



Określenie wpływu sekwestracji ditlenku węgla na właściwości technologiczne zaczynów cementowych celem bezpiecznego dla środowiska składowania geologicznego

Alicja Uliasz-Bocheńczyk, Stanisław Stryczek
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

Eugeniusz Mokrzycki
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN

Radosław Pomykała
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

1. Wprowadzenie

Geologiczne składowanie ditlenku węgla jest jedną z możliwości redukcji antropogenicznej emisji CO₂. Jednym z najważniejszych aspektów stosowania ostatniego etapu CCS (Carbon Dioxide Capture and Storage) – geologicznego składowania CO₂ jest bezpieczeństwo ekologiczne. Składowanie CO₂ musi być bezpieczne i już na etapie jego planowania powinny być uwzględnione wszystkie potencjalne możliwości występowania wycieków. Bezpieczeństwo składowania CO₂ zależy przede wszystkim od rodzaju struktury geologicznej, procesów w niej zachodzących, jak również infrastruktury. Otwory zatłaczające CO₂ oraz otwory zlikwidowane stanowią jedną z najbardziej prawdopodobnych możliwości wystąpienia wycieków, szczególnie w wyniku korozji stwardniałego zaczynu uszczelniającego.

Otwory wiertnicze przeznaczone do zatłaczania CO₂ stanowią potencjalną drogę dla wycieków składowanego ditlenku węgla [10]. Wycieki CO₂ mogą zachodzić poprzez lub wzdłuż otworu po zatłoczeniu CO₂ i problem ten dotyczy wszystkich rodzajów geologicznego składo-

wania CO₂. W przypadku składowania w złożach ropy naftowej i gazu, problem ten dotyczy nie tylko otworów do zatłaczania CO₂, ale również otworów uprzednio zlikwidowanych korkami cementowymi [3]. Z tego względu bardzo ważnym z punktu widzenia bezpieczeństwa ekologicznego składowania CO₂ jest dobór odpowiedniego rodzaju cementu przy projektowaniu rurowania i cementowania oraz wykonywaniu otworu do zatłaczania CO₂, a następnie jego likwidowania. Wycieki poprzez skorodowany zaczyn cementowy są określane jako znaczące ryzyko dla środowiska [1].

Zaczyny cementowe stosowane w technologiach wiertniczych narażone są przede wszystkim na działanie podwyższonej temperatury, podwyższonego ciśnienia oraz agresywności wód złożowych [7,8].

W przypadku stosowania zaczynów do uszczelniania górotworu metodą otworową dla przyszłego składowania CO₂, należy zwrócić uwagę, że oprócz wymienionych powyżej czynników dodatkowo są one poddawane korozyjnemu działaniu ditlenku węgla. Korozja węglanowa lub kwasowo-węglanowa spowodowana jest obecnością w wodzie lub powietrzu agresywnego CO₂.

Problemem może być również wpływ CO₂ na właściwości zaczynów cementowych w trakcie cementowania otworów dla geologicznego składowania. Przy doborze typu i rodzaju cementu musi się wziąć pod uwagę fakt, że ditlenek węgla może mieć wpływ również na jego właściwości technologiczne w fazie cementowania. Zaczyny stosowane w technologiach dla geologicznego składowania muszą również spełniać szeroki zakres wymagań stawianych zaczynom stosowanym w technologiach wiertniczych do uszczelniania i wzmacniania górotworu [9]. Z tego względu bardzo ważne jest określenie ewentualnego wpływu CO₂ na parametry technologiczne zaczynów.

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu 100% CO₂ na właściwości technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów cementowych. Dla pełnego przedstawienia wpływu CO₂ na właściwości zaczynów przeprowadzono zestaw badań obejmujący określenie rozlewności, początku i końca czasu wiązania, ilości wody nadosadowej (odstój) oraz właściwości mechanicznych. Badania te pozwolą na wstępne oszacowanie w jakim zakresie należy zmienić receptury zaczynów a w konsekwencji parametry zaczynów stosowanych w technologiach wiertniczych dla geologicznego składowania CO₂.

2. Materiały zastosowane do badań

Badania laboratoryjne wykonywano na zaczynach cementowych sporządzonych na podstawie następujących cementów:

- cementu wiertniczego G,
- cementu hutniczego CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA,
- cementu portlandzkiego CEM I 42,5 N-HSR/NA.

Zaczyny sporządzano dla trzech współczynników wodno-cementowych (w/c): 0,4; 0,5 oraz 0,6.

3. Badania wpływu CO₂ na właściwości zaczynów cementowych

Badania były prowadzone w warunkach laboratoryjnych oraz przy 100% CO₂. W związku z tym iż podczas cementowania kolumn rur okładzinowych w otworze wiertniczym może się zaznaczać wpływ CO₂ na ich właściwości technologiczne zaczyny, sporządzano w atmosferze CO₂, a następnie wykonywano badania laboratoryjne poszczególnych parametrów technologicznych:

- rozlewności (według normy PN-85/G-02320: Wiertnictwo. Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych, przy wykorzystaniu stożka typu AzNII),
- początku i końca czasu wiązania (według PN-EN 196-3:2006: Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości, przy zastosowaniu aparatu Vicata),
- ilości wody nadosadowej – odstoju (według normy PN-G-11011:1998: Materiały do podsadzki zestawionej i doszczelniania zrobów. Wymagania i badania).

W tabelach 1 i 2 zestawiono przykładowe wyniki uzyskanych wartości parametrów technologicznych świeżych oraz stwardniałych zaczynów cementowych dla dwóch scenariuszy: bez oraz po poddaniu działaniu ditlenku 100% węgla.

Tabela 1. Zestawienie wartości wybranych parametrów technologicznych świeżych zaczynów cementowych: niepoddawanych oraz poddanych działaniu CO₂ (Uliasz-Bocheńczyk i in. 2012)

Table 1. Summary of selected technological parameters of fresh cement slurries: not treated, and treated with CO₂ (Uliasz-Bocheńczyk i in. 2012)

Oznaczenie zaczynu	Współczynnik w/c	Gęstość [kg/m ³]	Rozlewność [mm]	Odstój [%]	Czas wiązania [godz.]	
					Początek	Koniec
Cement wiertniczy G	0,4	1969	170	3,28	5 3/4	9 1/4
Cement wiertniczy G + CO ₂	0,4	1978	160	1,67	5	8 1/2
Cement wiertniczy G	0,5	1798	245	5,83	6	10
Cement wiertniczy G + CO ₂	0,5	1811	205	2,31	5 1/2	8 3/4
Cement wiertniczy G	0,6	1734	285	15,94	7 1/4	12
Cement wiertniczy G + CO ₂	0,6	1739	240	4,48	5 3/4	10
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA	0,4	1866	180	2,01	6 1/3	8 5/6
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA + CO ₂	0,4	1749	140	0,00	3 2/3	5 2/3
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA	0,5	1681	240	3,68	7 3/4	10
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA + CO ₂	0,5	1854	190	0,00	5 1/4	7 3/4
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA	0,6	1662	210	1,15	5 1/2	9
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA + CO ₂	0,6	1757	170	1,00	4 1/2	7 1/2
CEM I 42,5 N-HSR/NA	0,4	1926	120	0,49	5 1/2	7 3/4
CEM I 42,5 N-HSR/NA + CO ₂	0,4	1951	110	0,00	4	7
CEM I 42,5 N-HSR/NA	0,5	1825	200	2,77	7 1/4	10 1/4
CEM I 42,5 N-HSR/NA + CO ₂	0,5	1803	170	2,31	6 1/4	9
CEM I 42,5 N-HSR/NA	0,6	1724	250	8,20	9	12
CEM I 42,5 N-HSR/NA + CO ₂	0,6	1735	245	3,33	8	11

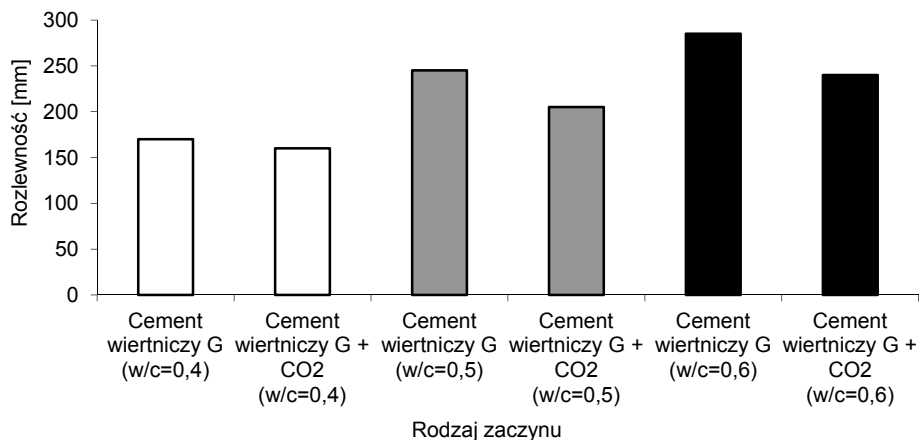
Tabela 2. Zestawienie wartości wybranych parametrów mechanicznych stwardniałych zaczynów cementowych: niepoddawanych oraz poddanych działaniu CO₂ po 28 dniach dojrzewania (Uliasz-Bocheńczyk i in. 2012)

Table 2. Summary of mechanical parameters of hardened cement slurries: not treated, and treated with CO₂ after 28 days of curing (Uliasz-Bocheńczyk i in. 2012)

Oznaczenie zaczynu uszczelniającego	w/c	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
Cement wiertniczy G	0,6	5,76	23,5
Cement wiertniczy G + CO ₂	0,6	5,85	24,1
Cement wiertniczy G	0,5	7,45	34,5
Cement wiertniczy G + CO ₂	0,5	7,56	36,0
Cement wiertniczy G	0,4	8,52	45,2
Cement wiertniczy G + CO ₂	0,4	8,9	45,8
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA	0,6	7,25	22,08
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA + CO ₂	0,6	7,77	22,4
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA	0,5	7,57	29,0
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA + CO ₂	0,5	9,57	31,4
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA	0,4	11,17	44,5
CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA + CO ₂	0,4	11,73	47,0
CEM I 42,5 N-HSR/NA	0,6	8,12	36,3
CEM I 42,5 N-HSR/NA + CO ₂	0,6	8,30	33,9
CEM I 42,5 N-HSR/NA	0,5	8,74	33,9
CEM I 42,5 N-HSR/NA + CO ₂	0,5	10,10	36,3
CEM I 42,5 N-HSR/NA	0,4	11,73	45,6
CEM I 42,5 N-HSR/NA + CO ₂	0,4	12,40	48,4

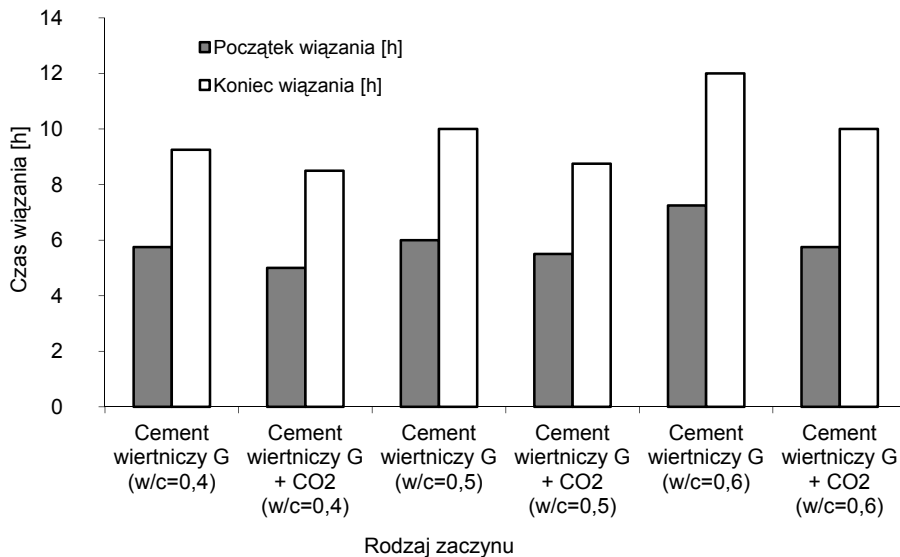
Przeprowadzone badania potwierdziły wpływ 100% CO₂ na oznaczane właściwości zaczynów cementowych (tabela 1–2; rys. 1–3).

Wprowadzenie CO₂ spowodowało wzrost gęstości i obniżenie rozlewności wszystkich badanych zaczynów (tabela 1). Największy wpływ stwierdzono dla zaczynów sporządzanych z cementu wiertniczego i hutniczego CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA. W wyniku obniżenia gęstości skróceniu uległ początek i koniec czasu wiązania oraz uległa redukcji ilość wody nadosadowej, której największą wartość stwierdzono w przypadku zaczynów o współczynniku wodno-cementowym w/c=0,4.



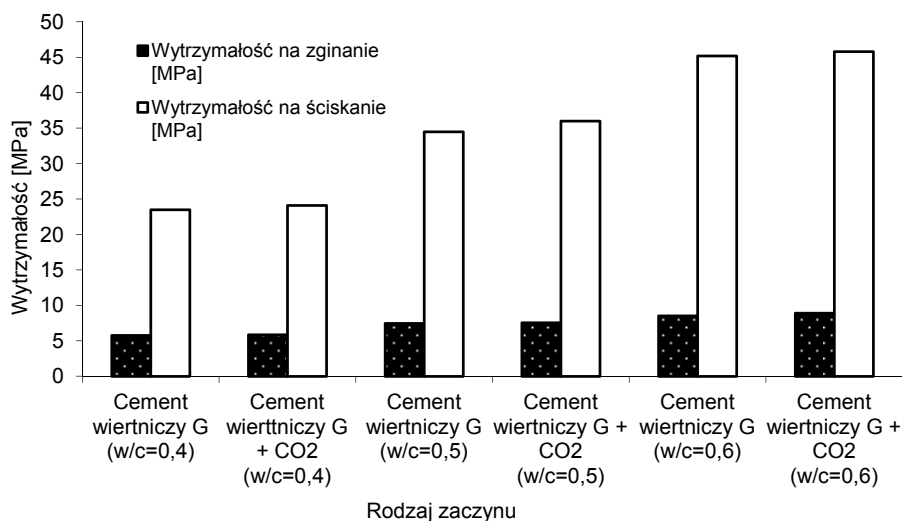
Rys. 1. Wpływ CO₂ na rozlewność zaczynów sporządzanych na osnowie cementu wiertniczego

Fig. 1. Impact of CO₂ on the fluidity of cement slurries with drilling cement class G



Rys. 2. Wpływ CO₂ na czas wiązania zaczynów sporządzanych na osnowie cementu wiertniczego

Fig. 2. The impact of CO₂ on the setting time of cement slurries with drilling cement class G



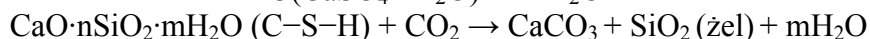
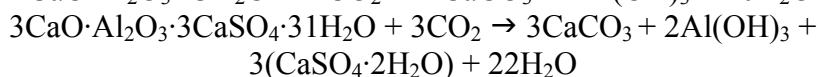
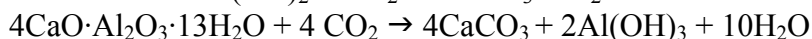
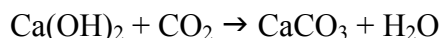
Rys. 3. Wpływ CO₂ na wytrzymałość mechaniczną zaczynów z cementem wiertniczym

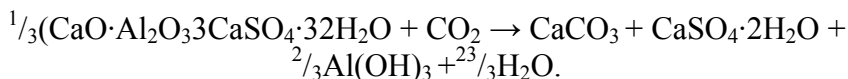
Fig. 3. The impact of CO₂ on the mechanical properties of cement slurries with drilling cement class G

Ze względu na to iż zaczyny sporządzano w atmosferze CO₂ należy domniemywać, że część gazu uległa pochłonięciu. Wpływ na zmianę parametrów technologicznych świeżych zaczynów, miało przede wszystkim rozpuszczanie się CO₂ w wodzie. Rozpuszczalność CO₂ w wodzie jest uzależniona od: ciśnienia cząstkowego gazu nad powierzchnią wody, temperatury, pH wody, mineralizacji wody, środowiska, w którym się ona znajduje [2].

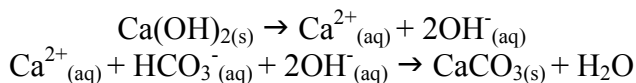
We wszystkich przypadkach stwierdzono zwiększenie wytrzymałości mechanicznej zaczynów z wprowadzonym CO₂, co jest wynikiem procesu karbonatyzacji (tabela 2).

Karbonatyzacji ulegają wszystkie składniki cementu [4], przede wszystkim:

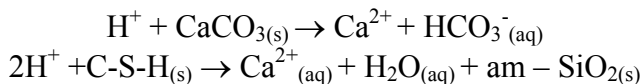




W wyniku karbonatyzacji powstaje węglan wapnia. W początkowej fazie karbonatyzacji zaczyn ulega uszczelnieniu przez tworzący się trudno rozpuszczalny CaCO_3 , który następnie przechodzi w kwaśny węglan wapniowy [5]. W ramach procesu karbonatyzacji w I etapie następuje rozpuszczanie się $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i powstawanie CaCO_3 :



Powstawanie CaCO_3 powoduje zmniejszenie przepuszczalności zaczynu i zwiększenie jego wytrzymałości. Następnie następuje rozpuszczanie się CaCO_3 , w rezultacie czego wymywalne są jony Ca z matrycy cementowej. Bez CaCO_3 stwardniały zaczyn nie jest w stanie buforować pH, co powoduje, że C-S-H przechodzi w amorficzny żel krzemionkowy.



Powstanie amorficznego żelu krzemionkowego powoduje wzrost porowatości oraz brak spójności (ciągłości) struktury, a tym samym obniżenie wytrzymałości w dłuższych terminach.

4. Podsumowanie

Ryzyko związane z geologicznym składowaniem ditlenku węgla jest najważniejszym zagadnieniem wpływającym na akceptację społeczną wprowadzania tej technologii, a otwory wiertnicze są potencjalną drogą ucieczki tego gazu [10]. Z tego względu bardzo ważny jest dobór odpowiedniego rodzaju zaczynu cementowego, a także określenie wpływu CO_2 na właściwości technologiczne świeżego i stwardniałego zaczynu. Negatywny wpływ CO_2 na kształtowanie się cech użytkowych świeżego i stwardniałego zaczynu mogłyby zakłócić możliwości przyszłej eksploatacji odwiertu do geologicznego składowania.

Przeprowadzone badania wskazały na wpływ dodatku CO_2 na właściwości świeżych zaczynów cementowych w zależności od rodzaju cementu (składu chemiczno-mineralogicznego) oraz współczynnika wodno-cementowego.

W przypadku prowadzenia prac technologicznych związanych z cementowaniem kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych dla geologicznego składowania CO₂, należy bezwzględnie uwzględnić ten wpływ na kształtowanie się cech użytkowych zaczynu. Wprowadzenie CO₂ powoduje proces karbonatyzacji, który będzie wpływał na właściwości zaczynów.

Artykuł został opracowany w ramach realizacji projektu MNISW nr N N524 368037: "Określenie stopnia odporności zaczynów cementowych dla zastosowania w technologiach wiertniczych geologicznego składowania CO₂".

Literatura

1. **Celia M.A., Bachu S.:** *Geological sequestration of CO₂: Is leakage unavoidable and acceptable.* Six International Conference on Greenhouse Gas Control technologies, Kyoto, vol. 1, Pergamon, 477–482 (2003)
2. **Ciężkowski W. (red.), Duliński W., Józefko I., Kielczawa B., Liber-Madziarz E., Witeczak S., Zuber A., Żak S.:** *Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce.* Wyd. Wrocławskie Towarzystwo Naukowe, Wrocław, 221 s. (2002).
3. **Damen K., Faaij A., Turkenburg W.:** *Health, safety and environmental risks of underground CO₂ sequestration.* Overview of mechanisms and current knowledge. Report NWS-E-2003-30. Utrecht University. 2003.
4. **Kurdowski W.:** *Chemia cementu i betonu.* Wyd. Polski Cement/Wyd. Naukowe PWN, Kraków/Warszawa. 2010.
5. **Małolepszy J., Deja J., Brylicki W., Gawlicki M.:** *Technologia betonu. Metody badań.* Wyd. 2, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków. 2000.
6. **Montes-Hernandez G., Pérez-Lopéz R., Renard F., Nieto J.M., Charlet L.:** *Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash.* Journal of Hazardous Materials 161, 1347–1354 (2009).
7. **Stryczek S., Gonet A.:** *Predicting Rheological Parameters of Slag-Alkaline Slurries.* Archives of Mining Science, vol. 43, no 1. 1998.
8. **Stryczek S., Gonet A.:** *Wymagania odnośnie zaczynów uszczelniających stosowanych w technologiach wiertniczych.* Sympozjum Naukowo-Techniczne Cementy w budownictwie, robotach wiertniczo-inżynierskich oraz hydrotechnicznych, Piła, 31–43 (2001).

9. **Stryczek S. (red.), Małolepszy J., Gonet A., Wiśniowski R., Kotwica Ł.:** *Wpływ dodatków mineralnych na kształtowanie się właściwości technologicznych zaczynów uszczelniających stosowanych w wiertnictwie i geoinżynierii.* Monografia. Kraków. 2011.
10. **Uliasz-Misiak B.:** *Ryzyko związane z geologicznym składowaniem CO₂.* Rocznik Ochrona Środowiska, t. 10, 623–632 (2008).
11. **Uliasz-Bocheńczyk A. (red.), Gawlicki M., Stryczek S., Łączny J.M., Mokrzycki E., Pyzalski M., Cempa M., Michalak M., Pomykała R.:** *Zaczyny cementowe w technologiach wiertniczych geologicznego składowania CO₂.* Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 108 s. (2012).

Effect of Sequestration of Carbon Dioxide on Technological Properties of Cement-Slurries and Its Impact on Environmental Safety of Geological Storage

Abstract

Reducing CO₂ emissions is one of the most important issues, not only from the economic point of view, but – first and foremost – because of its importance for environmental protection. Worldwide research on reduction of CO₂ emissions aim to develop technology for carbon capture and storage without a negative impact on the environment. Geologic sequestration of carbon dioxide is the storage method, which is currently tested in various CCS research programs. However, this type of CO₂ storage has to be environmentally safe and already at the stage of planning there is a need to estimate the probability of leakage. This applies to both the geological structure, where CO₂ is stored, as well as to the infrastructure, and resulting use of materials, primarily cement. For this reason, there are ongoing research projects which aim to determine the cements resistant to corrosive action of CO₂. What is more, the impact of carbon dioxide on technological properties of cement – which can cause technological complications and leaks – should be investigated. This article presents the results of the research on the influence of CO₂ on the basic properties of cement slurries that can be potentially useful in drilling technologies used for geological storage. The research has determined the fluidity and initial and final setting time of cement, the amount of supernatant water and mechanical properties (bending strength and compressive strength).