

Marcin Kremieniewski

Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Modyfikacja przestrzeni porowej kamieni cementowych

Wprowadzenie

W trakcie uszczelniania kolumn rur, zarówno w otworach gazowych, jak i przeznaczonych do sekwestracji CO₂, ważnym aspektem jest wyeliminowanie mikronieszczelności płaszczu cementowego. Istnieje możliwość przeprowadzenia za pomocą porozymetru Auto Pore badań porowatości stwardniałych zaczynów uszczelniających, które pozwalają na oznaczenie średnicy, objętości oraz rozkładu makroporów i mezoporów; ponadto można określić przepuszczalność kamienia cementowego.

Określenie przestrzeni porowej kamieni cementowych oraz zmiany porowatości w czasie pozwala na dobór opty-

malnych parametrów zaczynu, który po związaniu odznaczać się będzie niską porowatością i przepuszczalnością, co wpłynie 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, natomiast od niedawna dodatkowo prowadzone są badania porowatości powstałego kamienia cementowego.

Porowatość ciał stałych

W strukturze większości ciał stałych występują wolne przestrzenie (pory) o różnych wymiarach oraz kształtach. Przestrzenie te połączone są ze sobą, tworząc rozległą, nieregularną siatkę. Porowatość ośrodka porowego lub szczelinowego to typowy parametr fenomenologiczny. Nie opisuje ona kształtu porów (szczelin) ani nie mówi o ich przebiegu, jedynie wyraża udział przestrzeni porowej w objętości badanej próbki.

Z powyższego stwierdzenia wynikają następujące własności porowatości jako parametru fizycznego:

- porowatość ma zawsze wartość dodatnią i mieści się w zakresie (0÷1), przy czym nigdy nie osiąga swojej teoretycznej górnej granicy,
- porowatość jest parametrem bezwymiarowym, wyraża się ją w ułamku całości lub najczęściej procentowo.

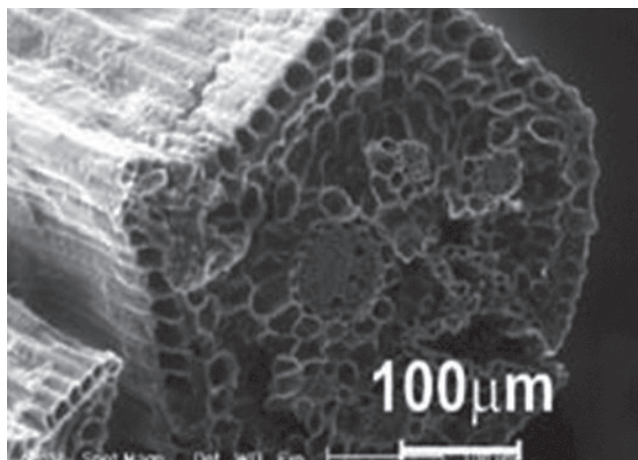
Tablica 1. Przykładowe wartości porowatości niektórych materiałów ceramicznych

Rodzaj badanej próbki	Porowatość [%]
Materiały ziarniste ogniotrwałe	40÷60
Materiały budowlane	30÷40
Kamienie cementowe	20÷40
Porcelana	< 2
Ceramika specjalna	< 5
Szkło	< 1

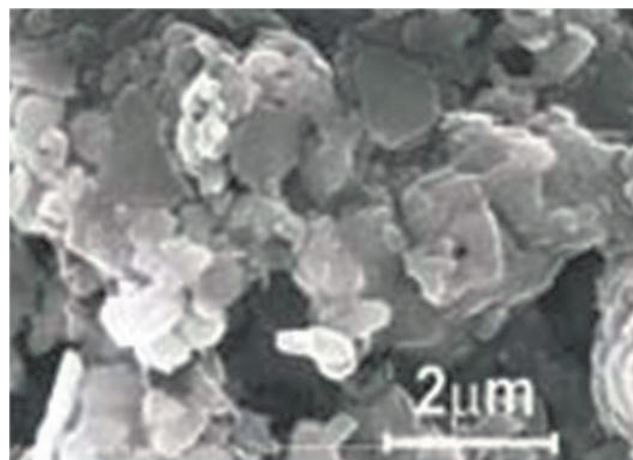
Wartości porowatości ośrodków ciał stałych są różne i zależą między innymi od kształtu ziaren budujących szkielet ośrodka (rys. 1–4). Dla luźnych gruntów porowatość może dochodzić nawet do 50%. Skały porowe, takie jak np. piaskowce, które bardzo często bywają kolektorami dla złóż ropy naftowej i gazu ziemnego, posiadają porowatość

od kilku do około 20%. Łupki są na ogół bardziej porowate (nawet do 50%), jednak ich przestrzeń porową tworzą pory o bardzo małych rozmiarach, dlatego też w celu wydobycia z nich płynu złożowego niezbędne jest ich szczelinowanie hydrauliczne. Porowatość skał węglanowych jest bardzo niska (typ szczelinowy) i wynosi do kilku procent.

Przykładowe struktury niektórych materiałów porowatych



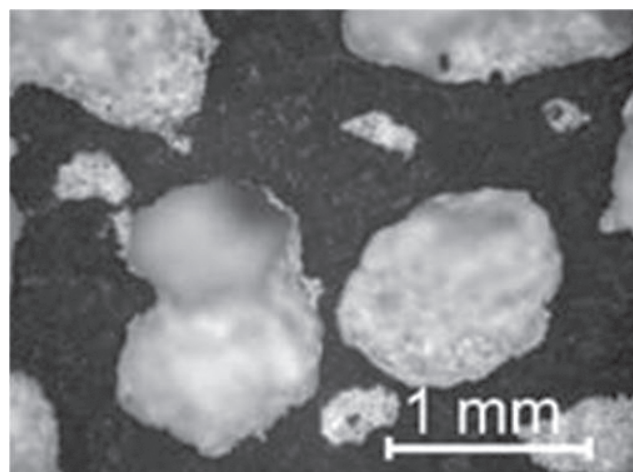
Rys. 1. Trawa [8]



Rys. 2. Papier [8]



Rys. 3. Makroporowaty kamień cementowy



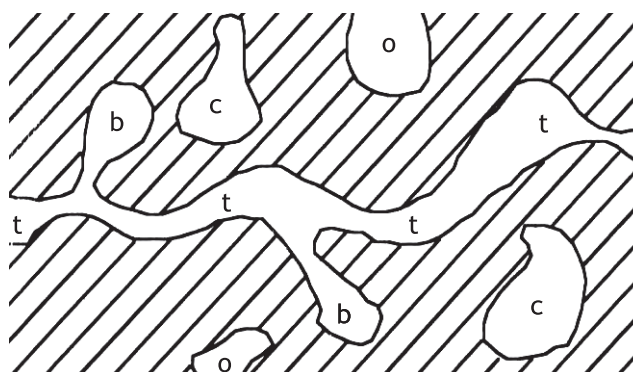
Rys. 4. Gazobeton [8]

Porowatość materiału (P) wyraża się jako iloraz objętości zajmowanej przez wolne przestrzenie do całkowitej objętości materiału porowego.

Określenie „pory” wywodzi się z greckiego słowa *πορος* (przejście) i w tym sensie oznacza klasę pustych przestrzeni, które są połączone z powierzchnią zewnętrzną, co umożliwia przejście płynu do wnętrza materiału. Obecnie, pory połączone z powierzchnią zewnętrzną określa się jako pory otwarte, natomiast puste przestrzenie, nie mające takiego połączenia – jako pory zamknięte (rys. 5).

Powszechnie stosowana klasyfikacja, wprowadzona przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), rozróżnia trzy klasy porów:

- mikropory, szerokość do 2 nm; z uwagi na mały rozmiar w mikroporach występuje bardzo mocna adsorpcja,



Rys. 5. Rodzaje porów w materiale porowym: o – otwarte, c – zamknięte, t – transportowe, b – ślepe

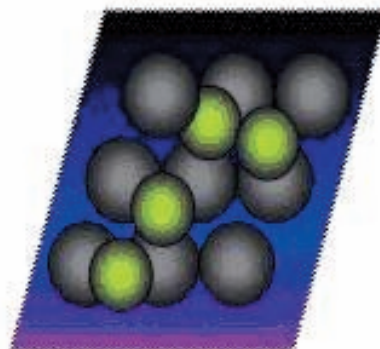
o ile cząsteczka nie jest zbyt duża, aby wnikać w pory. Mikropory bada się przy użyciu metod adsorpcyjnych i rentgenowskich. Właściwości adsorpcyjne mikroporów są powszechnie wykorzystywane w adsorbentach bądź zeolitach, natomiast ich efekt sitowy może być wykorzystywany w celu osuszania rozpuszczalników organicznych,

- mezopory, szerokość od 2 do 50 nm, niekiedy do 100 nm; cechą wyróżniającą jest zjawisko kondensacji kapilarnej gazów, któremu towarzyszy histereza kapilarna,
- makropory, szerokość powyżej 50 nm lub 100 nm; występuje w nich również zjawisko kondensacji kapilarnej, jednak w mniejszym stopniu niż w przypadku mezoporów [4].

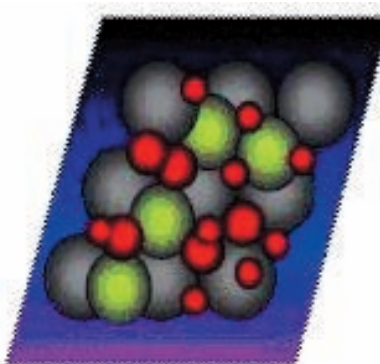
Już na etapie doboru składników zaczynu uszczelniającego szereg czynników wpływa na porowatość powstałych kamieni cementowych. Objętość i rozmiary porów określają przydatność zaczynu pod względem przepuszczalności mediów gazowych, w celu uszczelnienia danego rodzaju złoża. Wybór rodzaju badania struktury porowej danego materiału powinien być adekwatny do jego przeznaczenia. W celu określenia zdolności sorpcyjnych (np. w przypadku stwardniałego zaczynu cementowego) odpowiednie są metody oparte na sorpcji gazów oraz porozymetria rtęciowa.

Charakterystycznym i ważnym parametrem w przypadku stwardniałych zaczynów uszczelniających jest gęstość, czyli masa przypadająca na jednostkę objętości. W przypadku materiałów porowych przestrzenie między ziarnami wypełnione są powietrzem, natomiast pory wewnątrz ziaren

wypełniają ciecze lub gazy. Określenie tego parametru pozwala na podjęcie odpowiednich metod uszczelnienia przestrzeni międzyziarnowej, przy jednoczesnym zachowaniu wymaganej gęstości (rys. 6, 7).



Rys. 6. Ułożenie ziaren cementu w zaczynie cementowym (bez dodatków). Widoczne „pustki” w przestrzeni pomiędzy ziarnami [9]



Rys. 7. Ułożenie ziaren cementu i mikrocementu w zaczynie cementowym (widoczne wypełnienie porów przez drobne ziarna mikrocementu) [9]

Badania laboratoryjne

Wstępne badania laboratoryjne zaczynów uszczelniających przeprowadzono 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 01426-2 *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 porowatości stwardniałych zaczynów cementowych wykonano za pomocą zakupionego w 2010 roku porozymetru rtęciowego Auto Pore IV 9500 (Micrometrics, USA) (fot. 1) zgodnie z załączoną instrukcją.

Porozymetr Auto Pore umożliwia pomiar promienia, średnicy, objętości i dystrybucji makroporów i mezoporów, pęknięć i szczelin w próbkach stałych i proszkowych,

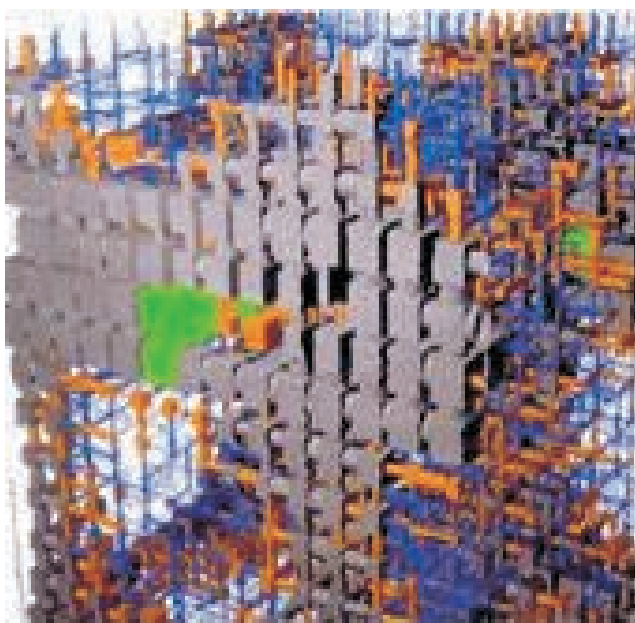
a wraz z dołączonym oprogramowaniem PoreCor – wizualizację 3D (fot. 2). Dodatkowo możliwy jest pomiar przepuszczalności gazowej, bez konieczności stosowania gazów, oraz objętości porów typu butelkowego z zastosowaniem intruzji/ekstruzji, pomiar wężykowości porów, korelacji przewężeń porów, jak i ich połączeń. Dołączone oprogramowanie umożliwia obliczenie powierzchni właściwej, gęstości właściwej i szkieletowej.

Badanie rozkładu wielkości porów w rtęciowej porozymetrii niskociśnieniowej polega na pomiarze wartości obniżenia menisku rtęci w cechowanym penetrometrze.

Kolejny etap badania to porozymetria wysokociśnieniowa, wykonywana w drugiej komorze urządzenia. Pomiaru zarówno w komorze niskiego, jak i wysokiego ciśnienia prowadzone są automatycznie na podstawie wcześniej zadanych warunków.



Fot. 1. Porozymetr Auto Pore IV 9500



Fot. 2. Wizualizacja 3D struktury porowej [1]

Na podstawie pomiaru objętości rtęci wnikałej do przestrzeni porowej badanego materiału określany jest rozkład porów w zależności od ich rozmiarów (ciśnienia). Ze względu na duży rozrzut wielkości ciśnienia (rozmiaru porów) wyniki przedstawia się w układzie logarytmicznym w skali odwróconej, czyli od wartości największych do najmniejszych. Widoczny po wykonanym badaniu raport przedstawia, oprócz informacji czysto technicznych dotyczących samego przebiegu badania, informacje charakteryzujące badany materiał porowaty. Najważniejsze z nich to:

- całkowita objętość napełniania,
- całkowita powierzchnia porów,

- środkowa średnica porów (po objętości),
- środkowa średnica porów (po powierzchni),
- średnia średnica porów,
- gęstość (nasypowa) przy ciśnieniu,
- pozorna gęstość szkieletowa,
- porowatość,
- użycie objętości stema,
- podsumowanie struktury porów,
- charakterystyczna długość,
- współczynnik przewodności formacji,
- stała przepuszczalności,
- przepuszczalność.

Podczas wykonywania badań kierowano się założeniem, aby opracować zaczyny uszczelniające, z których powstaną kamienie cementowe odporne na zjawisko migracji gazu dla danych warunków otworowych. Badania rozpoczęto od sporządzenia zaczynów cementowych mających zapobiegać migracji gazu. Z zaczynów tych sporządzono próbki kamieni cementowych, dla których po upływie 28 dni hydratacji w założonych warunkach temperaturowych wykonano badania porowatości.

Zaczyny zawierały dodatek 20,0% mikrosfery w celu obniżenia gęstości (tab. 2). Były one sporządzone na wodzie wodociągowej i poddane modyfikacjom pod kątem osiągnięcia odpowiednich właściwości reologicznych. Dla tego rodzaju zaczynów przyjęto następujące wartości:

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

Ponadto zastosowano dodatki modyfikujące, aby uzyskać:

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

Do badania porowatości kamieni cementowych wytypowano cztery składy zawierające dodatek 20,0% mikrosfery, dla każdej z temperatur utwardzania, tj.: 25°C , 40°C , 60°C oraz 80°C .

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

- przepuszczalność nie powinna przekraczać wartości 100 mD ,
- porowatość kamienia nie może być większa niż 50%,
- całkowita powierzchnia porowa nie może przekraczać $150 \text{ m}^2/\text{g}$,
- stosunek gęstości próbki przy ciśnieniu atmosferycznym do gęstości szkieletowej nie powinien być mniejszy niż 0,5 (dążenie do uzyskania wartości najbliższej 1),

- udział makroporów (do 100 nm) nie powinien przekroczyć 20,0% [3].

Niepewność mierzonych wielkości fizycznych zawartych w tablicy 4 oszacowano wg klasy dokładności urzą-

dzenia pomiarowego Auto Pore na poziomie 0,0001% – temperatura $\pm 0,1\%$. W tablicy 2 zestawiono składy zaczynów, natomiast tablica 3 przedstawia podstawowe parametry zaczynów cementowych.

Tablica 2. Składy zaczynów z dodatkiem 20,0% mikrosfery

Skład	Temperatura			
	25°C	40°C	60°C	80°C
	Zaczyn			
	1(25)	2(22)	3(12)	4(32)
Woda wodociągowa	w/c = 0,64	w/c = 0,60	w/c = 0,55	w/c = 0,58
Bentonit (bwow)	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
Dodatek odspieniający	1,0%	0,5%	0,5%	0,5%
Dodatek upłynniający	0,3%	0,15%	0,2%	0,2%
Dodatek antyfiltracyjny	0,3%	0,25%	0,1%	0,15%
Lateks	10,0%	10,0%	10,0%	10,0%
Stabilizator lateksu	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%
Dodatek przyspieszający czas gęstnienia	3,5%	–	–	–
Mikrocement	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%
Mikrosfery	20,0%	20,0%	20,0%	20,0%
Cement Cem I 32,5 R	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%
Dodatek spęczniający	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%

Oznaczenia: w/c – współczynnik wodno-cementowy

Tablica 3. Parametry zaczynów z dodatkiem 20,0% mikrosfery

Parametr	Zaczyn 1	Zaczyn 2	Zaczyn 3	Zaczyn 4
Gęstość [g/cm ³]	1,51	1,49	1,48	1,54
Rozlewność [mm]	270	280	295	230
Filtracja [cm ³ /30 min]	10,4	4,0	15,0	39,0
Lepkość plastyczna [mPa · s]	102	78	120	66
Granica płynięcia [Pa]	7,7	1,9	3,8	5,3
Wytrzymałość strukturalna [Pa]	8,6	3,8	6,7	12,0
Odstój wody [%]	0,0	0,0	0,0	0,0
Czas gęstnienia [h:min]	30 Bc	3:12	2:45	3:49
	100 Bc	3:48	3:03	4:30

Uzyskane z pomiarów za pomocą porozymetru Auto Pore parametry kamieni cementowych, utwardzanych przez 28 dni w temperaturze od 25 do 80°C, przedstawiono w tablicy 4.

Widoczna jest zależność wzrostu gęstości szkieletowej wraz ze wzrostem temperatury utwardzania próbki i odpowiadającego jej ciśnienia.

Porowatość kamieni cementowych zawierała się w umownej granicy i nie przekraczała wartości 50%. W badanych próbkach kamieni cementowych porowatość jest uzależniona od warunków hydratacji. Wraz ze wzrostem

ciśnienia i temperatury utwardzania danej próbki, maleje jej porowatość. Fakt ten tłumaczyć można mocniejszym zagęszczeniem, „upakowaniem” cząsteczek mikrosfery pod wpływem przyłożonego ciśnienia.

Wartości całkowitej powierzchni porowej dla wszystkich badanych kamieni cementowych mieszczą się w przyjętej górnej granicy 150 m²/g, a wartość tego parametru malała wraz ze wzrostem ciśnienia hydratacji próbki. Przepuszczalność dla wszystkich badanych kamieni cementowych również nie przekraczała wartości przyjętej górnej granicy 100 mD.

Tablica 4. Porowatość kamieni cementowych z dodatkiem 20% mikrosfery, po 28 dniach hydratacji

Temperatura utwardzania próbki [°C]	Ciśnienie utwardzania próbki [MPa]	Nr próbki	Gęstość przy ciśnieniu atmosferycznym [g/cm ³]	Gęstość szkieletowa [g/cm ³]	Stosunek gęstości próbki do gęstości szkieletu [-]	Całkowita powierzchnia porów [m ² /g]	Średnia średnica porów [nm]	Przepuszczalność [mD]	Porowatość [%]
25	3	1(25)	1,0731	2,1430	0,500747	83,297	22,3	23,7362	49,9263
40	15	2(22)	1,3110	2,2280	0,588420	62,948	19,9	20,0340	41,1583
60	35	3(12)	1,3525	2,2578	0,592215	51,940	20,8	36,0200	40,7799
80	42	4(32)	1,4015	2,2838	0,620737	41,970	28,7	54,8110	37,9254

Podsumowanie

- W celu opracowania zaczynu odpowiedniego do uszczelniania otworów gazowych należy zwrócić szczególną uwagę na następujące parametry:
 - odpowiedni dla danych warunków czas gęstnienia,
 - odpowiednią lepkość plastyczną, granicę płynięcia, wytrzymałość strukturalną,
 - niską filtrację zaczynu,
 - zerowy odstęp wody.
- Kamień cementowy, powstały z zaczynu przeciwdziałającego migracji gazu, powinien charakteryzować się następującymi parametrami:
 - przepuszczalność nie powinna przekraczać wartości 100 mD,
 - porowatość kamienia nie może być większa niż 50%,
 - stosunek długości porów do ich średniej średnicy dla ilości 90% nie powinien przekraczać wartości 7:1,
 - całkowita powierzchnia porowa nie może przekraczać 150 m²/g,
 - stosunek gęstości próbki przy ciśnieniu atmosferycznym do gęstości szkieletowej nie powinien być mniejszy niż 0,5 (dążenie do uzyskania wartości najbliższej 1),
 - udział makroporów (do 100 nm) nie powinien przekroczyć 20,0%.
- W celu uzyskania kamienia cementowego o niskiej porowatości i przepuszczalności wymagane jest sporządzenie zaczynu uszczelniającego zawierającego dodatki, które pozwalają na obniżenie porowatości kamienia. Efekt taki może być uzyskany po dodaniu do zaczynu mikrocementu, co powoduje uszczelnienie matrycy cementowej.
- Prowadzone badania potwierdzają, iż wraz ze wzrostem temperatury i ciśnienia utwardzania kamieni cementowych z dodatkiem 20% mikrosfery zmniejsza się porowatość, a opracowane składy spełniają wymagania

dla zaczynów odpornych na zjawisko migracji gazu.

O skuteczności uszczelniania kolumn rur okładzinowych decyduje wiele czynników. Występowanie nieprzewidywalnych procesów fizyczno-chemicznych w układzie: zaczyn uszczelniający–skała–płyny złożowe, oraz mechanicznych w układzie: kamień cementowy–skała, może być przyczyną powstawania dróg migracji gazu. Dlatego też nie należy uogólniać przedstawionej metody zapobiegania zjawisku migracji gazu i każdy przypadek rozpatrywać indywidualnie.

Literatura

- [1] Aksielrud G.A., Altszuler M.A.: *Ruch masy w ciałach porowatych*. 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.
- [2] Bonett A., Pafitis D.: *Getting to the root of gas migration*. Oilfield Review, spring 1996.
- [3] Instrukcja obsługi aparatu Auto Pore 9500.
- [4] Micropore in catalysis IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (The „Gold Book”).
- [5] Nelson B.: *Cementowanie otworów wiertniczych*. Schlumberger Educational Service. Houston 1990.
- [6] *Instrukcja do ćwiczeń WNT*. Uniwersytet Kazimierza Wielkiego, Instytut Mechaniki Środowiska i Informatyki Stosowanej, Pracownia Specjalistyczna, Warszawa 1987.
- [7] <http://www.geo.uw.edu.pl/IHIGI/labzgi>, dostęp: wrzesień 2011.
- [8] <http://www.imsis.ukw.edu.pl/imsis>, dostęp: wrzesień 2011.
- [9] <http://mikroblend.ca>, dostęp: wrzesień 2011.



Mgr inż. Marcin KREMIEŃSKI – 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.