

ALICJA ULIASZ-BOCHEŃCZYK*, MAREK GAWLICKI*,
EUGENIUSZ MOKRZYCKI**, MICHAŁ PYZALSKI***

Odmiany polimorficzne CaCO_3 jako produkt karbonatyzacji zaczynów cementowych

Wprowadzenie

Technologie wiertnicze stosowane w geologicznym składowaniu CO_2 wymagają użycia cementów o znacznej odporności na korozję węglanową i kwasowo-węglanową. Wdrożenie geologicznego składowania w skali przemysłowej wiąże się z ryzykiem wystąpienia zagrożeń środowiska (Uliasz-Misiak 2011). Niszczące działanie wywierane przez ditlenek węgla na produkty hydratacji cementów polega początkowo na ich karbonatyzacji, a następnie wyługowaniu z zaczynu cementowego jonów wapnia. Przeobrażenia zaczynu cementowego poddanego działaniu ditlenku węgla obejmują nie tylko zmiany jego składu chemicznego i fazowego, ale również wpływają na morfologię zaczynu i w znaczący sposób kształtują jego porowatość. Konsekwencją karbonatyzacji są zmiany szeregu cech użytkowych zaczynów cementowych.

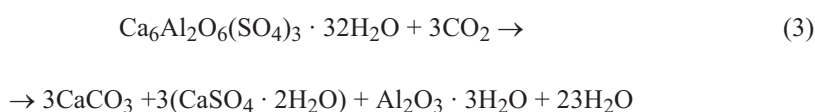
Działaniu CO_2 w środowisku wodnym ulegają wszystkie produkty hydratacji cementu. Karbonatyzacja poszczególnych produktów hydratacji cementu nie przebiega jednak z tą samą szybkością (Kurdowski 2010). Jako pierwszy ulega karbonatyzacji wodorotlenek wapnia (portlandyt), a następnie uwodnione krzemiany wapnia C-S-H. Reakcje te można opisać w następujący sposób:

* Dr hab. inż., *** Mgr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie;
e-mail: aub@agh.edu.pl

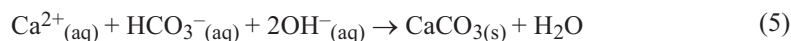
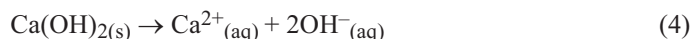
** Prof. dr hab. inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków



Pozostałe składniki zaczynu cementowego, produkty hydratacji glinianu trójwapiowego i brownmillerytu ulegają karbonatyzacji w późniejszych okresach. Reakcja ettringitu z CO_2 prowadzi do utworzenia węglanu wapnia, gipsu oraz żelu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Można ją opisać następującym równaniem (Venhuis, Reardon 2001):



Proces karbonatyzacji zaczynu cementowego przebiega dwuetapowo. Początkowo następuje uszczelnienie w wyniku tworzenia się trudno rozpuszczalnego CaCO_3 . W pierwszej fazie tego procesu gazowy CO_2 rozpuszcza się w wodzie, tworząc $\text{CO}_2(\text{aq})$. Następnie powstaje H_2CO_3 , który ulega dysocjacji. Gdy nasycona ditlenkiem węgla woda dyfunduje do wnętrza zaczynu cementowego, portlandyt rozpuszcza się w roztworze kwasu węglowego tworząc początkowo wodorowęglan wapnia, który przechodzi następnie w CaCO_3 . Kationy Ca^{2+} przechodzą do roztworu i powstaje CaCO_3 :



Wytrącający się w zaczynie cementowym węglan wapnia występuje w postaci różnych odmian. Prawdopodobnie jako pierwszy powstaje walerit, który przekształca się następnie w kalcyt. Jako faza przejściowa może się pojawić również aragonit (Kurdowski 2010). W zaczynie cementowym mogą występować obok siebie dwie, a nawet wszystkie trzy odmiany polimorficzne CaCO_3 .

W początkowym okresie karbonatyzacji zaczynu cementowego, przed powstaniem CaCO_3 , mogą się pojawiać również uwodnione formy przejściowe węglanu wapnia, takie jak: ikait ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), monohydrokalcyt ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), $(\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2)$, $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ oraz defernit ($\text{Ca}_6(\text{CO}_2,65)_2(\text{OH}_{0,66})_7(\text{H}_2\text{O})_2$), których nie udaje się jednak wykryć metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (Stępkowska 2005, 2006).

Liczne badania karbonatyzacji portlandytu (Stępkowska 2005, 2006; Stępkowska i in. 2003, 2007) wykazały w analizowanych układach obecność obok siebie wszystkich trzech odmian polimorficznych węglanu wapnia. Odmiany te występowały w formie nanokryształów (Stępkowska 2006). Badania wykazały, że produkty karbonatyzacji portlandytu w zaczynach cementowych powstają najprawdopodobniej w następującej kolejności (Stępkowska 2005):

heksagonalny portlandyt → uwodniony węglan wodorotlenku wapnia →
→ uwodniony węglan wapnia → heksagonalny wateryt/lub rombowy aragonit →
→ romboedryczny kalcyt

W próbkach zaczynów badanych w warunkach laboratoryjnych jako podstawowy produkt korozji węglanowej występował głównie kalcyt, ale stwierdzano również obecność aragonitu (Duguid, Scherer 2010; Wigand i in. 2009) oraz waterytu (Duguid, Scherer 2010; Scherer, Huet 2009). Obecność w zaczynach cementowych wszystkich trzech odmian polimorficznych CaCO_3 obserwowali również Short i inni (2001).

Wyniki badań laboratoryjnych potwierdzone zostały rezultatami eksperymentów wykonanych na próbkach pobranych z otworów, w których zaczyny były poddawane karbonatyzacji w warunkach naturalnych. W zaczynach tych stwierdzono również obecność wszystkich trzech odmian polimorficznych węglanu wapnia. Wyniki takie uzyskali między innymi Scherer i Huet (2009), którzy badali próbki zaczynów poddawanych długotrwałemu działaniu CO_2 (30 lat) w naturalnych zbiornikach w Kolorado. Również Carey i inni (2006; 2007) po przeanalizowaniu wyników badań zaczynów cementowych stosowanych w otworach wiertniczych wykorzystywanych przy intensyfikacji wydobywania ropy naftowej wykazali w skarbonatyzowanej strefie zaczynu cementowego obecność aragonitu, waterytu i kalcytu. Należy podkreślić, że Stany Zjednoczone mają ogromne doświadczenie w realizacji technologii CO_2 -EOR (Rychlicki i in. 2011).

W artykule omówiono wyniki badań składów fazowych zaczynów cementowych przygotowanych z cementu portlandzkiego CEM I oraz cementu hutniczego CEM III przechowywanych w wodzie i w solance, poddanych długotrwałemu działaniu ditlenku węgla.

1. Charakterystyka materiałów zastosowanych do badań

Badaniom poddano zaczyny cementowe sporządzone z cementów powszechnego użytku o składach fazowych przedstawionych w tabeli 1. Badania składu fazowego wykonane zostały metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (metoda Rietveld). Przedmiotem badań były zaczyny cementowe przygotowane z komercyjnych cementów:

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

Zaczyny sporządzono dla wartości współczynnika wodno-cementowego (w/c) = 0,5.

2. Metodyka badań

Badania prowadzono na próbkach przechowywanych przez 180 dni w warunkach laboratoryjnych oraz w zamkniętych komorach w atmosferze 100% CO_2 , zanurzonych częściowo w wodzie lub w solance.

TABELA 1

Skład fazowy cementów zastosowanych do sporządzania badanych zaczynów [% mas.]

TABLE 1

Phase composition of the cements used to make the tested grouts [% mas.]

Składnik	Rodzaj cementu	
	CEM III	CEM I
Alit	62,2	50,5
Belit	8,4	10,5
Brownmilleryt	9,8	9,5
Glinian trójwapniowy	6,8	4,5
Wapno CaO	0,7	0,6
Portlandyt	0,4	0,5
Peryklaz	0,6	0,5
Arcanit	1,2	0,4
Gips	3,6	2,5
Gips półwodny	1,3	2,2
Anhydryt	0,1	0,0
Kalcyt	4,8	4,8
Kwarc	0,1	1,7
Faza amorficzna	0,0	9,0

Oznaczenia składu fazowego zaczynów wykonano przy użyciu aparatu rentgenowskiego firmy PHILIPS wyposażonego w lampę z antykatodą miedziową oraz generator wysokiego napięcia typu PW 1140 i wertykalny goniometr typu PW 1050/70. Wszystkie próbki badano w zakresie kątów ugięcia $5-65^{\circ}2\theta$ $\text{CuK}\alpha$.

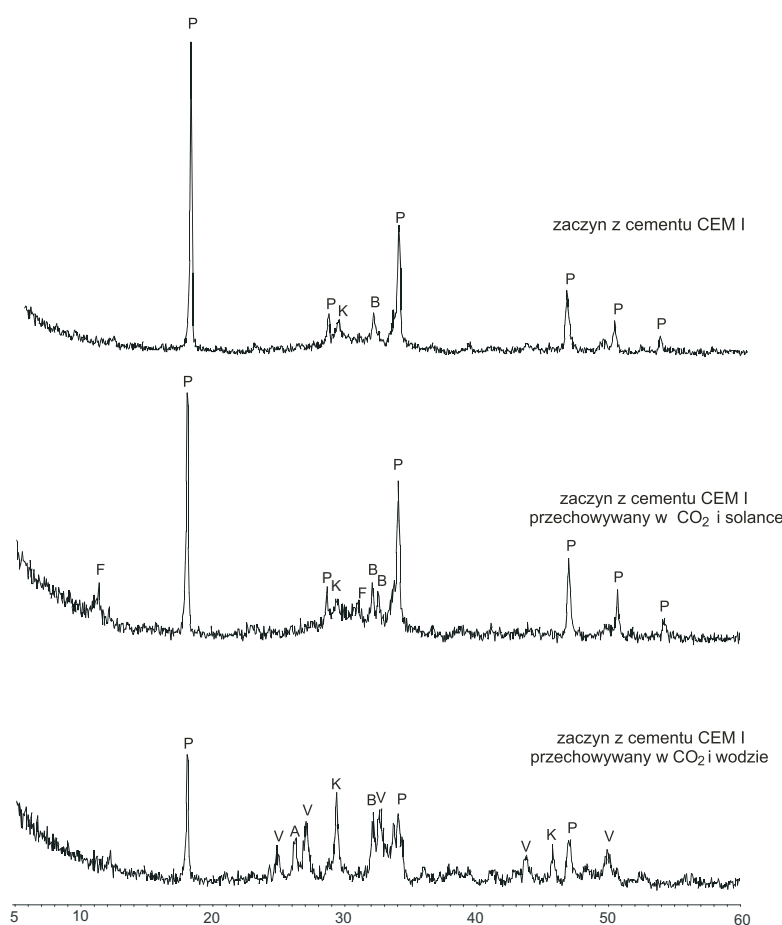
Do obserwacji morfologii badanych zaczynów cementowych wykorzystano elektronowy mikroskop skaningowy Nova 200 Nano SEM firmy FEI, wyposażony w mikroanalizator EDS firmy EDAX-Link, umożliwiający wykonanie punktowej analizy chemicznej.

3. Wyniki badań

W zaczynach cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R sezonowanych w warunkach laboratoryjnych zidentyfikowano następujące fazy: portlandyt $\text{Ca}(\text{OH})_2$, belit ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) oraz kalcyt (CaCO_3). Przechowywanie zaczynów w atmosferze 100% CO_2 i solance spowodowało wzrost zawartości kalcytu, obniżenie zawartości portlandytu oraz pojawienie się soli Friedela ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), będącej produktem chlorkowej korozji zaczynu cementowego. W próbkach stwierdzono również obecność belitu, który stanowił relik

nieprzereagowanego cementu. Z kolei w zaczynach cementowych sezonowanych w wodzie i atmosferze 100% CO₂, wśród faz krystalicznych dominowały kalcyt, aragonit i wateryt. Stwierdzono również obecność belitu i portlandytu.

Badania XRD zaczynów cementu CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA przechowywanych w warunkach laboratoryjnych wykazały, że wśród faz krystalicznych dominuje portlandyt i kalcyt. W próbkach sezonowanych w atmosferze 100% CO₂ i wodzie nasyconej ditlenkiem węgla obserwowano kalcyt i aragonit. Fazy te zidentyfikowano również w zaczynach przechowywanych w solance w atmosferze 100% CO₂. W próbkach tych brak było natomiast waterytu. W zaczynach przechowywanych w solance, po ich wysuszeniu, stwierdzono

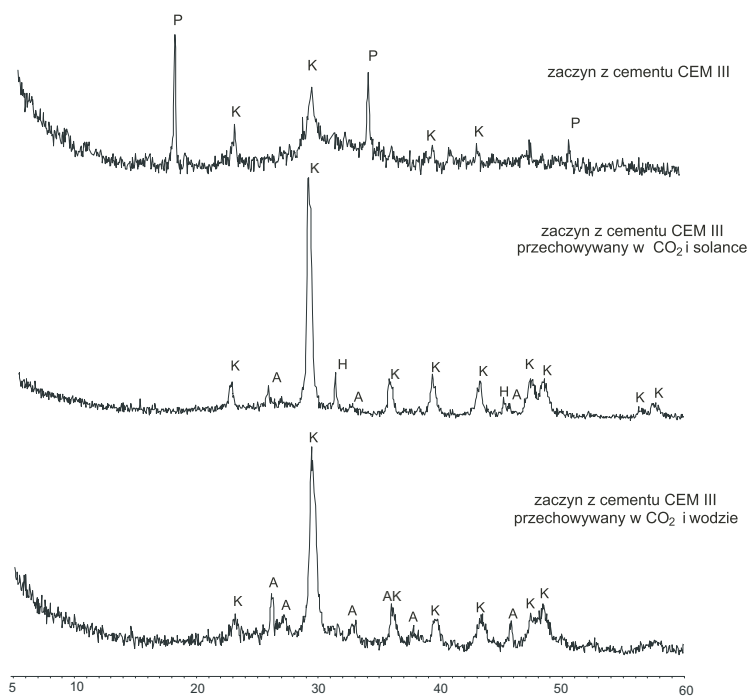


Rys. 1. Dyfraktogramy zaczynów sporządzonych z cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R

K – kalcyt (CaCO₃), V – wateryt (CaCO₃), A – aragonit (CaCO₃), B – belit (β-C₂S),
P – portlandyt (Ca(OH)₂), F – sól Friedela (3CaO · Al₂O₃ · CaCl₂ · 10H₂O)

Fig. 1. XRD patterns of grouts prepared from Portland cement CEM I 42.5 R

K – calcite (CaCO₃), B – belite (β-C₂S), V – vaterite (CaCO₃), A – aragonite (CaCO₃),
P – portlandite (Ca(OH)₂), F – Friedel's salt (3CaO · Al₂O₃ · CaCl₂ · 10H₂O)



Rys. 2. Dyfraktogramy zaczynów sporządzonych z cementu hutniczego CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA
 A – aragonit (CaCO_3), K – kalcyt (CaCO_3), H – halit (NaCl), P – portlandyt (Ca(OH)_2)

Fig. 2. XRD patterns of grouts prepared from blast furnace cement CEM III/A 32.5 N-LH/HSR/NA
 A – aragonite (CaCO_3), K – calcite (CaCO_3), H – halite (NaCl), P – portlandite (Ca(OH)_2)

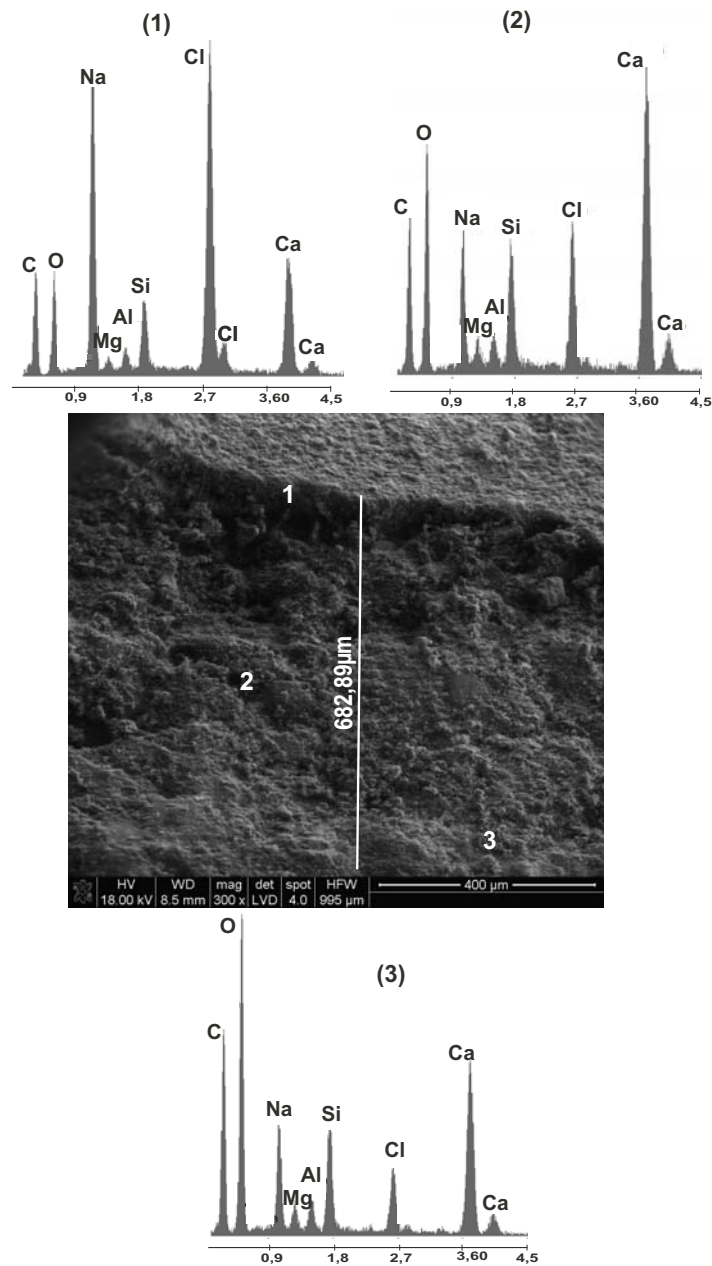
TABELA 2

Wyniki oznaczeń metodą Rietvelda składu fazowego materiału krystalicznego zaczynów cementowych [% mas.]

TABLE 2

The results of phase composition of cement grout crystal material making with the use of Rietveld method [% mas.]

Faza	Zaczyn z cementu CEM I przechowywany			Zaczyn z cementu CEM III przechowywany		
	solanka + CO_2	woda + CO_2	warunki laboratoryjne	warunki laboratoryjne	woda + CO_2	solanka + CO_2
Kalcyt	65,3	22,4	43,4	61,7	81,8	92,5
Aragonit	–	14,3	–	–	18,2	5,3
Vateryt	–	14,6	–	–	–	–
Portlandyt	11,0	27,3	56,6	34,7	–	–
Sól Friedela	19,1	–	–	–	–	–
Belit	4,6	15,7	–	–	–	–
Ettryngit	–	–	–	2,5	–	–
Brownmilleryt	–	5,5	–	–	–	–
Halit	–	–	–	–	–	2,3



Rys. 3. Mikrostruktura zaczynu z cementu CEM III przechowywanego w atmosferze 100% CO₂ i w solance (SEM) wraz z analizą mikroobszarów (EDS); punkty 1, 2, 3 odpowiednio – produkty hydratacji cementu, korozji chlorkowej i korozji węglanowej

Fig. 3. SEM/EDS analysis of the microstructure of cement CEM III grouts, stored in water and in a CO₂ saturated atmosphere. Points 1, 2, 3 – hydration products of cement, products of chlorine corrosion, and products of carbonization, respectively

również obecność pewnej ilości halitu, co wydaje się naturalne i potwierdza wnikanie roztworu NaCl do porowatej mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego.

Analizy rentgenograficzne zaczynów cementowych przeprowadzone metodą Rietvelda umożliwiły dokonanie oceny zawartości faz krystalicznych występujących w analizowanym materiale. Wyniki oznaczeń odniesione do sumy zawartości faz krystalicznych obecnych w analizowanych zaczynach cementowych przedstawiono w tabeli 2.

Obok badań składu fazowego zaczynów cementowych dokonano również obserwacji ich mikrostruktury (SEM) wraz z punktową analizą chemiczną (EDS) wybranych mikroobszarów. Na rysunku 3 przedstawiono przykładową mikrofotografię przełamu zaczynu z cementu hutniczego CEM III przechowywanego w atmosferze 100% CO₂ i solanki wraz z punktową analizą chemiczną w mikroobszarach, w których obserwowano produkty korozji chlorkowej i korozji węglanowej.

Podsumowanie

Kontakt ditlenku węgla z wilgotnym zaczynem cementowym powoduje jego karbonatyzację, w wyniku której powstaje węglan wapnia. W zaczynach cementowych poddanych działaniu ditlenku węgla występować mogą obok siebie wszystkie trzy odmiany polimorficzne CaCO₃: aragonit, kalcyt oraz wateryt. Zazwyczaj dominuje kalcyt, którego udział w całkowitej masie węglanu wapnia w zaczynie rośnie wraz z upływem czasu. Wyniki prezentowanych badań potwierdzają obserwacje innych autorów (Carey i in. 2006, 2007; Duguid, Scherer 2010; Wigand i in. 2009; Scherer, Huet 2009). Badania wykazały, że w przypadku zaczynów cementowych przygotowanych z cementu portlandzkiego CEM I przechowywanych w środowisku wody i ditlenku węgla, obok kalcytu występowały również jako fazy przejściowe – wateryt i aragonit, zaś w zaczynach z cementu hutniczego CEM III/A 32,5 N-LH/HSR/NA obecny był aragonit. Brak waterytu w zaczynach, do przygotowania których użyto cementu hutniczego, może sugerować szybszy przebieg karbonatyzacji w układzie CEM III – woda w porównaniu z karbonatyzacją zachodzącą w układzie CEM I – woda. W przypadku karbonatyzacji zaczynów cementowych pozostających w kontakcie z solanką obok różnych form CaCO₃ tworzy się również sól Friedela 3CaO · Al₂O₃ · CaCl₂ · 10H₂O, stanowiąca produkt korozji chlorkowej zaczynu cementowego.

Przedstawione wyniki badań stanowią wstępny etap pracy i będą kontynuowane w celu określenia zależności kinetyki procesów karbonatyzacji zaczynów cementowych w zależności od rodzaju cementów użytych do przygotowania tych zaczynów.

Artykuł opracowano w ramach realizacji projektu MNiSW nr N N524 368037: Określenie stopnia odporności zaczynów cementowych dla zastosowania w technologiach wiertniczych geologicznego składowania CO₂

LITERATURA

- Carey i in. 2006 – Carey J.W., Wigand M., Chipera S., WoldeGabriel G., Pawar R., Lichtner P., Wehner S., Raines M., Guthrie G., 2006 – Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. [W:] Proceedings Materials of 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-8), J. Gale, N. Rokke, P. Zweigel and H. Svenson, eds., Elsevier, CD-ROM.
- Carey i in. 2007 – Carey J.W., Wigand M., Chipera S., WoldeGabriel G., Pawar R., Lichtner P., Wehner S., Raines M., Guthrie G., 2007 – Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1, p. 75–85.
- Duguid A., Scherer G.W., 2010 – Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, p. 546–560.
- Kurdowski W., 2010 – Chemia cementu i betonu. Wydawnictwo Polski Cement/Wydawnictwo Naukowe PWN, Kraków/Warszawa.
- Rychlicki i in. 2011 – Rychlicki S., Stopa J., Uliasz-Misiak B., Zawisza L., 2011 – Kryteria typowania złóż do zastosowania zaawansowanej metody wydobywania ropy naftowej poprzez zatłaczanie CO₂. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 27, z. 3, s. 125–139.
- Scherer G.W., Huet B., 2009 – Carbonation of wellbore cement by CO₂ diffusion from caprock. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, p. 731–735.
- Short i in. 2001 – Short N.R., Purnell P., Page C.L., 2001 – Preliminary investigations into supercritical carbonation of cement pastes. *Journal of Materials Sciences* 36, p. 35–41.
- Stępkowska E.T., 2005 – Hypothetical transformation of Ca(OH)₂ into CaCO₃ in solid-state reactions of Portland cement. *Thermal Analysis and Calorimetry* 80, 727–733.
- Stępkowska E.T., 2006 – Simultaneous IR/TG study of calcium carbonate in two. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 84, p. 175–180.
- Stępkowska i in. 2003 – Stępkowska E.T., Aviles M.A., Blanes J.M., Perez-Rodriguez J.L., Martínez-Blanes J.M., 2003 – Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 73, 247–269.
- Stępkowska i in. 2007 – Stępkowska E.T., Aviles M.A., Blanes J.M., Perez-Rodriguez J.L., 2007 – Gradual transformation of Ca(OH)₂ into CaCO₃ on cement hydration. XRD study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 87, 189–198.
- Uliasz-Misiak B., 2011 – Wpływ geologicznego składowania CO₂ na środowisko. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 27, z. 1, s. 129–143.
- Vanhuis M.A., Reardon E.J., 2001 – Vacuum method for carbonation of cementitious wasteforms. *Environmental Science & Technology* 35, 4120–4125.
- Wigand i in. 2009 – Wigand M., Kaszuba J.W., Carey J.W., Hollis W.K., 2009 – Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. *Chemical Geology* 265, p. 122–133.

ODMIANY POLIMORFICZNE CaCO_3 JAKO PRODUKT KARBONATYZACJI ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

Słowa kluczowe

Zaczyn cementowy, karbonatyzacja, korozja węglanowa, kalcyt, aragonit, wateryt

Streszczenie

Zaczyny cementowe stosowane w technologiach wiertniczych wykorzystywanych w geologicznym składowaniu CO_2 będą ulegać intensywnej karbonatyzacji. Dytlenek węgla powodujący korozję węglanową lub kwasowo-węglanową zaczynu cementowego reaguje przede wszystkim z portlandytem $\text{Ca}(\text{OH})_2$, stanowiącym obok uwodnionych krzemianów wapnia C-S-H główny produkt reakcji z wodą podstawowych składników cementu, alitu i belitu. Węglan wapnia powstający w wyniku reakcji CO_2 z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ może występować we wszystkich trzech odmianach polimorficznych CaCO_3 , jako kalcyt, aragonit i wateryt. Potwierdziły to badania próbek pobranych z otworów wykonanych w celu intensyfikacji wydobycia ropy naftowej przy użyciu CO_2 (Carem i in. 2006, 2007; Scherer, Huet 2009). Prawdopodobnie jako pierwszy powstaje wateryt, który następnie przechodzi w kalcyt. Aragonit pojawia się zazwyczaj jako faza przejściowa (Kurdowski 2010). W artykule przedstawiono wyniki badań składów fazowych zaczynów cementowych, które mogą być użyte w pracach wiertniczych wykonywanych w celu geologicznego składowania CO_2 . W zaczynach stwierdzono równoczesne występowanie obok siebie różnych odmian polimorficznych węglanu wapnia. Zaczyny pozostające w kontakcie z solanką i dytlenkiem węgla wykazywały oprócz kalcytu, aragonitu i waterytu, również obecność faz będących produktami korozji chlorkowej zaczynu cementowego.

POLYMORPHIC VARIETIES OF CaCO_3 AS A PRODUCT OF CEMENT GROUT CARBONIZATION

Key words

Cement grout, carbonization, carbonate corrosion, calcite, aragonite, vaterite

Abstract

Cement grouts used in drilling technologies applied in the geological storage of CO_2 undergo intense carbonization. Carbon dioxide, which causes carbonate or acid-carbonate corrosion of a cement grout, reacts mainly with portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ which is, along with hydrate calcium silicate C-S-H, a main product of basic cement components' (alite and belite) reactions with water. Calcium carbonate formed as a result of the CO_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaction may occur in the three polymorphic varieties of CaCO_3 – calcite, aragonite, and vaterite. This has been proven by testing on samples taken from drilling holes made to intensify the output of rock oil through the use of CO_2 (Carem et al. 2006, 2007; Scherer, Huet 2009). It is probable that the vaterite is formed in the first place and then transforms into calcite. Aragonite is usually a transitional phase (Kurdowski 2010).

The article shows the results of research on cement grouts' phase compositions which may be applied to drilling works for the geological storage of CO_2 . It has been proven that different polymorphic varieties of calcium carbonate occur simultaneously in cement grouts. The grout coming into contact with leach and carbon dioxide reveals not only the presence of calcite, aragonite, and vaterite but also some phases which are the products of cement grout chloride corrosion.