

Symulacja dwukierunkowej przepuszczalności zaczynu z cementu wiertniczego w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla

Simulation of the two-direction permeability of oilwell cement in CO₂-saturated water

Fuping Feng¹, Guiyang You^{1*}, Peng Wang², Nan Zhang², Junjie Xing², Shangyu Yang³

¹Department of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China

²Petrochina Daqing Oilfield, Daqing, Heilongjiang, 163453, P.R. China

³CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an, Shaanxi, 710077, P. R. China

*Corresponding author: G. You, e-mail address: ygy200044@126.com

Streszczenie

W procesie geologicznej sekwestracji dwutlenku węgla zatłaczany do formacji CO₂ reaguje z pierścieniem cementowym w przestrzeni pierścieniowej lub z cementowym korkiem otworu wiertniczego, prowadząc do pogorszenia szczelności kamienia cementowego. W konsekwencji dochodzi do naruszenia integralności otworu wiertniczego, co może skutkować migracją CO₂ i istotnie obniżyć efektywność jego długoterminowego magazynowania. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu oddziaływania CO₂ na właściwości uszczelniające zaczynu cementowego w otworze wiertniczym w warunkach geologicznego składowania CO₂. W tym celu opracowano model reakcyjno-transportowy zaczynu cementowego poddanego korozji CO₂, który następnie skalibrowano na podstawie badań laboratoryjnych. Uzyskane wyniki wskazują, że strefa korozji zaczynu cementowego ma budowę warstwową, co prowadzi do anizotropii jego właściwości uszczelniających. Przepuszczalność kamienia cementowego w kierunku prostopadłym do kierunku postępu korozji wzrasta wraz ze zwiększaniem się głębokości korozji, natomiast przepuszczalność w kierunku równoległym do kierunku korozji początkowo maleje, a następnie rośnie. Po 2000 godzinach oddziaływania korozyjnego wzrost przepuszczalności w kierunku prostopadłym do kierunku korozji jest o 12% większy niż w kierunku równoległym.

Słowa kluczowe: cement wiertniczy, CO₂, korozja, model transport reakcyjnego, przepuszczalność

Summary

In the process of geological carbon sequestration, the CO₂ injected into the formation will react with the hollow cement ring or wellbore cement plug, and reduce the sealing performance of the cement body to further destroy the integrity of the wellbore, causing CO₂ leakage and seriously affecting the efficiency of CO₂ storage. This study aimed to investigate the effect of CO₂ on the sealing performance of cement stone in the wellbore under the condition of CO₂ geological storage. For this purpose, a reaction transport model of CO₂-corroded cement stone was created and calibrated based on laboratory tests. The results show that the corrosion area of cement stone is a layered structure, resulting in anisotropy of sealing performance of cement stone. The permeability of cement stone perpendicular to the corrosion direction increases with the increase of corrosion depth, while the permeability along the parallel corrosion direction first decreases and then increases. After 2000 hours of corrosion, the permeability increase of cement stone perpendicular to the corrosion direction is greater than that parallel to the corrosion direction by 12 %.

Keywords: oilwell cement, CO₂, corrosion, reaction transport model, permeability

1. Wprowadzenie

Geologiczne składowanie dwutlenku węgla [GCS] jest obiecującą technologią ograniczania antropogenicznych emisji CO₂ do

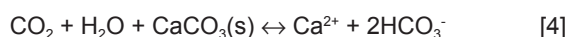
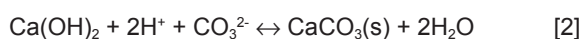
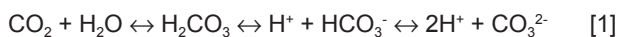
1. Introduction

Geologic carbon storage [GCS] is a promising technique to reduce anthropogenic CO₂ emissions to the atmosphere and help mitigate

atmosfery oraz przeciwdziałania zmianom klimatu (1). Kluczowe znaczenie w zapobieganiu migracji płynów mają właściwości uszczelniające płaszcz cementowego (2). Jednakże CO₂ załaczany do formacji geologicznej wywołuje szereg złożonych reakcji z cementem, prowadząc do degradacji integralności płaszcz cementowego (3). W celu zapewnienia bezpieczeństwa i trwałości systemów [GCS] konieczne jest zatem jednoznaczne określenie wpływu korozji CO₂ na właściwości uszczelniające cementów otworowych. Reakcje zachodzące pomiędzy kwasem węglowym a fazami mineralnymi cementu w warunkach istotnych dla geologicznego składowania CO₂ [wysokie ciśnienie, wysoka temperatura oraz obecność płynów geologicznych] prowadzą do zmian petrofizycznych [przewodność hydrauliczna i dyfuzyjność] oraz mechanicznych materiału (4, 5).

W pierwszym etapie CO₂ rozpuszcza się w wodzie złożowej, tworząc roztwór kwaśny [równanie [1]]. Oddziaływanie kwasu węglowego powoduje karbonatyzację cementu [równania [2] i [3]]. Na wczesnym etapie procesu głównym reagentem jest wodorotlenek wapnia (6). Wodorotlenek wapnia obecny w cemencie reaguje z kwasem węglowym, prowadząc do powstawania jednej lub kilku polimorficznych odmian węglanu wapnia [kalcyt, aragonit, wateryt] [równanie [2]]. Tworzenie się tych produktów korozyjnych o charakterze ekspansywnym prowadzi do zatkania porów i szczelin w strukturze kamienia cementowego. W konsekwencji proces korozji w początkowym stadium sprzyja zwiększeniu wytrzymałości cementu oraz obniżeniu jego przepuszczalności (7, 8). Innym istotnym reagentem jest faza C-S-H, która może ulegać rozpuszczaniu z wymywaniem jonów wapniowych lub reagować bezpośrednio z CO₂, prowadząc do powstawania minerałów węglanowych oraz amorficznej krzemionki (9).

Po całkowitym zużyciu Ca(OH)₂ następuje gwałtowny spadek pH środowiska. Gdy pH zmniejszy się poniżej 10,5, węglan wapnia zaczyna się rozpuszczać, a w jego miejsce powstaje rozpuszczalny w wodzie wodorowęglan wapnia, który może łatwo dyfundować poza matrycę cementową (10). Proces ten, określany jako bikarbonatyzacja (11), prowadzi w efekcie do intensywnego wymywania jonów wapnia z cementu, w wyniku czego pozostaje jedynie porowaty żel krzemionkowy.



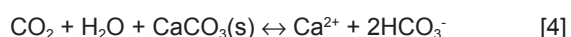
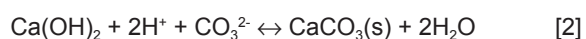
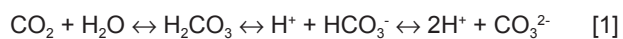
Rozległe badania doświadczalne oraz modelowe opisują ewolucję zaczynu cementacyjnego poddanego oddziaływaniu wilgotnego nadkrytycznego CO₂ lub solanki nasyconej CO₂. Zmiany zachodzące w zaczynie manifestują się przede wszystkim w dwóch aspektach: pogorszeniu właściwości uszczelniających kamienia cementowego oraz powstawaniu warstwowej struktury strefy korozji.

Po oddziaływaniu CO₂ w cylindrycznych próbkach kamienia cementowego obserwuje się złożony układ koncentrycznych frontów

climate change (1). The sealing performance of the cement sheath is important to prevent migration of fluids (2). However, the CO₂ injected into the formation produce a series of complex reactions with cement and destroy the integrity of cement sheath (3). In order to ensure the safety and integrity of GCS, it is necessary to clarify the influence of CO₂ corrosion on the sealing performance of oilwell cement. The reaction between carbonic acid and cement minerals in CO₂ geological storage-relevant conditions [high pressure, high temperature, and geological fluids] provokes petrophysical [hydraulic conductivity and diffusivity] and mechanical changes (4, 5).

First, CO₂ dissolves in formation water to form acid solution [Eq. [1]]. Carbonic acid attack will cause the carbonization of cement [Eq. [2] and [3]]. The main reactants are calcium hydroxide in the early stage (6). Calcium hydroxide in cement react with carbonic acid forms one or more of the calcium carbonate polymorphs [calcite, aragonite, vaterite] [Eq. [2]]. The formation of these expansive corrosion products will plug aperture of cement. Therefore, the corrosion process acts to increase the strength of the cement and decrease its permeability (7, 8). Another major reactant is C-S-H gel, this gel may either be dissolved leaching Ca, or react directly with CO₂ forming carbonate minerals and amorphous silica (9).

Once Ca(OH)₂ has been depleted, rapid reduction of pH occurred. When the pH drops below 10.5, CaCO₃ begins to dissolve, water-soluble calcium bicarbonate then forms, which can easily diffuse out of the cement matrix (10). This process, called bicarbonation (11), will eventually cause the leaching of Ca in cement, so only a porous silica gel will remain.



Extensive experimental and modeling studies have described the evolution of oilwell cement exposed to wet supercritical CO₂ or CO₂-saturated brine. The evolution of cement is mainly reflected in two characteristics: the change of cement sealing performance and the layered structure of corrosion area.

A complex series of concentric fronts appear in cylindrical cement samples after CO₂ attack (10). The corrosion area can be divided into three parts from the inside to the outside: zone I – Ca(OH)₂ depleted region; zone II – CaCO₃ region; zone III – am-SiO₂ region (12). The chemical composition and mechanical properties of cement in different regions are quite different (13, 14). The I/III zones usually show the loss of calcium and the increase of porosity, while the II zone presents the precipitation of calcium and the decrease of porosity. The main channels for CO₂ to escape along the wellbore are the two cementing surfaces, the cement ring body and the cement plug (15). Most of the existing cement stone corrosion sealing performance evaluation is based on indoor experiments, and the cement stone sealing performance is characterized by the change of the overall permeability of the cement stone. For example, adding nano-materials [clay particles (16), olive waste (17), silica

reakcji (10). Strefę korozji można podzielić, od części wewnętrznej ku zewnętrznej, na trzy obszary: strefę I – obszar zubożony w $\text{Ca}(\text{OH})_2$, strefę II – obszar wzbogacony w CaCO_3 , oraz strefę III – obszar amorficznej SiO_2 (12). Skład fazowy oraz właściwości mechaniczne zaczynu cementowego w poszczególnych strefach wykazują istotne różnice (13, 14). Strefy I oraz III charakteryzują się zazwyczaj ubywkami wapnia oraz wzrostem porowatości, natomiast w strefie II obserwuje się wytrącanie węglanu wapnia oraz zmniejszenie porowatości. Główne drogi migracji CO_2 wzdłuż otworu wiertniczego obejmują powierzchnie styku cement–rura okładzinowa, pierścieni cementowy oraz korek cementowy (15).

Większość dotychczasowych metod oceny zdolności uszczelniającej skorodowanego kamienia cementowego opiera się na badaniach laboratoryjnych, w których właściwości uszczelniające charakteryzowane są poprzez zmianę całkowitej przepuszczalności kamienia cementowego. Przykładowo, do konwencjonalnych zaczynów cementowych stosowanych w technice wiertniczej wprowadza się nanododatki [cząstki ilaste (16), odpady z przemysłu naftowego (17), krzemionkę (18) itp.], dodatki polimerowe [żywice rozpuszczalne w wodzie (19–21), mikrosfery polimerowe reagujące na warunki środowiskowe (22), biopolimery (23) itp.] lub stosuje się cementy modyfikowane [cementy magnezjowe (24), cementy glinowe (25, 26) itp.], a następnie porównuje się zmiany przepuszczalności po procesie korozji z właściwościami referencyjnego kamienia cementowego. Jednocześnie badania te wskazują na występowanie zjawiska stratyfikacji strukturalnej w stwardniałym cemencie po oddziaływaniu CO_2 .

Doniesienia dotyczące numerycznego modelowania korozji zaczynu cementacyjnego w środowisku CO_2 są nieliczne. Większość dostępnych prac koncentruje się na analizie przebiegu reakcji chemicznych pomiędzy CO_2 a składnikami kamienia cementowego, przy jednoczesnym braku szczegółowych wyników dotyczących zmian składu mineralnego oraz przepuszczalności w trakcie procesu korozji (27, 28). W rzeczywistych warunkach przepuszczalność kamienia cementowego po oddziaływaniu CO_2 zmienia się relatywnie wolno, natomiast zwiększona przepuszczalność wzdłuż strefy styku cement–rura może stanowić efektywny kanał migracji CO_2 . Różnice pomiędzy warunkami laboratoryjnymi a rzeczywistymi warunkami otworowymi oraz brak pogłębionych analiz tego zjawiska stanowią istotne ograniczenie dotychczasowych badań.

W celu jednoznacznego określenia wpływu procesów korozyjnych na przepuszczalność kamienia cementowego konieczna jest kompleksowa analiza jego właściwości filtracyjnych. W niniejszej pracy opracowano model transportu reaktywnego, umożliwiający obliczenie zmian zawartości faz mineralnych oraz charakterystyk przepływu w zaczynie w trakcie korozji. Zaproponowano również metodę wyznaczania dwukierunkowej przepuszczalności kamienia cementowego, co pozwala na bardziej kompleksową ocenę wpływu korozji na jego właściwości uszczelniające.

(18), etc.], polymer materials [water-soluble resin (19–21), environmentally responsive polymer microspheres (22), biopolymers (23), etc.] or using modified cement [magnesium oxide cement (24), aluminate cement (25, 26), etc.] to the conventional oilwell cement system to compare the overall permeability change of cement stone after corrosion with the conventional oilwell cement body. At the same time, these studies have found that there is a stratification phenomenon in the hardened cement after corrosion. There are few reports on the numerical simulation of CO_2 corrosion of oilwell cement. Most of them study the chemical reaction process of CO_2 and oilwell cement, and lack the research results of the change of mineral composition and permeability in the corrosion process (27, 28). In fact, the permeability of cement stone changes slowly after CO_2 corrosion, and the corrosion of cement stone permeability along the cementing interface will provide a better escape channel for CO_2 . The difference between laboratory experiments and actual wellbore conditions, and the existing research lacks detailed research on this phenomenon.

In order to clarify the influence of corrosion on cement permeability, it is necessary to analyze the cement permeability comprehensively. In this paper, a reaction transport model is established to calculate the variation of mineral content and seepage characteristics of cement during corrosion. The calculation method of two-direction permeability of cement is put forward, so as to evaluate the influence of corrosion on the permeability of cement more comprehensively.

2. Reaction transport model

The contact between CO_2 -saturated water and cement will cause a series of physical and chemical processes. In order to evaluate the corrosion process of cement, the reactive solute transport model is used to couple the species transport and chemical reaction, to accurately describe the corrosion process of cement.

2.1. Transport equations

Solute transport is the main step in the process of cement degradation includes penetration of aggressive species [acid gases such as CO_2 and H_2S] and leaching of cement minerals. Due to the extremely low permeability of annular cement, the pressure change in the downhole reaction zone is very small, which is approximately constant pressure, considering only the diffusion of matter and not advection in transport equations. For the chemical substances in liquid phase, the general governing equation of the 1D transport model is described by Fick's law (29) as:

$$\frac{\partial \phi C_i}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + q_i \quad [5]$$

where:

ϕ – is cement stone porosity;

C_i – is substance concentration, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$;

D_e – is the effective diffusion coefficient of substance i , $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

2. Reaction transport model

Kontakt pomiędzy wodą nasyconą CO₂ a cementem prowadzi do szeregu procesów fizycznych i chemicznych. W celu oceny przebiegu korozji cementu zastosowano reakcyjno-transportowy model transportu składników rozpuszczonych, który sprzęga transport składników chemicznych z reakcjami chemicznymi, umożliwiając precyzyjny opis procesu korozji zaczynu cementacyjnego.

2.1. Równania transportu

Transport składników rozpuszczonych stanowi kluczowy etap procesu degradacji zaczynu i obejmuje penetrację agresywnych czynników [gazów kwaśnych, takich jak CO₂ i H₂S] oraz wymywanie składników mineralnych cementu. Ze względu na niezwykle niską przepuszczalność cementu w przestrzeni pierścieniowej zmiany ciśnienia w strefie reakcji w otworze są bardzo niewielkie, co pozwala przyjąć warunki zbliżone do stałego ciśnienia. W konsekwencji w równaniach transportu uwzględniono wyłącznie dyfuzję materii, pomijając transport adwekcyjny. Dla substancji chemicznych w fazie ciekłej ogólne równanie rządzące jednowymiarowego [1D] modelu transportu opisane jest prawem Ficka (29) w postaci:

$$\frac{\partial \phi C_i}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + q_i \quad [5]$$

gdzie:

ϕ – porowatość kamienia cementowego;

C_i – stężenie składnika i , mol·m⁻³;

D_e – efektywny współczynnik dyfuzji składnika i , m²·s⁻¹;

q_i – zmiana masy wywołana reakcją kinetyczną;

t – czas przepływu, s.

Lewa strona równania opisuje szybkość akumulacji masy, natomiast wyrazy po prawej stronie uwzględniają procesy prowadzące do zmiany masy składnika i , tj. dyfuzję [składnik 1] oraz reakcje kinetyczne [składnik 2]. Strumień dyfuzyjny jest determinowany przez gradient stężenia składnika rozpuszczonego w fazie ciekłej, natomiast człon reakcji kinetycznej odpowiada całkowitej szybkości reakcji chemicznych składnika i w roztworze [mol·m⁻³·s⁻¹]. Analogiczne równania rozwiązywane są dla wszystkich pozostałych składników. Reprezentatywne równanie bilansu masy dla jonów Ca²⁺ przedstawiono w postaci:

$$\frac{\partial(\phi C_{Ca^{2+}})}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_{Ca^{2+}}}{\partial x^2} + q_{Ca(OH)_2} + q_{C-S-H} + q_{CaCO_3} \quad [6]$$

Równanie [6] stanowi ogólną postać opisu zachowania masy składników rozpuszczonych, niewymagając przyjmowania założeń o równowadze chemicznej. Liczbę niezależnych stężeń [tj. tych, które muszą być bezpośrednio rozwiązywane] można jednak zredukować, jeżeli założyć się, że składniki w fazie ciekłej pozostają w stanie równowagi chemicznej (30).

Prowadzi to do naturalnego podziału układu na N_R pierwotnych składników, oznaczonych w niniejszej pracy jako C_j , oraz NR

q_i – is mass change caused by kinetic reaction;

t – is flow time, s.

The lefthand side is the expression for the mass accumulation rate while the right terms account for processes leading to i mass change: diffusion [item 1] and kinetic reactions [item 2]. The diffusion quantity is controlled by the concentration gradient of solute in liquid phase, and the kinetic reaction term is the total reaction rate of chemical species i in solution [mol·m⁻³·s⁻¹]. Similar equations are solved for all other species. A representative mass conservation equation for the species Ca²⁺ is as follow:

$$\frac{\partial(\phi C_{Ca^{2+}})}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_{Ca^{2+}}}{\partial x^2} + q_{Ca(OH)_2} + q_{C-S-H} + q_{CaCO_3} \quad [6]$$

Eq. [6] provides a general formulation for the conservation of solute mass which makes no assumptions of chemical equilibrium. It is possible to reduce the number of independent concentrations [the number that actually need to be solved], if we assume that the aqueous species are in chemical equilibrium (30).

This leads to a natural partitioning of the system into N_R primary species, designated here as C_j and the N_R secondary species, referred to as C_i (30 - 32). Any of the secondary species can be represented as a linear combination of the set of basis species such as:

$$S_i = \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij} S_j \quad (i = 1, \dots, N_R) \quad [7]$$

where:

S_i – is represent chemical species;

j – is the basis species index;

i – is the secondary species index;

N_R – is the number of reactions [or secondary species];

v_{ij} – is the stoichiometric coefficient of j - th basis species in the i - th reaction.

These reactions are assumed to be at local equilibrium. By making use of the mass action equation to the dissociation of the i - th aqueous complex [Eq. [8]], concentrations of aqueous complexes can be expressed as functions of the concentrations of basis species:

$$C_i = K_i^{-1} \gamma_i^{-1} \prod_{j=1}^{N_c} (\gamma_j C_j)^{v_{ij}} \quad (i = 1, \dots, N_R) \quad [8]$$

where:

C_i – is molal concentration of the i - th aqueous complex, mol·L⁻¹;

C_j – is molal concentration of the j - th basis species, mol·L⁻¹;

γ_i and γ_j – are thermodynamic activity coefficients;

K_i – is the equilibrium constant.

A series of equations above constitute the solute transport model, which can describe the solute transport in the corrosion process. The primary species, secondary species and minerals involved in the simulation are shown in Table 1.

Tablica 1 / Table 1

SKŁADNIKI GŁÓWNE I DRUGORZĘDNE ORAZ FAZY UWZGLĘDNIONE W SYMULACJI.

PRIMARY SPECIES, SECONDARY SPECIES AND MINERALS IN THE SIMULATION.

Główne składniki / Primary species
Ca ²⁺ , H ⁺ , H ₂ O, HCO ₃ ⁻ , SiO ₂ (aq), Cl ⁻ , Na ⁺ , AlO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻
Drugorzędne składniki / Secondary species
Al(OH) ₂ ⁺ , Al(SO ₄) ₂ ⁻ , Al ₁₃ O ₄ (OH) ₇ ⁺ , Al ₂ (OH) ₄ ⁵⁺ , Al ³⁺ , AlOH ²⁺ , AlSO ₄ ⁺ , CO ₂ (aq), CO ₃ ²⁻ , CaCO ₃ (aq), CaCl ⁺ , CaCl ₂ (aq), CaHCO ₃ ⁺ , CaOH ⁺ , CaSO ₄ (aq), H ₂ SiO ₄ ²⁻ , H ₄ (H ₂ SiO ₄) ₄ ⁴⁻ , H ₆ (H ₂ SiO ₄) ₄ ²⁻ , HAlO ₂ (aq), HSiO ₃ ⁻ , NaAlO ₂ (aq), NaCO ₃ ⁻ , NaCl(aq), NaHCO ₃ (aq), NaHSiO ₃ (aq), NaOH(aq), NaSO ₄ ⁻ , OH ⁻
Fazy / Phases
Amorphous silica [SiO ₂], Calcite [CaCO ₃], Calcium hydroxide [Ca(OH) ₂], C-S-H [Ca _{1.7} SiO _{6.317} H _{5.234}], Ettringite [Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ :26H ₂ O]

składników wtórnych, określanych jako C_i (30–32). Każdy ze składników wtórnych może być wówczas przedstawiony jako liniowa kombinacja zbioru składników bazowych, w postaci:

$$S_i = \sum_{j=1}^{N_e} v_{ij} S_j \quad (i = 1, \dots, N_R) \quad [7]$$

gdzie:

S_i – oznacza dany składnik chemiczny;

j – indeks składnika bazowego;

i – indeks składnika wtórnego;

N_R – liczba reakcji [lub składników wtórnych];v_{ij} – współczynnik stechiometryczny j-tego składnika bazowego w i-tej reakcji.

Zakłada się, że reakcje te zachodzą w warunkach lokalnej równowagi chemicznej. Wykorzystując równanie działania mas do opisu dysocjacji i-tego kompleksu wodnego [równanie [8]], stężenia kompleksów w fazie ciekłej mogą zostać wyrażone jako funkcje stężeń składników bazowych:

$$C_i = K_i^{-1} \gamma_i^{-1} \prod_{j=1}^{N_e} (\gamma_j C_j)^{v_{ij}} \quad (i = 1, \dots, N_R) \quad [8]$$

gdzie:

C_i – molowe stężenie i-tego kompleksu wodnego, mol·L⁻¹;C_j – molowe stężenie j-tego składnika bazowego, mol·L⁻¹;γ_i oraz γ_j – współczynniki aktywności termodynamicznej;K_i – stała równowagi.

Powyższy zestaw równań tworzy model transportu składników rozpuszczonych, umożliwiając opis transportu substancji w trakcie procesu korozji. Składniki pierwotne, składniki wtórne oraz fazy mineralne uwzględnione w symulacji zestawiono w tablicy 1.

2.2. Model wytrącania i rozpuszczania faz mineralnych

Transport składników rozpuszczonych prowadzi do zmian składu chemicznego roztworu porowego zaczynu cementowego, co powoduje zaburzenie równowagi pomiędzy fazami mineralnymi a roztworem w porach. Procesy wytrącania i rozpuszczania minerałów w modelu reakcyjnym można traktować jako reakcje zachodzące pomiędzy jonami obecnymi w roztworze a fazami mineralnymi. Stopień nasycenia minerałów może być wyrażony jako:

2.2. Mineral precipitation / dissolution model

Solute transport changes the chemical composition of pore solution of cement stone, which will break the balance between mineral and pore solution. The precipitation/dissolution of minerals in the reaction model can be regarded as the reaction between ions and minerals. The mineral saturation ratio can be expressed:

$$\Omega_m = X_m^{-1} \lambda_m^{-1} K_m^{-1} \prod_{j=1}^{N_e} C_j^{v_{mj}} \gamma_j^{v_{mj}} \quad (m = 1, \dots, N_p) \quad [9]$$

where:

m – is the equilibrium mineral index;

X_m – is the mole fraction of the m - th mineral phase;λ_m – is its thermodynamic activity coefficient (for pure mineral phases X_m and λ_m are taken equal to one);K_m – is the corresponding equilibrium constant.

At equilibrium, we have:

$$SI_m = \log_{10} \Omega_m = 0 \quad [10]$$

where:

SI_m – is called the mineral saturation index.

A given saturation index log(Ω)_w is used to determine whether minerals precipitate or not. This value is called “supersaturation window”, and only when log(Ω) ≥ log(Ω)_w, minerals will precipitate:

$$\log(\Omega)_{w,T} = \log(\Omega)_{w,T_0} \exp\{-4,61(T - T_0)/(T_1 - T_0)\} \quad [11]$$

where:

log(Ω)_{w,T} – is the window at the current temperature T and log(Ω)_w;T₀ – is the initial (input) window at temperature T₀;T₁ – is the temperature at which the window is one hundredth the size of the initial window.Values of log(Ω)_{w,T0}, T₀, and T₁ are provided as input parameters.

2.3. Calculation model of reaction rate

After the equilibrium state of minerals is determined by the mineral precipitation dissolution model, the precipitation / dissolution rate is calculated by the reaction rate model. In this model, we use a rate expression given by Lasaga et al. (33):

$$\Omega_m = X_m^{-1} \lambda_m^{-1} K_m^{-1} \prod_{j=1}^{N_c} C_j^{v_{mj}} \gamma_j^{v_{mj}} \quad (m = 1, \dots, N_p) \quad [9]$$

gdzie:

m – indeks fazy mineralnej w stanie równowagi;

X_m – ułamek molowy m -tej fazy mineralnej;

λ_m – jej współczynnik aktywności termodynamicznej [dla czystych faz mineralnych przyjmuje się $X_m = 1$ oraz $\lambda_m = 1$];

K_m – odpowiadająca stała równowagi.

W warunkach równowagi chemicznej zachodzi zależność:

$$SI_m = \log_{10} \Omega_m = 0 \quad [10]$$

gdzie:

SI_m – tzw. wskaźnik nasycenia fazy mineralnej.

Zadana wartość wskaźnika nasycenia $\log(\Omega)_w$ jest wykorzystywana do określenia, czy zachodzi proces wytrącania faz mineralnych. Wartość ta określana jest jako „okno przesycenia” [*supersaturation window*] i tylko wówczas, gdy spełniony jest warunek $\log(\Omega) \geq \log(\Omega)_w$, dochodzi do wytrącania minerałów:

$$\log(\Omega)_{w,T} = \log(\Omega)_{w,T_0} \exp\{-4,61(T - T_0)/(T_1 - T_0)\} \quad [11]$$

gdzie:

$\log(\Omega)_{w,T}$ – wartość okna przesycenia w aktualnej temperaturze T ;

T – temperatura układu;

T_0 – temperatura początkowa, dla której zadano początkową wartość okna przesycenia;

T_1 – temperatura, przy której szerokość okna przesycenia stanowi jedną setną wartości początkowej.

Wartości $\log(\Omega)_w$, T_0 oraz T_1 są wprowadzane do modelu jako parametry wejściowe.

2.3. Model obliczeniowy szybkości reakcji

Po określeniu stanu równowagi faz mineralnych za pomocą modelu wytrącania i rozpuszczania minerałów, szybkość procesów wytrącania/rozpuszczania jest obliczana z wykorzystaniem modelu kinetycznego. W niniejszej pracy zastosowano wyrażenie [14] opisujące szybkość reakcji zaproponowane przez Lasagę i in. (33).

$$r_n = f(C_1, C_2, \dots, C_N) = \pm k_n A_n \left| 1 - \Omega_n^\theta \right|^\eta \quad (n = 1, \dots, N_q) \quad [12]$$

gdzie:

r_n – dodatnie wartości r_n oznaczają rozpuszczanie, natomiast wartości ujemne odpowiadają procesowi wytrącania;

k_m – stała szybkości reakcji [liczba moli przypadająca na jednostkę reaktywnej powierzchni minerału i jednostkę czasu], zależna od temperatury;

A_m – właściwa reaktywna powierzchnia przypadająca na 1 kg H_2O ;

θ oraz η – parametry kinetyczne, które powinny być wyznaczone doświadczalnie; w praktyce często, choć nie zawsze, przyjmuje się je równe jedności.

$$r_n = f(C_1, C_2, \dots, C_N) = \pm k_n A_n \left| 1 - \Omega_n^\theta \right|^\eta \quad (n = 1, \dots, N_q) \quad [12]$$

where:

r_n – positive values of r_n indicate dissolution and negative values precipitation;

k_n – is the rate constant [moles per unit mineral surface area and unit time] which is temperature dependent;

A_n – is the specific reactive surface area per kg H_2O .

θ and η – must be determined from experiments, usually, but not always, they are taken equal to one.

The kinetic rate constant k in Eq. [12] only considers the most well-studied mechanism in pure H_2O [neutral pH]. Dissolution and precipitation of minerals are often catalyzed by H^+ [acid mechanism] and OH^- [base mechanism]. For many minerals, the kinetic rate constant k includes each of these three mechanisms (33, 34).

$$\begin{aligned} k = & k_{25}^{nu} \exp \left[\frac{-E_a^{nu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right] \\ & + k = k_{25}^H \exp \left[\frac{-E_a^H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right] a_H^{\eta_H} \\ & + k = k_{25}^{OH} \exp \left[\frac{-E_a^{OH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right] a_{OH}^{\eta_{OH}} \end{aligned} \quad [13]$$

where:

nu , H , and OH – indicate neutral, acid and base mechanisms, respectively;

a – is the activity of the species;

n – is power term [constant].

2.4. Porosity and permeability model

Porosity changes in cement matrix are directly tied to the volume changes as a result of mineral precipitation and dissolution. The molar volumes of calcite created by carbonation are often larger than those of the primary reactant minerals; therefore, constant molar dissolution-precipitation reactions may lead to porosity reductions. These changes are taken into account in the code as follows:

$$\phi = 1 - \sum_{m=1}^{nm} f r_m - f r_\mu \quad [14]$$

$$f r_m = \frac{V_m}{(V_s + V_p)} \quad [15]$$

where:

nm – is the number of minerals;

f_{rm} – is the volume fraction of mineral m in the rock ($V_{\text{mineral}} / V_{\text{medium}}$, including porosity);

f_{ru} – is the volume fraction of nonreactive rock.

Stała szybkości reakcji k w równaniu [12] uwzględnia jedynie najlepiej poznany mechanizm zachodzący w czystej wodzie (pH obojętne). W rzeczywistych układach rozpuszczanie i wytrącanie minerałów są często katalizowane przez jony H^+ [mechanizm kwasowy] oraz OH^- [mechanizm zasadowy]. Dla wielu minerałów całkowita stała kinetyczna k obejmuje wkład wszystkich trzech mechanizmów reakcji (33, 34).

$$\begin{aligned} k &= k_{25}^{nu} \exp \left[\frac{-E_a^{nu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right] \\ + k &= k_{25}^H \exp \left[\frac{-E_a^H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right] a_H^{n_H} \\ + k &= k_{25}^{OH} \exp \left[\frac{-E_a^{OH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right] a_{OH}^{n_{OH}} \end{aligned} \quad [13]$$

gdzie:

nu , H oraz OH – oznaczają odpowiednio mechanizmy: obojętny, kwasowy i zasadowy;

a – aktywność danego składnika chemicznego;

n – wykładnik potęgowy [stała].

2.4. Model porowatości i przepuszczalności

Zmiany porowatości matrycy cementowej są bezpośrednio związane ze zmianami objętości wynikającymi z procesów wytrącania i rozpuszczania faz mineralnych. Objętości molowe kalcytu powstającego w wyniku karbonatyzacji są często większe niż objętości molowe pierwotnych minerałów reagujących, w związku z czym ciągłe reakcje rozpuszczania–wytrącania przy stałej liczbie moli mogą prowadzić do zmniejszenia porowatości. Zmiany te są uwzględniane w kodzie obliczeniowym w następujący sposób:

$$\phi = 1 - \sum_{m=1}^{nm} f r_m - f r_u \quad [14]$$

$$f r_m = \frac{V_m}{(V_s + V_p)} \quad [15]$$

gdzie:

nm – liczba faz mineralnych;

$f r_m$ – udział objętościowy m -tej fazy mineralnej w ośrodku ($V_{\text{mineral}} / V_{\text{medium}}$, z uwzględnieniem porowatości);

$f r_u$ – udział objętościowy niereaktywnej części ośrodka skalnego.

Wraz ze zmianą wartości f_m dla poszczególnych minerałów, porowatość jest przeliczana w każdym kroku czasowym. Przyjęto przy tym ograniczenie, zgodnie z którym porowatość nie może przyjmować wartości ujemnych.

Zmiany przepuszczalności zaczynu cementowego są wyznaczane na podstawie zmian porowatości, z wykorzystaniem ilorazów przepuszczalności obliczonych na podstawie zależności Carmana–Kozeny'ego (35), przy jednoczesnym pominięciu zmian wielkości ziaren, krętości porów oraz właściwej powierzchni właściwej, zgodnie z zależnością [16]:

As the f_m of each mineral changes, the porosity is recalculated at each time step. The porosity is not allowed to go below zero.

Cement permeability changes are calculated from changes in porosity using ratios of permeabilities calculated from the Carman–Kozeny relation (35), and ignoring changes in grain size, tortuosity and specific surface area as follows [16]:

$$k = k_0 \frac{(1 - \phi_0)^2}{(1 - \phi)^2} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^3 \quad [16]$$

where:

k_0 – is initial permeability, m^2 ;

ϕ_0 – is initial porosity.

The permeability of each cell in the cement model can be obtained from Eq. [16], but the overall permeability of cement needs further calculation.

The corroded cement stone shows obvious heterogeneity, porosity and permeability change obviously along the attack direction. This will lead to different permeability of cement paste in different seepage directions. According to Darcy's law, the calculation formula of two-direction permeability of corroded cement stone is established to obtain the permeability along the attack direction and perpendicular to the attack direction.

According to Darcy's law, the overall permeability of cement is:

$$k = \frac{Q \mu L}{A \Delta p_i} \quad [17]$$

where:

k – is overall permeability of cement;

Q – is the total flow;

μ – is the viscosity of the fluid;

L – is the total path length;

A – is the cross-sectional area;

Δp – is total pressure difference between two ends of cement paste.

As shown in the Fig.1 (a), when the seepage direction is parallel to the attack direction, the total pressure difference at both ends of the cement is equal to the accumulated value of the shared pressure difference at both ends of all cells, thus the relationship between the each cells permeability and the total pressure difference can be obtained:

$$\Delta p_a = \sum_{i=1}^n \frac{Q_a \mu l_i}{A_a k_i} \quad [18]$$

where:

Δp_a – is total pressure difference between two ends of cement paste;

n – is the number of cells;

Q_a – is the total flow rate along the direction of corrosion, $m^3 \cdot s^{-1}$;

$$k = k_0 \frac{(1-\phi_0)^2}{(1-\phi)^2} \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^3 \quad [16]$$

gdzie:

k_0 – początkowa przepuszczalność, m^2 ;

ϕ_0 – początkowa porowatość.

Przepuszczalność każdej komórki w modelu zaczynu może zostać wyznaczona na podstawie równania [16], jednak określenie całkowitej przepuszczalności zaczynu cementowego wymaga dalszych obliczeń.

Skorodowany zaczyn cementowy wykazuje wyraźną heterogeniczność, a porowatość i przepuszczalność zmieniają się istotnie wzdłuż kierunku oddziaływania korozyjnego. Prowadzi to do zróżnicowania przepuszczalności zaczynu cementowego w zależności od kierunku filtracji. Na podstawie prawa Darcy'ego opracowano zatem wzory umożliwiające obliczenie dwukierunkowej przepuszczalności skorodowanego kamienia cementowego, tj. w kierunku równoległym do kierunku oddziaływania oraz w kierunku do niego prostopadłym.

Zgodnie z prawem Darcy'ego całkowita przepuszczalność cementu może zostać wyrażona jako [17]:

$$k = \frac{Q\mu L}{A\Delta p_i} \quad [17]$$

gdzie:

k – całkowita przepuszczalność kamienia cementowego;

Q – całkowity strumień przepływu;

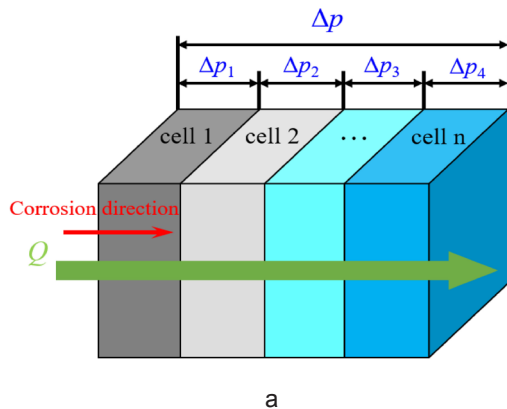
μ – lepkość płynu;

L – całkowita długość drogi przepływu;

A – pole przekroju poprzecznego;

Δp – całkowita różnica ciśnień pomiędzy dwoma końcami próbki kamienia cementowego.

Jak przedstawiono na rys. 1(a), w przypadku gdy kierunek filtracji jest równoległy do kierunku oddziaływania korozyjnego, całkowita różnica ciśnień na końcach próbki zaczynu jest równa



a

μ – is the viscosity of the fluid, $Pa \cdot s$;

l_i – is thickness of the i -th cell, m ;

A_a – is the cross-sectional area of fluid flowing in the direction of corrosion, m^2 ;

k_i – is permeability of the i -th cell, m^2 .

From Eq. [17] and [18], the relationship [19] between the total permeability of cement along the attack direction and the permeability of each cell can be obtained:

$$k_a = \frac{L_a}{\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{k_i}} \quad [19]$$

where:

k_a – is the permeability along attack direction;

L_a – is total length of cement stone along attack direction.

As shown in the Fig.1 (b), when the seepage direction is perpendicular to the attack direction, the total flow is the sum of the flow of each cell:

$$Q_p = \sum_{i=1}^n \frac{k_i A_i \Delta p_p}{\mu L_p} \quad [20]$$

where:

Q_p – is the total flow rate perpendicular to attack direction, $m^3 \cdot s^{-1}$;

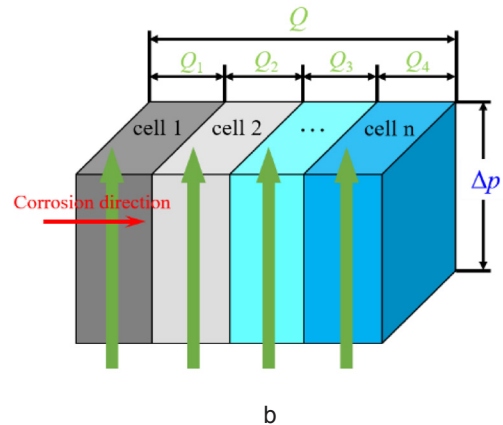
Δp_p – is total pressure difference between two ends of cement paste;

A_i – is cross sectional area of the i -th cell, m^2 ;

L_p – is the total length of cement paste perpendicular to the attack direction, m .

From Eq. [17] and [20], it can be concluded that the relationship [21] between the total permeability of cement perpendicular to the attack direction and the permeability of each cell:

$$k_p = \frac{\sum_{i=1}^n k_i l_i}{L_a} \quad [21]$$



b

Rys. 1. (a) Schematyczny diagram przepływu płynu wzdłuż kierunku oddziaływania korozyjnego; (b) schematyczny diagram przepływu płynu w kierunku prostopadłym do kierunku oddziaływania korozyjnego.

Fig. 1. (a) Schematic diagram of fluid flow along attack direction; (b) Schematic diagram of the fluid flows perpendicular to the attack direction.

skumulowanej wartości cząstkowych spadków ciśnienia na końcach wszystkich komórek. Na tej podstawie można wyprowadzić zależność pomiędzy przepuszczalnością poszczególnych komórek a całkowitą różnicą ciśnień:

$$\Delta p_a = \sum_{i=1}^n \frac{Q_a \mu l_i}{A_a k_i} \quad [18]$$

gdzie:

Δp_a – całkowita różnica ciśnień pomiędzy dwoma końcami próbki kamienia cementowego;

n – liczba komórek obliczeniowych;

Q_a – całkowity strumień przepływu w kierunku oddziaływania korozyjnego, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;

μ – lepkość płynu, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

l_i – grubość i -tej komórki, m;

A_a – pole przekroju poprzecznego przepływu płynu w kierunku oddziaływania korozyjnego, m^2 ;

k_i – przepuszczalność i -tej komórki, m^2 .

Na podstawie równań [17] i [18] można wyznaczyć zależność [19] pomiędzy całkowitą przepuszczalnością zaczynu cementowego w kierunku oddziaływania korozyjnego a przepuszczalnością poszczególnych komórek modelu:

$$k_a = \frac{L_a}{\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{k_i}} \quad [19]$$

gdzie:

k_a – przepuszczalność w kierunku oddziaływania korozyjnego;

L_a – całkowita długość kamienia cementowego wzdłuż kierunku oddziaływania korozyjnego.

Jak pokazano na rys. 1(b), w przypadku gdy kierunek filtracji jest prostopadły do kierunku oddziaływania korozyjnego, całkowity strumień przepływu stanowi sumę strumieni przepływu przez poszczególne komórki modelu:

$$Q_p = \sum_{i=1}^n \frac{k_i A_i \Delta p_p}{\mu L_p} \quad [20]$$

gdzie:

Q_p – całkowity strumień przepływu w kierunku prostopadłym do kierunku oddziaływania korozyjnego, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;

Δp_p – całkowita różnica ciśnień pomiędzy dwoma końcami próbki kamienia cementowego;

A_i – pole przekroju poprzecznego i -tej komórki, m^2 ;

L_p – całkowita długość próbki kamienia cementowego w kierunku prostopadłym do kierunku oddziaływania korozyjnego, m.

Na podstawie równań [17] i [20] można wywnioskować zależność [21] pomiędzy całkowitą przepuszczalnością kamienia cementowego w kierunku prostopadłym do kierunku oddziaływania korozyjnego a przepuszczalnością poszczególnych komórek modelu:

Over the depth of a well, the corrosion proceed from the interface of the cement and formation, progressing with time towards the steel casing. Therefore, the attack direction usually corresponds to the radial direction of cement sheath, and perpendicular to the corrosion direction usually corresponds to the axial direction of cement sheath.

3. Experimental program

3.1. Materials

The main materials used in this research were as follows: API Class G oilwell cement [OWC], fluid loss agent SZ1 - 2, dispersant SWJZ, defoamer D50 and tap water.

3.2 Cement sample preparation and exposure

According to the preparation method of cement slurry in Appendix A of API "Oilwell Cement", the water-cement ratio of 0.44. The prepared cement slurry was injected into a cylindrical $d \times h = 25 \times 50$ mm mold, and then cured in a water bath at 90 °C for 7 days. After hardening, the cement stone was, then transferred to high temperature and high pressure rot kettle for different time nodes [44 h, 88 h, 188 h, 523 h, 1006 h, 2033 h] corrosion test. The corrosion environment was set to CO_2 pressure of 28.0 MPa and temperature of 90 °C. When the specified corrosion age reached, the properties of cement stone are tested. Before been tested, all samples were immersed in acetone to prevent the influence of CO_2 in the air on the test results.

3.3. Corrosion depth

At the end of each cycle, a set of samples is taken out and cut along the longitudinal direction to produce two equal parts, exposing the longitudinal section of the samples. The cut generates two equal parts, exposing a longitudinal section of the sample. The surfaces of longitudinal section were cleaned and sprayed with a pH indicator, a solution of phenolphthalein in ethanol diluted with deionized water. The indicator in contact with the non-carbonated region reacts presenting a purple color and evidencing high alkalinity.

3.4. Determination of corrosion depth

After applying the indicator, a high-resolution digital camera was used to take a longitudinal profile photograph of the sample. Using the captured images, corrosion depth was performed and quantification of the sample were performed using the free image analyzer ImageJ software program.

4. The modelling conditions and validation

4.1. Initial and boundary conditions

This numerical experiment is to simplify the situation of oilwell cement exposed to CO_2 in underground environment. The initial and boundary conditions refer to experiment of Barlet-Gouédard

$$k_p = \frac{\sum_{i=1}^n k_i l_i}{L_a} \quad [21]$$

Wzdłuż głębokości otworu wiertniczego proces korozji rozpoczyna się na granicy kontaktu pomiędzy płaszczem cementowym a formacją geologiczną i wraz z upływem czasu postępuje w kierunku stalowej rury okładzinowej. W związku z tym kierunek oddziaływania korozyjnego odpowiada zazwyczaj kierunkowi radialnemu płaszczu cementowego, natomiast kierunek prostopadły do kierunku korozji odpowiada najczęściej kierunkowi osiowemu płaszczu cementowego.

3. Program badań doświadczalnych

3.1. Materiały

Główne materiały zastosowane w niniejszych badaniach obejmowały: cement otworowy klasy API G [OWC], środek ograniczający filtrację SZ1-2, dyspergator SWJZ, środek odpinający D50 oraz wodę wodociągową.

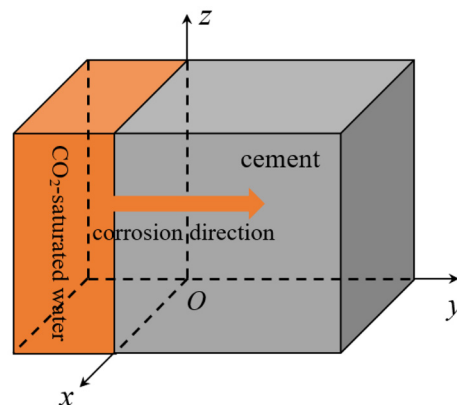
3.2. Przygotowanie próbek cementowych i warunki ekspozycji

Zgodnie z metodą przygotowania zaczynu cementowego opisaną w Załączniku A normy API *Oilwell Cement* przyjęto stosunek wodno-cementowy równy 0,44. Przygotowany zaczyn cementowy wlewano do cylindrycznych form o wymiarach $d \times h = 25 \times 50$ mm, a następnie poddawano dojrzewaniu w łaźni wodnej w temperaturze 90 °C przez 7 dni. Po stwardnieniu próbki zaczynu cementowego przenoszono do autoklawu wysokotemperaturowego i wysokociśnieniowego, w którym prowadzono testy korozyjne przez różny czas [44 h, 88 h, 188 h, 523 h, 1006 h oraz 2033 h].

Środowisko korozyjne charakteryzowało się ciśnieniem CO₂ równym 28,0 MPa oraz temperaturą 90 °C. Po osiągnięciu zadanego czasu ekspozycji przeprowadzano badania właściwości kamienia cementowego. Przed wykonaniem pomiarów wszystkie próbki zanurzano w acetonie w celu wyeliminowania wpływu CO₂ obecnego w powietrzu na wyniki badań.

3.3. Głębokość korozji

Po zakończeniu każdego cyklu badawczego zestaw próbek był wyjmowany i przecinany wzdłuż osi podłużnej, w wyniku czego otrzymywano dwie równe części z odsłoniętym przekrojem podłużnym próbki. Powierzchnie przekrojów podłużnych oczyszczano, a następnie spryskiwano wskaźnikiem pH – roztworem fenoloftaleiny w etanolu, rozcieńczonym wodą dejonizowaną. W obszarach niepoddanych karbonatyzacji wskaźnik reagował, powodując pojawienie się fioletowego zabarwienia, co świadczyło o wysokiej alkaliczności materiału.



Rys. 2. Schemat modelu fizycznego.

Fig. 2. Schematic diagram of physical model.

et al. (36). The initial pressure and temperature conditions are isobaric and isothermal at $p_{\text{CO}_2} = 28$ MPa and $T = 90$ °C. The cement samples in the experiments were cylinders, whose diameter was 2.54 cm and length was 5.08 cm. In the modeling, the cement sample is simplified to a cube with a side length of 1.27 cm. The domain of cement was divided into 100 elements along the y-axis direction as shown in Fig. 2. The left area of cement is CO₂-saturated water, 0.5 cm long. In the simulation process, the CO₂ erodes from the solid/liquid interface [$y = 0$] to the interior of cement along the positive direction of y axis. The boundary condition is of Dirichlet type, the CO₂ concentration in the salt solution at the left interface [$y = -0.5$ mm] remains constant. This boundary condition matches Barlet-Gouédard's experimental conditions because in his experimental setup, the CO₂ was continuously renewed during the total duration of the experiments.

According to the experimental results, the initial porosity of cement is about 32.5 % (36). The permeability–porosity relation reported by Ghabezloo et al. (37) is used to estimate the intrinsic permeability of class G cement:

$$k = 1,20 \cdot 10^{-19} \left(\frac{\phi}{0.26} \right)^{11} \quad [22]$$

The initial permeability of cement stone is 1.4×10^{-16} m².

In the numerical simulation, the cement hydration process is not considered, and the mineral composition after hydration of conventional G-grade cement for cementing is directly used. The main components are C-S-H [Ca/Si = 1.7], calcium hydroxide, ettringite, etc. The volume fraction of each mineral in cement is referred to the data of Zuo and Bennett. (38) and Geloni et al. (39), the specific parameters are shown in Table 2.

In addition to the various mineral components of the cement after hydration, cement pore solution is also an important part of cement. When the composition of pore solution is set, the concentration of Ca²⁺ and pH of solution are determined according to the dissolution/precipitation equilibrium of Ca(OH)₂. Similarly, HCO₃⁻, SiO₂(aq) and AlO₂⁻ are determined by mineral saturation of calcite, C-S-H and ettringite. The initial pore solution composition of cement is shown in Table 3.

Tablica 2 / Table 2

POCZĄTKOWE UDZIAŁY OBJĘTOŚCIOWE ORAZ PARAMETRY KINETYCZNE POSZCZEGÓLNYCH FAZ MINERALNYCH W ZACZYNNIE CEMENTOWYM.
THE INITIAL VOLUME FRACTION AND KINETIC PARAMETERS OF EACH MINERAL IN CEMENT PASTE.

Minerał / Mineral	Wzór chemiczny / Chemical formula	V _m / V _s , %	A, cm ² ·g ⁻¹	k ₂₅ , mol·m ⁻² ·s ⁻¹	E _a , kJ·mol ⁻¹	Literatura / Reference
Krzemionka amorficzna Amorphous silica	SiO ₂	0.00	10	4.571·10 ⁻¹⁰	23.50	Geloni et al. (2011)
Kalcyt / Calcite	CaCO ₃	1.38	10	1.600·10 ⁻⁹	41.87	Zuo, Bennett (2019)
Wodorotlenek wapnia Calcium hydroxide	Ca(OH) ₂	11.87	10	6.450·10 ⁻⁶	39.60	Zuo, Bennett (2019)
Żel C-S-H (Ca/Si = 1.7) C-S-H gel (Ca/Si = 1.7)	Ca _{1.7} SiO _{6.317} H _{5.234}	81.83	152	2.818·10 ⁻¹²	39.60	Zuo, Bennett (2019)
Etringit / Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O	4.92	10	3.162·10 ⁻¹²	39.60	Zuo, Bennett (2019)

Tablica 3 / Table 3

WYJŚCIOWY SKŁAD FAZY CIEKŁEJ ZACZYNU [pH = 11,62].

INITIAL SOLUTION COMPOSITION IN PORES OF CEMENT [pH = 11.62].

Składniki fazy ciekłej / Aqueous species	Ca ²⁺	HCO ₃ ²⁻	SiO ₂ (aq)	Cl ⁻	Na ⁺	AlO ₂ ⁻
Stężenie / Concentration, mol/kg H ₂ O	0.0365	8.38·10 ⁻⁶	1.27·10 ⁻⁵	0.17	0.17	1.10·10 ⁻⁴

3.4. Wyznaczanie głębokości korozji

Po naniesieniu wskaźnika wykonano zdjęcie przekroju podłużnego próbki przy użyciu cyfrowego aparatu fotograficznego o wysokiej rozdzielczości. Na podstawie uzyskanych obrazów przeprowadzono identyfikację i ilościową ocenę głębokości korozji, wykorzystując bezpłatne oprogramowanie do analizy obrazu ImageJ.

4. Warunki modelowania i walidacja

4.1. Warunki początkowe i brzegowe

Niniejszy eksperyment numeryczny ma na celu uproszczenie rzeczywistych warunków oddziaływania CO₂ na zaczyn cementacyjny w środowisku podziemnym. Warunki początkowe i brzegowe przyjęto na podstawie badań eksperymentalnych Barlet-Gouédard i in. (36). Początkowe warunki ciśnienia i temperatury są izobaryczne oraz izotermiczne i wynoszą odpowiednio $p_{\text{CO}_2} = 28$ MPa oraz $T = 90^\circ\text{C}$.

Próbki zaczynów stosowane w badaniach eksperymentalnych miały kształt cylindrów o średnicy 2,54 cm i długości 5,08 cm. Na potrzeby modelowania geometrycznego próbkę cementu uproszczono do sześcianu o długości krawędzi 1,27 cm. Obszar zaczynu został podzielony na 100 elementów wzdłuż osi y, jak przedstawiono na rys. 2. Po lewej stronie domeny cementowej znajdował się obszar wody nasyconej CO₂ o długości 0,5 cm.

W trakcie symulacji CO₂ oddziałuje na cement od granicy faz stałej i ciekłej [$y = 0$], penetrując jego wnętrze w dodatnim kierunku osi y. Warunek brzegowy ma charakter typu Dirichleta, przy czym stężenie CO₂ w roztworze solnym na lewym brzegu domeny [$y = -0,5$ cm] utrzymywane jest na stałym poziomie. Taki dobór warunku brzegowego odpowiada warunkom eksperymentalnym zastosowa-

4.2. Modelling validation

In order to confirm the accuracy of the simulation results, the numerical results are compared with the experimental data. The corrosion depth is selected as the key parameter to determine whether the simulation results are correct. In

the numerical simulation, the corrosion depth is determined by the Ca(OH)₂ content. In the process of cement degradation, the Ca(OH)₂ depleted front is taken as the corrosion front.

4.3. Model validation results

Table 4 shows the comparison of simulation results and experimental data. Through the data comparison, the maximum deviation rate is 21.9 % at 44 h, the minimum deviation rate is 3.0 % at 2033 h, and the average deviation rate between experimental data and simulation results is 9.7 %. The early corrosion depth is very small, which is not easy to be measured in the experiment, which may be the reason for the large difference between the experiment and the simulation in the early stage. It shows that the corrosion depth calculated by numerical calculation is less different from the experimental results, and the simulation results are basically reasonable.

5. Results and discussion

Based on the above numerical model, the corrosion process of oilwell cement in CO₂-saturated water is simulated. The volume fraction of each mineral and the porosity of cement can be obtained by numerical calculation.

5.1. Phase composition

The degradation of cement in CO₂-saturated water is characterized by mineral alterations resulting from ongoing reactive processes. Figs. 3–6 shows the mineral volume fraction profile of cement after soaking in CO₂-saturated water at 90 °C and 28 MPa for different times.

nym przez Barlet-Gouédard, ponieważ w jego układzie badawczym CO₂ był stale odnawiany przez cały czas trwania eksperymentów.

Zgodnie z wynikami badań doświadczalnych początkowa porowatość cementu wynosi około 32,5% (36). Do oszacowania początkowej (własnej) przepuszczalności cementu klasy G zastosowano zależność [22] pomiędzy przepuszczalnością a porowatością zaproponowaną przez Ghabezloo i in. (37):

$$k = 1,20 \cdot 10^{-19} \left(\frac{\phi}{0,26} \right)^{11} \quad [22]$$

Początkowa przepuszczalność zaczynu cementowego wynosi $1,4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$.

W symulacjach numerycznych nie uwzględniono procesu hydratacji cementu; bezpośrednio przyjęto skład mineralny charakterystyczny dla konwencjonalnego cementu klasy G po zakończonej hydratacji, stosowanego do cementowania otworów wiertniczych. Główne składniki to żel C-S-H [Ca/Si = 1,7], wodorotlenek wapnia, ettringit oraz inne fazy wtórne. Udziały objętościowe poszczególnych minerałów w cemencie przyjęto na podstawie danych literaturowych podanych przez Zuo i Bennett (38) oraz Geloni i in. (39). Szczegółowe wartości parametrów zestawiono w tablicy 2.

Oprócz zróżnicowanych składników mineralnych zaczynu po hydratacji istotnym jego elementem jest również faza ciekła. Przy zadanym składzie fazy ciekłej stężenie jonów Ca²⁺ oraz wartość pH roztworu są wyznaczane na podstawie równowagi rozpuszczania/wytrącania Ca(OH)₂. Analogicznie stężenia jonów HCO₃⁻, SiO₂(aq) oraz AlO₂⁻ określone są na podstawie stopnia nasycenia odpowiednio kalcytu, żelu C-S-H oraz ettringitu. Początkowy skład fazy ciekłej zaczynu zestawiono w tablicy 3.

4.2. Walidacja modelu

W celu potwierdzenia poprawności wyników symulacji przeprowadzono porównanie wyników obliczeń numerycznych z danymi doświadczalnymi. Jako kluczowy parametr oceny zgodności wyników przyjęto głębokość korozji. W symulacjach numerycznych głębokość korozji była określana na podstawie zawartości Ca(OH)₂. W trakcie degradacji kamienia cementowego front zużycia Ca(OH)₂ został przyjęty jako front korozji.

4.3. Wyniki walidacji modelu

W tablicy 4 przedstawiono porównanie wyników symulacji numerycznych z danymi eksperymentalnymi. Analiza porównawcza wykazała, że maksymalny błąd względny wynosi 21,9% po 44 h, minimalny błąd względny 3,0% po 2033 h, natomiast średni błąd względny pomiędzy wynikami doświadczalnymi a symulacjami numerycznymi wynosi 9,7%. Na wczesnym etapie procesu głębokość korozji jest bardzo niewielka, co utrudnia jej dokładny pomiar eksperymentalny i może stanowić przyczynę większych rozbieżności pomiędzy wynikami eksperymentu i symulacji w początkowym okresie. Uzyskane rezultaty wskazują, że głębokości korozji obliczone metodą numeryczną wykazują dobrą zgodność

Tablica 4 / Table 4

PORÓWNANIE GŁĘBOKOŚCI KOROZJI ZMIERZONEJ I SYMULOWANEJ.

COMPARISON OF EXPERIMENTAL AND SIMULATED CORROSION DEPTH.

Czas / Time, hour	Głębokość / Depth, mm	
	Wartość zmierzona Experimental value	Wartość symulowana Simulation value
44	0.99	1.27
88	2.03	2.16
188	2.90	3.44
523	5.01	5.47
1006	6.96	6.75
2033	7.99	7.76

Fig. 3 shows the volume fraction profile of Calcium hydroxide at different corrosion times. There are two main changes of calcium hydroxide in the process of corrosion: (1) The volume fraction of calcium hydroxide decreases with the corrosion. After 1000 h, the calcium hydroxide on the surface of cement [depth = 0 mm] has been completely dissolved, and the volume fraction is 0. The massive dissolution of this mineral will lead to the increase of porosity and permeability of cement, resulting in the poor properties of cement. (2) The change front of calcium hydroxide volume fraction extends inward with corrosion. At 100 h, 0 ~ 2.3 mm calcium hydroxide dissolved. After 2000 h of corrosion, the consumption front of calcium hydroxide has reached 7.76 mm. This shows that the aggressive species are continuously diffused into the cement paste and react with minerals, which makes the corrosion area expand continuously.

Fig. 4 shows the volume fraction profile of C-S-H. C-S-H is the most important mineral component in cement, accounting for 74 % of the total volume of cement, but the dissolution rate and reaction rate of C-S-H are slow. C-S-H in cement is almost insoluble within 500 h. This means that when Ca(OH)₂ is completely consumed, there is still a large amount of C-S-H in cement, which will be the main control factor of long-term corrosion.

After 1000 h and 2000 h of corrosion, C-S-H only partially dissolved in 0 ~ 0.3 and 0 ~ 1 mm, and the size of dissolution area was much smaller than that of calcium hydroxide. Ca(OH)₂ is the first phase dissolving and depleting as the chemical reactions commence. The dissolution of C-S-H starts subsequent to the exhaustion of Ca(OH)₂, with a slower rate compared with that of Ca(OH)₂ (40). This is due to the fact that in the presence of calcium hydroxide, the OH⁻ produced by its dissolution keeps the pore solution of cement at a higher pH, the presence of calcium hydroxide acts as a sort of pH buffer, ensuring the environment remains inhospitable to reactions, which slows down the process of C-S-H degradation.

Fig. 5 shows the volume fraction profile of the amorphous silica, which is the product of the reaction of C-S-H with acid. Its structure is porous and its strength is weak. The amorphous silica will not

z wynikami doświadczalnymi, a otrzymane wyniki symulacji można uznać za zasadniczo wiarygodne.

5. Wyniki i dyskusja

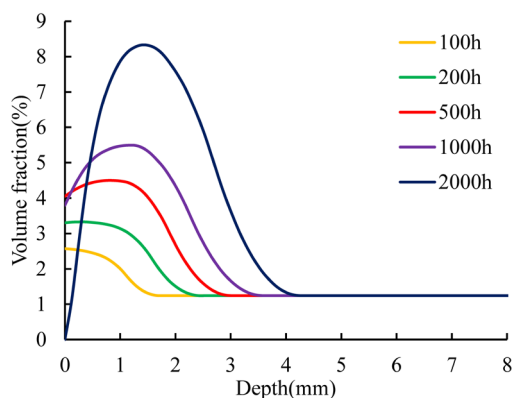
Na podstawie przedstawionego powyżej modelu numerycznego przeprowadzono symulację procesu korozji cementu otworowego w wodzie nasyconej CO_2 . Obliczenia numeryczne umożliwiły wyznaczenie udziałów objętościowych poszczególnych faz mineralnych oraz porowatości zaczynu cementowego w funkcji czasu i głębokości.

5.1. Zmiany składu fazowego

Degradacja cementu w wodzie nasyconej CO_2 charakteryzuje się przemianami fazowymi wynikającymi z ciągłego przebiegu reakcji chemicznych. Na rys. 3–6 przedstawiono profile udziałów objętościowych poszczególnych faz mineralnych w zaczynie cementowym po ekspozycji na wodę nasyconą CO_2 w temperaturze 90°C i pod ciśnieniem 28 MPa przez różne czasy.

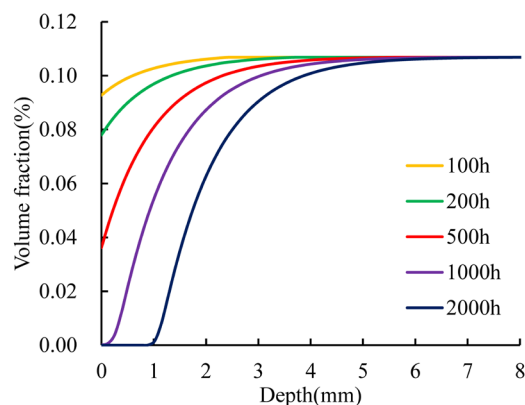
Na rys. 3 zaprezentowano profile udziału objętościowego wodorotlenku wapnia w funkcji głębokości dla różnych czasów korozji. W trakcie procesu korozji obserwuje się dwie zasadnicze zmiany dotyczące tej fazy mineralnej. Po pierwsze, udział objętościowy wodorotlenku wapnia systematycznie maleje wraz z postępem korozji. Po 1000 h ekspozycji wodorotlenek wapnia na powierzchni kamienia cementowego [głębokość = 0 mm] ulega całkowitemu rozpuszczeniu, a jego udział objętościowy spada do zera. Intensywne rozpuszczanie tej fazy prowadzi do wzrostu porowatości i przepuszczalności cementu, co w konsekwencji pogarsza jego właściwości użytkowe.

Po drugie, front zmian udziału objętościowego wodorotlenku wapnia przemieszcza się w głąb materiału wraz z czasem oddziaływania korozyjnego. Po 100 h korozji rozpuszczeniu ulega wodorotlenek wapnia w strefie od 0 do 2,3 mm. Po 2000 h ekspozycji front zużycia wodorotlenku wapnia osiąga głębokość 7,76 mm. Świadczy to o ciągłej dyfuzji agresywnych składników do wnętrza zaczynu cementowego oraz ich reakcji z fazami mineralnymi, co powoduje systematyczne rozszerzanie się strefy korozji.



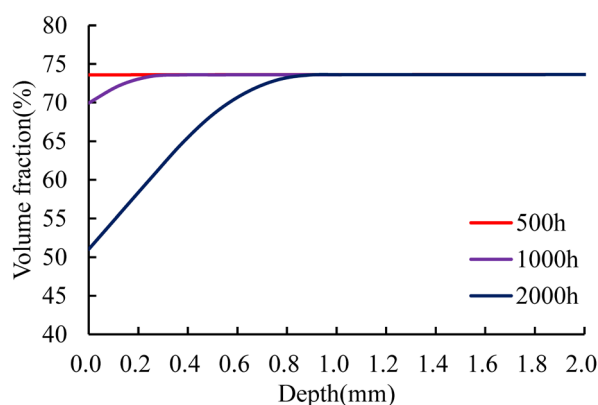
Rys. 6. Profile udziału objętościowego kalcytu w zaczynie cementowym po różnych czasach oddziaływania korozyjnego.

Fig. 6. Volume fraction profile of calcite in the cement at different time.



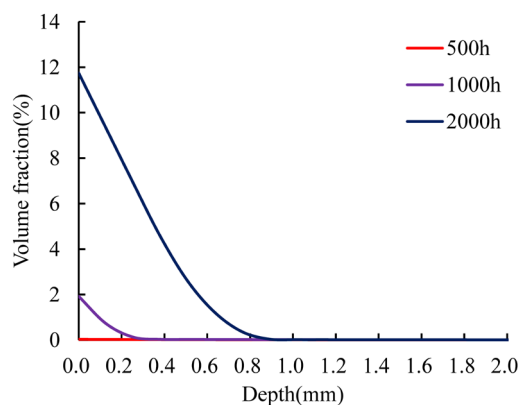
Rys. 3. Profile udziału objętościowego wodorotlenku wapnia w zaczynie cementowym po różnych czasach oddziaływania czynników korozyjnych.

Fig. 3. Volume fraction profile of calcium hydroxide in the cement at different time.



Rys. 4. Profile udziału objętościowego żelu C-S-H w zaczynie cementowym w różnych czasach oddziaływania.

Fig. 4. Volume fraction profile of C-S-H in the cement at different time.



Rys. 5. Profile udziału objętościowego krzemionki amorficznej w zaczynie cementowym po różnych czasach oddziaływania korozyjnego.

Fig. 5. Volume fraction profile of amorphous silica in the cement at different time.

be decomposed by weak acid, so it will gradually accumulate in the cement, resulting in the porous structure of the cement, the permeability greatly increased, and the compressive strength greatly decreased.

Na rys. 4 przedstawiono profile udziału objętościowego żelu C-S-H. Żel C-S-H stanowi najważniejszy składnik mineralny stwardniałego zaczynu cementowego, odpowiadając za około 74% całkowitej objętości kamienia cementowego, jednak jego szybkość rozpuszczania i reaktywność chemiczna są stosunkowo niewielkie. W badanym układzie C-S-H w cemencie pozostaje praktycznie nierozpuszczalny w czasie do 500 h. Oznacza to, że po całkowitym zużyciu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w mikrostrukturze zaczynu nadal obecna jest znaczna ilość żelu C-S-H, który staje się głównym czynnikiem kontrolującym proces długoterminowej korozji.

Po 1000 h oraz 2000 h oddziaływania korozyjnego rozpuszczeniu ulega jedynie część żelu C-S-H, odpowiednio w strefach 0–0,3 mm oraz 0–1 mm od powierzchni próbki, przy czym zasięg strefy rozpuszczania jest znacznie mniejszy niż w przypadku wodorotlenku wapnia. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest pierwszą fazą mineralną ulegającą rozpuszczeniu i zużyciu po rozpoczęciu reakcji chemicznych. Rozpuszczanie żelu C-S-H rozpoczyna się dopiero po wyczerpaniu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i przebiega z istotnie mniejszą szybkością w porównaniu z wodorotlenkiem wapnia (40). Wynika to z faktu, że w obecności $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jony OH^- powstające w wyniku jego rozpuszczania utrzymują roztwór w porach cementu na wysokim poziomie pH. Wodorotlenek wapnia pełni zatem funkcję swoistego bufora pH, zapewniając środowisko mniej sprzyjające reakcjom korozyjnym i tym samym spowalniając proces degradacji żelu C-S-H.

Na rys. 5 przedstawiono profile udziału objętościowego krzemionki amorficznej, która stanowi produkt reakcji żelu C-S-H z medium kwaśnym. Faza ta charakteryzuje się porowatą strukturą oraz niską wytrzymałością mechaniczną. Krzemionka amorficzna nie ulega rozkładowi w środowisku słabo kwaśnym, w związku z czym stopniowo akumuluje się w zaczynie. Prowadzi to do rozwoju porowatej mikrostruktury kamienia cementowego, istotnego wzrostu jego przepuszczalności oraz znacznego obniżenia wytrzymałości na ściskanie.

Kalcyt jest ekspansywnym produktem korozji, a zmiany jego zawartości mają istotny wpływ na całkowitą objętość faz mineralnych, a tym samym na porowatość cementu. Na rys. 6 zaprezentowano profile udziału objętościowego kalcytu, który w trakcie procesu korozji pełni podwójną rolę — zarówno reagenta, jak i produktu reakcji.

Na wczesnym etapie oddziaływania karbonatyzacja prowadzi do wytrącania kalcytu w mikrostrukturze cementu, co skutkuje wzrostem jego udziału objętościowego. Po 100 h i 200 h korozji zawartość kalcytu na powierzchni kamienia cementowego była największa; po 200 h udział kalcytu na powierzchni próbki [głębokość = 0 mm] wzrósł o 2,1%. W miarę dalszego postępu korozji kalcyt reaguje z kwasem i ulega rozpuszczaniu. Po 500 h oddziaływania zawartość kalcytu w funkcji głębokości najpierw wzrasta, a następnie maleje. Przykładowo po 1000 h maksymalny udział objętościowy kalcytu wynosi 5,5% i występuje na głębokości 1,15 mm. Oznacza to, że w zakresie 0–1,15 mm szybkość rozpuszczania części kalcytu przewyższa szybkość jego wytrącania.

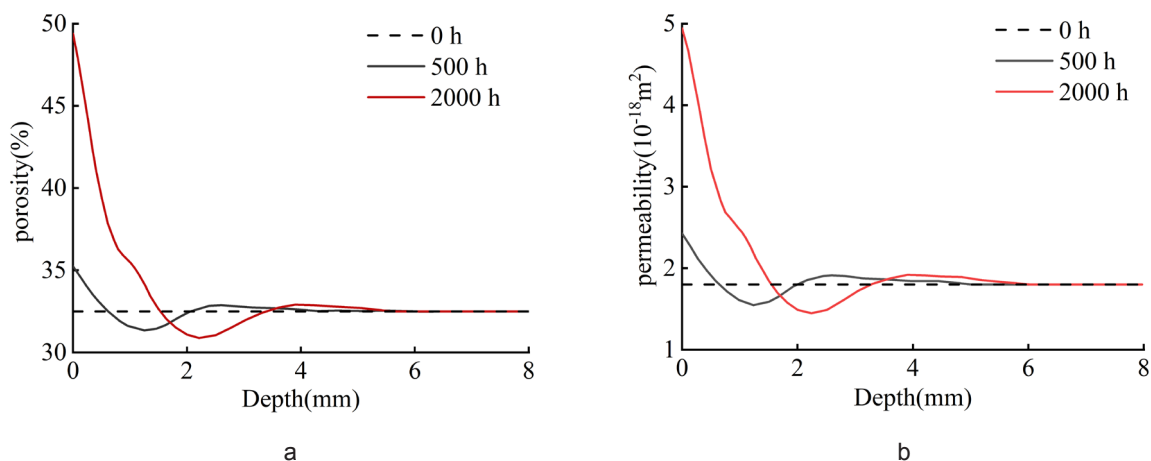
Calcite is a kind of expansive corrosion product. The change of its content will have a great influence on the total volume of mineral, thus changing the porosity of cement. Fig. 6 shows the volume fraction profile of calcite, calcite is both a reactant and a product during corrosion.

In the early stage of reaction, carbonation leads to calcite precipitation in cement paste, which increases the volume fraction of calcite. At 100 h and 200 h, the calcite content on the surface of cement was the largest. The calcite on the surface of cement [depth = 0 mm] increased by 2.1 % in 200 h. Further corrosion, calcite reacts with acid and dissolves. After 500 h, the content of calcite increases first and then decreases along the depth of corrosion. For example, at 1000 h, the calcite content reaches a maximum of 5.5 % at 1.15 mm. This indicates that the dissolution rate of some calcite is higher than the precipitation rate in the range of 0 ~ 1.15 mm. After 2000 h of corrosion, the maximum content of calcite gradually increased with the extension of corrosion time, and gradually moved to the interior of cement. The content of calcite on the surface of cement stone increases first and then decreases. After 2000 h of corrosion, the content of calcite on the surface of cement stone is 0. At the corrosion depth of < 2.5 mm, calcium hydroxide in the cement stone matrix is consumed more or completely than 1000 h, resulting in a larger pore volume of the cement stone.

5.2. Porosity and permeability

The dissolution and precipitation of minerals in cement will lead to the volume change of cement solid phase and water phase, which is reflected in the change of porosity. The profile map of cement porosity at different times is shown in Fig. 7 (a) The change of porosity has the following rules: (1) the porosity of cement surface increases rapidly. After 500 h, the outermost porosity increases from 32.5 % to 35.3 %, and reaches 49.6 % in 2000 h. (2) Porosity decreases in the middle of the corrosion zone. It can be seen from Fig. 6 that calcium carbonate is deposited in cement, resulting in porosity reduction. The porosity of cement reached the lowest value of 31.3 % at 1.4 mm in 500 h, and 30.9 % at 2.3 mm in 2000 h. (3) The inner most porosity of corrosion area increases, but the increase is very small. After 2000 h of corrosion, the porosity at 4.0 mm increased by about 0.4 %, which was caused by the dissolution and migration of calcium hydroxide.

According to the permeability calculation formula, the permeability of cement can be obtained from the change of its porosity, as shown in Fig. 7 (b) The permeability and porosity have similar change rules. The initial permeability of cement is $1.4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. With the progress of corrosion, the permeability of the outermost layer of cement paste increases to $5.0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ in 2000 h, and the permeability increases more than 4 times, while the lowest permeability in the middle of the corrosion area reaches $1.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ in 2000 h, close to about 86% of the original permeability.



Rys. 7. (a) Profile porowatości kamienia cementowego w różnych czasach oddziaływania; (b) profile przepuszczalności kamienia cementowego w różnych czasach oddziaływania.

Fig. 7. (a) Porosity profile in the cement at different time; (b) Permeability profile in the cement at different time.

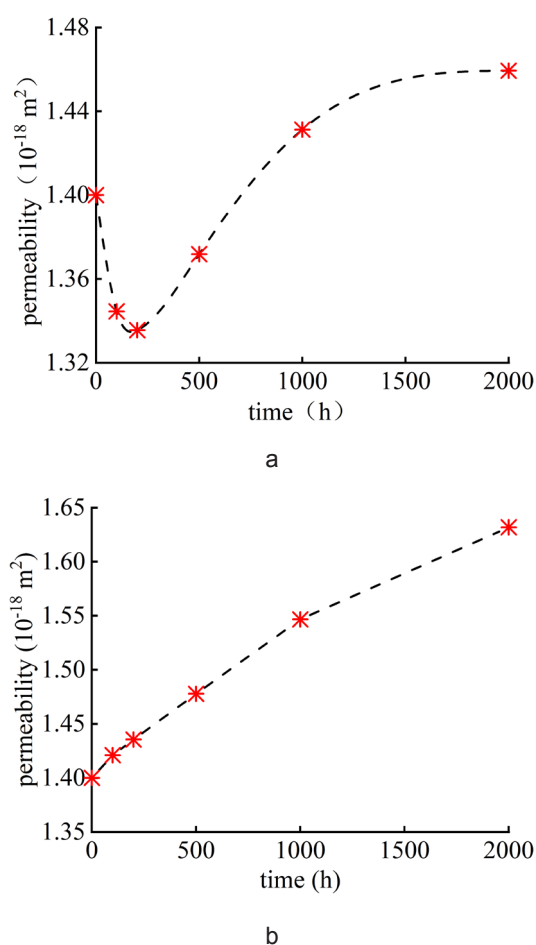
Po 2000 h korozji maksymalna zawartość kalcytu stopniowo wzrasta wraz z wydłużeniem czasu oddziaływania i przesuwa się w głąb zaczynu cementowego. Zawartość kalcytu na powierzchni kamienia cementowego początkowo wzrasta, a następnie maleje; po 2000 h korozji udział kalcytu na powierzchni próbki wynosi 0. W strefie korozji o głębokości $< 2,5$ mm wodorotlenek wapnia w matrycy kamienia cementowego jest zużywany w większym stopniu lub całkowicie w porównaniu z 1000 h oddziaływania, co prowadzi do powstania większej objętości porów w zaczynie.

5.2. Porowatość i przepuszczalność

Procesy rozpuszczania i wytrącania faz mineralnych w cemencie prowadzą do zmian objętości fazy stałej i ciekłej, co znajduje odzwierciedlenie w zmianach porowatości. Profile porowatości zaczynu cementowego w różnych czasach oddziaływania przedstawiono na rys. 7(a). Zmiany porowatości wykazują następujące prawidłowości:

- (1) porowatość powierzchni cementu szybko wzrasta. Po 500 h porowatość warstwy zewnętrznej zwiększa się z 32,5% do 35,3%, a po 2000 h osiąga wartość 49,6%,
- (2) w środkowej części strefy korozji porowatość ulega zmniejszeniu. Jak wynika z rys. 6, w cemencie zachodzi wytrącanie węglanu wapnia, co prowadzi do ograniczenia porowatości. Minimalna porowatość wynosiła 31,3% na głębokości 1,4 mm po 500 h oraz 30,9% na głębokości 2,3 mm po 2000 h,
- (3) porowatość w najbardziej wewnętrznej części strefy korozji wzrasta, jednak zmiana ta jest niewielka. Po 2000 h korozji porowatość na głębokości 4,0 mm zwiększyła się o około 0,4%, co było wynikiem rozpuszczania i migracji wodorotlenku wapnia.

Zgodnie z przyjętą zależnością obliczeniową przepuszczalność cementu może zostać wyznaczona na podstawie zmian jego porowatości, co przedstawiono na rys. 7(b). Zmiany przepuszczalności wykazują podobne tendencje jak zmiany porowatości. Początkowa przepuszczalność zaczynu cementowego wynosi $1,4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. Wraz z postępem korozji przepuszczalność zewnętrznej warstwy zaczynu cementowego wzrasta do $5,0 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ po 2000 h, co



Rys. 8. (a) Zmiana przepuszczalności zaczynu cementowego wzdłuż kierunku oddziaływania korozyjnego; (b) zmiana przepuszczalności zaczynu cementowego w kierunku prostopadłym do kierunku oddziaływania korozyjnego.

Fig. 8. (a) Variation of permeability of cement paste along attack direction; (b) Variation of permeability of cement paste perpendicular to attack direction.

5.3. Two-direction permeability

It can be seen from the numerical calculation results in Fig. 7 (a) that the permeability of corroded cement is as follows: (1) the

oznacza ponad czterokrotny wzrost. Jednocześnie minimalna przepuszczalność w środkowej części strefy korozji osiąga po 2000 h wartość $1,2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$, co odpowiada około 86% wartości początkowej.

5.3. Dwukierunkowa przepuszczalność

Z wyników obliczeń numerycznych przedstawionych na rys. 7(a) wynika, że przepuszczalność skorodowanego cementu charakteryzuje się następującymi cechami:

- (1) przepuszczalność zmienia się wzdłuż kierunku oddziaływania korozyjnego,
- (2) w warunkach idealnych przepuszczalność cementu na tej samej głębokości jest jednakowa.

Na podstawie modelu obliczeniowego dwukierunkowej przepuszczalności możliwe jest określenie prawidłowości zmian przepuszczalności w różnych kierunkach filtracji. Na rys. 8(a)–(b) przedstawiono zmiany przepuszczalności w dwóch kierunkach w funkcji czasu w strefie korozji.

Jak pokazano na rys. 8(a), przepuszczalność wzdłuż kierunku oddziaływania korozyjnego ulega wyraźnemu zmniejszeniu w przedziale 0–200 h. Po 200 h obserwuje się stopniowy wzrost przepuszczalności, który w okresie 200–1000 h jest szczególnie intensywny, natomiast po 1000 h tempo wzrostu wyraźnie maleje; po 2000 h przepuszczalność zwiększa się jedynie o około 4%. Podczas przepływu płynu wzdłuż kierunku oddziaływania korozyjnego płyn musi pokonywać strefy o zróżnicowanej przepuszczalności, przy czym obszary o niskiej przepuszczalności istotnie ograniczają przepływ. W konsekwencji spadek przepuszczalności w tych strefach w znacznym stopniu wpływa na całkowitą przepuszczalność obszaru korozji. Na początkowym etapie reakcji wytrąca się znaczna ilość kalcytu, co prowadzi do wyraźnego obniżenia przepuszczalności wzdłuż kierunku oddziaływania. Wraz z rozwojem procesu bikarbonatyzacji strefa korozji stopniowo się rozszerza, a wzrost przepuszczalności cementu staje się coraz bardziej istotny, co sprzyja stopniowemu zwiększaniu całkowitej przepuszczalności obszaru korozji.

W przypadku przepływu płynu w zacinie w kierunku prostopadłym do kierunku oddziaływania korozyjnego łatwiejsze jest omijanie stref o niskiej przepuszczalności poprzez przepływ przez obszary o przepuszczalności wyższej. W związku z tym spadek przepuszczalności ma mniejszy wpływ na całkowitą przepuszczalność w tym kierunku. Jak wynika z rys. 8(b), przepuszczalność w kierunku prostopadłym do kierunku oddziaływania korozyjnego wzrasta wraz z czasem oddziaływania. W odróżnieniu od przepuszczalności wzdłuż kierunku oddziaływania nie notuje się tu wyraźnego spadku na początkowym etapie korozji. Ponadto amplituda wzrostu przepuszczalności w kierunku prostopadłym jest większa i po 2000 h osiąga około 16%.

permeability of cement is constantly changing along the attack direction; (2) under ideal conditions, the permeability of cement at the same depth is equal. According to the two-direction permeability calculation model, can clarify the change law of permeability in different directions. Fig. 8 (a) - (b) show the variation of two-direction permeability with time in the corrosion area.

As shown in Fig. 8 (a), the permeability along the attack direction decreases obviously in the 0-200 h stage. The permeability increases gradually after 200 h, increases rapidly from 200 h to 1000 h, slows down after 1000 h, and increases only 4 % at 2000 h. When the fluid flows along attack direction in the cement, the fluid needs to pass through the zones with different permeability. At this time, the area with low permeability will hinder the flow of fluid, so the permeability decrease will greatly affect the overall permeability of the corrosion area. A large amount of calcite precipitates in the initial stage of the reaction, resulting in a significant decrease in the permeability along attack direction. With the development of the bicarbonation, the corrosion area expands continuously, and the permeability of the cement increases more significantly, which promotes the overall permeability of the corrosion area to increase gradually.

When the fluid flows in the cement perpendicular to the attack direction, it is easier for the fluid to pass through the area with high permeability. Therefore, the decrease of permeability has a greater impact on the permeability of cement perpendicular to the attack direction. It can be seen from Fig. 8 (b) that the permeability perpendicular to the attack direction increases with time. Different from the permeability along attack direction, there is no obvious decrease in permeability at the initial stage of corrosion. And the permeability perpendicular to attack direction has more increase amplitude, it increased by 16 % at 2000 h.

6. Conclusions

- (1) The precipitation/dissolution of minerals will change the porosity and permeability of cement paste. The permeability of the outermost layer is larger, and innermost layer is slightly higher than the original permeability of the cement paste. The permeability of CaCO_3 precipitation region in the middle is the lowest.
- (2) The corroded cement paste has layered structure, the permeability of different zones are quite different, and the permeability of cement paste show anisotropy. This will cause the permeability of cement paste to change with the direction of seepage.
- (3) In the process of corrosion, the permeability along the attack direction decreases and then increases. In the simulation range, the permeability of cement paste along the attack direction is always kept at a low value, indicating that the cement paste has favorable sealing performance along the attack direction.
- (4) The permeability perpendicular to the attack direction increases with the degradation of cement paste, and the increment is larger than that along the attack direction. After 2000 hours of corro-

6. Wnioski

(1) Procesy wytrącania i rozpuszczania faz mineralnych prowadzą do zmian porowatości i przepuszczalności zaczynu cementowego. Przepuszczalność warstwy zewnętrznej jest najwyższa, natomiast przepuszczalność warstwy najbardziej wewnętrznej jest jedynie nieznacznie większa od początkowej przepuszczalności zaczynu cementowego. Najniższą przepuszczalnością charakteryzuje się strefa środkowa, w której zachodzi intensywne wytrącanie CaCO_3 .

(2) Skorodowany zaczyn cementowy wykazuje budowę warstwową, w której przepuszczalność poszczególnych stref istotnie się różni, a właściwości filtracyjne zaczynu cementowego mają charakter anizotropowy. Powoduje to zależność przepuszczalności zaczynu cementowego od kierunku przepływu.

(3) W trakcie procesu korozji przepuszczalność wzdłuż kierunku oddziaływania korozyjnego najpierw maleje, a następnie wzrasta. W całym analizowanym zakresie symulacji przepuszczalność zaczynu cementowego wzdłuż kierunku oddziaływania utrzymuje się jednak na stosunkowo niskim poziomie, co wskazuje na korzystne właściwości uszczelniające zaczynu cementowego w tym kierunku.

(4) Przepuszczalność w kierunku prostopadłym do kierunku oddziaływania korozyjnego wzrasta wraz z postępującą degradacją zaczynu cementowego, przy czym wzrost ten jest większy niż w kierunku równoległym do oddziaływania. Po 2000 h korozji przyrost przepuszczalności kamienia cementowego w kierunku prostopadłym do kierunku korozji jest o 12% większy niż w kierunku równoległym. W warunkach otworowych taka zmiana charakterystyk filtracyjnych może sprzyjać powstawaniu przepływów między poziomowych oraz prowadzić do wycieków CO_2 .

Finansowanie

Praca została sfinansowana ze środków prowincji Heilongjiang w ramach kluczowego projektu naukowo-technicznego programu „Take the lead” na rok 2021 [nr 2021ZZ10-04].

Konflikt interesów

Autorzy oświadczają, że nie występują żadne znane im konflikty interesów finansowych ani osobistych, które mogłyby mieć wpływ na przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań.

Literatura / References

1. B. Stefan, J.J. Adams, Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: Capacity of deep saline aquifers to sequester CO_2 in solution. *Energy Convers. Manag.* **44**, 3151–3175 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00101-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00101-8).
2. B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge Univ. Press, Cambridge (2005).

sion, the permeability increase of cement stone perpendicular to the corrosion direction is greater than that parallel to the corrosion direction by 12 %. In the downhole situation, this change of percolation characteristics is easy to cause interlayer channeling and CO_2 leakage.

Funding

This work is sponsored by the Heilongjiang Province 2021 “Take the lead” Key scientific and technological projects [2021ZZ10-04].

Conflict of interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

3. X. Han, F. Feng, Z. Cong, Dynamic evaluation method of caprock microscopic sealing in CO₂ sequestration project. *Geofluids*, **2020**, 2648692 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/2648692>.
4. F. Antonin, N. Jacquemet, D.M. Seyed, A chemo-poromechanical model of oilwell cement carbonation under CO₂ geological storage conditions. *Cem. Concr. Res.* **42**, 8–19 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.07.002>.
5. X. Han, F. Feng, M. Yan, Z. Cong, S. Liu, Y. Zhang, CO₂–water–rock reaction transport via simulation study of nanoparticles–CO₂ flooding and storage. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **50**, 101736 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101736>.
6. J.P.L. Brunet, L. Li, Z.T. Karpyn, B.G. Kutchko, B. Strazisar, G. Bromhal, Dynamic evolution of cement composition and transport properties under conditions relevant to geological carbon sequestration. *Energy Fuels* **27**(8), 4208–4220 (2013). <https://doi.org/10.1021/ef302023v>.
7. K.A. Rod, J. Iyer, C. Lonergan, T. Varga, K. Cantrell, L.R. Reno, Geochemical narrowing of cement fracture aperture during multiphase flow of supercritical CO₂ and brine. *Int. J. Greenh. Gas Contr.* **95**, 102978 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.102978>.
8. T. Yalcinkaya, M. Radonjic, R.G. Hughes, C.S. Willson, K. Ham, The effect of CO₂-saturated brine on the conductivity of wellbore-cement fractures. *SPE Drill. Complet.* **26**, 332–340 (2011). <https://doi.org/10.2118/139713-PA>.
9. N. Jacquemet, J. Pironon, V. Lagneau, J. Saint-Marc, Armouring of well cement in H₂S–CO₂ saturated brine by calcite coating – Experiments and numerical modelling. *Appl. Geochem.* **27**, 782–795 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.004>.
10. A. Duguid, G.W. Scherer, Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine. *Int. J. Greenh. Gas Contr.* **4**, 546–560 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.001>.
11. N. Thaulow, R.J. Lee, K. Wagner, S. Sahu, The effect of calcium hydroxide content on the form, extent, and significance of carbonation. *Mater. Sci. Concr., Spec. Vol.* 191–201 (2001).
12. S.D.C. Walsh, W.L.D. Frane, H.E. Mason, S.A. Carroll, Permeability of wellbore-cement fractures following degradation by carbonated brine. *Rock Mech. Rock Eng.* **46**, 455–464 (2013). <https://doi.org/10.1007/s00603-012-0336-9>.
13. B.G. Kutchko, B.R. Strazisar, D.A. Dzombak, G.V. Lowry, N. Thaulow, Degradation of well cement by CO₂ under geologic sequestration conditions. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4787–4792 (2007). <https://doi.org/10.1021/es062828c>.
14. H.E. Mason, W.L.D. Frane, S.D.C. Walsh, Z. Dai, S. Charnvanichborikarn, S.A. Carroll, Chemical and mechanical properties of wellbore cement altered by CO₂-rich brine using a multianalytical approach. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 1745–1752 (2013). <https://doi.org/10.1021/es3039906>.
15. S.E. Gasda, S. Bachu, M.A. Celia, Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. *Environ. Geol.*, **46**, 707–720 (2004). <https://doi.org/10.1007/s00254-004-1073-5>.
16. A.A. Mahmoud, S. Elkhatny, Mitigating CO₂ reaction with hydrated oil well cement under geologic carbon sequestration using nanoclay particles. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **68**, 102902 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.102902>.
17. A.A. Mahmoud, S. Elkhatny, Improved durability of Saudi Class G oil-well cement sheath in CO₂-rich environments using olive waste. *Constr. Build. Mater.* **262**, 120623 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120623>.
18. G.S. Batista, L.B. Schemmer, T.A. Siqueira, E.M. Costa, Chemical resistance and mechanical properties of nanosilica addition in oil well cement. *J. Pet. Sci. Eng.* **196**, 107742 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107742>.
19. Z. Peng, F. Lv, Q. Feng, Y. Zheng, Enhancing the CO₂–H₂S corrosion resistance of oil well cement with a modified epoxy resin. *Constr. Build. Mater.* **326**, 126854 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126854>.
20. Y. Zheng, J. Li, Z. Peng, Q. Feng, Y. Lou, Study on the properties of urea–formaldehyde resin in repairing microcracks of cement stone in oil well under CO₂ acid environment. *React. Funct. Polym.* **191**, 105688 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105688>.
21. Y. Zhang, J. Xie, W. Zhao, J. Dai, F. Gao, Corrosion characteristics of polymer-modified oil well cement-based composite materials in geological environment containing carbon dioxide. *Polymers* **16**, 2187 (2024). <https://doi.org/10.3390/polym16152187>.
22. J. Zhang, C. Wang, Z. Peng, Corrosion integrity of oil cement modified by environment-responsive microspheres for CO₂ geologic sequestration wells. *Cem. Concr. Res.* **143**, 106397 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106397>.
23. D. Manzanal, J.M. Pereira, J.C. Barría, Analysis of biopolymer-modified oil cement under supercritical CO₂. *Proc. Symp. Energy Geotech.*, 1–2 (2023). <https://doi.org/10.59490/seg.2023.645>.
24. A. Srivastava, R. Ahmed, S. Shah, Effects of magnesium oxide on carbonic acid resistance of oil well cement. *J. Pet. Sci. Eng.* **170**, 218–230 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.059>.
25. G. Wu, Z. Wu, X. Xing, J. Cai, X. Cheng, Effect of CO₂ on the hydration of aluminate cement under conditions of burning reservoir in heavy oil thermal recovery. *Front. Mater.* **9**, 833851 (2022). <https://doi.org/10.3389/fmats.2022.833851>.
26. P. Gong, H. Fu, D. He, Y. Wu, K. Mei, C. Zhang, X. He, T. Liu, S. Li, X. Cheng, Novel material to enhance the integrity of CCUS cement sheath: Exploration and application of calcium aluminate cement. *J. Gas Sci. Eng.* **124**, 205247 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jgsce.2024.205247>.
27. P. Zhang, B. Guo, N. Liu, Numerical simulation of CO₂ migration into cement sheath of oil/gas wells. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **94**, 104085 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.104085>.
28. Q. Li, C.I. Steefel, Y.S. Jun, Incorporating nanoscale effects into a continuum-scale reactive transport model for CO₂-deteriorated cement. *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 10861–10871 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00594>.
29. J. Arnold, R. Duddu, K. Brown, D.S. Kosson, Influence of multi-species solute transport on modeling of hydrated Portland cement leaching in strong nitrate solutions. *Cem. Concr. Res.*, **100**, 227–244 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.002>.
30. C.I. Steefel, A.C. Lasaga, A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single-phase hydrothermal systems. *Am. J. Sci.*, **294**, 529–592 (1994).
31. M.H. Reed, Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 513–528 (1982). [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90155-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90155-7).
32. G.T. Yeh, V.S. Tripathi, A model for simulating transport of reactive multispecies components: Model development and demonstration. *Water Resour. Res.* **27**, 3075–3094 (1991). <https://doi.org/10.1029/91WR02028>.

33. A.C. Lasaga, J.M. Soler, J. Ganor, T.E. Burch, K.L. Nagy, Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2361–2386 (1994). [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90016-7).
34. J.L. Palandri, Y.K. Kharaka, A compilation of rate parameters of water–mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. U.S. Geol. Surv., California (2004).
35. J. Bear, C. Braester, On the flow of two immiscible fluids in fractured porous media. *Dev. Soil Sci.* **2**, 177–202 (1972). [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70538-5](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70538-5).
36. V. Barlet-Gouédard, G. Rimmelé, B. Goffé, O. Porcherie, Mitigation strategies for the risk of CO₂ migration through wellbores. SPE-98924-MS, IADC/SPE Drilling Conf., Miami (2006). <https://doi.org/10.2118/98924-MS>.
37. S. Ghabezloo, J. Sulem, J. Saint-Marc, Evaluation of a permeability–porosity relationship in a low-permeability creeping material using a single transient test. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* **46**, 761–768 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2008.10.003>.
38. Z. Zuo, T. Bennett, Simulation of the degradation of oilwell cement for the prediction of long-term performance. *Constr. Build. Mater.* **202**, 669–680 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.062>.
39. C. Geloni, T. Giorgis, A. Battistelli, Modeling of rocks and cement alteration due to CO₂ injection in an exploited gas reservoir. *Transp. Porous Media* **90**, 183–200 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11242-011-9714-0>.
40. S. Goñi, F. Puertas, M.S. Hernández, M. Palacios, A. Guerrero, J.S. Dolado, B. Zanga, F. Baroni, Quantitative study of hydration of C₃S and C₂S by thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **102**, 965–973 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0816-7>.