

Łukasz Kut

*Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Receptury zaczynów cementowych tworzących kamienie odporne na CO<sub>2</sub>

W ostatnich latach na całym świecie bardzo często poruszane są tematy związane z emisją dwutlenku węgla do środowiska oraz wynikającymi z tego problemami. Niektóre kraje postanowiły szukać sposobów na zmniejszenie ilości produkowanego dwutlenku węgla i ewentualnej możliwości jego bezpiecznego magazynowania. Jednym z takich sposobów jest sekwestracja dwutlenku węgla, czyli jego podziemne składowanie i deponowanie w strukturach geologicznych. Do cementowania rur w otworach przeznaczonych do sekwestracji CO<sub>2</sub> powinny być używane zaczyny uszczelniające, które wykazują podwyższoną odporność na korozję oraz niską przepuszczalność, dla zapobiegania ewentualnym migracjom gazu przez powstały kamień cementowy. Ograniczenie oddziaływania CO<sub>2</sub> na kamień cementowy oraz zmniejszenie jego przepuszczalności można uzyskać poprzez wprowadzenie do zaczynu cementowego dodatków puzzolanowych (np. pyłu elektrownianego) oraz materiałów zawierających duże ilości SiO<sub>2</sub> (np. mączki krzemionkowej). Obniżenie porowatości i przepuszczalności możliwe jest dzięki zastosowaniu specjalnych dodatków i domieszek o różnej wielkości uziarnienia. W artykule zamieszczono wyniki badań prowadzonych w INiG – PIB dla zaczynów cementowych i cementowo-lateksowych. Kamienie cementowe powstałe po utwardzeniu zaczynów przechowywane były w środowisku wodnym nasyconym CO<sub>2</sub>. Po zaplanowanych okresach badano ich parametry mechaniczne oraz przepuszczalności. Po wykonaniu badań laboratoryjnych wytypowano receptury zaczynów cechujących się podwyższoną odpornością na działanie CO<sub>2</sub> oraz stosunkowo niską przepuszczalnością.

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

### Formulas of cement slurries forming cement stones resistant to the impact of carbon dioxide

In recent years all over the world very often discussed are issues related to carbon dioxide emissions into the environment and problems related to it. Some countries have decided to fight the problem and look for ways to reduce the amount of carbon dioxide produced and the possible opportunities for its safe storage. One such method is carbon sequestration, which is the underground storage and deposition in geological structures. The cementing pipes in the holes for CO<sub>2</sub> sequestration should be used for sealing slurries, which exhibit increased resistance to CO<sub>2</sub> and low permeability, to prevent the possible migration of gas through the resulting cement stone. Reduce the impact of CO<sub>2</sub> on cement stone and reduce its porosity and permeability can be achieved by the introduction of grout pozzolans additives such as power plants and dust containing large amounts of materials such as powdered silica SiO<sub>2</sub> while the permeability reduction through the use of ingredients with different grain sizes. This paper presents the results of research carried out in The Oil and Gas Institute – National Research Institute for cement slurries and cement slurries with latex additive. Cement stones obtained after curing was stored in a saturated aqueous CO<sub>2</sub>. After a set period of time studied its mechanical properties and permeability. Once the recipes were chosen slurries characterized by increased resistance to CO<sub>2</sub> and relatively low permeability.

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

#### Wprowadzenie

Jednym z głównych czynników decydujących o dobrym uszczelnieniu otworu wiertniczego jest brak występowania

w nim migracji płynów przez powstały kamień cementowy. W przemyśle naftowym od dawna prowadzone są badania

nad opracowywaniem nowych receptur zaczynów cementowych, które spełniałyby stawiane przed nimi wymagania.

Powstały po utwardzeniu z zaczynu cementowego kamień powinien posiadać nie tylko dobre parametry mechaniczne, ale – w celu dobrego uszczelnienia – odznaczać się także niską porowatością i przepuszczalnością. Spełnienie wszystkich wymagań stawianych przed zaczynami i kamieniami cementowymi nie jest łatwe, jednak mimo to prowadzone są ciągle badania, aby uzyskać zamierzony cel.

Przepuszczalność ciała stałego określana jest ogólnie jako zdolność do przenikania przez jego strukturę różnego rodzaju płynów. Jest ona miarą zdolności ośrodka porowatego do transportowania zawartych w nim płynów.

Pierwsza definicja przepuszczalności została określona i sformułowana przez Darcy'ego około 150 lat temu. Opisowała ona zależność między prędkością filtracji płynu przez dany ośrodek porowaty a występującym gradientem ciśnień. Jednak z upływem czasu i postępem wiedzy definicja ta zmieniała się.

Obecnie przyjmuje się, że prędkość filtracji płynu przepływającego przez dany ośrodek porowaty jest wprost proporcjonalna do spadku ciśnienia przypadającego na jednostkę długości danej próbki i odwrotnie proporcjonalna do lepkości przepływającego płynu. Współczynnik przepuszczalności  $K$  jest parametrem stałym, charakterystycznym dla danego ośrodka porowatego.

$$Q = -K \cdot A \cdot \Delta P / \mu L \quad (1)$$

gdzie:

$Q$  – wydajność (współczynnik filtracji) [m<sup>3</sup>/s],

$K$  – współczynnik przepuszczalności [m<sup>2</sup>],

$\mu$  – lepkość [Pa · s],

$L$  – długość próbki [m],

$A$  – pole przekroju poprzecznego [m<sup>2</sup>],

$\Delta P$  – różnica ciśnień [Pa].

Znak ujemny w powyższym równaniu pochodzi stąd, że przepływ płynu odbywa się zgodnie ze spadkiem, a nie ze wzrostem ciśnienia. Po odpowiednich przekształceniach wzoru (1) można otrzymać następujące równanie (2) na obliczenie przepuszczalności ośrodka porowatego:

$$K = 2000 P_0 \cdot Q \cdot q \cdot L / A (P_1^2 - P_0^2) \quad (2)$$

gdzie:

$K$  – przepuszczalność [mD],

$P_0$  – ciśnienie wyjściowe [Pa] – ciśnienie atmosferyczne,

$P_1$  – ciśnienie wejściowe [Pa],

$Q$  – wydajność przepływu czynnika (płynu) [m<sup>3</sup>/s],

$q$  – lepkość [Pa · s] – lepkość azotu wynosi 0,1756 cP w warunkach otaczających,

$L$  – długość próbki [m],

$A$  – pole przekroju poprzecznego [m<sup>2</sup>].

Jednostką przepuszczalności w układzie SI jest 1 m<sup>2</sup>, jednak w praktyce ze względu na to, że jednostka ta jest bardzo duża, przyjęto jednostki przepuszczalności z układu praktycznego, tj. 1 darcy [D] oraz 1 milidarcy [mD]. Poniżej przedstawiono przeliczenie jednostek praktycznych na układ SI:

- 1 D = 0,986923 · 10<sup>-12</sup> m<sup>2</sup>
- 1 mD = 0,986923 · 10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup>
- 1 cP = 10<sup>-3</sup> Pa · s

Przykładowe przepuszczalności:

- marmur: 2,39 · 10<sup>-10</sup> = 0,00025 mD,
- granit: 5,35 · 10<sup>-9</sup> = 0,0056 mD,
- piaskowiec: 1,23 · 10<sup>-8</sup> = 0,013 mD,
- kwarc: 8,24 · 10<sup>-12</sup> = 0,0000096 mD,
- ropy: około 1 mD.

Dla porównania: otrzymane wyniki badań przepuszczalności kamieni cementowych mieściły się w przedziale od 0,05 do około 0,3 mD.

Badania przepuszczalności kamieni cementowych wykonywano przy pomocy przepuszczalnościomierza firmy OFITE (fotografia 1). Służy on do mierzenia przepuszczalności próbek kamieni cementowych o średnicy i wysokości jednego cala (fotografia 2).



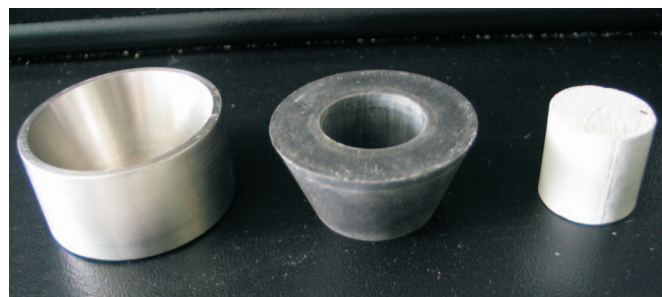
Fot. 1. Przepuszczalnościomierz firmy OFITE

Próbki kamieni cementowych po sporządzeniu i utwardzeniu umieszczane były w autoklawach ciśnieniowych, w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Po założonych w planie okresach wytypowane do testu próbki kamieni cementowych wyjmowano i umieszczano w cieplarni, w celu odpowiedniego wysuszenia przed pomiarem. Badana próbka umieszczana była w tulei (fotografia 3), a następnie w cylindrze.



Fot. 2. Przykładowa próbka kamienia cementowego do badania przepuszczalności

Przepuszczalność kamieni cementowych określana była jako średnia wartość dla kilku pomiarów przy różnych wielkościach ciśnień. Zmienne wynikające z pomiaru włączono



Fot. 3. Tuleja, w której umieszcza się próbkę do badania

do prawa Darcy'ego w celu obliczenia przepuszczalności każdej z próbek kamieni cementowych.

### Badania laboratoryjne

W artykule zamieszczono wyniki badań 4 składów zaczynów cementowych i cementowo-lateksowych, dla których uzyskano najlepsze rezultaty. Próbkę zawierały dodatki ograniczające niekorzystny wpływ CO<sub>2</sub> na kamień cementowy. Jako dodatki zastosowano mikrosilikę i pył dymnicowy w ilości 40 i 50%. W celu porównania zamieszczono również jeden skład bazowy bez wyżej wymienionych dodatków. Do zaczynów dodawano również takie składniki jak: odpieniacz, antyfiltrat, opóźniacz, upłynniacz, lateks, stabilizator lateksu, mikrocement, cement i środek spęczniający.

Przygotowane próbki kamieni cementowych przechowywane były pod ciśnieniem w autoklawach, w temperaturze 60 lub 80°C oraz wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Wykonane próbki kamieni po 1, 3 i 6 miesiącach od sporządzenia poddano badaniom: parametrów mechanicznych, porowatości i przepuszczalności.

Wyniki badań przedstawione zostały w tablicach 1–11 oraz na rysunkach 1–6.

#### Skład zaczynu A

Woda wodociągowa w/c	0,65
Odpieniacz	0,5%
Upłynniacz	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 podwyższenia odporności zaczynu i kamienia cementowego na działanie dwutlenku węgla w zaczynie A był pył dymnicowy dodany w ilości 40%. Gęstość zaczynu osiągnęła wartość 1,76 g/cm<sup>3</sup>. Nie wykazał on 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

Tablica 1. Parametry reologiczne zaczynu cementowego A

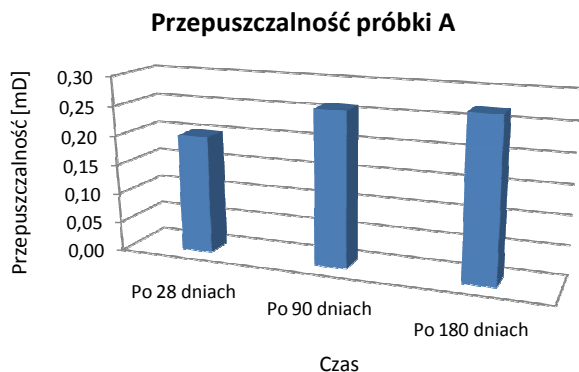
Rozlewność [mm]	255	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,76	
Odstój wody [%]	0,0	
Odczyty z aparatu Fann [obr./min]	600	> 300
	300	270
	200	192
	100	105
	60	70
	30	39
	6	13
	3	8
Czas gęstnienia [h-min], 60°C, 35 MPa	30 Bc	100 Bc
	4-22	5-13
Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	160,0	

Tablica 2. Parametry mechaniczne kamienia cementowego A

	Temperatura [°C]	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	60	37,5	20,9	33,5
Przyczepność do rur [MPa]		6,8	4,5	11,2
Wytrzymałość na zginanie [MPa]		12,0	13,5	10,5
Porowatość [%]		36,5	33,5	29,1
Przepuszczalność [mD]		0,20	0,26	0,27

kamienia cementowego oraz jego przyczepności do rur po 28 i 180 dniach były wysokie, natomiast widoczny był ich spadek po 90 dniach. Dodatek pyłu dymnicowego do zaczynu cementowego wpłynął na obniżenie porowatości powstałych

z niego kamieni cementowych po każdym okresie badania. Wielkości przepuszczalności kamienia cementowego po każdym okresie badania nie ulegały większym zmianom i utrzymywały się na poziomie  $0,20 \pm 0,27$  mD (rysunek 1).



Rys. 1. Wykres zmian przepuszczalności kamienia cementowego A w czasie

**Skład zaczynu B**

Woda wodociągowa w/c	0,62
Odpieniacz	0,5%
Uplynniciak	0,2%
Antyfiltrat	0,4%
Opóźniacz	0,25%
<b>Mikrosilika</b>	<b>40,0%</b>
Cement CEM I 32,5R	100,0%

Zaczyn cementowy B zawierał 40% mikrosiliki, podnoszącej jego odporność na działanie CO<sub>2</sub>. Gęstość zaczynu osiągnęła wartość 1,86 g/cm<sup>3</sup> oraz nie posiadał on odstoju wody. Filtracja wyniosła 88,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Zaczyn osiągnął początek gęstnienia po czasie 3 h 55 min, a koniec – po 4 h

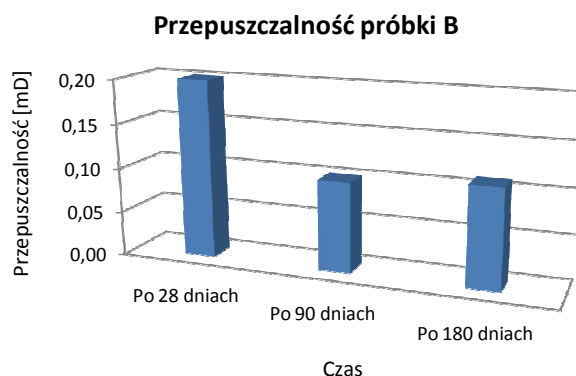
Tablica 3. Parametry reologiczne zaczynu cementowego B

Rozlewność [mm]	260	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,86	
Odśój wody [%]	0,0	
Odczyty z aparatu Fann [obr./min]	600	> 300
	300	214
	200	153
	100	85
	60	56
	30	31
	6	9
	3	5
	3 po 10 min	9
Czas gęstnienia [h-min], 60°C, 35 MPa	30 Bc	100 Bc
	3-55	4-54
Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	88,0	

Tablica 4. Parametry mechaniczne kamienia cementowego B

	Temperatura [°C]	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	60	15,8	21,1	22,9
Przyczepność do rur [MPa]		5,7	5,8	13,8
Wytrzymałość na zginanie [MPa]		10,5	13,5	12,0
Porowatość [%]		37,7	32,0	28,8
Przepuszczalność [mD]		0,20	0,10	0,11

54 min. Wartości wytrzymałości kamienia cementowego na ściskanie oraz jego przyczepności do rur przez cały okres sezonowania odznaczały się tendencją wzrostową. Zaobserwowano jednocześnie obniżanie się porowatości (tablica 4). Przepuszczalność kamienia cementowego dla gazu po 28 dniach sezonowania próbki wyniosła 0,20 mD, a po 180 dniach zmalała do wartości 0,11 mD (rysunek 2).



Rys. 2. Wykres zmian przepuszczalności kamienia cementowego B w czasie

**Skład zaczynu C**

Woda wodociągowa w/c	0,62
Odpieniacz	0,5%
Uplynniciak	0,2%
Antyfiltrat	0,4%
<b>Mikrosilika</b>	<b>40,0%</b>
Cement G	100,0%

Zaczyn cementowy C z dodatkiem 40% mikrosiliki i 100% cementu G posiadał gęstość 1,85 g/cm<sup>3</sup> oraz nie wykazał odstoju wody. Zaczyn osiągnął początek gęstnienia po czasie 4 h 05 min, a koniec – po 4 h 25 min. Zmierzona filtracja wyniosła 76,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Wytrzymałość kamienia cementowego na ściskanie po 28 dniach równała się 21,8 MPa, natomiast po 90 dniach zmalała do 18,8 MPa, by po kolejnym okresie 90 dni wzrosnąć do 23,4 MPa. Przyczepność kamienia cementowego



do rur przez cały okres sezonowania wykazywała tendencję wzrostową. Porowatość kamienia cementowego C po każdym okresie badania była coraz niższa. Badania przepuszczalności tego kamienia wykazały jej wzrost do 90 dnia sezonowania próbki – z 0,10 do 0,55 mD, natomiast po kolejnych 90 dniach nastąpiło obniżenie przepuszczalności kamienia dla gazu do 0,05 mD (rysunek 3).

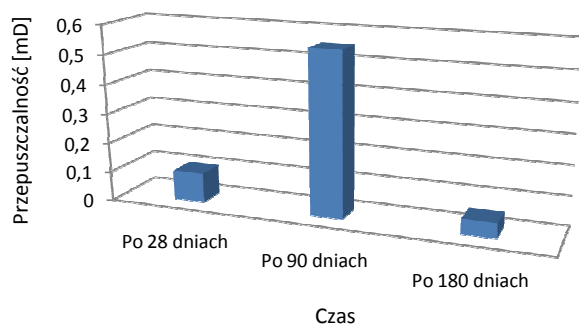
Tablica 5. Parametry reologiczne zaczynu cementowego C

Rozlewność [mm]	260	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,85	
Odstój wody [%]	0,0	
Odczyty z aparatu Fann [obr./min]	600	> 300
	300	279
	200	201
	100	113
	60	74
	30	41
	6	11
	3	6
Czas gęstnienia [h-min], 60°C, 35 MPa	30 Bc	100 Bc
	4-05	4-25
Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	76,0	

Tablica 6. Parametry mechaniczne kamienia cementowego C

	Temperatura [°C]	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	60	21,8	18,8	23,4
Przyczepność do rur [MPa]		5,2	7,6	11,0
Wytrzymałość na zginanie [MPa]		9,0	9,0	9,0
Porowatość [%]		35,3	32,1	30,3
Przepuszczalność [mD]		0,10	0,55	0,05

### Przepuszczalność próbki C



Rys. 3. Wykres zmian przepuszczalności kamienia cementowego C w czasie

### Skład zaczynu D

Woda wodociągowa w/c	0,64
Odpieniacz	1,0%
Uplynnaciz	0,3%
Antyfiltrat	0,3%
Stabilizator lateksu	2,0%
Lateks	10,0%
CaCl <sub>2</sub>	2,5%
<b>Pył dymnicowy</b>	<b>50,0%</b>
Mikrocement	10,0%
Cement G	100,0%

Jako środek podnoszący odporność kamienia cementowego na działanie CO<sub>2</sub> w zaczynie cementowym D zastosowano pył dymnicowy w ilości 50%. Gęstość zaczynu osiągnęła wartość 1,72 g/cm<sup>3</sup>. Nie posiadał on odstępu wody. Dzięki dodatkowi lateksu filtracja wyniosła jedynie 38,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Zaczyn osiągnął początek gęstnienia po czasie 4 h 45 min, a koniec – po 6 h 45 min. Kamień cementowy przez cały okres sezonowania odznaczał się wzrostem wytrzymałości

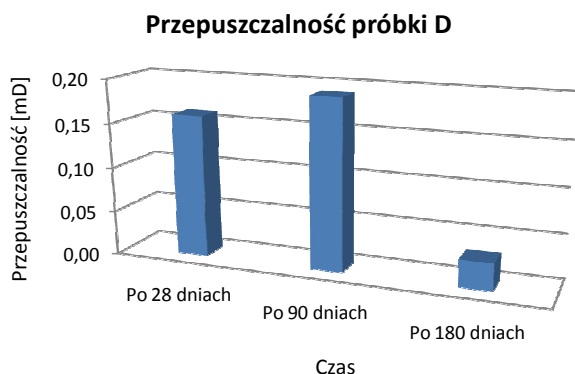
Tablica 7. Parametry reologiczne zaczynu cementowego D

Rozlewność [mm]	260	
Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	1,72	
Odstój wody [%]	0,0	
Odczyty z aparatu Fann [obr./min]	600	> 300
	300	211
	200	148
	100	81
	60	52
	30	29
	6	8
	3	5
Czas gęstnienia [h-min], 80°C, 50 MPa	30 Bc	100 Bc
	4-45	6-45
Filtracja [cm <sup>3</sup> /30 min]	38,0	

Tablica 8. Parametry mechaniczne kamienia cementowego D

	Temperatura [°C]	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	80	19,3	28,8	40,8
Przyczepność do rur [MPa]		5,8	6,2	7,5
Wytrzymałość na zginanie [MPa]		9,0	16,5	10,5
Porowatość [%]		32,4	33,7	28,6
Przepuszczalność [mD]		0,16	0,19	0,03

na ściskanie oraz przyczepności do rur, z jednoczesnym obniżaniem się porowatości. Przepuszczalność kamienia cementowego dla gazu do 90 dni sezonowania próbki utrzymywała się poniżej 0,20 mD, natomiast po kolejnych 90 dniach osiągnęła wartość 0,03 mD (rysunek 4).



Rys. 4. Wykres zmian przepuszczalności kamienia cementowego **D** w czasie

**Skład zaczynu E**

Woda wodociągowa w/c	0,52
Odpieniacz	1,0%
Uplynniciacz	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 **E** był zaczynem bazowym bez dodatków podnoszących jego odporność na działanie dwutlenku węgla. Gęstość zaczynu wynosiła 1,79 g/cm<sup>3</sup>, a filtracja – 26,0 cm<sup>3</sup>/30 min. Początek jego gęstnienia nastąpił po czasie 3 h 35 min, a koniec – po 4 h 07 min.

Próbki kamieni cementowych wykonanych z danego zaczynu przetrzymywane były zarówno w wodzie, jak i w wodzie nasyconej CO<sub>2</sub>. Wytrzymałość na ściskanie kamieni cementowych przetrzymywanych w wodzie po 28 dniach była wyższa w porównaniu do kamieni cementowych w dwutlenku węgla, natomiast po 90 i 180 dniach zależność ta miała odwrotny charakter.

Porowatość kamieni przetrzymywanych w wodzie i CO<sub>2</sub> po 28 dniach była porównywalna, jednak po kolejnych okresach badań próbki z wody nie zmieniły znacznie swoich wielkości porowatości, zaś te z CO<sub>2</sub> osiągały coraz niższe jej wartości (tablice 10 i 11).

Badania przepuszczalności kamieni cementowych dla gazu próbki **E** wykazały niewielki jej wzrost do 90 dnia (do

Tablica 9. Parametry reologiczne zaczynu cementowego **E**

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	

Tablica 10. Parametry mechaniczne kamienia cementowego **E** przetrzymywanego w wodzie nasyconej CO<sub>2</sub>

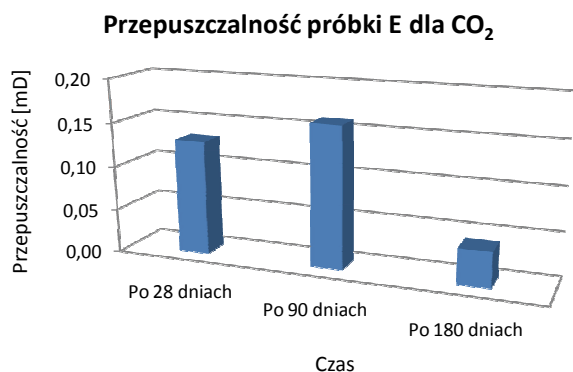
	Temperatura [°C]	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	60	18,0	24,3	24,6
Przyczepność do rur [MPa]		5,9	6,0	5,8
Wytrzymałość na zginanie [MPa]		13,5	12,0	10,5
Porowatość [%]		34,8	28,8	25,9
Przepuszczalność [mD]		0,13	0,16	0,04

Tablica 11. Parametry mechaniczne kamienia cementowego **E** przetrzymywanego w wodzie

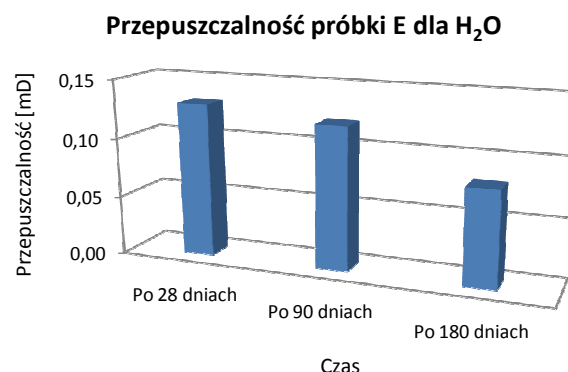
	Temperatura [°C]	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	60	21,8	13,4	15,1
Przyczepność do rur [MPa]		5,0	4,5	5,0
Wytrzymałość na zginanie [MPa]		10,5	13,5	10,5
Porowatość [%]		34,8	33,6	33,1
Przepuszczalność [mD]		0,13	0,12	0,08

wartości 0,12÷0,16 mD), natomiast kolejny okres 90 dni wpłynął na obniżenie przepuszczalności tych kamieni do 0,04÷0,08 mD.

Przetrzymywanie próbek zarówno w wodzie, jak i w dwutlenku węgla nie wpłynęło znacząco na różnice



Rys. 5. Wykres zmian przepuszczalności kamienia cementowego E dla CO<sub>2</sub> w czasie



Rys. 6. Wykres zmian przepuszczalności kamienia cementowego E dla H<sub>2</sub>O w czasie

w przepuszczalnościach. Zweryfikowanie tej zależności będzie możliwe po kolejnych okresach badania próbek kamieni cementowych.

Niepewność uzyskanych wyników pomiarów zaprezentowanych w tablicach 1–11 oznaczono na podstawie klasy dokładności urządzeń pomiarowych na poziomie: dla pomiarów reologicznych – 0,3%, dla pomiarów wytrzymałości na ściskanie, zginanie i przyczepności do rur – 0,4% oraz dla pomiaru porowatości – 0,5% i przepuszczalności – 0,6%.

Tablica 12. Zestawienie wyników zmian przepuszczalności kamieni cementowych w czasie

Próbka	Po 28 dniach	Po 90 dniach	Po 180 dniach
A	0,20	0,26	0,27
B	0,20	0,10	0,11
C	0,10	0,55	0,05
D	0,16	0,19	0,03
E (CO <sub>2</sub> )	0,13	0,16	0,04
E (H <sub>2</sub> O)	0,13	0,12	0,08

## Wnioski

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

1. Poddane badaniom zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi, a ich czasy gęstnienia były odpowiednie dla danych warunków otworowych, jakie mogą panować w obszarach planowanych magazynów CO<sub>2</sub>.
2. Opracowane receptury posiadały niską filtrację, z wyjątkiem zaczynu bez dodatku lateksu przy jednoczesnym dodatku pyłu dymnicowego 40% (zaczyn A), natomiast ich gęstości mieściły się w przedziale od 1,72 do 1,86 g/cm<sup>3</sup>.
3. Po 180 dniach sezonowania próbek najlepszymi parametrami mechanicznymi i stosunkowo niską porowatością (w granicach 30%) odznaczały się składy zaczynów cementowych A i D z dodatkiem pyłu dymnicowego 40÷50% i 100% cementu.
4. Przy takich samych składach zaczynów cementowych i zastosowaniu różnych dodatków podnoszących ich odporność na działanie dwutlenku węgla (pył dymnicowy, mikrosilika) lepsze parametry reologiczne zaczynu cementowego i mechaniczne kamienia cementowego zapewniał pył dymnicowy.
5. Badania przepuszczalności kamieni cementowych wykazały, że najniższe przepuszczalności dla gazu po 28 dniach sezonowania próbek (pierwszy okres ich badań, w którym następuje utwardzanie kamienia cementowego) posiadał zaczyn C z dodatkiem 40% mikrosiliki i 50% cementu oraz zaczyn bazowy z mieszaninami 20% mikrocementu i 100% cementu.
6. Najniższą przepuszczalność dla gazu po ostatnim okresie badań próbek (180 dni od sporządzenia kamieni cementowych) posiadał kamień wykonany z zaczynu D z dodatkiem pyłu dymnicowego (50%), mikrocementu (10%) i cementu (100%). Niską przepuszczalnością odznaczał się również zaczyn bazowy bez dodatków mikrosiliki i pyłu dymnicowego.
7. Po 180 dniach sezonowania próbek najlepsze parametry mechaniczne oraz niską porowatość i przepuszczalność dla gazu posiadał kamień cementowy z zaczynu D zawierający 50% pyłu dymnicowego.
8. Po przeprowadzeniu badań laboratoryjnych można stwierdzić, że dodatkiem najbardziej ograniczającym wpływ CO<sub>2</sub> na zmiany zarówno parametrów mechanicznych, jak i porowatości oraz przepuszczalności kamieni cementowych w czasie, jest pył dymnicowy. Dlatego też zaczyny na bazie tego środka są rekomendowane do

stosowania podczas uszczelniania otworów wierconych w celu sekwestracji dwutlenku węgla.

W artykule przedstawiono wpływ dwutlenku węgla na zmiany parametrów mechanicznych oraz przepuszczalności kamieni cementowych w czasie. Wyniki tych badań są bardzo istotne, gdyż w przyszłości umożliwią dobór odpowiednich składów zaczynów cementowych przeznaczonych do wykorzystania podczas budowy magazynów dwutlenku węgla. Badania te pozwolą na określenie:

- wpływu działania  $\text{CO}_2$  na wielkość zmian w czasie parametrów mechanicznych kamieni cementowych sporządzonych z zaczynów zawierających dodatki środków chemicznych najczęściej stosowanych w warunkach otworowych w środowisku występowania gazów kwaśnych,
- rodzaju i ilości środków chemicznych dla opracowania zaczynów cementowych do uszczelniania otworów przeznaczonych do zatłaczania  $\text{CO}_2$ ,
- zmian przepuszczalności kamieni cementowych w czasie pod wpływem działania dwutlenku węgla,

- różnic wynikających z zastosowania różnorodnych dodatków (mikrosilika, pył dymnicowy) podnoszących odporność kamienia cementowego na działanie dwutlenku węgla.

Przeprowadzone badania parametrów mechanicznych kamieni cementowych oraz zmian ich porowatości i przepuszczalności powinny być pomocne przy doborze składów zaczynów charakteryzujących się odpowiednimi właściwościami reologicznymi oraz parametrami mechanicznymi otrzymywanych kamieni cementowych. Badania przepuszczalności tych kamieni mają bardzo istotne znaczenie dla określenia szczelności płaszcza cementowego.

Otrzymane wyniki badań laboratoryjnych pokazują wstępny zarys oddziaływania dwutlenku węgla na parametry kamieni cementowych w okresie do 6 miesięcy sezonowania próbek, po którym można wyciągnąć początkowe wnioski. Więcej wiedzy na ten temat będzie można uzyskać po dłuższym czasie deponowania próbek w środowisku dwutlenku węgla.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 5, s. 293–300

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Analiza wpływu dwutlenku węgla na zmiany przepuszczalności kamieni cementowych* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-69/13; nr zlecenia 0069/KW/2013.

## Literatura

- [1] <http://infohost.nmt.edu/~petro/faculty/Engler571/Chapter6-Permeability.pdf>
- [2] [http://pl.wikipedia.org/wiki/Przepuszczalno%C5%9B%C4%87\\_%28hydrodynamika%29](http://pl.wikipedia.org/wiki/Przepuszczalno%C5%9B%C4%87_%28hydrodynamika%29)
- [3] Instrukcja obsługi przepuszczalnościomierza firmy OFITE. Model 120-87.
- [4] Kremieniewski M.: *Modyfikacja przestrzeni porowej kamieni cementowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 3, s. 165–170.
- [5] Kurdowski W.: *Chemia cementu i betonu*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2010.
- [6] Kut L. i in.: *Opracowanie zaczynów cementowych o podwyższonej odporności na działanie  $\text{CO}_2$* . Praca statutowa. Kraków, październik 2011.
- [7] Lubas J., Krepulec P.: *Polski przemysł naftowy pionierem sekwestracji  $\text{CO}_2$  w Europie*. Konferencje i referaty. Szejka, lipiec 2005.
- [8] Lubas J., Szott W.: *Projects of Enhanced Gas and Oil Recovery Using  $\text{CO}_2$  Sequestration Processes in Poland*. Nafta-Gaz 2012, nr 6, s. 350–358.
- [9] Neville A. M.: *Właściwości betonu*. Wydanie czwarte. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2000.
- [10] Raczkowski J. i in.: *Zaczyny do uszczelniania w otworach wiertniczych*. Skrypt AGH nr 612. Kraków 1978.
- [11] [www.ce.berkeley.edu/~paulmont/241/permeability.pdf](http://www.ce.berkeley.edu/~paulmont/241/permeability.pdf)
- [12] [www2.ggl.ulaval.ca/personnel/paglover/CD%20Contents/GGL-66565%20Petrophysics%20English/Chapter%203.PDF](http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/paglover/CD%20Contents/GGL-66565%20Petrophysics%20English/Chapter%203.PDF)



Mgr inż. Łukasz KUT  
Asystent w Zakładzie Technologii Wiercenia.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [lukasz.kut@inig.pl](mailto:lukasz.kut@inig.pl)