

Wpływ korozji węglanowej związanej z sekwestracją CO₂ na stwardniałe zaczyny cementowe otrzymywane z zaczynów uszczelniających o niskiej gęstości

The effect of carbonate corrosion associated with CO₂ sequestration on hardened cement slurries obtained from low-density sealing slurries

Łukasz Kut

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Na całym świecie podejmowane są działania mające na celu ograniczenie emisji dwutlenku węgla do atmosfery poprzez wdrażanie coraz nowszych rozwiązań i technologii. Jednym ze sposobów ograniczających emisję CO₂ do atmosfery jest jego sekwestracja (składowanie pod ziemią). Technologia użyta do tego procesu zwana jest technologią CCS, która polega na wychwytywaniu CO₂ z instalacji przemysłowych, transportowaniu go do miejsca składowania oraz wtłoczeniu do wgłębnych struktur geologicznych. Zabiegi uszczelniające zarówno w płytkich, jak i bardzo głębokich otworach wiertniczych wymagają zastosowania specjalnie opracowanych receptur zaczynów cementowych odpornych na specyficzne warunki panujące na ich dnie. Bardzo istotne jest, aby zastosowany zaczyn cementowy posiadał odpowiednie parametry technologiczne oraz czasy gęstnienia i wiązania zapewniające bezpieczne jego zatłoczenie na dno otworu wiertniczego. Zaczyny cementowe powszechnie stosowane po zastosowaniu w otworach sekwestracyjnych pod wpływem rozpuszczonego w wodzie CO₂ mogą ulegać tzw. korozji węglanowej. Dlatego uszczelnianie otworów przeznaczonych do magazynowania dwutlenku węgla wymaga, by użyte zaczyny cementowe odznaczały się podwyższoną odpornością na korozję węglanową w długim okresie. Korozja węglanowa wpływa na parametry mechaniczne stwardniałych zaczynów cementowych w różnym stopniu oraz tempie, w zależności od zastosowanych składników, stosunku wodno-cementowego oraz warunków otworowych: temperatury i ciśnienia. Celem badań laboratoryjnych była analiza wpływu korozji węglanowej na zmiany parametrów technologicznych stwardniałych zaczynów cementowych otrzymywanych z zaczynów o niskiej gęstości, tzw. lekkich. Przebadane zostały receptury zaczynów cementowych, które mogą być zastosowane przez serwisy cementacyjne do uszczelniania górnych odcinków kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych. Badania były realizowane przy zastosowaniu cementów oraz pozostałych środków powszechnie stosowanych do sporządzania receptur płynnych zaczynów cementowych. Prowadzono badania parametrów technologicznych stwardniałych zaczynów cementowych po założonych okresach do 9 miesięcy od sporządzenia próbek. Po każdym okresie badań (3, 6 i 9 miesięcy) przeprowadzona została analiza wpływu korozji węglanowej na zmiany parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych w czasie. Otrzymywane wyniki badań laboratoryjnych wykazywały negatywny wpływ dwutlenku węgla na parametry technologiczne stwardniałych zaczynów cementowych oraz stopniowe osłabianie ich struktury i wytrzymałości. Z opracowanych receptur zaczynów cementowych sporządzono próbki stwardniałych zaczynów cementowych. Zaczyny cementowe wiązały przez 48 godzin w ustalonej temperaturze i ciśnieniu (warunki otworopodobne). Otrzymane próbki poddano badaniu: wytrzymałości na ściskanie, wytrzymałości na zginanie, przyczepności do rur stalowych.

Słowa kluczowe: zaczyn cementowy, stwardniały zaczyn cementowy, parametry reologiczne, parametry mechaniczne, parametry technologiczne, dwutlenek węgla, otwory sekwestracyjne.

ABSTRACT: Around the world, efforts are being made to reduce carbon dioxide emissions into the atmosphere by introducing increasingly innovative methods. One way to reduce CO₂ emissions is through sequestration (underground storage). The technology used for this process, called CCS, involves capturing CO₂ from industrial installations, transporting it to a storage site, and injecting it into subsurface geological structures. Sealing procedures in both shallow and very deep boreholes require the use of specially developed cement slurries that are resistant to the specific conditions at the bottom. It is crucial that the cement slurry used has the appropriate technological parameters and thickening and setting times to ensure its safe injection to the bottom of the borehole. Cement slurries commonly used in sequestration wells can be susceptible to so-called “carbonate corrosion” when exposed to CO₂ dissolved in water. Therefore, sealing wells intended for carbon dioxide storage requires the cement slurries to demonstrate increased resistance to long-term carbonate corrosion. Carbonate corrosion affects the mechanical properties of hardened cement slurries to varying degrees and rates, depending

Autor do korespondencji: Ł. Kut, e-mail: lukasz.kut@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 14.01.2026 r. Zatwierdzono do druku: 15.06.2026 r.

on the ingredients used, the water-cement ratio, and the well conditions: temperature and pressure. The aim of the laboratory research was to analyze the effect of carbonate corrosion on changes in the technological parameters of hardened cement slurries obtained from low-density, so-called "light" slurries. Formulations of cement slurries were tested, which could be used by cementing companies to seal the upper sections of casing strings in boreholes. The research was conducted using cements and other agents commonly used to prepare liquid cement slurry formulations. During the project, the technological parameters of hardened cement slurries were tested after predetermined periods of up to 9 months from sample preparation. After each test period (3, 6, and 9 months), an analysis was conducted of the impact of carbonate corrosion on the changes in the mechanical parameters of hardened cement slurries over time. The laboratory test results demonstrated a negative impact of carbon dioxide on the technological parameters of hardened cement slurries, and a gradual weakening of their structure and strength. Samples of hardened cement slurries were prepared from the developed cement slurry recipes. The cement slurries set for 48 hours at the specified temperature and pressure (wellbore-like conditions). The resulting samples were tested for: compressive strength, bending strength, adhesion to steel pipes.

Keywords: cement slurry, hardened cement slurry, rheological parameters, mechanical parameters, technological parameters, carbon dioxide, sequestration wellbores.

Wprowadzenie

W polskiej energetyce emisja dwutlenku węgla stanowi coraz istotniejszy problem i jest jedną z największych w Europie. Jeden ze sposobów, aby to zjawisko ograniczyć, stanowi wychwytywanie CO₂ oraz jego deponowanie pod powierzchnią Ziemi. Proces taki niesie za sobą również inne korzyści, np. zatłaczanie dwutlenku węgla do złoża ropy jest jedną z efektywniejszych metod wspomaganie wydobywania.

W przemyśle naftowym w naszym kraju do uszczelniania kolumny rur okładzinowych stosuje się konwencjonalne zaczyny cementowe na bazie cementu portlandzkiego lub wiertniczego „G” wraz z innymi składnikami regulującymi parametry płynnych i stwardniałych zaczynów cementowych. Zaczyny cementowe powszechnie stosowane po zastosowaniu w otworach sekwestracyjnych pod wpływem rozpuszczonego w wodzie CO₂ mogą ulegać tzw. korozji węglanowej. Ograniczenie oddziaływania CO₂ na kamień cementowy można uzyskać poprzez wprowadzenie do zaczynu cementowego dodatków puzzolanowych, takich jak pył elektrowniany, oraz materiałów zawierających duże ilości SiO₂, np. mączki krzemionkowej. Konieczne są również prowadzenie badań oraz analiza oddziaływania CO₂ na zmiany parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych w czasie (Lubaś i Krępilec, 2005; Tarkowski i Stopa, 2007; Uliasz-Bocheńczyk, 2012).

Uszczelnianie kolumny rur okładzinowych w zależności m.in. od warunków geologicznych, głębokości i innych odbywa się przy zastosowaniu zaczynów cementowych o różnej gęstości, m.in. lekkich (gęstość około 1,5–1,6 g/cm³), o normalnej gęstości (około 1,7–1,8 g/cm³) oraz ciężkich (od około 1,9 g/cm³ i więcej). W ostatnich latach widoczne jest znaczne nasilenie prac wiertniczych w rejonie przedgórza Karpat i w Karpatach, gdzie stosowane są zaczyny o obniżonej gęstości. Receptury zaczynów lekkich znajdują zastosowanie w otworach o głębokościach od około 1000 m do 1500 m. Temperatura panująca w tych otworach na określonych głębokościach może wynosić od około 30°C do 55°C, a ciśnienia denne od około

5 MPa do 30 MPa. Aby zaprojektować recepturę takiego zaczynu, najczęściej stosuje się lekkie dodatki, które pozwalają obniżyć gęstość zaczynu. Jednak obecność takich dodatków w strukturze zarówno płynnego, jak i stwardniałego zaczynu skutkuje pojawianiem się problemów w uzyskaniu jego wymaganych parametrów technologicznych (Rzepka i Kątna, 2006; Kremieniewski i Rzepka, 2009; Dębińska, 2012; Rzepka i Kremieniewski, 2017).

Receptury zaczynów lekkich są najczęściej stosowane do uszczelniania kolumn rur okładzinowych posadowionych na niewielkich głębokościach, dlatego też istotne jest uzyskanie odpowiedniego czasu przejścia od punktu początku wiązania do punktu końca wiązania. Zaczyny cementowe o niskiej gęstości stosowane są również podczas uszczelniania kolumn rur okładzinowych w warunkach obniżonego ciśnienia złożowego czy w strefach słabo zwięzłych. Odpowiednie zmniejszenie gęstości zaczynu umożliwia obniżenie wartości ciśnienia hydrostatycznego, co zapobiega ucieczce zaczynu cementowego w strefy słabo zwięzłe. Dodatkowo zaczyny o obniżonej gęstości mogą być stosowane w przypadku konieczności podniesienia cementu w przestrzeni pozarurowej na dużą wysokość, szczególnie w głębokich otworach wiertniczych (Kremieniewski i Kędziński, 2020; Rzepka i Kędziński, 2022).

Aby zaprojektować recepturę zaczynu lekkiego, stosuje się dodatek materiału wypełniającego, którego gęstość jest znacznie niższa niż gęstość cementu. Środki te pozwalają na obniżenie gęstości zaczynu i tym samym zastosowanie go w określonych warunkach geologicznych. Jednym z głównych wypełniaczy stosowanych podczas opracowywania lekkich zaczynów cementowych są dodatki lekkie, a środkiem należącym do tej grupy jest perlit. Stanowi on głównie kruszone szkło wulkaniczne. Struktura porowa perlitu charakteryzuje się obecnością zarówno porów otwartych, jak i zamkniętych. Pod wpływem działania ciśnienia hydrostatycznego pory otwarte zostają wypełnione cieczą, natomiast pory zamknięte ulegają destrukcji. Projektując zaczyn cementowy z dodatkiem perlitu jako głównego środka obniżającego gęstość zaczynu, należy

przyjąć, że jego gęstość przy ciśnieniu atmosferycznym będzie niższa niż założona i wymagana gęstość w otworze.

Innym dodatkiem mogącym obniżyć gęstość zaczynu cementowego jest mikrosfera, która pozwala na bardzo mocne obniżenie gęstości przy jednoczesnym zachowaniu dobrej wytrzymałości oraz niskiej przepuszczalności. Wyróżnia się mikrosferę ceramiczną, która jest pochodną pyłów piecowych, oraz mikrosferę szklaną. Zaczyny cementowe z dodatkiem mikrosfery w pewnych okolicznościach pozwalają na wyeliminowanie metody cementowania wielostopniowego. Głównym ograniczeniem w stosowaniu mikrosfery ceramicznej jest jej niska odporność na ciśnienie hydrostatyczne, dlatego też dodatek ten nie może być stosowany w zaczynach projektowanych do uszczelniania głębokich otworów, w których mogą występować wysokie ciśnienia. Mikrosfery ceramiczne ulegają zgniataniu pod wpływem ciśnienia, wskutek czego wzrasta gęstość zaczynu. Alternatywą dla mikrosfery ceramicznej jest mikrosfera szklana, która w zależności od rodzaju charakteryzuje się wyższą wytrzymałością mechaniczną, co znajduje przełożenie na większy zakres stosowalności.

Zaczyny cementowe zawierające dodatki lekkie wykazują przeważnie obniżone wartości parametrów mechanicznych, większą porowatość i przepuszczalność dla gazu, co wynika z obecności wypełniaczy i większego stosunku wodno-cementowego w porównaniu z zaczynami o wyższych gęstościach. W celu wyeliminowania tych niekorzystnych zmian zachodzących w strukturze zarówno płynnego, jak i stwardniałego zaczynu lekkiego stosuje się domieszki pozwalające na znaczną poprawę parametrów technologicznych opracowywanych receptur zaczynów cementowych. Obecność wypełniaczy oraz większej ilości wody może dodatkowo wpływać na obniżenie odporności stwardniałych zaczynów cementowych na korozję węglanową w czasie w przypadku zastosowania ich w otworach

sekwestracyjnych (Kremieniewski, 2020; Kremieniewski i Pikłowska, 2020; Rzepka i Kędziński, 2022).

Badania laboratoryjne

Metodyka

W Zakładzie Technologii Wiercenia w INiG – PIB wykonano pierwszy raz badania laboratoryjne mające na celu określenie wpływu korozji węglanowej na zmianę parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych wykonanych z zaczynów o niskiej gęstości, tzw. lekkich. Do realizacji tematu (w ramach badań własnych) wykorzystano receptury, które mogą znaleźć zastosowanie podczas uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach o temperaturach dennych od 30°C do 55°C. Podczas realizacji zadania przeprowadzono testy na sześciu recepturach, zaś w artykule zaprezentowano wyniki dla czterech wybranych składów (tabela 1) opracowanych dla czterech różnych temperatur: 30°C, 35°C, 50°C i 55°C.

Zaczyny cementowe zarabiano wodą wodociągową, do której dodawano kolejno środek regulujący czas wiązania, bentonit, chlorek wapnia, chlorek sodu, środek odpinający, upłynniający i obniżający filtrację. Pozostałe składniki sypkie (cement, nanocement, mikrosfera) mieszano ze sobą i wprowadzano następnie do wody zarobowej. Wszystkie zaczyny cementowe sporządzano na bazie cementu portlandzkiego CEM I 42,5 lub wiertniczego klasy G (PN-EN ISO 10426-1; PN-EN ISO 10426-2). Po sporządzeniu zaczynów cementowych mierzono ich: gęstość, rozlewność, odczyty z aparatu Fann, odstój wody, filtrację oraz czas gęstnienia (tabela 2). Niepewność uzyskanych zaprezentowanych wyników pomiarów oznaczono na podstawie klasy dokładności urządzeń pomiarowych na poziomie: dla pomiarów reologicznych – 0,2%.

Tabela 1. Składy zaczynów cementowych wykorzystanych do realizacji zadania wraz z udziałem procentowym poszczególnych dodatków

Table 1. Compositions of cement slurries used to complete the task, along with the percentage of individual additives

Skład zaczynu							
nr 1		nr 2		nr 3		nr 4	
Woda wodociągowa	*w/c = 0,9	Woda wodociągowa	*w/c = 0,81	Woda wodociągowa	*w/c = 0,84	Woda wodociągowa	*w/c = 1,06
Odpieniacz	0,5%	Odpieniacz	0,5%	Odpieniacz	0,5%	Odpieniacz	0,5%
Uplynniciarz	0,2%	Uplynniciarz	0,1%	Uplynniciarz	0,2%	Antyfiltrat	0,6%
Antyfiltrat	0,4%	Antyfiltrat	0,4%	Antyfiltrat	0,5%		
CaCl ₂	1,5%	CaCl ₂	1,0%	Opóźniacz	0,6%	Opóźniacz	0,4%
Bentonit	1,0%	Bentonit	0,6%	Bentonit	0,5%	Bentonit	1,6%
NaCl	10,0%	NaCl	10,0%	NaCl	10,0%	NaCl	10,0%
Mikrosfera	10,0%	Mikrosfera	10,0%	Mikrosfera	10,0%	Mikrosfera	15,0%
Nanocement	10,0%	Nanocement	10,0%	Nanocement	10,0%	Nanocement	10,0%
Cement CEM I 42,5	100%	Cement CEM I 42,5	100%	Cement CEM I 42,5	100%	Cement G	100%

Wyniki badań

Tabela 2. Parametry reologiczne zaczynów cementowych wykorzystanych do realizacji zadania

Table 2. Rheological parameters of cement slurries used to complete the task

Parametry technologiczne		Nr składu, temperatura							
		Nr 1, 30°C		Nr 2, 35°C		Nr 3, 50°C		Nr 4, 55°C	
Rozlewność [mm]		250		220		240		250	
Gęstość [g/cm³]		1,51		1,56		1,56		1,45	
Odstój wody [%]		2,0		1,0		1,8		2,2	
Odczyty z aparatu Fann [obr/min]	600	146		123		244		118	
	300	88		66		125		48	
	200	57		50		74		31	
	100	40		38		33		11	
	60	34		26		20		8	
	30	29		18		12		5	
	6	19		14		6		2	
	3	14		12		5		1	
Czas gęstnienia [h-min], 25°C, 5 MPa		30 Bc*	100 Bc	30 Bc	100 Bc	30 Bc	100 Bc	30 Bc	100 Bc
		>6-00	–	6-35	>6-00	6-35	7-22	5-52	6-32
Filtracja [cm³/30 min]		214,0		144,0		194,0		234,0	

* Bc – oznacza jednostkę Beardena, za pomocą której oznaczana jest konsystencja zaczynu cementowego: poniżej 30 Bc zaczyn jest przetłaczalny (tłoczenie jest możliwe, choć utrudnione do konsystencji 70 Bc). Powyżej konsystencji 70 Bc aż do granicznej wartości 100 Bc (koniec gęstnienia, przetłaczalności) zaczyn jest praktycznie nieprzetłaczalny.
– brak danych.

Kolejnym etapem po wykonaniu pomiarów reologicznych było wykonanie próbek stwardniałych zaczynów cementowych (rysunek 1), które poddano działaniu dwutlenku węgla przez okres do 9 miesięcy od ich sporządzenia. Przygotowane próbki przechowywane były pod ciśnieniem w autoklawach wykonanych ze stali nierdzewnej w cieplarni, w ustalonej temperaturze w wodzie wodociągowej oraz wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla. Próbki stwardniałych zaczynów cementowych po 3, 6 i 9 miesiącach od ich sporządzenia poddano badaniom wytrzymałości na ściskanie, zginanie i przyczepności do rur stalowych. Wykonane zostały również porównawcze pomiary początkowe do 7 dni od sporządzenia próbek stwardniałych zaczynów cementowych (tabela 3).

Tabela 3. Początkowe parametry mechaniczne stwardniałych zaczynów cementowych

Table 3. Initial mechanical parameters of hardened cement slurries

Skład numer	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Przyczepność do rur stalowych [MPa]
1	7,6	7,50	1,4
2	8,5	9,75	2,2
3	10,5	9,75	1,8
4	4,9	9,75	1,4



Rysunek 1. Przykładowe próbki stwardniałych zaczynów cementowych przygotowane do realizacji badań

Figure 1. Samples of hardened cement slurries prepared for research

Tabela 4. Parametry mechaniczne stwardniałych zaczynów cementowych przetrzymywanych w wodzie i wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla

Table 4. Mechanical parameters of hardened cement slurries kept in water and water saturated with carbon dioxide

Skład numer	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]			Wytrzymałość na zginanie [MPa]			Przyczepność do rur stalowych [MPa]		
	Po 3 m-cach	Po 6 m-cach	Po 9 m-cach	Po 3 m-cach	Po 6 m-cach	Po 9 m-cach	Po 3 m-cach	Po 6 m-cach	Po 9 m-cach
1 H ₂ O	18,3	20,5	14,3	8,25	7,5	7,0	3,3	3,5	2,4
1 CO ₂	12,6	10,6	9,1	9,0	8,25	8,0	3,9	3,8	3,9
2 H ₂ O	17,4	18,6	17,0	9,0	9,0	8,5	2,3	2,7	3,0
2 CO ₂	16,1	13,3	11,8	9,0	9,0	8,75	4,7	7,1	6,7
3 H ₂ O	15,6	19,5	17,8	9,75	8,25	8,0	1,8	2,1	2,0
3 CO ₂	14,6	13,1	8,6	9,75	8,25	7,5	2,1	4,1	5,4
4 H ₂ O	12,8	13,1	9,4	9,0	7,5	7,0	1,3	1,6	1,4
4 CO ₂	10,3	8,3	7,1	9,75	7,5	7,0	2,5	2,3	3,9

W tabelach 3 i 4 przedstawiono szczegółowe wyniki badań parametrów technologicznych z wybranych stwardniałych zaczynów cementowych. Przeprowadzone początkowe badania parametrów mechanicznych dla stwardniałych zaczynów cementowych wykonanych ze składów o niskiej gęstości wykazały, że do 7 dni od ich wykonania wytrzymałości na ściskanie próbek przetrzymywanych w czystej wodzie wodociągowej bez udziału dwutlenku węgla mieściły się w przedziale od 4,9 MPa do 10,5 MPa. Najniższe wartości wytrzymałości na ściskanie otrzymano dla próbek o najwyższym współczynniku w/c (próbka nr 1 – w/c = 0,9 i próbka nr 4 – w/c = 1,09). Badania wytrzymałości stwardniałych zaczynów na zginanie wykazały, że po początkowych pomiarach otrzymano wyniki porównywalne dla trzech próbek – nr 2, 3 i 4 – i wynosiły one 9,75 MPa, z wyjątkiem próbki nr 1, dla której wytrzymałość na zginanie była niższa i wyniosła jedynie 7,5 MPa. Pomiar przyczepności stwardniałych zaczynów do rur stalowych wykazały podobną zależność względem wytrzymałości na ściskanie i najniższe wartości otrzymano dla próbek o najwyższym współczynniku w/c (próbka nr 1 i nr 4), dla których otrzymano wartość równą 1,4 MPa.

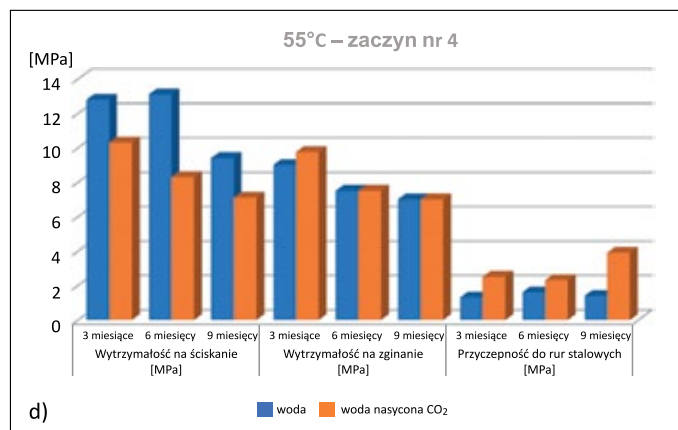
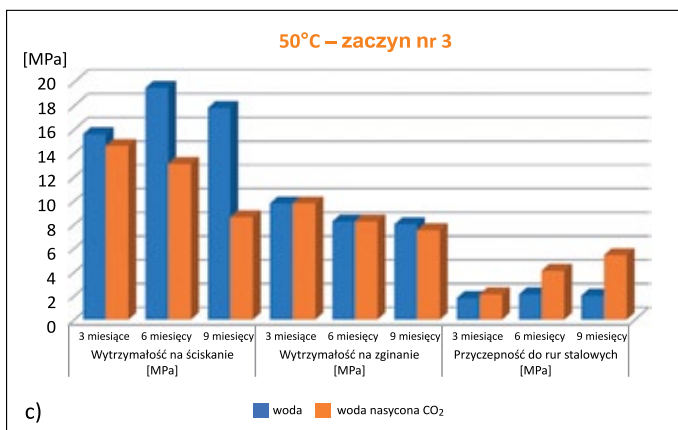
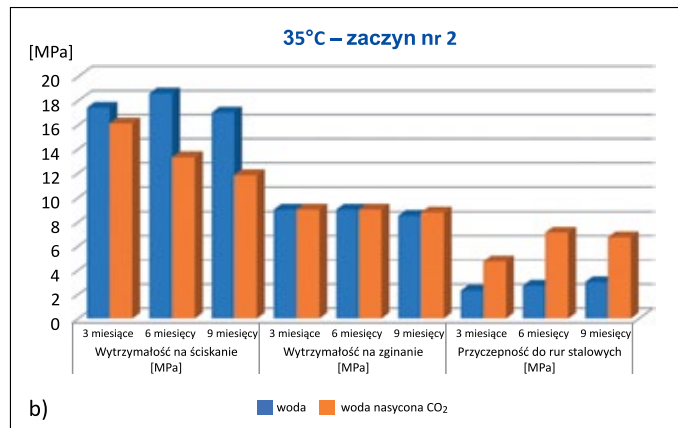
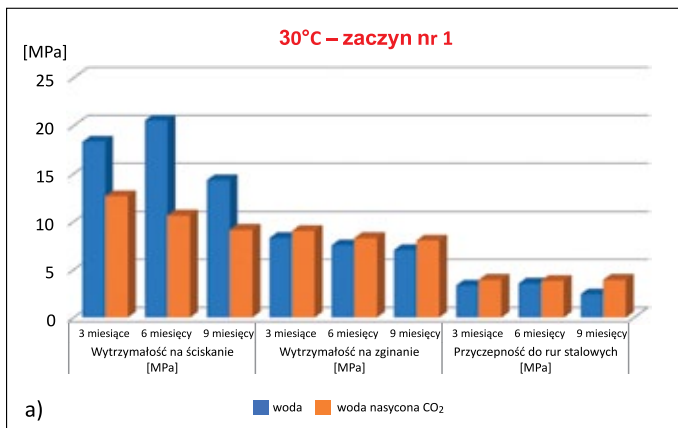
Kolejne pomiary parametrów mechanicznych wykonano po 3, 6 i 9 miesiącach sezonowania próbek w wodzie wodociągowej i wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla, a otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 4 oraz zobrazowano graficznie na rysunkach 2a–2d.

Pierwszym badaniem parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych było wykonanie pomiarów wytrzymałości próbek na ściskanie. Przeprowadzone badania wykazały, że wyższe wytrzymałości na ściskanie po każdym okresie badań otrzymywano dla próbek sezonowanych w wodzie wodociągowej bez udziału CO₂. Po okresie 9 miesięcy sezonowania próbek najwyższą różnicę na korzyść próbki niemającej kontaktu z dwutlenkiem węgla odnotowano dla

zaczynu nr 3. Żadna z próbek nie odznaczała się podwyższoną odpornością na korozję węglanową i w każdym przypadku zarejestrowano spadek wytrzymałości na ściskanie wraz z upływem czasu dla próbek sezonowanych w środowisku CO₂, a najwyższą różnicę odnotowano dla zaczynu nr 3 (14,6 MPa po 3 miesiącach i 8,6 MPa po 9 miesiącach). Najniższy spadek wytrzymałości na ściskanie pod wpływem korozji węglanowej odnotowano dla zaczynu nr 4 (10,3 MPa po 3 miesiącach i 7,1 MPa po 9 miesiącach).

Drugim mierzonym parametrem były badania wytrzymałości stwardniałych zaczynów cementowych na zginanie, które wykazały, że po każdym założonym okresie otrzymane wyniki były porównywalne dla próbek przetrzymywanych w wodzie wodociągowej do tych analogicznych, sezonowanych w wodzie wodociągowej nasyconej dwutlenkiem węgla. Różnice w wynikach nie przekraczały 1 MPa. Po 3 miesiącach sezonowania próbek nieznacznie wyższe wartości wytrzymałości na zginanie w większości przypadków otrzymano dla próbek poddanych działaniu CO₂, co wynika z zachodzącego procesu karbonatyzacji (doszczelniania matrycy cementowej). Końcowe pomiary po 9 miesiącach wykazały zaś, że proces karbonatyzacji stopniowo ustępował i różnice w wynikach zanikały, były porównywalne (zaczyn nr 4), a w niektórych przypadkach wyższe wyniki odnotowano w przypadku próbek, które nie miały kontaktu z dwutlenkiem węgla (zaczyn nr 3).

Ostatnim mierzonym parametrem mechanicznym stwardniałych zaczynów cementowych były pomiary ich przyczepności do rur stalowych. Otrzymane wyniki wykazały, że po każdym okresie badań (po 3, 6 i 9 miesiącach) zmierzono wyższe wartości dla próbek przetrzymywanych w wodzie wodociągowej nasyconej dwutlenkiem węgla. Po 3 miesiącach sezonowania próbek najwyższą różnicę odnotowano dla zaczynu nr 2 (2,3 MPa – H₂O i 4,7 MPa – CO₂). Końcowe pomiary po 9 miesiącach wykazały, że w większości zaczynów różnica na korzyść próbek



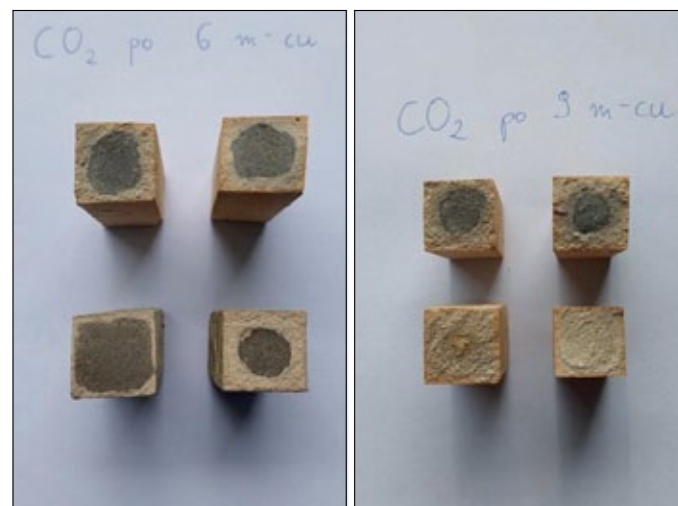
Rysunek 2a–d. Parametry mechaniczne próbek wykonanych z zaczynów nr 1, 2, 3, 4 po 3, 6 i 9 miesiącach ich sezonowania w wodzie i wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla

Figure 2a–d. Mechanical parameters of samples made from cement slurries no. 1, 2, 3, 4 after 3, 6 and 9 months of aging in water and water saturated with carbon dioxide

przechowywanych w środowisku CO₂ była jeszcze większa i w przypadku dwóch próbek wynosiła około 3,5 MPa (zaczyny 2 i 3). Najwyższe przyczepności do rur stalowych po 9 miesiącach otrzymano dla próbki wykonanej z zaczynu nr 2 i wynosiły one odpowiednio 3,0 MPa – H₂O i 6,7 MPa – CO₂. Próbki przechowywane w wodzie wodociągowej nasyconej dwutlenkiem węgla wykazywały wzrost przyczepności do rur stalowych wraz z upływem czasu i w każdym okresie były wyższe od tych przechowywanych w czystej wodzie wodociągowej. Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe przekroje przez próbki stwardniałych zaczynów cementowych po 6 i 9 miesiącach ich sezonowania w środowisku dwutlenku węgla. Na fotografiach widoczne jest korozyjne oddziaływanie dwutlenku węgla oraz okrągły obszar jego wnikania w próbki, który powiększa swoją średnicę wraz z upływem czasu.

Wnioski i podsumowanie

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



Rysunek 3. Przykładowe przekroje próbek stwardniałych zaczynów cementowych po 6 i 9 miesiącach ich sezonowania w wodzie nasyconej CO₂

Figure 3. Sample cross-sections of hardened cement slurry samples after 6 and 9 months of aging in CO₂-saturated water

1. Podczas realizacji tematu badaniom laboratoryjnym poddano receptury zaczynów uszczelniających o niskiej gęstości do zastosowania w temperaturach 30°C, 35°C, 50°C i 55°C.

- Zaczyny te zarabiane były wodą wodociągową wraz z innymi dodatkami poprawiającymi parametry technologiczne zarówno zaczynów, jak i otrzymanych z nich stwardniałych zaczynów cementowych.
2. Przebadane lekkie zaczyny cementowe posiadały gęstości od 1450 kg/m^3 do 1560 kg/m^3 i były to zaczyny cementowe mogące znaleźć zastosowanie podczas uszczelniania kolumn rur okładzinowych w naszym kraju w górnych odcinkach otworów wiertniczych lub w formacjach chłonnych i słabo zwięzłych.
 3. Parametry technologiczne wybranych zaczynów cementowych można z powodzeniem regulować dodatkami powszechnie stosowanymi w krajowym przemyśle wiertniczym.
 4. Zaczyny cementowe charakteryzowały się dobrymi parametrami reologicznymi z wyjątkiem zbyt wysokiej filtracji przekraczającej $140,0 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$, a w niektórych składach nawet $200,0 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$.
 5. Wszystkie zaczyny cementowe przedstawione w artykule wykazywały odstój wody wolnej wynoszący od 1,0 (skład nr 2) do 2,2% (skład nr 4).
 6. Rozlewności zaczynów mieściły się w przedziale od 220 mm do 250 mm.
 7. Stwardniałe zaczyny cementowe powstałe po związaniu cechowały się niskimi parametrami mechanicznymi po początkowych badaniach w okresie do 7 dni od ich sporządzenia. Wytrzymałości na ściskanie próbek przetrzymywanych w wodzie wodociągowej do 7 dnia mieściły się w przedziale od 4,9 MPa (zaczyn nr 4) do 10,5 MPa (zaczyn nr 3). Najniższe wyniki otrzymano dla próbek wykonanych z receptur o najwyższym współczynniku wodno-cementowym (w/c), zaczyny nr 1 i 4.
 8. Przeprowadzone początkowe pomiary wytrzymałości stwardniałych zaczynów cementowych na zginanie wykazały, że mieściły się one w przedziale od 7,5 MPa (zaczyn nr 1) do 9,75 MPa (zaczyny nr 2, 3 i 4).
 9. Badania początkowych przyczepności stwardniałych zaczynów do rur stalowych wykazały, że były one niskie i mieściły się w przedziale od 1,4 MPa (zaczyny nr 1 i 4) do 2,2 MPa (zaczyn nr 2). Najniższe wyniki otrzymano dla próbek wykonanych z receptur o najwyższym współczynniku wodno-cementowym (w/c), zaczyny nr 1 i 4.
 10. Przeprowadzone badania dla wybranych receptur wykazały, że wyższe wytrzymałości na ściskanie po każdym okresie badań otrzymywano dla próbek sezonowanych w wodzie wodociągowej bez udziału CO_2 .
 11. Przeprowadzone badania wytrzymałości stwardniałych zaczynów cementowych na ściskanie wykazały, że żadna z próbek nie odznaczała się podwyższoną odpornością na korozję węglanową już od pierwszego okresu badań, wykonanych po 3 miesiącach od ich sporządzenia.
 12. W każdym przypadku zarejestrowano spadek wytrzymałości na ściskanie wraz z upływem czasu dla próbek sezonowanych w środowisku CO_2 , a najwyższą różnicę (najniższa odporność na korozję węglanową w czasie do 9 miesięcy) odnotowano dla zaczynu nr 3 (14,6 MPa po 3 miesiącach i 8,6 MPa po 9 miesiącach). Najmniejszy spadek wytrzymałości na ściskanie pod wpływem korozji węglanowej (najwyższa odporność na korozję węglanową w czasie do 9 miesięcy) odnotowano dla zaczynu nr 4 (10,3 MPa po 3 miesiącach i 7,1 MPa po 9 miesiącach).
 13. Badania wytrzymałości stwardniałych zaczynów cementowych na zginanie wykazały, że po każdym założonym okresie otrzymane wyniki były porównywalne dla próbek przetrzymywanych w wodzie wodociągowej do tych analogicznych, sezonowanych w wodzie wodociągowej nasyconej dwutlenkiem węgla. Różnice w wynikach po każdym okresie badań nie przekraczały 1 MPa.
 14. Wykonane badania przyczepności stwardniałych zaczynów do rur stalowych wykazały, że po każdym okresie badań (po 3, 6 i 9 miesiącach) zmierzono wyższe wartości dla próbek przetrzymywanych w wodzie wodociągowej nasyconej dwutlenkiem węgla.
 15. Po 3 miesiącach sezonowania próbek najwyższą różnicę odnotowano dla zaczynu nr 2 (2,3 MPa w H_2O do 4,7 MPa w CO_2). Końcowe pomiary po 9 miesiącach wykazały natomiast, że w większości zaczynów różnica na korzyść próbek przetrzymywanych w środowisku CO_2 była jeszcze większa i w przypadku dwóch próbek wynosiła około 3,5 MPa (zaczyny 2 i 3).
 16. Najwyższe przyczepności do rur stalowych po 9 miesiącach otrzymano dla próbek wykonanych z zaczynu nr 2 i wynosiły one odpowiednio 3,0 MPa – H_2O i 6,7 MPa – CO_2 . Próbki przetrzymywane w wodzie wodociągowej nasyconej dwutlenkiem węgla wykazywały wzrost przyczepności do rur stalowych wraz z upływem czasu i po każdym okresie badań były wyższe od tych przetrzymywanych w czystej wodzie wodociągowej.
- Zaprezentowane w artykule badania dały wstępne informacje o tym, jaki wpływ na zmiany parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów otrzymanych z zaczynów cementowych o niskiej gęstości ma ich kontakt z CO_2 . Pozwoliły także określić możliwości zastosowania zaczynów lekkich przez serwisy cementacyjne do uszczelniania otworów przeznaczonych do magazynowania dwutlenku węgla.
- Przeprowadzone badania odporności stwardniałych zaczynów cementowych na korozję węglanową były pierwszy raz prowadzone na stwardniałych zaczynach otrzymanych z zaczynów o niskiej gęstości, tzw. lekkich. Na podstawie

przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników można stwierdzić, że wybrane do realizacji tematu receptury zaczynów nie nadają się do zastosowania w procesie cementowania kolumn rur okładzinowych w warunkach występowania korozji węglanowej. Już po okresie 3 miesięcy sezonowania próbek w środowisku CO₂ można zauważyć, jak duży negatywny wpływ na parametry mechaniczne stwardniałych zaczynów cementowych ma korozja węglanowa, szczególnie w przypadku wytrzymałości próbek na ściskanie.

Przeprowadzone badania wykazały, że po ostatnim okresie 9 miesięcy różnice w otrzymanych wynikach wytrzymałości na ściskanie były znaczne w porównaniu z próbkami, które nie miały kontaktu z CO₂. Badania przyczepności ukazały odwrotną zależność, jednak wynika to z procesu karbonatyzacji, który nie ma aż takiego wpływu na przyczepność na kontakcie stwardniały zaczyn–stal w porównaniu z pozostałymi parametrami mechanicznymi. Na podstawie analizy otrzymanych wyników można stwierdzić, że konieczne jest prowadzenie dalszych badań laboratoryjnych nad modyfikacjami zaczynów cementowych o niskiej gęstości w celu poprawy odporności mechanicznej otrzymanych z nich stwardniałych zaczynów na korozyjne działanie dwutlenku węgla.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wpływ korozji węglanowej związanej z sekwestracją CO₂ na stwardniałe zaczyny cementowe otrzymywane z zaczynów uszczelniających o niskiej gęstości* – zlec. wewn. INiG – PIB 0061/KW/25/01 było realizowane w ramach umowy zawartej pomiędzy Ministerstwem Edukacji i Nauki w Warszawie a INiG – PIB w Krakowie. Nr archiwalny: DK-4100-39/25.

Literatura

- Dębińska E., 2012. Ocena działania dodatków opóźniających czas wiązania zaczynów cementowych na podstawie badań laboratoryjnych. *Nafta-Gaz*, 4: 225–232. <<https://inig.pl/magazyn/nafta-gaz/NAFTA-GAZ-2012-04-02.pdf>> (dostęp: 17.06.2026).
- Kremieniewski M., 2020. Analiza parametrów technologicznych wybranych zaczynów lekkich stosowanych do uszczelniania płytkich otworów o temperaturze do 45°C. *Nafta-Gaz*, 10: 710–718. DOI: 10.18668/NG.2020.10.06.
- Kremieniewski M., Kędziński M., 2020. Wpływ wybranych domieszek obniżających gęstość na parametry zaczynu cementowego. *Nafta-Gaz*, 3: 143–153. DOI: 10.18668/NG.2020.03.01.
- Kremieniewski M., Piłowska A., 2020. Receptura zaczynu lekkiego do uszczelniania otworów w strefie niskich ciśnień złożowych. *Nafta-Gaz*, 9: 577–584. DOI: 10.18668/NG.2020.09.03.
- Kremieniewski M., Rzepka M., 2009. Wpływ procesu ogrzewania na reologię modyfikowanych zaczynów cementowych. *Nafta-Gaz*, 10: 775–781. <<https://inig.pl/magazyn/nafta-gaz/NAFTA-GAZ-2009-10-05.pdf>> (dostęp: 17.06.2026).
- Lubaś J., Krępulec P., 2005. Polski przemysł naftowy pionierem sekwestracji CO₂ w Europie. *Konferencje i referaty, Szejk, lipiec 2005*.
- Rzepka M., Kątna Z., 2006. Zaczyny cementowe z dodatkiem mikro-cementu do uszczelniania rur okładzinowych w warunkach wysokich temperatur i ciśnień złożowych. *Nafta-Gaz*, 7–8: 364–369.
- Rzepka M., Kędziński M., 2022. Badania statycznej wytrzymałości strukturalnej zaczynów cementowych o obniżonej gęstości przeznaczonych do uszczelniania otworów wiertniczych. *Nafta-Gaz*, 3: 197–207. DOI: 10.18668/NG.2022.03.04.
- Rzepka M., Kremieniewski M., 2017. Zaczyny cementowe do uszczelniania głębokich otworów wiertniczych. *Oil and Gas Engineering, Poltava National Technical University*, 2: 43–56. <<https://journals.nupp.edu.ua/oge/issue/view/14/4#page=50>> (dostęp: 17.06.2026).
- Tarkowski R., Stopa J., 2007. Szczelność struktury geologicznej przeznaczonej do podziemnego składowania dwutlenku węgla. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 23(1):129–137.
- Uliasz-Bocheńczyk A. (red.), 2012. Zaczyny cementowe w technologiach wiertniczych geologicznego składowania CO₂. *Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków*.

Akty normatywne

- PN-EN ISO 10426-1 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – część 1: Specyfikacja.
- PN-EN ISO 10426-2 Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – część 2: Badania cementów wiertniczych.



Mgr inż. Łukasz KUT

Starszy specjalista badawczo-techniczny
w Zakładzie Technologii Wiercenia
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: lukasz.kut@inig.pl