

WPLYW KWAŚNYCH GAZÓW ZATŁACZANYCH DO OTWORÓW NA ODPORNOŚĆ CEMENTÓW WIERTNICZYCH – STAN BADAŃ

DRILLING CEMENTS RESISTANCE TO THE INFLUENCE OF ACID GAS INJECTED INTO THE WELLBORES – STATE OF THE ART

MAŁGORZATA LABUS¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono specyfikę deterioracji materiałów uszczelniających, a także przegląd najnowszych badań eksperymentalnych dotyczących problematyki zachowania się cementów wiertniczych w warunkach zatłaczania kwaśnych gazów odpadowych. Problemem, któremu poświęca się obecnie wiele uwagi, jest stan uszczelnienia otworów wiertniczych, mogących służyć celom zatłaczania gazów odpadowych, w tym opracowanie technologii wytwarzania cementów wiertniczych trwale odpornych na działanie kwaśnych środowisk. W celu wyjaśnienia mechanizmów niszczenia cementów wiertniczych prowadzone są liczne badania laboratoryjne, które można podzielić na dwie grupy: eksperymenty statyczne i dynamiczne. W przypadku eksperymentów statycznych migracja kwaśnych płynów i produktów reakcji jest ograniczona do dyfuzji w masie cementowej. Eksperymenty dynamiczne uwzględniają przepływ płynów porowych, który jednak może być ograniczony w nienaruszonej próbce cementu, ze względu na jego niską przepuszczalność. Pomimo zakrojonych na szeroką skalę badań wydaje się, że wiedza na temat fizycznych i chemicznych zmian zachodzących w cementach wiertniczych w warunkach sekwestracyjnych jest wciąż niewystarczająca. Wskazuje się tu zwłaszcza na niedostatek informacji w zakresie zmian porowatości i przepuszczalności cementu pod wpływem zachodzących reakcji, a także na temat procesów zachodzących na kontakcie cementów i skał budujących górotwór.

Słowa kluczowe: cement wiertniczy, sekwestracja kwaśnych gazów, deterioracja.

Abstract. This paper presents specific nature of the deterioration of sealing materials, as well as an overview of recent experimental studies on the problem of wellbore cement behavior in case of acid gas injection. The problem, which now is given a lot of attention, is the well integrity in the boreholes which could serve the purposes of the waste gas injection. In order to examine the degradation mechanisms of drilling cement there are carried out a number of laboratory tests, which can be divided into two groups: static and dynamic ones. In the case of the static experiments, migration of fluids and acidic reaction products is limited to diffusion in the cement mass. The dynamic experiments include pore fluid movement, but it also may be limited in an intact sample of cement, due to its low permeability. Despite extensive research, reporting the geochemical and mineralogical alteration of well cement by acid gases (mostly CO₂) under geologic sequestration conditions, the pore structure and permeability change of cement is still poorly understood. There are also poorly recognized the changes within the cement-formation interface, especially in dynamic experiments.

Key words: wellbore cement, acid gas sequestration, deterioration.

¹ Politechnika Śląska, Instytut Geologii Stosowanej, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice; e-mail: malgorzata.labus@polsl.pl

WSTĘP

Przemysł naftowy wciąż poszukuje nowych, alternatywnych sposobów usuwania kwaśnych składników gazu ziemnego, jakimi są siarkowodor (H_2S) i dwutlenek węgla (CO_2). Powtórne zatłaczanie do górotworu (np. głębokich solankowych poziomów wodonośnych i szcerpanych zbiorników ropy i gazu) wydaje się być jednym z najczęściej rozważanych rozwiązań dla ograniczania uwalniania kwaśnych gazów (Chakma, 1997; Connock, 2001). Największe doświadczenia w tej dziedzinie posiadają Stany Zjednoczone i Kanada, ale również i polski przemysł naftowy prowadzi sekwestrację (np. w Borzęcinie i Kamieniu Pomorskim) (Lu-

baś, Stopa, 2003). Gaz odpadowy zatłaczany powtórnie do otworu w Borzęcinie, do strefy zawodnionej, podścielającej bezpośrednio złożę gazu, zawiera do 60% CO_2 i 15% H_2S .

Oddziaływanie kwaśnych płynów na górotwór i elementy konstrukcyjne otworu ma miejsce zarówno w trakcie procesu zatłaczania, jak i po jego zakończeniu. Interakcje zachodzą pomiędzy gazem, wodami podziemnymi, węglowodorami, skałami budującymi górotwór i materiałami wiertniczymi (jak cement i stal), wpływając na zmiany porowatości i przepuszczalności skał zbiornikowych, a także szczelność otworu (Jacquemet i in., 2005).

CEMENTY WIERTNICZE

Cementy wiertnicze uszczelniają przestrzeń pozarurową, spełniając funkcję izolującą i wzmacniającą otwór, przyczyniając się do ochrony wód podziemnych. Aby zaczyny sporządzone z cementów wiertniczych były skuteczne, powinny spełniać specyficzne wymagania dotyczące właściwości reologicznych, przebiegu wiązania i trwałości (Bobrowski i in., 2010).

Problemem, któremu poświęca się obecnie wiele uwagi jest stan uszczelnienia otworów wiertniczych, mogących służyć do zatłaczania gazów odpadowych, w tym opracowanie technologii wytwarzania cementów wiertniczych trwale odpornych na działanie kwaśnych środowisk. Cementy specjalne stosowane w wiertnictwie naftowym to cementy charakteryzujące się wydłużonym czasem wiązania i niskim ciepłem hydratacji. Spośród cementów portlandzkich, produkowanych zgodnie z normą PN-EN ISO 10426-1:2009, największą odpornością cechują się dwie klasy: G i H, przy czym cement klasy H jest przeznaczony do wykorzystania w szczególnych warunkach, zwłaszcza w środowisku kwaśnym.

Do wytworzenia cementu wiertniczego stosuje się klinier cementu portlandzkiego, charakteryzujący się odpowiednią odpornością i stosunkowo niską aktywnością chemiczną. Do czterech podstawowych składników cementu portlandzkiego należą: krzemian trójwapniowy – alit

($3CaO \cdot SiO_2$), krzemian dwuwapniowy – belit ($2CaO \cdot SiO_2$), glinian trójwapniowy ($3CaO \cdot Al_2O_3$) oraz glinożelazian czterowapniowy ($2CaO \cdot (Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$). Ostatni składnik znany jest również jako ferryt i oznaczany przez chemików cementu symbolem C_4AF (Kurdowski, 2010). W celu uniknięcia spadku wytrzymałości w warunkach hydrotermalnych (w temperaturze $\geq 120^\circ C$) stosuje się 35–45-procentowy dodatek zmielonego piasku kwarcowego lub skał kwarcytowych (Bobrowski i in., 2010).

W wyniku hydratacji cementu powstają uwodnione krzemiany wapnia, w skrócie określane skrótem C-S-H i wodorotlenek wapnia (portlandyt). W wyniku hydratacji glinianu trójwapniowego ($3CaO \cdot Al_2O_3$) i glinożelazianu czterowapniowego ($2CaO \cdot (Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$) w obecności regulatora czasu wiązania (np. gipsu) powstają odpowiednio: $[Ca_4Al_2(OH)_{12}](SO_4) \cdot 6H_2O$ i $[Ca(Al,Fe)_2(OH)_{12}](SO_4) \cdot 6H_2O$.

Wodorotlenek wapniowy (portlandyt – $Ca(OH)_2$) jest składnikiem reaktywnym, rozpuszczalnym w wodzie, łatwo wymywalnym, umożliwiającym korozję ługującą i kwasową zaczynu. Portlandyt jest silną zasadą, dlatego pH wody w porach wynosi powyżej 12,5. Jeżeli w wyniku karbonatacji czy korozji, pH wyciągu wodnego z betonu spadnie do 10,5, następuje rozpad hydrokrzemianów wapniowych, które są trwałe tylko w środowisku silnie alkalicznym.

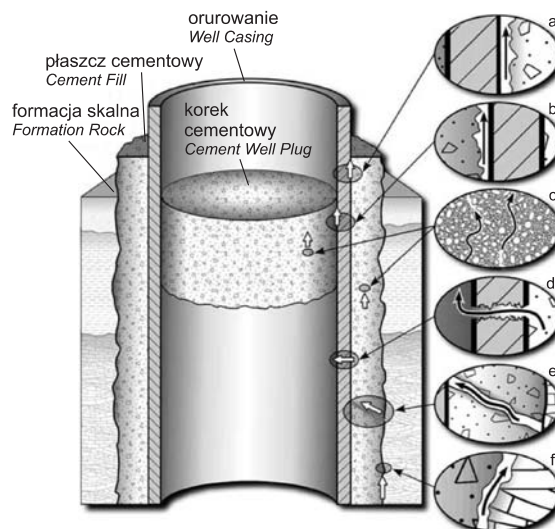
WPLYW CEMENTU NA SZCZELNOŚĆ OTWORÓW WIERTNICZYCH

Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na nieszczelność otworów są: słaby stopień zabezpieczenia likwidowanych odwiertów, geochemiczna degradacja cementów wiertniczych oraz mechaniczne uszkodzenia orurowania w wyniku naprężeń termicznych i mechanicznych (Bachu, Bennion, 2009). Potencjalne drogi migracji gazów ku powierzchni przedstawiono na [figurze 1](#) (wg Celia i in., 2004).

Proces chemicznej degradacji cementu w odwiertach obejmuje rozpuszczanie CO_2 w płynach porowych, prowadzące do tworzenia się i dysocjacji kwasu węglowego. To zakwaszenie jest początkowo buforowane dzięki reakcji z portlandytem ($Ca(OH)_2$) i uwodnionymi krzemianami wapnia C-S-H, następnie wytrąca się węglan wapnia $CaCO_3$, a w ostatnim stadium – amorficzny żel krzemionkowy. Intensyfikacja

Fig. 1. Potencjalne drogi migracji gazów w istniejącym otworze wiertniczym: (a) i (b) pomiędzy cementem a orurowaniem, (c) w obrębie cementu, (d) poprzez orurowanie, (e) w szczelinach spękanego cementu, (f) na kontakcie cementu i skał otaczających (Celia i in., 2004)

Potential leakage pathways along an existing well: (paths (a) and (b) between cement and casing, (c) through the cement, (d) through the casing, (e) through fractures and (f) between cement and formation (Celia *et al.*, 2004)



reakcji chemicznych postępuje wraz ze wzrostem temperatury. Wzrost temperatury o 100°C podwaja tempo reakcji, a co za tym idzie deterioracji cementu (Brandl i in., 2011). Podobnie wzrost ciśnienia przyczynia się do szybszej korozji ze względu na zwiększoną penetrację płynów w pory masy cementowej.

Pod względem reaktywności z kwaśnymi gazami, za najslabszy składnik cementu uważany jest portlandyt. Z jednej strony, pod wpływem reakcji z CO_2 wytwarza się węglan wapnia uszczelniający pory, co ogranicza dalsze szkodliwe oddziaływanie kwasów. Z drugiej jednak strony, w kwaśnym środowisku portlandyt jest łatwo wmywany z cementowego matrix, bądź reaguje ze związkami magnezu lub siarczanami, co prowadzi do destrukcji cementu.

Rozpuszczanie (wmywanie) powstałego w wyniku reakcji węglanu wapnia następuje po długim okresie ekspozycji (Duguid i in., 2005; Kutcho i in., 2007). Karbonatyzacja prowadzi do zatykania porów w masie cementowej, jednak obserwuje się wzrost przepuszczalności w wyniku powsta-

wania spękań (Bachu, Bennion, 2009; Raouf i in., 2012). Proces ten zachodzi jednak bardzo powoli i nie jest powszechnie uważany za najbardziej istotny czynnik prowadzący do nieszczelności otworów wiertniczych. Przeciwnie – wieloletnie obserwacje *in situ* otworów narażonych na oddziaływanie CO_2 wskazują, że cementy wiertnicze zachowują swoje pożądane właściwości nawet przez ponad 30 lat (Carey i in., 2007; Crow i in., 2010). Mimo że sama obecność CO_2 nie jest decydująca o tempie zmian, negatywne znaczenie mogą mieć inne procesy korozyjne, powodujące powstawanie defektów i stref osłabionych, co przyspiesza działanie kwaśnych roztworów.

Ze względu na to, że wszystkie szkodliwe reakcje są procesami opierającymi się na dyfuzji, uważa się, że tempo korozji może być efektywnie ograniczone poprzez zmniejszenie przepuszczalności stwardniałego cementu. Cel ten można osiągnąć dodając do cementów materiały pucolano-we (np. pumeksy, popioły wulkaniczne, diatomity, metakaolin, popioły lotne) (Brandl i in., 2011).

BADANIA EKSPERYMENTALNE

W celu wyjaśnienia mechanizmów niszczenia cementów wiertniczych są prowadzone liczne badania eksperymentalne. Reaktywność minerałów w skałach górotworu, w kontekście zatłaczania kwaśnych gazów, była badana m.in. przez Pearce'a i in. (1996), Gunter'a i in. (1997), Kaszuba i in. (2003). Odporność cementów na działanie CO_2 w warunkach wysokich ciśnień i temperatur była przedmiotem badań Onana (1984), Krilova i in. (2000), Kutcho i in. (2007, 2009, 2011), Carey'a i in. (2007), Uma i in. (2011) i innych badaczy.

Badania przeprowadzane w warunkach laboratoryjnych można podzielić na dwie grupy: eksperymenty statyczne i dynamiczne. W przypadku eksperymentów statycznych migracja kwaśnych płynów i produktów reakcji jest ograniczona do dyfuzji w masie cementowej. Zmiany w cemencie obserwowane są jako seria koncentrycznych naprzemien-

nych stref karbonatyzacji i rozpuszczania węglanu wapnia, wskazujących kierunek penetracji płynów (Rimmele i in., 2008). Tempo i rozmiary penetracji są uzależnione od właściwości cementu i warunków doświadczenia.

Eksperymenty dynamiczne uwzględniają przepływ płynów porowych, który jednak może być ograniczony w nie-naruszonej próbce cementu, ze względu na jego niską przepuszczalność. Zakłada się, że w procesie zatłaczania gazów do poziomów wodonośnych mogą zachodzić zarówno warunki dynamiczne, jak i statyczne; jednakże ze względu na trudności techniczne, badania w reżimie dynamicznego przepływu (symulujące ciśnienia, temperatury i chemizm warunków złożowych) są znacznie ograniczone. Znacznie trudniejsze i zarazem rzadsze są eksperymenty przeprowadzane *in situ*, w odwiertach.

Niezależnie od tego prowadzi się eksperymenty w warunkach tzw. „suchych” i „mokrych”. W próbkach cementowych niezanurzonych w płynach (warunki „suche”) obserwuje się zakończenie procesu karbonatyzacji po powstaniu węglanu wapnia, powodującego spadek przepuszczalności i wzrost odporności cementu (Kutchko i in., 2007, 2009; Rimmelé i in., 2008). W warunkach „mokrych” próbki cementu są zanurzone w wodzie lub solance, co symuluje warunki *in situ* dla zaniechanych otworów wiertniczych. W takich warunkach następuje nasycenie cementu, a w konsekwencji rozpuszczanie węglanu wapnia (Duguid, Scherer, 2010). Stwierdzono, że wysokie zasolenie wód podziemnych obniża tempo zmian zachodzących w cemencie (Barlet-Gouédard i in., 2009).

Kutchko i in. (2011) stwierdzili, iż mechanizm deterioracji cementu jest związany m.in. z powstawaniem wtórnego minerału etryngitu, a także utlenieniem pirytu. Ocena wytrzymałości cementów wiertniczych na podstawie poszczególnych badań eksperymentalnych jest bardzo zróżnicowana. Przykładowo doświadczenia przeprowadzone przez Duguid'a i in., (2005) wskazują na szybkie tempo karbonatyzacji,

natomiast badania Kutchko i in., (2007) oraz Carey'a i in. (2007) wskazują na powolny przebieg penetracji CO₂ i zachodzących reakcji.

Jaquemet i in. (2005) przeprowadzili eksperyment według nowej procedury, co pozwoliło na przeanalizowanie układu charakteryzującego się o wysoką koncentracją kwasów H₂S+CO₂ w warunkach wysokich ciśnień i temperatur. Pironon i in. (2007) wskazują na możliwość badania inkluzji fluidalnych, będących mikropróbkami płynów o wysokim stopniu korozyjności. Wykazali oni zalety tej techniki eksperymentalnej w stosunku do bezpośredniego opróbowania płynów.

Ważnym aspektem prac eksperymentalnych jest zbadanie strefy kontaktu pomiędzy cementem a skałami formacyjnymi w reżimie dynamicznym, ponieważ tego typu badania nie były dotąd prowadzone (Connel i in., 2012).

Nowe podejście do zagadnienia degradacji cementów i interesujące rezultaty daje modelowanie geochemiczne. Wykorzystywane są tu różne narzędzia, m.in. PHREEQC (Um i in., 2011), FLOTRAN (Carey, Lichtner, 2011), TOUGHREACT (Gherardi i in., 2012) i inne.

PODSUMOWANIE

Praktyka wiertnicza wskazuje, że cementy powinny być dobrane odpowiednio do warunków złożowych, ze szczególnym uwzględnieniem składu wód podziemnych oraz kwaśnych płynów zatłaczanych do otworu. Biorąc pod uwagę podatność na czynniki korozyjne, portlandyt jest najłagodniejszym składnikiem cementu, uważa się zatem, iż zmniejszenie jego udziału względem krzemianów przyczyni się do ograniczenia deterioracji cementu (Brandl i in., 2011).

Pomimo prowadzonych na szeroką skalę badań, wydaje się, że wiedza na temat fizycznych i chemicznych zmian zachodzących w cementach wiertniczych w warunkach sekwen-

tracyjnych jest niewystarczająca. Wskazuje się tu zwłaszcza na niedostatek informacji w zakresie zmian porowatości i przepuszczalności cementu pod wpływem zachodzących reakcji, a także na temat procesów zachodzących na kontakcie cementów i skał budujących górotwór. Strefa kontaktu skał formacyjnych z cementem w otworze jest w pierwszym rzędzie narażona na kontakt ze składowanym, jednak jak dotąd nie poświęcono jej zbyt wielu badań eksperymentalnych.

Artykuł powstał dzięki dofinansowaniu ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/B/ST10/00416.

LITERATURA

- BACHU S., BENNION D.B., 2009 — Experimental Assessment of Brine and/or CO₂ Leakage Through Well Cements as Reservoir Conditions, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **3**: 494–501.
- BARLET-GOUÉDARD V., RIMMELÉ G., PORCHERIE O., QUISEL N., DESROCHES J., 2009 — A solution against well cement degradation under CO₂ geological storage environment, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **3**: 206–216.
- BOBROWSKI A., GAWLICKI M., ŁAGOSZ A., NOCUŃ-WCZELIK W. (red.), 2010 — Cement. Metody badań. Wybrane kierunki stosowania, Wyd. AGH Kraków.
- BRANDL A., CUTLER J., SEHÖLM A., SANSIL M., BRAUN G.; 2011 — Cementing Solutions for Corrosive Well Environments, *SPE Drilling & Completions*, **26**, 2: 208–219.
- CAREY J.W., LICHTNER P.C., 2011 — Computational Studies of Two-Phase Cement/CO₂/Brine Interaction in Wellbore Environments, *SPE Journal*, **16**, 4: 940–948.
- CAREY J.W., WIGAND M., CHIPERA S.J., WOLDEGABRIEL G., PAWAR R., LICHTNER P.C., WEHNER S.C., RAINES M.A., GUTHRIE Jr. G.D., 2007 — Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA; *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1**, 75–85.
- CELIA M.A., BACHU S., NORDBOTTEN J.M., GASDA S.E., DAHLE H.K., 2004 — Quantitative Estimation of CO₂ Leakage from Geological Storage: Analytical Models, Numerical Models, and Data Needs, Proc. GHGT-7 Meeting, Vancouver.
- CHAKMA A., 1997 — Acid gas re-injection – a practical way to eliminate CO₂ emissions from gas processing plants, *Energy, Conversion and Management*, **38**: 205–209.
- CONNEL L., HERYANTO D., LUPTON N., 2012 — Integrity of Wellbore Cement in CO₂ Storage Wells. State of the Art, Advanced Coal Technology, www.csiro.au

- CONNOCCK I., 2001 — Acid gas re-injection reduces sulphur burden, *Sulphur*, **272**: 35–41.
- CROW W., CAREY J.W., GASDA S., BRIAN WILLIAMS D., CELIA M., 2010 — Wellbore integrity analysis of a natural producer, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **4**, 2: 186–197.
- DUGUID A., RADONJIC M., SCHERER G., 2005 — Degradation of well cements exposed to carbonated brine. In: Fourth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, Alexandria, VA.
- DUGUID A., SCHERER G., 2010 — Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **4**: 546–560.
- GHERARDI F., AUDIGANE P., GAUCHER E.C., 2012 — Predicting long-term geochemical alteration of wellbore cement in a generic geological CO₂ confinement site: tackling a difficult reactive transport modeling challenge. *J. Hydrogeol.*, **420**: 340–359.
- GUNTER W.D., WIWCHAR B., PERKINS H., 1997 — Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling, *Mineralogy and Petrology*, **59**: 121–140.
- JACQUEMET N., PIRONON J., CAROLI, E., 2005 — A new experimental procedure for simulation of H₂S+CO₂ geological storage. Application to well cement aging, *Oil & Gas Science and Technology – Rev., IFP*, **60**, 1: 193–206.
- KASZUBA J.P., JANECKY D.R., SNOW M.G., 2003 — Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon, *Applied Geochemistry*, **18**: 1065–1080.
- KRILOV Z., LONCARIC B., MIKSA Z., 2000 — Investigation of a long-term cement deterioration under a high-temperature, sour gas downhole environment, SPE Int. Symp. Formation Damage Control, 23–24 February 2000, Lafayette, Louisiana.
- KURDOWSKI W., 2010 — Chemia cementu i betonu, PWN, Warszawa.
- KUTCHKO B.G., STRAZISAR B.R., DZOMBAK D.A., LOWRY G.V., THAULOW N., 2007 — Degradation of well cement by CO₂ under geologic sequestration conditions. *Environmental Science & Technology*, **41**: 4787–4792.
- KUTCHKO B.G., STRAZISAR B.R., HAWTHORNE S.B., LOPANO C.L., MILLER D.J., HAKALA J.A., GUTHRIE G.D., 2011 — H₂S-CO₂ reaction with hydrated class H well cement: Acid gas injection and CO₂-co-sequestration, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **5**, 4: 880–888.
- KUTCHKO B.G., STRAZISAR B.R., HUERTA N., LOWRY G.V., DZOMBAK D.A., THAULOW N., 2009 — CO₂ reaction with Hydrated Class H well cement under geologic sequestration conditions: Effects of Flyash admixtures, *Environmental Science & Technology*, **43**: 3947–3952.
- LUBAŚ J., STOPA J., 2003 — Doświadczenia i osiągnięcia górnictwa naftowego w zakresie zatłaczania gazów kwaśnych do stref złożowych, *Polityka Energetyczna*, **6**, 2: 345–355.
- ONAND D., 1984 — Effects of supercritical carbon dioxide on well cements, SPE Journal, Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, Midland, Texas
- PEARCE J.M., HOLLOWAY S., WACKER H., NELIS M.K., ROCHELLE C., BATEMAN K., 1996 — Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide, *Energy, Conversion and Management*, **37**, 6–8: 1123–1128.
- PIRONON J., JACQUEMET N., LHOMME T., TEINTURIER S., 2007 — Fluid inclusions as micro-samplers in batch experiments: A study of the system C-O-H-S-cement for the potential geological storage of industrial acid gas, *Chem. Geol.*, **237**, 3: 264–273.
- PN-EN ISO 10426-1:2009: Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 1: Specyfikacja.
- RAOOF A., NICK H.M., WOLTERBEEK T.K.T., SPIERS C.J., 2012 — Pore-scale modeling of reactive transport in wellbore cement under CO₂ storage conditions, *Int. J. Greenhouse Gas Control* [in press]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.09.012>.
- RIMMELÉ G., BARLET-GOUÉDARD V., PORCHERIE O., GOFFÉ B., BRUNET F., 2008 — Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. *Cement & Concrete Research*, **38**: 1038–1048.
- UM W., JUNG H.B., MARTIN P.F., MCGRAIL B.P., 2011 — Effective Permeability Change in Wellbore Cement with Carbon Dioxide Reaction, PNNL-20843, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA.

SUMMARY

This article is an attempt to sum up the current state of the research on well cement degradation under the influence of acid gases and the research recent major advances.

Exploitation of high sulfide content oil and gas deposits is one of the sources of acid gas emission. The gases, containing hydrogen sulfide: (H₂S) and carbon dioxide (CO₂) are injected to abandoned petroleum fields, mostly in Canada and USA, but there are valuable experience in this scope also in Poland (with regard to gas plants, eg. Borzęcin, Kamiień Pomorski). Interactions between H₂S+CO₂ fluid and minerals are likely to occur during and after the injection stage both in reservoirs and at the well-reservoir interface. Interactions between gas, formation water, hydrocarbons, host rock minerals and well materials (i.e. cement and steel) could modify porosity and permeability of the reservoir and affect the

integrity of cement and steel providing pathways for leaks. In addition, interactions between H₂S+CO₂ fluid and minerals can result in the gas solubilisation and/or mineralisation. The latest mechanisms are the main ways to trap acid gases. Thus the study of interactions are essential to define the trapping efficiency of reservoirs.

The key factors affecting leakage of the borehole are: poor completion of abandonment, geomechanical damage, geochemical degradation of well cements, casing corrosion, and casing failure as a result of thermal or mechanical stresses. The potential leakage pathways are illustrated in [fig. 1](#).

Research on cement carbonation has been conducted on laboratory and field scales, and using computer models. Carbonation research can be divided into two broad categories. So-called “dry carbonation” takes place on cement that is not

submerged in water. In this case the carbonation process generally stops after the creation of calcium carbonate and acts to increase the strength of the cement and decrease the. “Wet carbonation” occurs on cements that are submerged in liquid (water or brine). This category is similar to the in situ conditions of the cement in an abandoned well. In this case the cement in the annulus of the well will be saturated, under the right conditions, what allows the dissolution of the calcium carbonate reaction product. In contrast, dry carbonation (car-

bonation under unsaturated condition) is much less likely to cause calcium carbonate dissolution.

Despite numerous studies reporting the geochemical and mineralogical alteration of well cement by acid gases (mostly CO_2) under geologic sequestration conditions, the pore structure and permeability change of cement is still poorly understood. There are also poorly recognized the changes within the cement-formation interface, especially in dynamic experiments.