściskanie nie ulegała większym zmianom (po 1 miesiącu wynosiła około 27 MPa, a po 18 miesiącach – około 28 MPa). Przyczepność do rur stalowych podczas całego okresu badań kształtowała się na zbliżonym poziomie i wynosiła około 8 MPa. Przepuszczalność gazu do 12. miesiąca badań była zerowa, a po 18 miesiącach osiągnęła niewielką wartość wynoszącą 0,1 mD. Porowatość próbki D była równa 28,7%. Największe pory (o średnicy powyżej 10 000 nm) stanowiły 1,3% całkowitej ilości porów, a pory o wielkości od 10 000 nm do 100 nm zajmowały 3,7%. Najmniejsze pory, o średnicy poniżej 100 nm, stanowiły 95% całości. Mikrostruktura stwardniałego zaczynu D przedstawia stabilną fazę CSH o dużej trwałości, tworzącą przerosty z halitem (NaCl).

Tablica 4. Przepuszczalność gazu dla próbek stwardniałych zaczynów cementowych

Oznaczenie próbek	Przepuszczalność gazu w mD po danym czasie dla próbek eksponowanych w środowisku korozyjnym					
	1 miesiąc	6 miesięcy	12 miesięcy	18 miesięcy	24 miesiące	36 miesięcy
A	0,0	0,0	0,3	0,5	1,1	4,5
B	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2
C	0,0	0,6	silna destrukcja próbki		–	–
D	0,0	0,0	0,0	0,1	–	–



Fot. 6. Wygląd próbki A po 36 miesiącach działania środowiska korozyjnego



Fot. 7. Wygląd próbki B po 36 miesiącach działania środowiska korozyjnego



Fot. 8. Wygląd próbki C po 18 miesiącach działania środowiska korozyjnego



Fot. 9. Wygląd próbki D po 18 miesiącach działania środowiska korozyjnego

Podsumowanie

Ocena warunków geologiczno-technicznych panujących podczas wykonywania zabiegów uszczelniania kolumn rur okładzinowych na głębokościach około 3000÷3500 metrów wykazała, że stwardniałe zaczyny cementowe powinny charakteryzować się wysoką odpornością na korozję chemiczną. Ma to związek z oddziaływaniem na płaszcz cementowy wysokich temperatur i ciśnień panujących na dnie otworu wiertniczego, jak również z dużą agresywnością występujących w górotworze solanek złożowych oraz gazów toksycznych, głównie siarkowodoru.

Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych można wyciągnąć szereg wniosków dotyczących korozji stwardniałych zaczynów cementowych.

1. Odporność na korozję chemiczną stwardniałych zaczynów cementowych zależy w głównej mierze od warunków otworowych (agresywności solanki złożowej, występowania siarkowodoru, wartości temperatury i ciśnienia), a także od rodzaju użytego spoiwa wiążącego (cementu). Na trwałość stwardniałych zaczynów w środowisku korozyjnym wpływa również czas ekspozycji próbek oraz rodzaj zastosowanych w nich dodatków i domieszek.
2. Wybór cementu do sporządzania zaczynów, które mają być ekspozowane w ekstremalnych warunkach (wysoka mineralizacja solanek złożowych, H_2S , wysoka temperatura i ciśnienie), powinien być podyktowany koniecznością zapewnienia w produktach hydratacji zaczynów możliwie najniższej zawartości portlandytu $Ca(OH)_2$ – najbardziej

podatnego na korozję. Tworzenie się w produktach hydratacji dodatkowych ilości skompaktowanej fazy CSH (tworzącej szkielet matrycy) zapobiega rozwojowi typowej korozji siarczanowej czy magnezowej.

3. Stwardniałe zaczyny cementowe sporządzone na bazie cementu portlandzkiego CEM I 32,5 pod wpływem H_2S oraz solanki magnezowej ulegają bardzo silnej destrukcji i nie można ich stosować w warunkach przemysłowych.
4. Dla zabezpieczenia płaszcza cementowego przed korozją wywołaną przez siarkowodor należy zastosować zaczyn lateksowy z odpowiednim rodzajem spoiwa wiążącego. Spoiwem takim może być prawidłowo dobrany cement wiertniczy klasy G HSR o wysokiej odporności na siarczany.
5. W przypadku rejonów wierceń, w których występują wysoko zmineralizowane solanki magnezowe, korzystne jest stosowanie zaczynów cementowo-lateksowych na bazie materiału wiążącego o wysokiej trwałości z dużą zawartością mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego (np. cementu CEM III/A 32,5 lub mieszaniny cementów G HSR oraz CEM III/A 32,5).
6. Opracowane w INiG – PIB zaczyny cementowe na bazie cementu G HSR oraz cementu CEM III/A 32,5, zawierające w swym składzie m.in. lateks, mączkę krzemionkową oraz hematyt, charakteryzuje wysoka odporność na korozyjne działanie H_2S oraz solanek magnezowych i mogą one być stosowane w warunkach przemysłowych. Zaczyny te

mają możliwość regulowania gęstości, cechują się niską filtracją (poniżej 50 cm³/30 min), zerowym odstożem wody oraz odpowiednim czasem gęstnienia (30 Bc po około 4–4,5 godz.), umożliwiającym sprawne wykonanie zabiegu cementowania rur.

7. Stwardniałe zaczyny cementowo-lateksowe na bazie cementów G HSR oraz CEM III/A 32,5 deponowane w warunkach działania siarkowodoru oraz solanki magnezowej cechują się wysoką wytrzymałością na ściskanie i przyczepnością do rur stalowych w długim okresie,

obniżoną porowatością (z bardzo niską zawartością porów kapilarnych) oraz ograniczoną przepuszczalnością gazu. Ich mikrostruktura jest silnie skompaktowana i nie wykazuje oznak korozji.

8. Dalsza kontynuacja badań laboratoryjnych odporności korozyjnej stwardniałych zaczynów cementowych w warunkach działania siarkowodoru oraz solanek magnezowych może przyczynić się do prognozowania tempa procesu destrukcji płaszcza cementowego w czasie wieloletniej eksploatacji głębokich odwiertów.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 7, s. 451–460

Artykuł nadesłano do Redakcji 4.02.2015 r. Zatwierdzono do druku 23.03.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy pt. *Badanie odporności korozyjnej kamieni cementowych w warunkach działania płynów złożowych o zróżnicowanym składzie chemicznym* – zlecenie wewnętrzne INiG 0775/KW dla Polskiego Górnictwa Naftowego i Gazownictwa S.A. w Warszawie w oparciu o umowę 45/775/KW/2013, nr archiwalny: DK-4100-115/13.

Literatura

- [1] Bensted J., Smith J. R.: *Cementy wiertnicze z historycznej perspektywy. Część 6. Cement-Wapno-Beton* 2008, nr 3, s. 124–135.
- [2] Brylicki W.: *Czynniki determinujące trwałość betonu i iniekcyjnych zaczynów cementowych*. Materiały konferencyjne Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła 23.05.2001, s. 57–79.
- [3] Debinska E.: *Ocena działania dodatków opóźniających czas wiązania zaczynów cementowych na podstawie badań laboratoryjnych*. Nafta-Gaz 2012, nr 4, s. 225–232.
- [4] Kremieniewski M., Stryczek S., Kotwica L.: *Zmiany w mikrostrukturze płaszcza cementowego w zależności od warunków hydratacji zaczynu*. Nafta-Gaz 2014, nr 12, s. 918–925.
- [5] Kremieniewski M.: *Modyfikacja przestrzeni porowej kamieni cementowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 3, s. 165–170.
- [6] Lubas J. i in.: *Analiza przyczyn ciągłego przyrostu ciśnienia w zagłowiczeniu przestrzeni 7" × 9 5/8" odwiertów kopalni Debno. Opracowanie metod zaradczych*. Dokumentacja INiG, Krosno 2001, nr zlecenia: 212/KE, umowa nr 151/KE/2000.
- [7] Nalepa J.: *Problemy związane z cementowaniem głębokich otworów wiertniczych*. Materiały konferencyjne Sympozjum Naukowo-Technicznego „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła 23.05.2001, s. 95–103.
- [8] Nelson E. B. (ed.): *Well Cementing*. Schlumberger Educational Service, Houston, USA, 1990.
- [9] Rzepka M.: *Badanie odporności korozyjnej kamieni cementowych w warunkach działania płynów złożowych o zróżnicowanym składzie chemicznym*. Dokumentacja INiG, Kraków 2013, nr zlecenia: 0775/KW/13, nr archiwalny: DK-4100-115/13, s. 1–66.
- [10] Rzepka M.: *Wpływ warunków otworowych na procesy korozyjne zachodzące w stwardniałych zaczynach cementowych stosowanych w wiertnictwie*. Praca doktorska obroniona na Wydziale Wiertnictwa Nafty i Gazu AGH w Krakowie w dniu 19.12.2005.
- [11] Stryczek S. (red.) i in.: *Popioły z fluidalnego spalania węgla brunatnego jako dodatek do zaczynów uszczelniających*. Kraków, Wydawnictwa AGH, 2013.

Akty prawne i normatywne

- [12] Norma PN-EN ISO 10426-1 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 1: Specyfikacja*, 2009.
- [13] Norma PN-EN ISO 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 2: Badania cementów wiertniczych*, 2006.



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