

Marcin Kremieniewski

Institut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Wpływ warunków hydratacji na strukturę przestrzenną kamieni cementowych

Wprowadzenie

Podczas zabiegu cementowania kolumn rur okładziny najważniejsze jest uszczelnienie przestrzeni pierścieniowej pomiędzy zapuszczanymi rurami a ścianą otworu wiertniczego oraz poprzednio zacementowaną kolumną rur. Stosowane zaczyny cementowe w trakcie przechodzenia ze stanu ciekłego w stan stały, podczas hydratacji, tworzą strukturę żelową i w tym momencie następuje redukcja ciśnienia hydrostatycznego. Powstaje wówczas struktura porowa płaszczka cementowego, a warunki takie mogą sprzyjać migracji gazu przez stwardniały zaczyn cementowy. W związku z powyższym, niezmiernie ważnym aspektem jest dobór dodatków oraz odpowiednia modyfikacja receptury zaczynu cementowego w celu zastosowania go do uszczelniania otworów gazowych. Modyfikacje zaczynów prowadzone są w celu wyeliminowania możliwości powstawania mikronieszczelności w przestrzeni pierścieniowej płaszczka cementowego. W tym celu stosowane są różnego rodzaju dodatki i domieszki mające na celu regulację właściwości zaczynu uszczelniającego. Działanie tych dodatków i domieszek wpływa na kształtowanie się struktury przestrzeni porowej powstałego kamienia cementowego.

Oprócz klasycznych metod badania porowatości kamienia cementowego, takich jak porozymetria rtęciowa, istnieje również możliwość dokładnego określenia struktury przestrzennej występujących pustek w badanej próbce za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej. Badania przestrzeni porowej stwardniałych zaczynów uszczelniających pozwalają na określenie wpływu zastosowanych dodatków na strukturę porową kamienia cementowego. Działanie takie pozwala na dobór (zarówno ilościowy, jak i jakościowy) dodatków, dzięki czemu otrzymany kamień cementowy odznaczał się będzie bardzo niską porowatością oraz przepuszczalnością. Wpływa to na ograniczenie bądź wyeliminowanie niepożądanego zjawiska przechodzenia gazu przez stwardniały zaczyn uszczelniający.

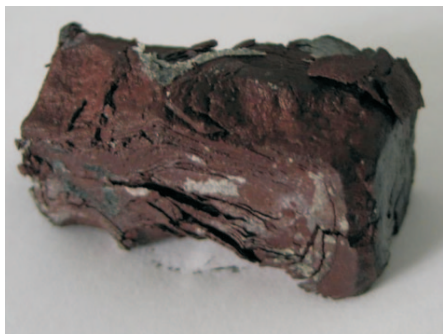
W Laboratorium Zaczynów Uszczelniających Zakładu Technologii Wiercenia INiG, Oddział Krosno, od szeregu lat prowadzone są badania mające na celu opracowanie oraz modyfikację zaczynów uszczelniających. Prowadzone badania struktury porowej kamieni cementowych za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej pozwalają na weryfikację słuszności stosowanych dotychczas rozwiązań.

Badanie struktury porowej kamieni cementowych

Migracja płynu w przestrzeni pierścieniowej jest najbardziej niekorzystnym czynnikiem mogącym wystąpić po związaniu zaczynu uszczelniającego. Płynem tym może być zarówno faza ciekła, jak i gazowa. Migracja może występować już w początkowym etapie uszczelniania otworu, gdy zaczyn jest w stanie ciekłym, albo wystąpić po związaniu zaczynu cementowego.

Migracja gazu w końcowym etapie, tj. po związaniu zaczynu cementowego, może wystąpić wskutek:

- starzenia się (korozji) kamienia cementowego (fotografia 1),
- powstawania mikropęknięć w strukturze kamienia cementowego (fotografia 2),
- skurczu kamienia cementowego (rysunek 1).



Fot. 1. Korozja kamienia cementowego [10]



Fot. 2. Mikrospeknięcia kamienia cementowego [25]



Rys. 1. Skurcz cementu [5]

Badania porowatości za pomocą porozymetrii rてciowej pozwalają zapoznać się z ilością wolnych przestrzeni w badanej próbce, jednak rzeczywista wielkość i rozkład porów nie są określone. Brak informacji trójwymiarowej dotyczącej struktury badanej próbki uniemożliwia określenie takiego parametru jak przewodność, która jest czynnikiem bardzo istotnym podczas interpretacji migracji gazu przez stwardniały zaczyn uszczelniający. Ponadto, podczas przygotowywania próbek kamieni cementowych do badania przy użyciu porozymetrii rてciowej próbki muszą być suszone, a podczas badania poddawane najpierw próżni, a następnie wysokiemu ciśnieniu (ok. 400 MPa), co powoduje nieodwracalne zmiany w mikrostrukturze porowej kamienia cementowego. Badanie za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej (mikro CT) pozwala na

zachowanie pierwotnej mikrostruktury kamieni cementowych, nie powodując ich mikrodestrukcji.

Mikrotomografia rentgenowska to jedna z nowoczesnych metod badawczych. Dzięki niej możliwe jest prześwietlenie kamienia cementowego za pomocą promieni rentgenowskich, co pozwala na trójwymiarowe przedstawienie obrazu pustych przestrzeni wewnątrz badanej próbki. Po przetworzeniu trójwymiarowego obrazu możliwe jest uzyskanie informacji dotyczących:

- porowatości,
- struktury pustych przestrzeni,
- liczby i jakości niepołączonych obiektów,
- współczynnika krętości,
- wpływu powyższych cech na przepuszczalność kamienia cementowego [13, 14].

Badania laboratoryjne

Wstępne badania laboratoryjne zaczynów cementowych przeprowadzone zostały w Laboratorium Zaczynów Uszczelniających Zakładu Technologii Wiercenia INiG, Oddział Krosno, zgodnie z normami: PN-85/G-02320 *Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych*; PN-EN 10426-2 *Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych oraz API SPEC 10 Specification for materials and testing for well cements*.

Badania przestrzeni porowej stwardniałych zaczynów cementowych (powstałych kamieni cementowych) wykonano przy użyciu mikrotomografii rentgenowskiej. Zostały one przeprowadzone za pomocą mikrotomografu rentgenowskiego Benchtop 160Xi CT (fotografia 3).

Mikrotomograf rentgenowski Benchtop 160CT umożliwia pomiar porowatości mikrotomograficznej próbek kamieni cementowych oraz wizualizację graficzną 3D przestrzeni porowych (występujące pęknięcia i szczeliny).



Fot. 3. Mikrotomograf rentgenowski Benchtop 160CT

Różnice w porowatości zbadanej za pomocą mikrotomografu oraz porozymetru rてciowego wynikają z zakresu stosowności tych urządzeń. Dodatkowo mikrotomograf umożliwia bardzo dokładne obliczenie krętości kanałów porowych.

Tworzenie obrazu przestrzennego 3D za pomocą badań mikrotomografii rentgenowskiej można podzielić na trzy etapy. Pierwszym jest rejestracja projekcji polegającej na emisji wiązki promieniowania X, za pomocą lampy rentgenowskiej, prześwietlającej badaną próbkę. Podczas tego pomiaru badana próbka wykonuje obrót o 360° . W wyniku przeprowadzonej rejestracji projekcji otrzymuje się obraz cieni, który jest dwuwymiarowym rzutem przestrzennym. Drugi etap to rekonstrukcja – pozwala on na pozyskiwanie obrazów, przechodząc od projekcji do przestrzennego obrazu badanej próbki oraz umożliwia wgląd w wewnętrzną strukturę badanego materiału. Trzecim etapem jest przetwarzanie obrazu. W procesie binaryzacji wydzielone zostają woksele obrazu przedstawiające przestrzeń porową kamienia cementowego. Następnie, na podstawie obliczeń dokonuje się analizy struktury porowej. Struktura porowa jest dzielona ze względu na objętość występujących pustych przestrzeni. Analizie poddaje się występowanie połączeń w trzech prostopadłych względem siebie kierunkach *X*, *Y* i *Z*, następnie oblicza się współczynnik krętości.

Na podstawie powyższych danych tworzone jest porównanie graficzne w formie wykresów prezentujących ilościowy oraz objętościowy udział poszczególnych klas w strukturze porowej. W końcowym etapie tworzona jest wizualizacja struktury porowej z podziałem na klasy objętościowe.

Celem prowadzonych badań było określenie i analiza struktury porowej kamieni cementowych powstałych z wytypowanych składów zaczynów uszczelniających mających przeciwdziałać zjawisku migracji gazu. W celu

uzyskania maksymalnego doszczelnienia matrycy kamienia cementowego zastosowano 20-procentowy dodatek mikrocementu. Receptury sporządzone były na wodzie wodociągowej i poddane modyfikacjom pod kątem osiągnięcia odpowiednich właściwości reologicznych oraz parametrów strukturalnych kamieni cementowych.

Składy zaczynów były dobierane w taki sposób, aby sprostać wymaganiom narzuconym przez warunki otworowe, a jednocześnie – aby dokonać porównania w zróżnicowanych warunkach hydratacji (temperatura oraz ciśnienie podczas utwardzania kamienia cementowego).

Z wytypowanych składów zaczynów sporządzone zostały próbki kamieni cementowych, które poddano procesowi hydratacji przez okres 28 dni w temperaturze 25°C , 40°C , 60°C i 80°C , przy ciśnieniu odpowiednio: 3 MPa, 15 MPa, 35 MPa, 42 MPa. Po upływie tego czasu przeprowadzono badania struktur przestrzeni porowych powstałych kamieni cementowych.

Aby uzyskać następujące wartości dla zaczynów, przyjęto:

- lepkość plastyczna ok. $60 \div 105 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,
- granica płynięcia $2 \div 6 \text{ Pa}$,
- wytrzymałość strukturalna $2 \div 10 \text{ Pa}$

oraz:

- odpowiedni dla danych warunków czas gęstnienia,
- niską filtrację zaczynu,
- zerowy odstój wody.

W celu przeprowadzenia badań struktury przestrzennej kamieni cementowych wytypowane zostały cztery składy zawierające dodatek 20% mikrocementu, dla każdej z temperatury utwardzania, tj. 25°C , 40°C , 60°C oraz 80°C .

Tablica 1. Składy zaczynów z dodatkiem 20% mikrocementu

Skład	Temp. 25°C	Temp. 40°C	Temp. 60°C	Temp. 80°C
	Zaczyn 1	Zaczyn 2	Zaczyn 3	Zaczyn 4
Woda wodociągowa	w/c = 0,52	w/c = 0,52	w/c = 0,45	w/c = 0,50
Dodatek odpieniający	1,0%	1,0%	0,5%	0,5%
Dodatek upłynniający	0,3%	0,1%	0,2%	0,25%
Dodatek antyfiltracyjny	0,1%	0,25%	0,3%	0,25%
Lateks	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%
Stabilizator lateksu	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%
Dodatek przyspieszający czas gęstnienia	4,0%	1,5%	-	-
Mikro cement	20,0%	20,0%	20,0	20,0
Cement Cem I 32,5 R	100,0%	100,0%	CEM G 100,0%	CEM G 100,0%
Dodatek spęczniający	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%

Oznaczenia: w/c – współczynnik wodno-cementowy

Na podstawie prowadzonych w INiG badań oraz dostępnych danych stwierdzono, że stwardniałe zaczyny uszczelniające przeciwdziałające migracji gazu powinny charakteryzować się następującymi parametrami:

- współczynnikiem porowatości mikrotomograficznej nieprzekraczającym 25%,
- jak najmniejszą ilością porów zaklasyfikowanych do wysokich klas (VI, V, IV),

Tablica 2. Parametry zaczynów z dodatkiem 20% mikrocementu

Parametr	Zaczyn 1	Zaczyn 2	Zaczyn 3	Zaczyn 4
Gęstość [g/cm ³]	1,75	1,79	1,84	1,83
Rozlewność [mm]	270	290	310	300
Filtracja [cm ³ /30 min]	23,0	24	10,0	5,2
Lepkość plastyczna [mPa · s]	64,5	70,5	72,0	70,0
Granica płynięcia [Pa]	6,18	3,6	2,4	3,1
Wytrzymałość strukturalna [Pa]	11,5	5,3	3,8	4,8
Odstój wody [%]	0,0	0,0	0,0	0,0
Czas gęstnienia [h:min]	30 Bc	2:13	2:31	4:35
	100 Bc	2:40	2:55	5:05

Tablica 3. Zestawienie wyników badań kamieni cementowych po 28 dniach hydratacji

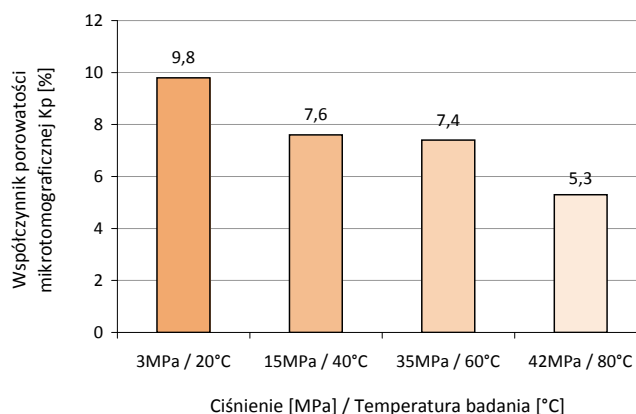
Temperatura/ ciśnienie utwardzonej próbki [°C]	Nr próbki	Ilość podgrup w klasie						Współczynnik porowatości mikrotomo- graficznej <i>K_p</i> [%]
		2,10 ² ÷2,10 ³ [μm ³]	2,10 ³ ÷2,10 ⁴ [μm ³]	2,10 ⁴ ÷2,10 ⁵ [μm ³]	2,10 ⁵ ÷2,10 ⁶ [μm ³]	2,10 ⁶ ÷2,10 ⁷ [μm ³]	>2,10 ⁷ [μm ³]	
		I	II	III	IV	V	VI	
20°C/3 MPa	1 (23)	32 605	51 868	4 812	277	7	1	9,8
40°C/15 MPa	2 (14)	9 874	78 508	8 327	415	12	1	7,6
60°C/35 MPa	3 (13)	8 495	63 588	5 825	390	16	1	7,4
80°C/42 MPa	4 (29)	55 334	95 510	7 869	198	12	0	5,3

* Niepewność mierzonych wielkości fizycznych zawartych w tablicy 3 oszacowano według klasy dokładności urządzenia pomiarowego Benchtop 160 CT na poziomie 0,0001%. Temperatura, ciśnienie ± 0,1%.

- dużą ilością porów zaklasyfikowanych do niskich klas (I, II, III),
- stosunkowo jednolitym szkieletem próbki przedstawionym w wizualizacji 3D,
- jak najmniejszą ilością porów w wizualizacji struktury porów 3D.

W tablicy 1 zestawiono składy zaczynów, natomiast tablica 2 przedstawia podstawowe parametry zaczynów cementowych. Otrzymane z pomiarów za pomocą mikrotomografu Benchtop 160CT parametry kamieni cementowych utwardzanych przez 28 dni w temperaturze od 25 do 80°C przedstawiono w tablicy 3.

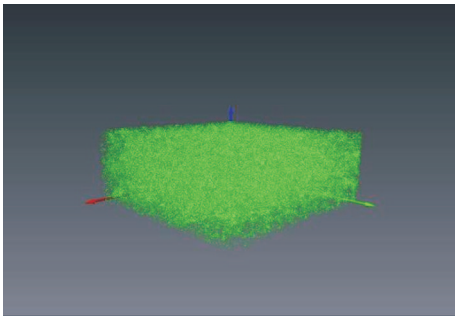
Dla badanych kamieni cementowych uzyskano bardzo niskie wartości porowatości mikrotomograficznej, mieszczące się w przedziale 5,3÷9,8%. Współczynniki porowatości zawierały się w umownej (wyznaczonej na podstawie badań) granicy i nie przekraczały 25%. Widoczny jest spadek współczynnika porowatości kamieni cementowych wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury utwardzania próbek (rysunek 2). Również na wizualizacji struktury porowej 3D dla danych próbek (fotografie: 4–7) widoczne jest zagęszczenie szkieletu kamienia cementowego i tym samym zmniejszenie liczby występujących porów (oznaczonych kolorem



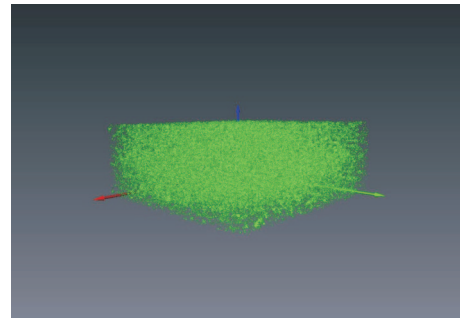
Rys. 2. Zmiana współczynnika porowatości mikrotomograficznej w zależności od warunków hydratacji kamienia cementowego

zielonym). Taki stan rzeczy tłumaczyć można mocniejszym zagęszczeniem, „upakowaniem” ziaren cementu oraz pozostałych dodatków i domieszek pod wpływem przyłożonego ciśnienia podczas hydratacji kamieni cementowych.

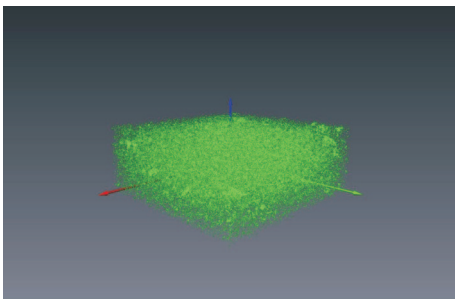
Porównując klasyfikacje procentowe udziału klas objętościowych porów (rysunki: 3–6) widoczny jest spadek udziału przestrzeni porowych o największych objętościach (kolor fioletowy) wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury



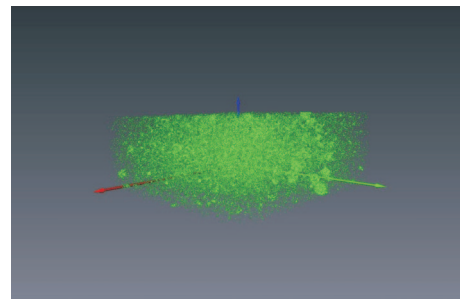
Fot. 4. Próbka 23 – ciśnienie 3 MPa, temperatura 25°C



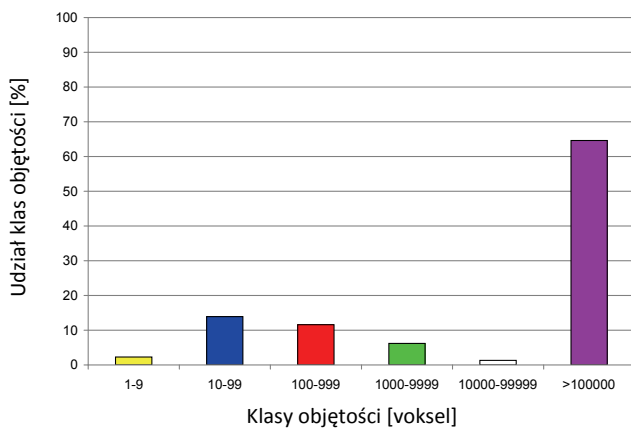
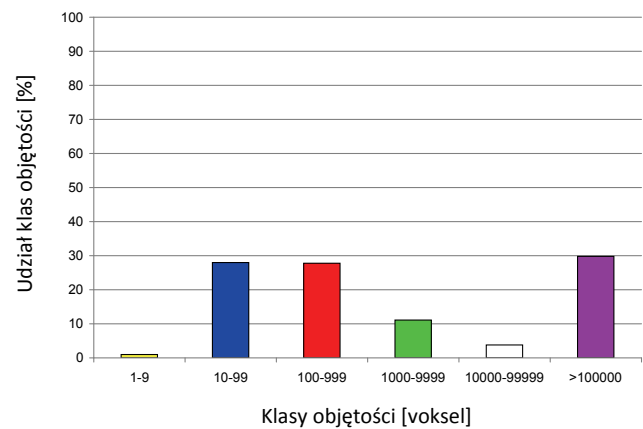
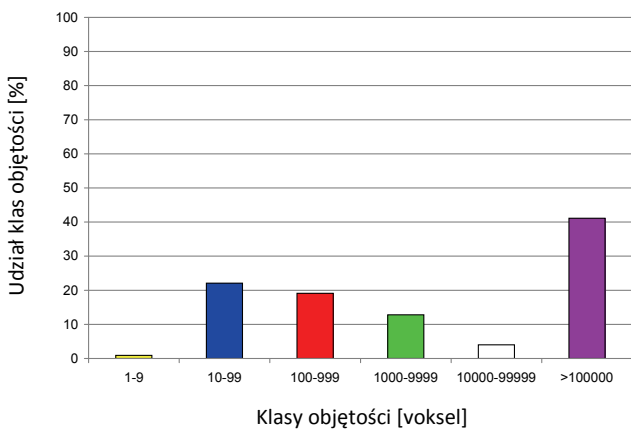
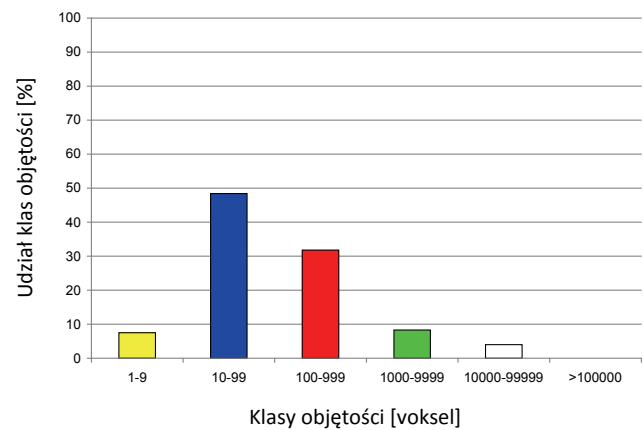
Fot. 5. Próbka 14 – ciśnienie 15 MPa, temperatura 40°C



Fot. 6. Próbka 13 – ciśnienie 35 MPa, temperatura 60°C



Fot. 7. Próbka 29 – ciśnienie 42 MPa, temperatura 80°C

Rys. 3. Klasyfikacja procentowa udziału klas objętościowych porów
Próbka 23 – ciśnienie 3 MPa, temperatura 25°CRys. 4. Klasyfikacja procentowa udziału klas objętościowych porów
Próbka 14 – ciśnienie 15 MPa, temperatura 40°CRys. 5. Klasyfikacja procentowa udziału klas objętościowych porów
Próbka 13 – ciśnienie 35 MPa, temperatura 60°CRys. 6. Klasyfikacja procentowa udziału klas objętościowych porów
Próbka 29 – ciśnienie 42 MPa, temperatura 80°C

utwardzania. Jednocześnie widoczny jest wzrost udziału procentowego najmniejszych przestrzeni porowych należących do klasy drugiej i trzeciej (kolory niebieski i czerwony). Związane jest to z zagęszczaniem struktury porowej pod wpływem ciśnienia utwardzania działającego na hydratyzującą próbkę kamienia cementowego. Przedstawione zaczyny uszczelniające wykazują podatność na

zmianę struktury przestrzennej pod wpływem ciśnienia oraz temperatury utwardzania. Działanie takie jest bardzo korzystne, ponieważ podczas samoistnego doszczelniania się struktury kamienia cementowego wykazuje on coraz większą odporność na procesy erozyjne (skompaktowana budowa) oraz coraz mniejszą przepuszczalność, co jest potwierdzone dodatkowymi badaniami.

Podsumowanie

1. Powstałe z zaczynów do uszczelniania złóż gazowych kamienie cementowe o określonej przestrzeni porowej wykazują obniżenie współczynnika porowatości mikrotomograficznej wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury hydratacji próbek.
2. Obniżenie współczynnika porowatości mikrotomograficznej spowodowane przez zagęszczenie się szkieletu kamienia cementowego pod wpływem ciśnienia utwardzania próbki wpływa na zmniejszenie przepuszczalności kamienia cementowego.
3. Na podstawie doświadczeń uzyskanych w INiG można stwierdzić, że:
 - współczynnik porowatości mikrotomograficznej kamienia cementowego nie powinien przekraczać 25,0%,
 - powstały kamień cementowy powinien posiadać jak najmniejszą ilość porów zaklasyfikowanych do wysokich klas (VI, V, IV) oraz dużą ilość porów zaklasyfikowanych do niskich klas (I, II, III),
4. Zaczyny cementowe przeznaczone do uszczelniania otworów gazowych powinny być przebadane dla konkretnych warunków otworowych, natomiast powstałe z zaczynów kamienie cementowe należy poddać analizie struktury przestrzeni porowej.
5. Wytypowane podczas badań zaczyny i powstałe z nich kamienie cementowe spełniały wymagania dla zaczynów odpornych na zjawisko migracji gazu i z powodzeniem mogą być stosowane w otworach gazowych.

Literatura

- [1] Aksielrud G. A., Altszuler M. A.: *Ruch masy w ciałach porowatych*. WNT, Warszawa 1987.
- [2] Archie G. E.: *The electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics*. „Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers” 1942, vol. 146.
- [3] Bentz D. P. et al.: *The visible cement data set*. „Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology” 2002, nr 107, s. 137–148.
- [4] Bonett A., Pafitis D.: *Getting to the Root of Gas Migration*. Oilfield Review, Spring 1996.
- [5] Kaczmarczyk J., Dohnalik M., Zalewska J., Cnudde V.: *The interpretation of X-ray Computed Microtomography images of rocks as an application of volume image processing and analysis*. 18th International Conference on Computer Graphics, Visualization and Computer Vision’2010 (WSCG 2010), 1–4.02.2010, Pilzno, WSCG2010 Communication Papers Proceedings, pp. 23–30.
- [6] Kremieniewski M.: *Badania porowatości stwardniałych zaczynów cementowych*. Zlec. wew. INiG nr 24/KW/11. Kraków 2011.
- [7] Kremieniewski M.: *Badania przestrzeni porowej stwardniałych zaczynów cementowych przeciwdziałających migracji gazu za pomocą mikrotomografii rentgenowskiej*. Zlec. wew. INiG nr 71/KW/12. Kraków 2012.
- [8] Lu S., Landis E. N., Keane D. T.: *X-ray microtomographic studies of pore structure and permeability in Portland cement concrete*. „Materials and Structures” 2006, nr 39, s. 611–620.
- [9] Nelson B.: *Cementowanie otworów wiertniczych*. Schlumberger Educational Service, Houston, Texas USA, 1990.
- [10] Rzepka M.: *Badanie odporności korozyjnej kamieni cementowych w warunkach działania płynów złożowych o zróżnicowanym składzie chemicznym. Etap I*. Zlec. wew. INiG nr 528/KW/11. Kraków 2011.
- [11] www.izolacje.com.pl/artukul/id1098,szczelne-betony-z-dodatkiem-pylu-krzemionkowego?gal=1 (dostęp wrzesień 2012).
- [12] Zalewska J., Poszytek A., Dohnalik M.: *Wizualizacja i analiza przestrzeni porowej piaskowców czerwonego spągowca metodą rentgenowskiej mikrotomografii komputerowej (micro-CT)*. Prace INiG nr 161. Monografia 2009, s. 1–83.
- [13] Zalewska J., Kaczmarczyk J., Łykowska G.: *Use of X-ray computed microtomography for analysis of drill cores*. „Nafta-Gaz”, No. 5, pp. 331–338.
- [14] Zalewska J., Kaczmarczyk J.: *Analysis for rock samples internal pore structure based on X-ray computed microtomography data. Part I*. „Nafta-Gaz”, No. 8, pp. 553–544.



Mgr inż. Marcin KREMIEŃIEWSKI – absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Pracownik Instytutu Nafty i Gazu Oddział w Krośnie. Zajmuje się badaniami zaczynów cementowych stosowanych do uszczelniania rur okładzinowych w otworach wiertniczych.