

Witold Brylicki*, Stanisław Stryczek, Marcin Rzepka*****

**TRWAŁOŚĆ ZACZYNÓW CEMENTOWYCH
SPORZĄDZONYCH Z CEMENTU HUTNICZEGO CEM III/A
ORAZ CEMENTU WG W WARUNKACH KOROZJI
CHLORKOWEJ I CHLORKOWO-MAGNEZOWEJ
WYSTĘPUJĄCYCH W GŁĘBOKICH OTWORACH WIERTNICZYCH**

1. WPROWADZENIE

Zasadniczym wymogiem stawianym stwardniałym zaczynom cementowym, przeznaczonym do uszczelniania otworów wiertniczych, jest zachowanie przez nie jak najlepszej trwałości. Nieodpowiednie wykonanie zabiegu uszczelniającego może zarówno uniemożliwić dalsze głębienie otworu, jak i być przyczyną migracji wód złożowych, ropy czy gazu pomiędzy poszczególne horyzonty.

Na trwałość płaszczu cementowego silnie wpływają warunki, w których następuje proces wiązania i twardnienia zaczynów uszczelniających w środowisku otworu wiertniczego.

Do najważniejszych czynników, oddziałujących na świeży, a następnie stwardniały zaczyn cementowy, należy zaliczyć:

- podwyższoną temperaturę,
- podwyższone ciśnienie,
- agresywność wód złożowych,
- obecność płuczki wiertniczej.

Wody złożowe, występujące w profilu wierconego otworu wiertniczego, należą zazwyczaj do silnie zmineralizowanych. W zależności od ich składu chemicznego oraz rodzaju i stopnia stężenia poszczególnych jonów, ich oddziaływanie na parametry technolo-

* Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków
Praca została wykonana w ramach badań statutowych 11.11.160.117

** Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków
Praca została wykonana w ramach badań statutowych na wydziale WNiG nr 11.11.190.01

*** INiG w Krakowie O/Krosno
Projekt badawczy nr ST 12 B 007-24

giczne świeżych i stwardniałych zaczynów są różne. Dotyczy to szczególnie czasu wiązania oraz odporności na korozję.

Do podstawowych kryteriów odporności stwardniałych zaczynów cementowych na agresję spowodowaną chemicznym oddziaływaniem środowiska zaliczyć należy:

- możliwie najniższą zawartość Ca(OH)_2 (portlandytu),
- obecność w stwardniałym zaczynie jak największej ilości fazy CSH,
- niską zawartość fazy C_3A w cemencie,
- możliwie najniższą porowatość ogólną (z maksymalnym udziałem porów żelowych i możliwie najniższym porów kapilarnych).

Obraz mechanizmu korozji i zmian zachodzących pod jego wpływem w strukturze stwardniałego zaczynu cementowego w konkretnych warunkach złożowych można uzyskać poprzez przeprowadzenie długotrwałych obserwacji popartych badaniami próbek, poddanych działaniu roztworów o składach odpowiadających wodom złożowym w określonych temperaturach. Wyniki tych badań mogą dać odpowiedź na temat stopnia oddziaływania środowiska otworu wiertniczego na parametry stwardniałych zaczynów cementowych oraz mogą przyczynić się do oceny przydatności różnych rodzajów zaczynów cementowych do uszczelniania kolumn rur okładzinowych w danych warunkach geologicznych.

Obserwowane w praktyce uszkodzenia stwardniałego zaczynu cementowego wskutek korozji chemicznej są różnorodne i trudne do usystematyzowania ze względu na nakładanie się na siebie różnych zjawisk. Przy zetknięciu z wodą i rozpuszczonymi w niej składnikami reakcje korozji pomiędzy zaczynem cementowym a czynnikami agresywnymi można przedstawić jako zakłócenie stanu równowagi w stwardniałym zaczynie przez ługowanie i odprowadzanie składników na zewnątrz oraz jako reakcje prowadzące do zniszczenia struktury przez powstawanie związków o niskiej wytrzymałości lub związków pęczniących. Poznanie całości zagadnienia korozji stwardniałego zaczynu cementowego i właściwa ocena konkretnych przypadków jest bardzo trudna ze względu na dużą ilość występujących w tym procesie czynników.

2. RODZAJE KOROZJI, NA JAKĄ NARAŻONE SĄ STWARDNIAŁE ZACZYNY CEMENTOWE W GŁĘBOKICH OTWORACH WIERTNICZYCH

Jak wspomniano we wprowadzeniu, w wyniku długotrwałego kontaktu wód złożowych ze stwardniałym zaczynem cementowym dochodzi do korozji chemicznej zaczynu.

W niniejszym artykule skupiono się głównie na dwóch rodzajach korozji, na jaką narażony jest stwardniały zaczyn cementowy, tj.:

- 1) chlorkową,
- 2) chlorkowo-magnezową.

Korozja chlorkowa zachodzi pod wpływem oddziaływania jonów chlorkowych na wodorotlenek wapniowy, występujący w stwardniałym zaczynie cementowym. Destrukcyjne działanie chlorków polega przede wszystkim na tworzeniu nowych faz z wodorotlenkiem wapniowym lub jego kosztem oraz wyraźnym obniżeniu pH zaczynu (zaczyn z cementu portlandzkiego ulega rozpuszczaniu w roztworze wodnym o pH mniejszym od ok. 4,5÷5).

Dyfuzja jonów chlorkowych do wnętrza zaczynu jest przyczyną szeregu reakcji, które prowadzą do utworzenia związków ekspansywnych.

W literaturze naukowej wysuwane są następujące mechanizmy korozji chlorkowej:

- rozpuszczanie Ca(OH)_2 w wyniku zmniejszenia pH,
- powstawanie ekspansywnych zasadowych chlorków wapnia i magnezu,
- ciśnienie osmotyczne,
- korozja kwasowa.

Spośród chlorków najbardziej niebezpieczne w stosunku do stwardniałego zaczynu cementowego są sole słabych zasad, ponieważ ulegają hydrolizie i tworzą z Ca(OH)_2 chlorek wapniowy.

Innym przykładem korozji niszczącej strukturę stwardniałego zaczynu cementowego, jest korozja magnezowa. Polega ona na reakcji podwójnej wymiany pomiędzy kationami magnezowymi i wapniowymi.

W wyniku tej reakcji wytrąca się mało rozpuszczalny w wodzie osad Mg(OH)_2 . Nie posiada on własności wiążących i tworzy miękką, galaretowatą masę w miejsce Ca(OH)_2 , który ulega zużyciu. 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 zużywanym w kolejnej reakcji wymiany z solami magnezowymi, dyfundującymi ze zmineralizowanych wód złożowych.

Na podstawie danych literaturowych [1, 2, 3] wiadomo, że duże znaczenie dla trwałości stwardniałego zaczynu cementowego ma obecność niezhydratyzowanych faz, które w wyniku reakcji z wodą tworzą fazę CSH, wypełniającą mikropęknięcia i utrudniającą postęp korozji. Ważne znaczenie ma też udział niezhydratyzowanych ziaren cementu, które są w stanie zapęcznieć powstałe mikropęknięcia produktami hydratacji, przede wszystkim fazą CSH.

3. BADANIA LABORATORYJNE

Badania laboratoryjne wykonywano zgodnie z normami PN-85/G-02320: *Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych* oraz API SPEC 10: *Specification for materials and testing for well cements*.

Do badań wytypowano dwa składy zaczynów cementowych, które po utwardzeniu deponowano w trzech środowiskach.

Skład nr 1 sporządzony był na bazie cementu hutniczego CEM III/A 32,5 natomiast skład nr 2 na bazie cementu WG. Porównanie składów chemicznych oraz składów fazowych klinkieru tych cementów zestawiono w tabeli 1.

Składy użytych do badań zaczynów podano w tabeli 2. Przy ich ustalaniu wzorowano na recepturach stosowanych przez krajowy przemysł wiertniczy do cementowania kolumn rur okładzinowych w głębokich otworach wiertniczych na Niżu Polskim. Utwardzone próbki zaczynów cementowych deponowano przez okres 365 dni w dwóch reprezentatywnych dla obszaru Niżu Polskiego solankach złożowych oraz wodzie wodociągowej (tab. 3) w temp. 95°C.

Tabela 1

Porównanie składów chemicznych i składów fazowych klinkieru cementów CEM III/A 32,5 i WG stosowanych w badaniach laboratoryjnych

Skład chemiczny	Zawartość w %		Skład fazowy	Zawartość w %	
	CEM III/A 32,5	WG		CEM III/A 32,5	WG
SiO ₂	29,30	21,64	C ₃ S	54,6	55,0
Fe ₂ O ₃	2,10	4,90	C ₂ S	19,2	20,4
Al ₂ O ₃	6,30	4,19	C ₃ A	13,1	2,8
CaO	51,30	64,11	C ₄ AF	8,2	14,8
MgO	4,60	0,84			
SO ₃	3,10	2,34			
Na ₂ O	0,37	0,52			
K ₂ O	0,77	–			
straty prażenia	0,90	0,72			

Tabela 2

Główne składniki zaczynów cementowych o składach nr 1 i nr 2 użytych do badań

Główne składniki zaczynu cementowego nr 1	Ilość składnika	Główne składniki zaczynu cementowego nr 2	Ilość składnika
woda wodociągowa, w/c	0,35	woda wodociągowa, w/c	0,35
upłynniacz	1,0%	upłynniacz	1,0%
lateks	18%	lateks	18%
NaCl /bwow/	10%	NaCl /bwow/	10%
mączka krzemionkowa	20%	mączka krzemionkowa	20%
hematyt	40%	hematyt	40%
cement hutniczy CEM III/A 32,5	100%	cement WG	100%

Tabela 3

Składy wód złożowych stanowiących korozyjne środowisko dla stwardniałego zaczynu cementowego

Symbol wody/solanki	Mineralizacja ogólna [g/l]	Skład wody złożowej [g/litr]						Głębokość horyzontu wodonośnego [m]
		Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Na ⁺ i K ⁺	
A	0	0	0	0	0	0	0	–
B	336	203,1	0,7	0,8	30,5	1,9	85,5 13,0	3155÷3158
C	326	218,1	n.o.	0,9	19,8	36,1	48,2	2048÷ 2050

W tabeli 4 zamieszczono wyniki badań wytrzymałości na ściskanie oraz przepuszczalności dla gazu dla badanych próbek stwardniałych zaczynów cementowych. Można zauważyć, iż próbki nr 1 sporządzone z zaczynu na bazie cementu hutniczego CEM III/A 32,5 cechują się wyższą wytrzymałością mechaniczną na ściskanie, zwłaszcza w końcowych okresach badawczych (po 270 i 365 dniach), niż próbki nr 2 sporządzone z cementu WG. Przepuszczalność dla gazu próbek nr 1 (z cementu hutniczego) w wodzie wodociągowej i solance B (chlorkowej) jest równa zero, a próbki deponowanej w solance C (magnezowej) po 365 dniach wynosi $1,24 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$.

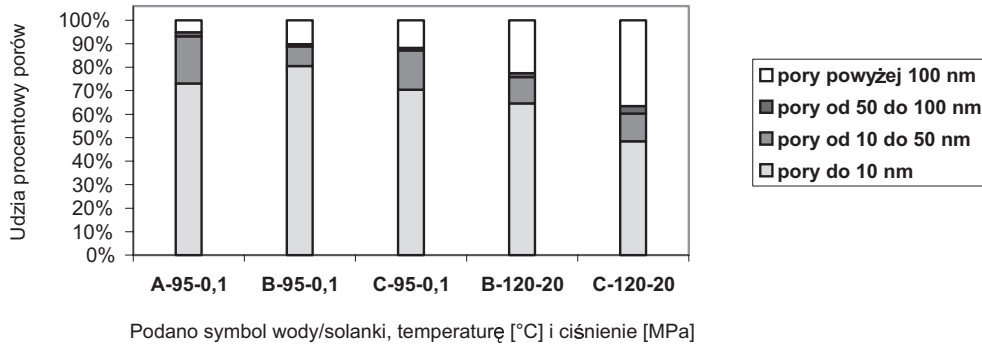
Dla próbki nr 2 sporządzonej z cementu WG obserwuje się przepuszczalność we wszystkich środowiskach. Największa wartość przepuszczalności notowana jest w przypadku próbek deponowanych w solance C (po 270 dniach przepuszczalność wynosi $3,65 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$, a po 365 dniach obserwuje się silne ubytki na powierzchni próbki uniemożliwiające wykonanie pomiarów.

Tabela 4

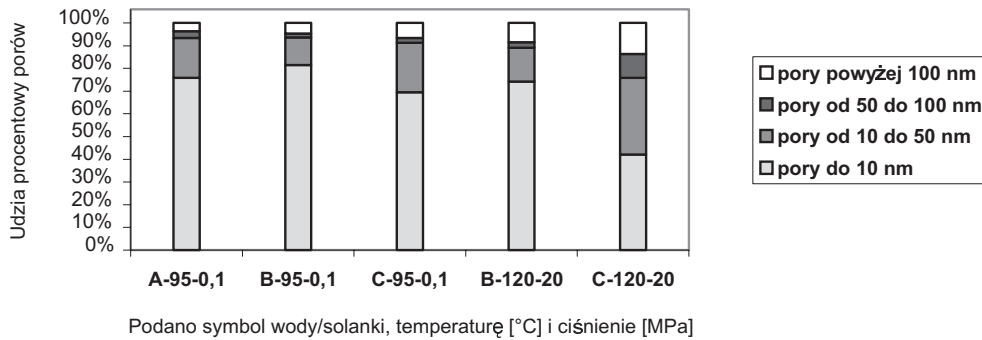
Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie oraz przepuszczalności dla gazu stwardniałych zaczynów cementowych o składzie nr 1 i nr 2 deponowanych w wodzie wodociągowej i solankach B i C

Czas deponowania	Skład nr 1 (cement CEM III/A 32,5)			Skład nr 2 (cement WG)		
	Wytrzymałość na ściskanie po czasie [MPa]					
	woda A	solanka B	solanka C	woda A	solanka B	solanka C
28 dni	26,1	23,4	28,3	32,6	30,7	24,6
90 dni	33,0	30,2	35,1	34,4	33,2	14,8
180 dni	35,0	38,5	38,3	40,5	36,2	14,1
270 dni	38,6	39,5	25,3	48,1	32,9	11,8
365 dni	40,0	41,9	16,0	35,3	30,6	10,3
Czas deponowania	Przepuszczalność dla gazu po czasie [$\times 10^{-15} \text{ m}^2$]					
	woda A	solanka B	solanka C	woda A	solanka B	solanka C
	28 dni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
90 dni	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,40
180 dni	0,00	0,00	0,33	0,00	0,03	2,80
270 dni	0,00	0,00	0,70	0,03	0,06	3,65
365 dni	0,00	0,00	1,24	0,04	0,09	ubytki

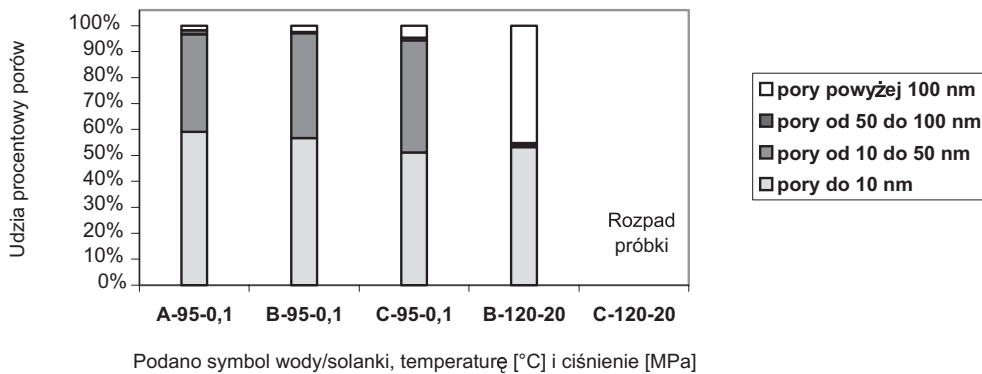
Na rysunkach 1, 2, 3 i 4 przedstawiono wyniki badań mikroporowatości stwardniałych zaczynów 1 i 2 eksponowanych przez 28 dni i 1 rok w wodzie i środowisku solanki o składzie B i C w zróżnicowanych warunkach otworowych.



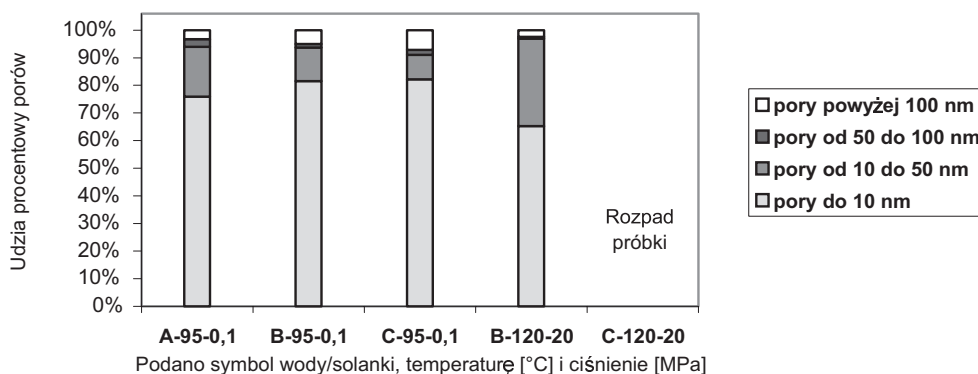
Rys. 1. Udział procentowy zawartości porów w stwardniałym zaczynie cementowym po 28 dniach deponowania. Skład nr 1 (CEM III/A)



Rys. 2. Udział procentowy zawartości porów w stwardniałym zaczynie cementowym po 365 dniach deponowania. Skład nr 1 (CEM III/A)



Rys. 3. Udział procentowy zawartości porów w stwardniałym zaczynie cementowym po 28 dniach deponowania. Skład nr 2 (cement WG)



Rys. 4. Udział procentowy zawartości porów w stwardniałym zaczynie cementowym po 365 dniach deponowania. Skład nr 1 (cement WG)

4. WNIOSKI

- Jak wykazały przeprowadzone badania, zaczyny solankowe sporządzone z cementu hutniczego CEM III A 32,5 NA i cementie wiertniczym WG zasadniczo różnią się trwałością w warunkach otworowych charakterystycznych dla głębokich otworów wiertniczych.
- Cechy wytrzymałościowe stwardniałych zaczynów na obydwu badanych cementach, jak i przepuszczalność podczas ekspozycji w solankach o składzie B i C (tab. 3), pogarszają się gwałtownie w przypadku zaczynów na cementie wiertniczym WG ekspozycyjnych w solance o składzie C, co prowadzi do szybkiej i zupełnej destrukcji już po 28 dniach ekspozycji.
- Solanki o składzie B i C zachowując zbliżony poziom zawartości chlorków 203÷218 g/l, różnią się zasadniczo, jeśli chodzi o zawartość jonów Mg^{2+} , co powoduje, że czynnikiem determinującym trwałość stwardniałych zaczynów w środowisku solanek o składzie B i C jest rozwój destrukcji w wyniku korozji magnezowej.
- W warunkach korozji magnezowej cement wiertniczy WG o niskiej zawartości C_3A C 3% uległ gwałtownej destrukcji już po 28 dniowej ekspozycji w solance o składzie C, przy czym szczególnie intensywna destrukcja stwardniałego zaczynu przebiega w warunkach otworowych charakterystycznych dla cementacji głębokich otworów (podwyższonych ciśnień i temperatur).
- W tak ekstremalnych warunkach ekspozycji zdecydowanie najwyższą trwałość wykazują zaczyny solankowe sporządzone z cementu hutniczego CEM II A 32,5 NA, a trwałość eksploatacyjna takich zaczynów wynika nie tylko z ich składu fazowego, ale także czynników kinetycznych uzależnionych od specyficznej mikroporowatości, a najwyższym udziałem porów żelowych i najniższej porowatości ogólnej.

LITERATURA

- [1] Brylicki W.: *Czynniki determinujące trwałość betonu i iniekcyjnych zaczynów cementowych*. Sympozjum Naukowo-Techniczne „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła – Płotki 2001

- [2] Gruener M.: *Korozja i ochrona betonu*. Warszawa, Arkady 1983
- [3] Kurdowski W.: *Korozja chlorkowa betonu*. Cement, Wapno, Beton, nr 2, 2002
- [4] Małolepszy J.: *Własności betonu z zastosowaniem cementu CEM III/A*. Symposium Naukowo-Techniczne „Cement hutniczy CEM III/A. Właściwości i perspektywy zastosowań w budownictwie”, Poznań, listopad 1997
- [5] Nelson E.B.: *Well Cementing*. Schlumberger Educational Service, Houston, Teksas, USA, 1990
- [6] Stryczek S., Brylicki W., Rzepka M.: *Oddziaływanie warunków otworowych na procesy destrukcji stwardniałych zaczynów cementowych stosowanych w wiertnictwie*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, t. 21/1, 200