

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

**BADANIA MIKROSTRUKTURY
STWARDNIAŁYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH
STOSOWANYCH DO USZCZELNIANIA
GŁĘBOKICH OTWORÓW WIERTNICZYCH******

1. WPROWADZENIE

Podstawowym celem cementowania każdej kolumny rur okładzinowych jest uszczelnienie przestrzeni pierścieniowej pomiędzy zapuszczanymi rurami a ścianą otworu wiertniczego oraz poprzednio zacementowaną kolumną rur. Szczególne znaczenie ma skuteczne zacementowanie głęboko zapuszczanych eksploatacyjnych kolumn rur okładzinowych. Wiąże się to z koniecznością wiarygodnego opróbowania poziomów perspektywicznych, uzyskania optymalnego wydobycia węglowodorów oraz bezpieczeństwem pracy w okresie eksploatacji odwiertu. Bardzo wysokie wymagania odnośnie do skuteczności uszczelniania przestrzeni pierścieniowej stawiane są szczególnie w przypadku wykonywania zabiegów cementowania w otworach gazowych, w tym również wierconych dla potrzeb podziemnego magazynowania gazu. Ma to związek z bardzo dużymi trudnościami w likwidowaniu migracji i wypływów gazu z przestrzeni międzyrurowych i pozarurowych. Dlatego też kluczową rolę w procesie prawidłowego uszczelniania otworu wiertniczego odgrywa rodzaj użytego zaczynu cementowego.

W otworze wiertniczym na dużych głębokościach panują specyficzne warunki. Stopień geotermiczny w odwiercie zmienia się w zależności od jego głębokości oraz budowy geologicznej górotworu (np. temperatura statyczna na dnie otworu wiertniczego w głębokości ok. 3000 metrów wynosi ok. 100÷120°C). Ciśnienie hydrostatyczne w otworze wiertniczym zależy od wysokości i ciężaru właściwego cieczy wiertniczej (np. na głębokości

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków.

** Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków.

*** Instytut Nafty i Gazu, Kraków, Oddział w Krośnie

**** Praca została zrealizowana w ramach badań statutowych WWiG AGH nr 11.11.190.01 oraz badań statutowych WIMiC AGH nr 11.11.160.117

ok. 3000 metrów w przypadku ciężkiego zaczynu cementowego ciśnienie to może wynosić ok. 60÷70 MPa). Wody złożowe (solanki) w dużym stopniu oddziałują na stwardniały zaczyn cementowy (szczególnie agresywne w stosunku do płaszcza cementowego są jony Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{2-}). Dlatego też zaczyny przeznaczone do dużych głębokości powinny zawierać w swoim składzie dodatki: podnoszące odporność termiczną, opóźniające wiązanie, obniżające filtrację oraz poprawiające odporność na korozję chemiczną wywołaną działaniem solanek złożowych [3, 5].

Przed zastosowaniem zaczynu cementowego w warunkach przemysłowych zwraca się głównie uwagę na jego gęstość, lepkość, czas gęstnienia, wiązanie, filtrację, odstój wody oraz wytrzymałość kamienia cementowego na ściskanie. Oprócz wymienionych parametrów należy jednak pamiętać o dużym znaczeniu typu powstałej mikrostruktury stwardniałego zaczynu, która w decydujący sposób wpływa na szczelność płaszcza stwardniałego zaczynu cementowego.

Jak wiadomo, charakter powstającej mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego zależy zarówno od rodzaju zastosowanego spoiwa wiążącego, jak i od warunków ekspozycji próbek.

Artykuł przedstawia wyniki badań laboratoryjnych prowadzonych dla przykładowych stwardniałych zaczynów cementowych eksponowanych 365 dni w różnych warunkach otworopodobnych.

2. WYTYPOWANIE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH DO BADAŃ ORAZ USTALENIE WARUNKÓW EKSPOZYCJI PRÓBEK

W celu wytypowania zaczynów cementowych do badań laboratoryjnych wzorowano się na recepturach stosowanych w krajowym przemyśle wiertniczym do uszczelnienia kolumn rur eksploatacyjnych na obszarze Niżu Polskiego (głębokość zapuszczania eksploatacyjnych kolumn rur okładzinowych wynosi tam ok. 3000÷3200 m).

Do badań wytypowano dwa zaczyny, różniące się między sobą rodzajem spoiwa wiążącego. Zaczyn pierwszy sporządzono z cementu hutniczego CEM III/A 32,5 zaś drugi z cementu wiertniczego WG. Ustalono współczynnik $w/c = 0,35$ (zaczyny zarabiano na 10-procentowej solance NaCl). Receptury zawierały ponadto: odpieniacz, upłynniacz i opóźniacz wiązania, a także lateks (18%), mączkę krzemionkową (20%) oraz hematyt (40%). Ilości dodatków odmierzane były w stosunku do suchej masy cementu. Dodatek hematytu spowodował wzrost gęstości zaczynów do 2000 kg/m³ w przypadku receptury z cementu hutniczego oraz 2030 kg/m³ dla receptury z cementu WG.

Po utwardzeniu próbki eksponowano w komorach cieplnych (temperatura 95°C, ciśnienie atmosferyczne) oraz autoklawach (temperatura 120°C, ciśnienie 20 MPa).

Próbki były zanurzone przez okres 365 dni w:

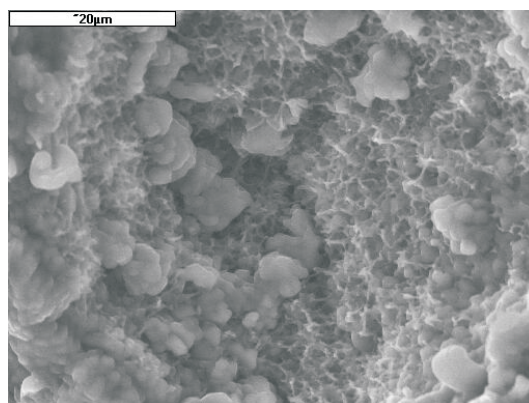
- solance A (o mineralizacji ogólnej 336 g/l i zawartości jonów agresywnych: $Mg^{+2} = 1,7$ g/l, $Cl^- = 203,1$ g/l oraz $SO_4^{2-} = 0,7$ g/l) z otworu B-6 (głębokość horyzontu wodonośnego 3155÷3158 m);
- solance B (o mineralizacji ogólnej 326 g/l i zawartości jonów agresywnych: $Mg^{+2} = 36,1$ g/l, $Cl^- = 218,1$ g/l oraz $SO_4^{2-} = 0,9$ g/l) z otworu K-11 (głębokość horyzontu wodonośnego 2048÷2050 m).

W solankach złożowych próbki narażone zatem były na szereg czynników agresywnych. Niszczące działanie jonów chlorkowych w stosunku do stwardniałego zaczynu cementowego polega głównie na ich reakcji z portlandytem, w wyniku czego powstaje łatwo rozpuszczalny chlorek wapniowy, który tworzy z produktami hydratacji cementu fazy ekspansywne. Działanie jonów magnezowych objawia się reakcjami transformacji portlandytu w brucyt, ekstrakcji jonów wapniowych Ca^{+2} z fazy CSH z utworzeniem brucytu, a także powstawaniem ekspansywnego uwodnionego zasadowego chlorku magnezu. Najgroźniejsze dla stwardniałego zaczynu jest działanie jonów siarczanowych. Czynnikiem atakującym jest jon SO_4^{2-} , a czynnikami atakowanymi wodorotlenek wapniowy, przechodzący w gips, oraz C_3A i uwodnione gliniany wapniowe tworzące ettringit. W porach stwardniałego zaczynu tworzą się wówczas trudno rozpuszczalne związki soli, co powoduje znaczne zwiększenie objętości, prowadząc do dużych naprężeń, a w skrajnych przypadkach rozsadzania i niszczenia struktury zaczynu [1, 2, 4].

3. BADANIA MIKROSTRUKTURY STWARDNIAŁYCH ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Badania mikrostruktury przeprowadzono metodą elektronowej mikroskopii skaningowej SEM z mikroanalizą rentgenowską. Badania te, dzięki zdolności rozdzielczej dochodzącej do 10 nm, umożliwiły obserwację obiektów bardzo niewielkich rozmiarów; przeprowadzono je na mikroskopie scaningowym JOEL model 5400 współpracującym z mikroskopem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), pozwalającym określić skład pierwiastkowy badanej powierzchni lub też badanego punktu.

Na rysunkach 1 i 2 (95°C) oraz 5–8 (120°C) przedstawiono mikrostrukturę stwardniałych zaczynów sporządzonych z cementu hutniczego. Rysunki 3 i 4 (95°C) oraz 9–12 (120°C) obrazują mikrostrukturę zaczynów z cementu WG.

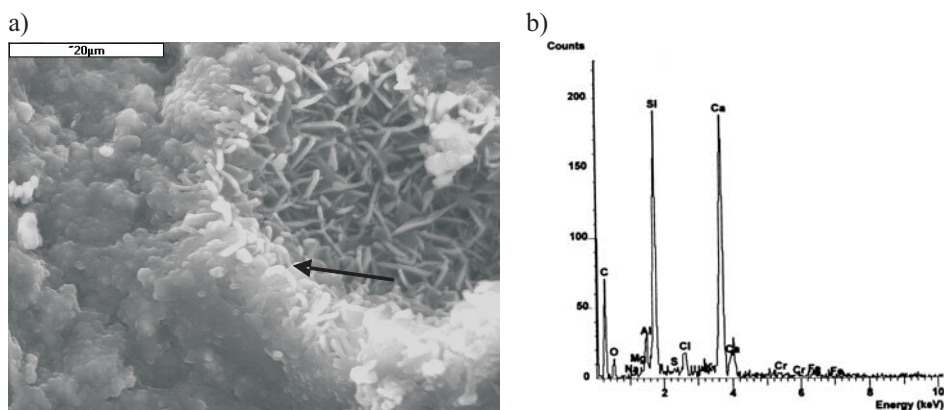


Rys. 1. Zaczyn H-A-95-0,1. Widoczne faza CSH modyfikowana chlorem, tzw. plaster pszczeli; pow. 2000×

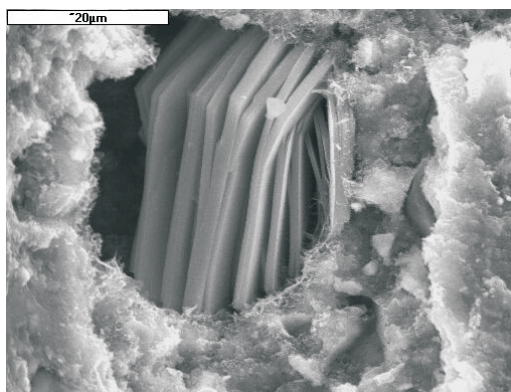
Poszczególne próbki oznaczono, podając symbolicznie rodzaj użytego spoiwa wiążącego, rodzaj solanki złożowej, temperaturę (°C) oraz ciśnienie (MPa) ekspozycji.

I tak np.:

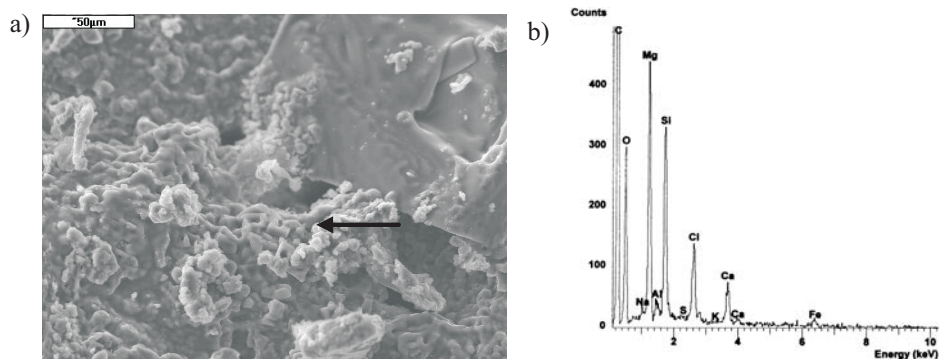
- H-A-95-0,1 oznacza stwardniały zaczyn cementowy powstały z cementu hutniczego CEM III/A 32,5 ekspozowany w solance A w temperaturze 95°C w ciśnieniu atmosferycznym (0,1 MPa);
- WG-B-120-20 oznacza stwardniały zaczyn cementowy powstały z cementu wiertniczego WG ekspozowany w solance B w temperaturze 120°C w ciśnieniu 20 MPa.



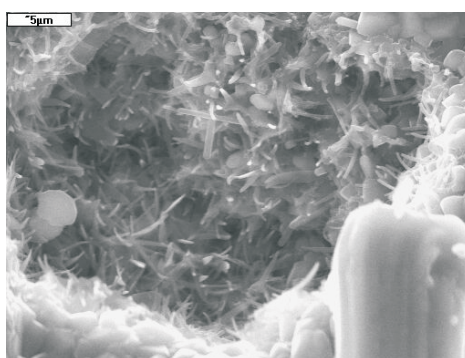
Rys. 2. Zaczyn H-B-95-0,1. Widoczna dobrze skryształizowana faza CSH tworząca przerosty z heksagonalną solą Friedela i uwodnionymi siarczanoglinianami wapniowymi (monosulfatem lub ettryngitem) i kalcytem; pow. 2000× (a). Analiza pierwiastkowa punktu na rysunku 2a. Obecność fazy CSH modyfikowanej jonami chloru, tworzącą przerosty z solą Friedela i monosulfatem oraz niewielkimi ilościami kalcytu (b)



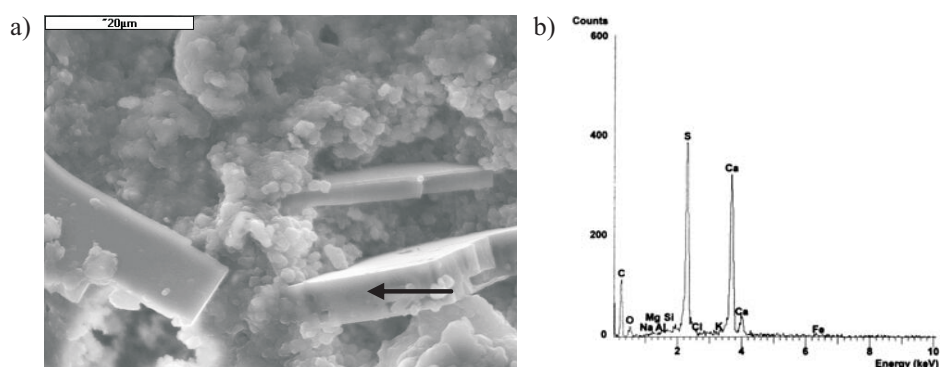
Rys. 3. Zaczyn WG-A-95-0,1. W matrycy zbudowanej z fazy CSH modyfikowanej chlorem widoczna pora kapilarna wypełniona zbliżnieniami heksagonalnych kryształów soli Friedela; pow. 2000×



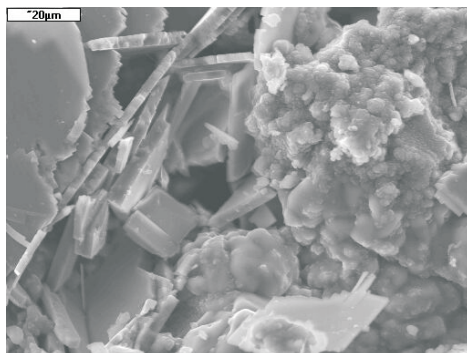
Rys. 4. Zaczyn WG-B-95-0,1. Widoczny zbity żel fazy CSH modyfikowany jonami chloru, tworzący przerosty z regularnymi kryształami halitu oraz nieregularnymi produktami o składzie zasadowego chlorku magnezu; pow. 500× (a). Analiza pierwiastkowa punktu na rysunku 4a. Obecność przerostów fazy CSH i zasadowego chlorku magnezu (b)



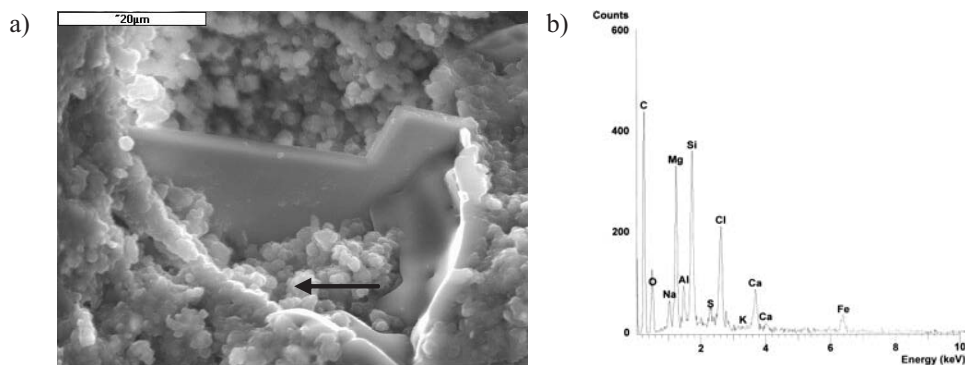
Rys. 5. Zaczyn H-A-120-20. Widoczna dobrze skrytalizowana faza CSH; pow. 3500×



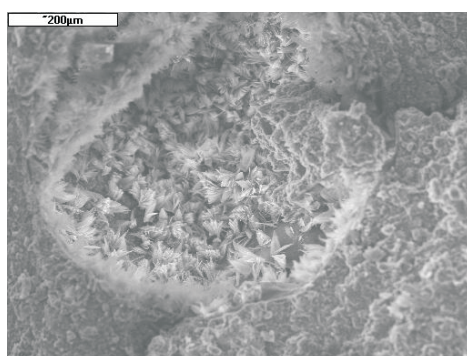
Rys. 6. Zaczyn H-A-120-20. Widoczne duże kryształy gipsu dwuwodnego, produktu korozji siarczano-magnezowej, tworzące przerosty z uwodnionym zasadowym chlorkiem magnezu; pow. 2000× (a). Analiza pierwiastkowa punktu na rysunku 6a. Obecność gipsu dwuwodnego (b)



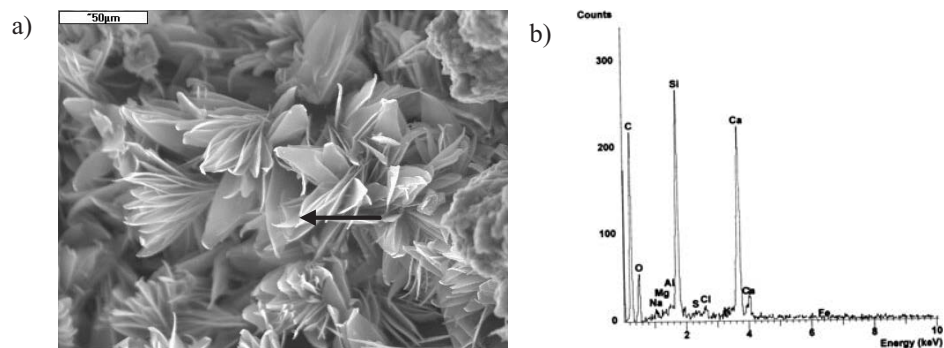
Rys. 7. Zaczyn H-B-120-20. Widoczne produkty korozji o pokroju płytkowym (gips) oraz kryształy halitu; pow. 1000×



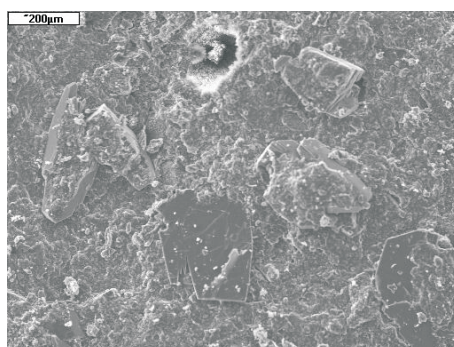
Rys. 8. Zaczyn H-B-120-20. Widoczne płytkowe kryształy gipsu dwuwodnego oraz skupienia drobno-kryształicznego zasadowego chlorku magnezu poprzerastane halitem; pow. 2000× (a). Analiza pierwiastkowa punktu na rysunku 8a. Obecność skupień zasadowego chlorku magnezu oraz hydrogranatów (b)



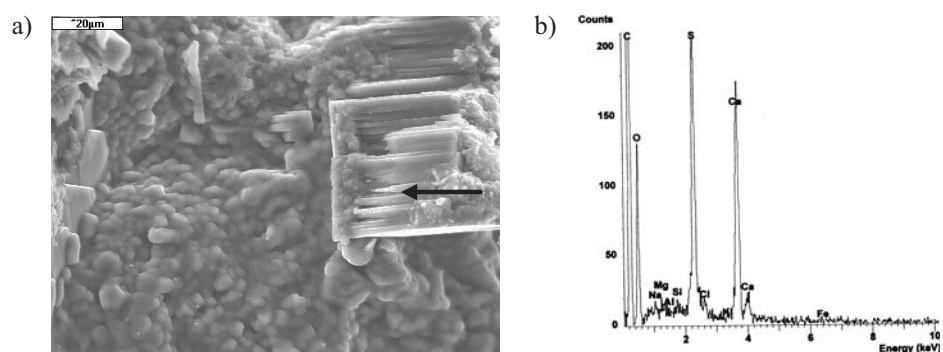
Rys 9. Zaczyn WG-A-120-20. W porze stwardniałego zaczynu widoczna dobrze skryształizowana faza tobermorytowa tworząca przerosty z halitem; pow. 150×



Rys. 10. Zaczyn WG-A-120-20. Widoczny dobrze skryształizowane kryształy tobermorytu – uwodnionych krzemianów wapniowych; pow. 1000× (a). Analiza pierwiastkowa punktu na rysunku 10a. Obecność fazy tobermorytowej – dobrze skryształizowanego uwodnionego krzemianu wapniowego (b)



Rys. 11. Zaczyn WG-B-120-20. Widoczne okazałe monokryształy gipsu – produktu korozji siarczanowo-magnezowej; pow. 100×



Rys. 12. Zaczyn WG-B-120-20. Widoczne produkty korozji siarczanowo-magnezowej w postaci gipsu dwuwodnego zanurzonego w masie fazy CSH, tworzącej przerosty z halitem NaCl i innymi produktami korozji; pow. 1000× (a). Analiza pierwiastkowa punktu na rysunku 12a. Obecność gipsu dwuwodnego – produktu korozji siarczanowo-magnezowej (b)

4. PODSUMOWANIE

1. Ze względu na zawartość poszczególnych jonów w solankach złożowych można stwierdzić, iż:
 - solanka A powoduje głównie korozję chlorkową oraz siarczanową,
 - solanka B wywołuje korozję magnezową (ponad 36 g/l Mg^{+2}) i siarczanową.
2. Badania mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych sporządzonych z cementu hutniczego CEM III/A 32,5 wykazały, iż dominującym produktami hydratacji są:
 - w solance „chlorkowej” A: faza CSH modyfikowana chlorem w postaci tzw. plastra pszczelego (w 95°C), a także produkty korozji siarczanowej w postaci gipsu dwuwodnego (w 120°C i 20 MPa);
 - w solance chlorkowo-magnezowej B: faza CSH, sól Friedela, halit, gips, przerosty zasadowego chlorku magnezu i hydrogranatów.
3. Badania mikrostruktury stwardniałych zaczynów cementowych sporządzonych z cementu WG wykazały, iż dominującym produktami hydratacji są:
 - w solance chlorkowej A: faza CSH modyfikowana chlorem, faza tobermorytowa (uwodnione krzemiany wapniowe), sól Friedela;
 - w solance chlorkowo-magnezowej B: przerosty zasadowego chlorku magnezu, monokryształy gipsu dwuwodnego.
4. Obecność jonów SO_4^{2-} w solankach złożowych wywołuje reakcje chemiczne, w wyniku których następuje transformacja portlandytu w gips dwuwodny – produkt korozji siarczanowej (rys. 6–8, 11, 12).
5. W środowisku solanki magnezowej portlandyt ulega przemianom, a kolejne reakcje chemiczne prowadzą do tworzenia się ekspansywnego zasadowego chlorku magnezowego (rys. 4, 8), który jest przyczyną szybkiej destrukcji próbek.
6. Uzyskane wyniki badań mikrostruktury potwierdzają obecność dużych ilości fazy CSH w zaczynach sporządzanych na cemencie hutniczym CEM III/A 32,5 (rys. 1, 2, 5) przy jednoczesnej zanikającej ilości portlandytu.
7. Wybór cementu do sporządzania zaczynów, które mają być zastosowane w ekstremalnych warunkach w głębokich otworach wiertniczych, powinien być podyktowany koniecznością zapewnienia możliwie najniższej zawartości portlandytu $Ca(OH)_2$ w produktach hydratacji zaczynów.

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] Nelson E.B.: *Well Cementing*. Houston, Teksas, USA, Schlumberger Educational Service 1990
- [4] 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, 2004
- [5] Stryczek S., Gonet A.: *Wymagania odnośnie zaczynów uszczelniających stosowanych w technologiach wiertniczych*. Sympozjum Naukowo-Techniczne „Cementy w budownictwie, robotach wiertniczych i inżynierskich oraz hydrotechnice”, Piła-Płotki 2001