

Zmniejszanie porowatości stwardniałych zaczynów wiertniczych poprzez wprowadzenie dodatków drobnoziarnistych

Reduction of the porosity in hardened oilwell cement slurries by the usage of fine-grained additives

1. Wprowadzenie

Zastosowanie cementów wiertniczych jak również zmiana właściwości zaczynów wiertniczych za pomocą dodatków mineralnych jest przedmiotem licznych badań (1-4). Jednym z większych problemów w trakcie cementowania, jak również eksploatacji otworów są trudne do usunięcia migracje gazu w otworach wiertniczych (5, 6). Prace mające na celu rozpoznanie przyczyn powstawania nieszczelności płaszczu cementowego oraz usunięcia tego zjawiska trwają od lat siedemdziesiątych po dzień dzisiejszy. W celu poprawy szczelności płaszczu cementowego trzeba się skoncentrować na kilku zagadnieniach począwszy od odpowiedniej obróbki płuczki, doboru odpowiednich cieczy wyprzedzających, a skończywszy na doborze składu [dodatki mineralne i domieszki chemiczne] zapewniającego odpowiednie właściwości świeżego oraz stwardniałego zaczynu cementowego. W niniejszej publikacji omówione zostały badania mikrostruktury stwardniałych zaczynów zawierających dodatki drobnoziarniste.

Migracja gazu może zachodzić zarówno w okresie wiązania i twardnienia zaczynu, jak również w trakcie eksploatacji otworu wiertniczego, gdy zaczyn uszczelniający jest już stwardniały. Dodatki przeciwdziałające wystąpieniu migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego mają za zadanie niedopuszczenie do przepływu gazu przed związaniem zaczynu. Następuje wówczas spadek ciśnienia hydrostatycznego kolumny cementowej poniżej ciśnienia w porach, co najczęściej powoduje wtargnięcie gazu w wiążący zaczyn, a następnie utworzenie kanalików umożliwiających przepływ gazu. W przypadku stwardniałego zaczynu, gaz może migrować przez pory kapilarne, mikrospełkania bądź szczeliny, dlatego konieczne jest wykonanie zaczynu pozbawionego defektów, oraz o możliwie niskiej przepuszczalności. W tym celu stosuje się drobnoziarniste dodatki w postaci mikrocementów bądź pyłów mineralnych, które poprzez geometryczne zwiększenie upakowania, jak również swoją aktywność hydrauliczną/pucolanową zwiększają szczelność stwardniałego zaczynu cementowego (7-12).

1. Introduction

The usage of the oilwell cements as well as the modification of properties of oilwell cement slurries with mineral additives is an extensively studied issue (1-4). One of the major problems during cementing operations and also during exploitation of wells is gas migration in the boreholes, which is difficult to eliminate (5, 6). Research aimed at identification of the causes of leaks formation in cement sheath and elimination of this problem have been conducted since the seventies. In order to improve the tightness of cement sheath, one should focus on several aspects ranging from the proper treatment of drilling fluid, selection of compatible spacer fluids, and finishing on components selection [mineral additives, chemical admixtures] providing the appropriate properties of fresh and hardened cement slurry. This paper describes the studies of hardened slurries microstructure in terms of fine-grained additives used.

Gas migration is a phenomenon, which can occur during the setting and hardening period of cement slurry, and also during the borehole exploitation, when sealing slurry is hardened. Additives, which prevent the occurrence of gas migration during cement slurry setting are intended to block the gas migration during the setting of cement slurry. Decrease in the hydrostatic pressure of cement column below the pore pressure occurs then, and it predominantly causes the gas migration into the setting slurry, and subsequently the channels formation, allowing gas migration. In the case of hardened cement slurry, the gas can migrate through the capillary pores, microcracks or cracks, and therefore it is necessary to prepare the defect-free slurry, with permeability as low as possible. For this purpose, the fine-grained additives are used in the form of microcements or mineral powders, which improve the tightness of hardened cement slurry as a result of geometric packaging improvement, as well as their hydraulic/pozzolanic activity (7-12).

1.1. Wpływ porowatości stwardniałych zaczynów cementowych na przepuszczalność i szczelność matrycy cementowej

Porowatość zaczynu cementowego wiąże się bezpośrednio z jego szczelnością, a więc z przepuszczalnością gazów. Na podstawie prowadzonych prac badawczych stwierdzono, iż dla stwardniałego zaczynu uszczelniającego zachodzi ścisła zależność pomiędzy porowatością i przepuszczalnością (13, 14). Na rysunku 1 przedstawiono przykładową korelację porowatości i przepuszczalności gazów dla stwardniałych zaczynów (14). Widoczna jest liniowa zależność.

Duża przepuszczalność płaszcz cementowego przyczynia się do przedwczesnej korozji i zmienia właściwości mechaniczne zaczynu jak i rur okładzinowych. Ponadto stwarza możliwość przepływu mediów [szczególnie gazu] wzdłuż profilu odwiertu. Norma PN-85 G-02320: „Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych” dopuszczała maksymalną przepuszczalność stwardniałego zaczynu wynoszącą 10^{-9} m², mierzoną przy użyciu powietrza, po dwóch dniach hydratacji zaczynu cementowego (15).

Zaznaczyć należy, iż zarówno obecnie obowiązujące normy jak i dane literaturowe nie określają jednoznacznie granicznej przepuszczalności gazu dla stwardniałego zaczynu cementowego. Jednakże na podstawie realizowanych prac badawczych (9) można z dużym prawdopodobieństwem przyjąć, iż przepuszczalność mniejsza od około 0,4 mD dla suchej próbki stwardniałego zaczynu pozwala wyeliminować przepływ mediów przez płaszcz cementowy. W warunkach otworowych zaczyn nie jest wysuszony do stałej masy, więc jego przepuszczalność będzie znacznie mniejsza.

Rozpatrując porowatość stwardniałego zaczynu pod kątem wyeliminowania przepływów gazu należy zwrócić uwagę na średnicę progową uzależnioną od ciśnienia progowego [rysunek 2]. Jest to ważny parametr charakteryzujący szczelność matrycy cementowej – umożliwia on określenie przepuszczalności zaczynu cementowego. Średnica progowa określa przy jakiej wielkości ciśnienia rozpoczyna się ciągły przepływ gazu przez materiał (16, 17). Reasumując, można stwierdzić, że im mniejsza średnica progowa tym mniejsza przepuszczalność próbki. Na podstawie danych literaturowych (12, 14, 18) oraz doświadczeń laboratoryjnych można przyjąć, iż średnica progowa większa od 1 μm umożliwia ciągły przepływ gazu przez zaczyn.

1.2. Wpływ mikrododatków na porowatość stwardniałych zaczynów uszczelniających

W celu uszczelnienia mikrostruktury pod kątem między innymi przepuszczalności stosowane są w zaczynie

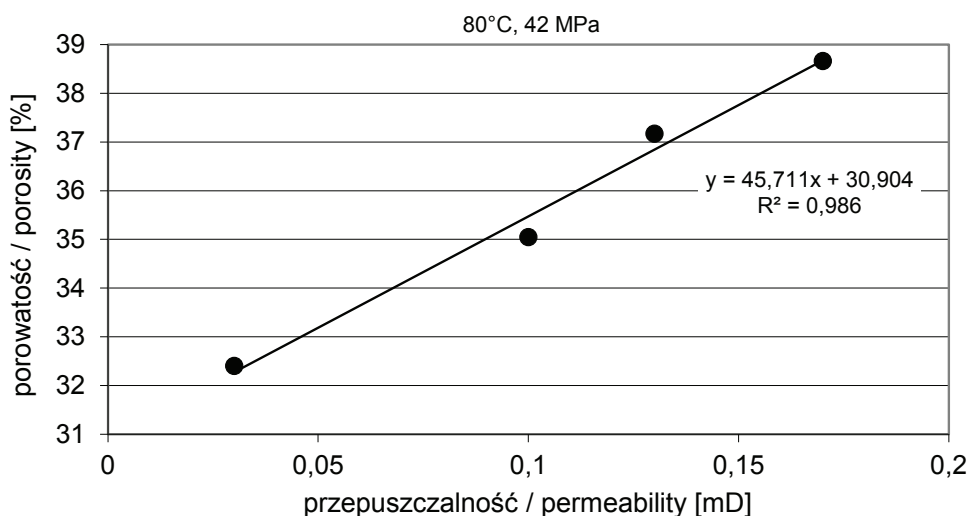
1.1. The influence of hardened cement slurries porosity on permeability and tightness of cement matrix

The porosity of cement slurry is closely related to gas permeability. Based on conducted research, it was found, that close correlation between porosity and permeability takes place in the structure of hardened sealing slurry (13, 14). An exemplary correlation of discussed parameters i.e.: porosity and gas permeability are shown in Fig. 1 (13). Linear correlation of studied parameters is noticeable.

High permeability of the cement sheath is causing the occurrence of premature corrosion and decrease in mechanical parameters of cement slurry as well as casing strings. Moreover, it allows to media migration [especially gas] along the borehole profile. The Polish standard PN-85 G-02320: „Cements and cement slurries for cementation in boreholes” allowed the maximum value of permeability for hardened cement slurry to be 10^{-9} m² measured using air, after two days of cement slurry hydration (15).

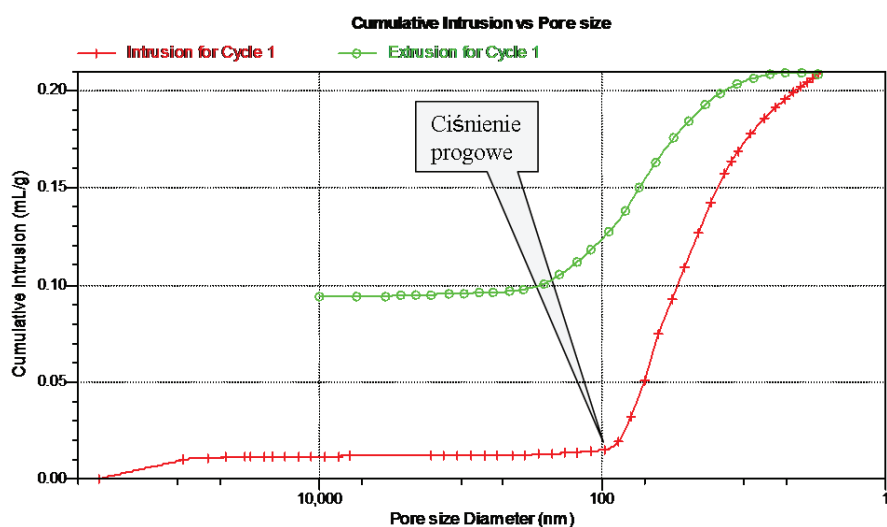
It should be underlined, that the current standards and also existing data do not give clearly the specific limit value of gas permeability for hardened cement slurry. However, based on existing works (9), it can be assumed with high probability, that permeability lower than about 0,4mD for dried sample of hardened cement slurry allows to eliminate the media migration through the cement sheath. In borehole conditions the cement slurry is not dried to the constant mass, thus its permeability will be significantly lower.

Additionally, considering the porosity of hardened cement slurry in terms of the elimination of gas migration, the attention should be paid on the parameter of threshold diameter dependent on the threshold pressure [Fig. 2]. It is important parameter associated with cement matrix tightness – allows to determinate the cement slurry permeability. Threshold diameter informs, that at a given value, the continuous medium migration through the sample is established (16, 17). In summary, it can be stated, that lower threshold radius results in lower permeability of the sample.



Rys. 1. Korelacja przepuszczalności i porowatości stwardniałych zaczynów cementowych (13)

Fig. 1. Correlation between permeability and porosity for hardened cement slurry (13)



Rys. 2. Przykładowa krzywa kumulacyjna rozkładu wielkości porów z zaznaczoną średnicą progową porów

Fig. 2. An exemplary cumulative curve of pore size distribution with threshold diameter pointer on the plot

wypełniacze o uziarnieniu znacznie mniejszym od cementu. Przykładem może być mikrocement, który ma ziarna 10 razy mniejsze od wielkości ziaren cementu klasy G.

Podczas projektowania zaczynu o dobrze zagęszczonej i nieprzepuszczalnej dla gazu mikrostrukturze przestrzenie pomiędzy ziarnami cementu wypełnia się proszkiem o uziarnieniu drobniejszym od uziarnienia cementu. Dodatek taki poprawia właściwości świeżego zaczynu, przede wszystkim zmniejsza migrację gazu, a także zwiększa wytrzymałość stwardniałego zaczynu.

Drobnoziarniste materiały krzemionkowe są powszechnie stosowane w przemyśle wiążących materiałów budowlanych. Wynika to z łatwego dostępu, oraz korzyści zarówno technicznych jak i ekonomicznych oraz dość dobrze poznanego wpływu na właściwości świeżych i stwardniałych mieszanek. Jednakże w technologii zaczynów uszczelniających do takich dodatków podchodzi się z pewną dozą ostrożności. Wynika to ze znacznie bardziej ostrych wymagań narzuconych zaczynom stosowanym w celach wiertniczych. Głównym powodem są warunki geologiczne, a więc wysokie temperatury i ciśnienia panujące na dnie otworu, co narzuca utrzymanie określonych czasów gęstnienia i wiązania zaczynu cementowego. Dlatego też możliwość stosowania drobnoziarnistych dodatków krzemionkowych poddawana jest badaniom pod kątem ich wpływu na właściwości zaczynu oraz zgodności z pozostałymi składnikami zaczynu cementowego (19).

Przez ostatnie lata udało się znacznie poprawić szereg właściwości zaczynów, w tym wytrzymałość na ściskanie. Pył krzemionkowy ma duży wpływ na te właściwości, ponieważ oprócz zwiększenia wytrzymałości na ściskanie, powoduje uszczelnienie matrycy płaszcza cementowego a co z tym idzie zmniejszenie porowatości i przepuszczalności (20, 21). Pył krzemionkowy składa się z drobnych kulistych cząstek o powierzchni właściwej około 20 m²/g, gęstości 2,2 g/cm³. Wymiary są około 100 razy mniejsze

Based on the existing works (12, 14, 18) and laboratory experiments it can be assumed, that the value of threshold diameter greater than 1 μm allows the continuous media migration through the sample, which is technologically unfavourable for the cement sheath structure.

1.2. The influence of microadditives on the porosity of hardened sealing slurries

In order to the microstructure modification, in terms of permeability, the fillers with particles much finer than cement grains are used. An example is microcement, which particles are about ten times smaller than particles of class G oilwell cement.

During designing of the cementing slurries with well compacted microstructure, impermeable for gas, the filling of macropores by solid material with finer particles than the particles of cement is used. It allows to reduce the transformation time from liquid state to solid state, and also increases the mechanical strength of obtained hardened slurry.

Fine-grained siliceous fractions are widely used in the building materials industry. This results from the availability of these additives, and advantages both technical and economical, as well as relatively well-understood impact on the properties of fresh and hardened mixes. However, this type of additives is treated with some caution in the sealing slurries technology. This results from the much more restrictive parameters for cement slurries used in drilling. The main restrictions are geological conditions [high temperatures and pressure in the bottom of the borehole] and precisely defined times of the cement slurry thickening and setting. Thus, the possibility of the usage of fine-grained siliceous additives is subjected to continuous studies in terms of the compatibility with the other components, modifying the parameters of cement slurry (19).

Over the last years, a number of slurries properties, including compressive strength, have been considerably improved. Silica fume plays an important role in this field, because apart from a positive influence on compressive strength, it also seals the cement sheath matrix, as well as reduces the porosity and permeability (20, 21). Silica fume consists of fine spherical particles with specific surface area equal about 20 m²/g, and density of 2.2 g/cm³. Its dimensions can be assumed as about 100 times finer than the average cement grains (22). Certainly, the addition of fine-grained fractions causes the sealing of cement matrix, resulting in a decrease in permeability and porosity, an increase in mechanical parameters and durability of hardened cement slurry. However, the usage of the fine-grained fillers can cause an increase in water demand of designed cement slurry, and for this reason it should be taken into account to preserve appropriate rheological parameters usually by the use of appropriate plasticizing agent (23, 24).

niż średni wymiar ziaren cementu (22). Poza efektem głównym czyli uszczelnieniem matrycy cementowej, czego efektem jest zmniejszenie przepuszczalności i porowatości oraz poprawa właściwości mechanicznych i trwałości stwardniałego zaczynu, stosowanie drobnoziarnistych wypełniaczy może powodować wzrost wodożądności zaczynu. Dlatego też należy mieć na uwadze konieczność zachowania odpowiednich parametrów reologicznych co najczęściej wiąże się z zastosowaniem odpowiednio dobranej domieszki upłynniającej (23, 24).

2. Materiały

Doświadczenie rozpoczęto przez wytypowanie rodzaju materiałów wiążących: cement portlandzki żużlowo-popiołowy CEM II/B-(S,V) 32,5 R o powierzchni właściwej 300 m²/kg i zawartości C₃A w klinkierze ok. 12% oraz cement wiertniczy klasy G według API o powierzchni właściwej 280 m²/kg oraz zawartości C₃A około 3%. Zastosowano cztery rodzaje dodatków drobnoziarnistych. Pozostałe dodatki i domieszki użyto w ilościach wymaganych w celu uzyskania odpowiednich właściwości zaczynu - konsystencji i zachowania zaczynu w zadanych warunkach ponurających w otworze. Można uznać, że ich wpływ na strukturę porowatości jest niewielki. W tablicy 1 zestawiono powierzchnie właściwe i udziały frakcji dodatków drobnoziarnistych.

Stosowane dodatki drobnoziarniste były następujące:

- 1) D1 - mikrocement ZUPGS Proskal - cement portlandzki CEM I 32,5R z cementowni Rejowiec - mielony w młynie strumieniowym. Zawartość C₃A w klinkierze – 10 %, powierzchnia właściwa około 1200 m²/kg.
- 2) D2 - mikrocement Halliburton Micro Matrix. Ziarna mniejsze lub równe 10 μm. Powierzchnia właściwa około 1400 m²/kg
- 3) D3 - mikrocement Addiment Mikrocem B + pył krzemionkowy Silimic 30% masowych w stosunku do mikrocementu powierzchnia właściwa 5700 m²/kg
- 4) D4 - pył krzemionkowy niezagęszczony Silimic – krzemionka bezpostaciowa. Powierzchnia właściwa 18000 m²/kg. Średni wymiar ziarna: około 0,15 μm.

Wykonano serię badań stosując pierwszy i drugi materiał wiążący oraz cztery rodzaje dodatków D1-D4.

3. Metody badań

Badania wykonano zgodnie z normami: PN-85/G-02320 „Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych”; PN-EN 10426-2 „Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych” oraz API SPEC 10. Zbadano szereg właściwości fizyko-mechanicznych zaczynów:

Gęstość zaczynu - zgodnie z normą EN-PN ISO10426-2 badana przy użyciu wagi Baroid. Waga składa się z ramienia, na którym z jednej strony znajduje się naczynie na zaczyn, a z drugiej strony

2. Materials

During the research, the appropriate cement slurry recipe was prepared and two types of binding materials were selected: Portland composite cement CEM II/B-(S,V) 32,5 R with specific surface area equal 300 m²/kg and C₃A content in clinker about 12% and also class G oilwell cement according to API with specific surface area equal 280 m²/kg and C₃A content in clinker about 3%. Four microadditives were used. Their characteristics are shown in Table 1. The other additives and admixtures were used in required amounts to obtain appropriate parameters of the cement slurry i.e. consistency and maintenance of the slurry at specified borehole conditions. It can be considered, that their influence on porosity structure is negligible. Specific surface areas and fraction share of the fine-grained additives are given in Table 1.

Fine-grained additives used in studies were as follows:

- 1) DR1 - ZUPGS Proskal microcement – Portland cement CEM I 32,5 R from cement plant Rejowiec – ground in jet mill. C₃A content in clinker – 10 %, specific surface area about 1200 m²/kg.
- 2) DR2 - Halliburton Micro Matrix microcement. Grains smaller than 10 μm or equal. Specific surface area about 1400 m²/kg
- 3) DR3 –Addiment Mikrocem B microcement + 30% silica fume [Silimic] by mass of microcement. Specific surface area 5700 m²/kg
- 4) DR4 – undensified silica fume Silimic – amorphous silica. Specific surface area: 18000 m²/kg [BET]. An average particle size: about 0.15 μm

3. Methods

Tests were conducted according to Polish standards: PN-85/G-02320 „Cements and cement slurries for cementation in boreholes”; PN-EN 10426-2 „Oil and gas industry. Cements and materials for cementing wellbores. Part 2: Analyses of drilling cements” and API SPEC 10.

Several physical and mechanical parameters were established during the experiments:

Density of cement slurry – was determined according to EN-PN

Tablica 1 / Table 1

UZIARNIENIE MIKRODODATKÓW

MICROADDITIVES GRADING

Oznaczenie Designation	Powierzchnia właściwa Specific surface area [m ² /kg]	Udział frakcji Fraction share [%]			
		<2mm	2 - 4 mm	4 - 8 mm	8 - 16 mm
DR 1	1 200	8,8	17,7	62,7	10,8
DR 2	1 400	9,1	52	31,5	7,4
DR 3	5 700	50,0	30	17	3
DR 4	18 000	100	0	0	0

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY ZACZYNÓW KONTROLNYCH ORAZ ZAWIERAJĄCYCH DODATKI DROBNOZIARNISTE
COMPOSITIONS OF REFERENCE SLURRIES AND SLURRIES CONTAINING FINE-GRAINED ADDITIVES

Składniki Components	WI-1					WI-2				
	-	D1	D2	D3	D4	-	D1	D2	D3	D4
Woda zarobowa [w/c] Mixing water [w/c ratio]	0,50	0,52	0,53	0,54	0,55	0,50	0,51	0,52	0,53	0,55
Dodatek odpieniający Deafoamer [% m.c.]	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Dodatek upłynniający Plasticizer [% m.c.]	----	0,20	0,20	0,25	0,30	----	0,10	0,15	0,20	0,30
Dodatek antyfiltracyjny Antifiltration agent [% m.c.]	----	0,30	0,30	0,30	0,30	----	0,30	0,30	0,30	0,30
Opóźniacz Retarder [% m.c.]	----	0,05	0,11	0,15	0,20	----	----	0,05	0,10	0,15
Lateks Latex [% m.c.]	----	10,0	10,0	10,0	10,0	----	10,0	10,0	10,0	10,0
Stabilizator lateksu Latex stabilizer [% m.c.]	----	2,0	2,0	2,0	2,0	----	2,0	2,0	2,0	2,0
Dodatek spęczniający Swelling agent [% m.c.]	----	0,3	0,3	0,3	0,3	----	0,3	0,3	0,3	0,3
Cement	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Mikrododatek Microadditive [% m.c.]	----	15,0	15,0	15,0	15,0	----	15,0	15,0	15,0	15,0

skalibrowana przeciwwaga. Ramię wagi jest zaopatrzone w przesuwany ciężarek i jest wyskalowane w g/cm³ w przedziale 0,8–2,75. Ciężar odczytywany był z ustawienia przesuwnej ciężarka, po ułożeniu ramienia wagi w poziomie poprzez odpowiednie przesunięcie libelki znajdującej się na ramieniu wagi.

Rozlewność zaczynu - określana zgodnie z normą PN-85/G-02320 pkt. 3.3.3.2. pomiar za pomocą metalowego stożka oraz płyty szklanej z centrycznie naniesionymi okręgami co 10 mm. Zaczyn cementowy wlewany był do stożka umieszczonego centralnie na podstawce. Po podniesieniu stożka i zatrzymaniu płynięcia zaczynu odczytywana była rozlewność w mm.

Filtracja - pomiar prowadzony w warunkach podwyższonego ciśnienia i temperatury - warunki podobne do panujących w otworze zgodnie z normą EN-PN ISO10426-2 przy użyciu dynamicznej prasy filtracyjnej. Pomiar prowadzono w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 35 MPa.

Czas gęstnienia zaczynu badano zgodnie z normą EN-PN ISO10426-2 konsystometrem ciśnieniowym. Urządzenie umożliwia

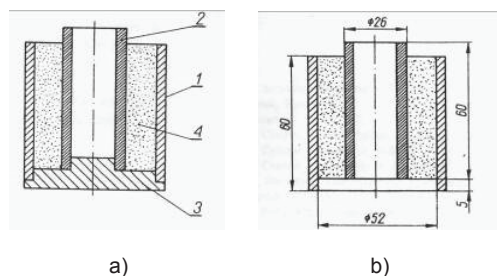
ISO10426-2, with Baroid scale. Apparatus consists of an arm with mud cup located on one side, and calibrated counter-weight on the other side. The arm is provided with movable counter-weight and it is scaled in g/cm³ with measuring range 0.8–2.75. Weight was recorded using sliding position of counter-weight, when the scale was levelled by appropriate arrangement of built-in spirit level.

Flowability of cement slurry – determined according to PN-85/G-02320 point 3.3.3.2., the measurement is carried out using metal cone and glass plate with centric circles repeated every 10 mm. Cement slurry is placed in to the cone, which is positioned centrally on the plate. Flowability in mm was recorded after the flow of slurry had stopped.

Filtration measurements at HPHT conditions - high pressure high temperature – similar conditions as in the borehole were carried out according to EN-PN ISO10426-2, using the dynamic filter press. Measurements were carried at 60°C and 35 MPa.

Thickening time [HPHT] – measurements were carried out according to EN-PN ISO10426-2, using pressure consistometer. This apparatus allows to record the changes in consistency [thickening / setting] of cement slurry and determine initial thickening time [value of 30B] and final thickening time attributable to the value of 100 Bc [Bc – Bearden units - contractual value in determining the thickening time of cement slurry]. Measurements were carried at 60°C and 35 MPa.

Compressive and bending strength – tests were carried out on the cement slurry bars according to EN-PN ISO10426-2 using the



Rys. 3. Schemat formy do oznaczania przyczepności stwardniałego zaczynu cementowego do stali: 1 – pierścień zewnętrzny, 2 – rdzeń wewnętrzny, 3 – podstawka dystansowa, 4 – zaczyn cementowy

Fig. 3. Mould scheme for determination of bond strength between hardened cement slurry and steel: 1 – outer ring, 2 – inner core, 3 – distance stand 4 – hardened cement slurry

rejestrwanie przebiegu gęstnienia wiązania zaczynu cementowego oraz określenie początku czasu gęstnienia [30Bc] oraz jego końca 100 Bc [Bc - jednostki Beardena - wartość umowna przy określaniu czasu gęstnienia zaczynu cementowego]. Pomiar prowadzono w temperaturze 60°C i po ciśnieniu 35 MPa.

Wytrzymałość na ściskanie i zginanie mierzona na belkach zgodnie z normą EN-PN ISO10426-2. Stosowano maszynę wytrzymałościową Chandler Engineering, model 4207. Zaczyn umieszczany był w formach 4 cm x 4 cm x 16 cm. Formy przechowywano przez założony czas [2 dni do 28 dni] w autoklawie w celu utrzymania temperatury 60°C i ciśnienia 35MPa.

Przyczepność zaczynu cementowego do rur okładzinowych badano zgodnie z normą PN-85/G-02320 punkt 3.4.5 za pomocą zestawu pomiarowego przedstawionego na rysunku 4. Po przygotowaniu pierścieni stalowych o chropowatości powierzchni wynoszącej $R_z = 10 \mu\text{m}$ według PN-58/M-04251, formy z umieszczonym współśrodkowo rdzeniem [rysunek 3] wypełniono zaczynem cementowym i przechowywano w wannie termostatycznej [woda wodociągowa] w temperaturze 60°C i pod ciśnieniem 35 MPa, przez założony czas.

Po 2 i 28 dniach dojrzewania, próbkę umieszczono między dwoma płytami maszyny wytrzymałościowej, w której pod wpływem płynnie przykładanego obciążenia mierzono siłę zerwania przyczepności zaczynu cementowego z rurą. Przyczepność zaczynu cementowego w MPa obliczano z wzoru:

$$\sigma_p = \frac{P}{s} \cdot 10^{-3}$$

gdzie:

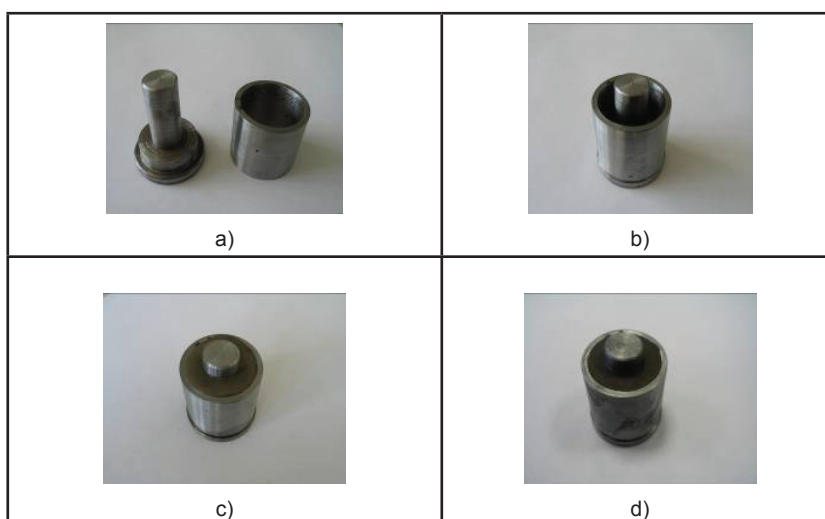
P – siła nacisku powodująca zerwanie połączenia zaczynu cementowego z rurą stalową [kN]

s – powierzchnia styku stwardniałego zaczynu cementowego z rurą [m²]

Strukturę porowatości próbki badano za pomocą porozymetru rtęciowego AutoPore IV 9500. Określano średnicę, objętość i rozmieszczenie makroporów i mezoporów, porowatość całkowitą oraz promień progowy.

4. Wyniki

Właściwości świeżych zaczynów zestawiono w tablicy 3. Gęstości zaczynów z mikrododatkami zawierają się w przedziale od 1790 kg/m³ do 1810 kg/m³, zaczynów kontrolnych WI-1 i WI-2 odpowiednio 1850 kg/m³ i 1900 kg/m³. Filtracja zaczynu maleje w przedziale od 72 cm³/30 min w przypadku zestawu WI-2 oraz D-1 do 36 cm³/30 min w przypadku dodatku D-4 [filtracja zaczynu kontrolnego WI-2 to 1294 cm³/30 min]. Zależność taka występuje również przy użyciu



Rys. 4. Przygotowanie próbki do oznaczania przyczepności zaczynu cementowego do rury okładzinowej a) forma zdemontowana, b) forma gotowa do użycia, c) forma ze świeżym zaczynem cementowym, d) próbka gotowa do wykonania pomiaru [stwardniały zaczyn cementowy].

Fig. 4. Preparation of sample for measurement of bond strength between cement slurry and casing pipe a) disassembled mould, b) mould ready for use, c) mould with fresh cement slurry, d) sample ready for measurement [hardened cement slurry].

Chandler Engineering model 4207 testing machine. After mixing, cement slurry was cast in moulds [4 cm x 4 cm x 16 cm]. The moulds were stored for a predetermined period of time [2 days to 28 days] in autoclave to maintain similar temperature and pressure as in the borehole [60°C and 35 MPa].

Bond strength at the interface between cement slurry and casing pipe – was measured according to PN-85/G-02320 point 3.4.5. The measuring set shown in Fig. 4 was used. After preparing the steel annuluses with surface roughness of $R_z = 10 \mu\text{m}$ according to PN-58/M-04251, the moulds with core arranged concentrically [Fig. 3] were filled with cement slurry and they were stored in thermostatic bath [tap water] in similar conditions as in the borehole [60°C and 35 MPa] for predetermined time.

After specified curing time, sample was placed between two plates of testing machine, where the load was applied continuously and the failure load was measured. Bond strength of hardened cement slurry to casing pipe in MPa is calculated according to the formula:

$$\sigma_p = \frac{P}{s} \cdot 10^{-3}$$

where:

P – failure load [kN]

s – interface of hardened cement slurry with steel [m²]

Porosity structure of sample was measured using the mercury porosimeter AutoPore IV 9500. Following parameters were determined: diameter, volume and distribution of macropores and mesopores, porosity and threshold radius.

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI ŚWIEŻYCH ZACZYNÓW USZCZELNIAJĄCYCH

PROPERTIES OF FRESH SEALING SLURRIES

Material wiążący Binding material	Rodzaj dodatku Type of additive	Gęstość zaczynu Density of slurry [kg/m ³]	Rozlewność Flowability [mm]	Filtracja Filtration [cm ³ /30 min] Temp 60°C	Czas gęstnienia Thickening time 30 Bc [h : min] 100Bc [h : min] [60°C i 35MPa]
WI-1	-	1850	190	880,0	1 : 45 2 : 40
	D-1	1790	235	48,0	3 : 20 3 : 50
	D -2	1800	220	44,0	3 : 25 3 : 46
	D -3	1800	210	32,0	3 : 04 3 : 44
	D -4	1810	210	24,0	3 : 00 3 : 37
WI-2	-	1900	230	1294	1 : 21 1 : 58
	D -1	1795	240	72,0	3 : 15 3 : 40
	D -2	1790	230	54,0	3 : 05 3 : 42
	D -3	1800	220	48,0	2 : 55 3 : 20
	D -4	1800	220	36,0	2 : 50 3 : 10

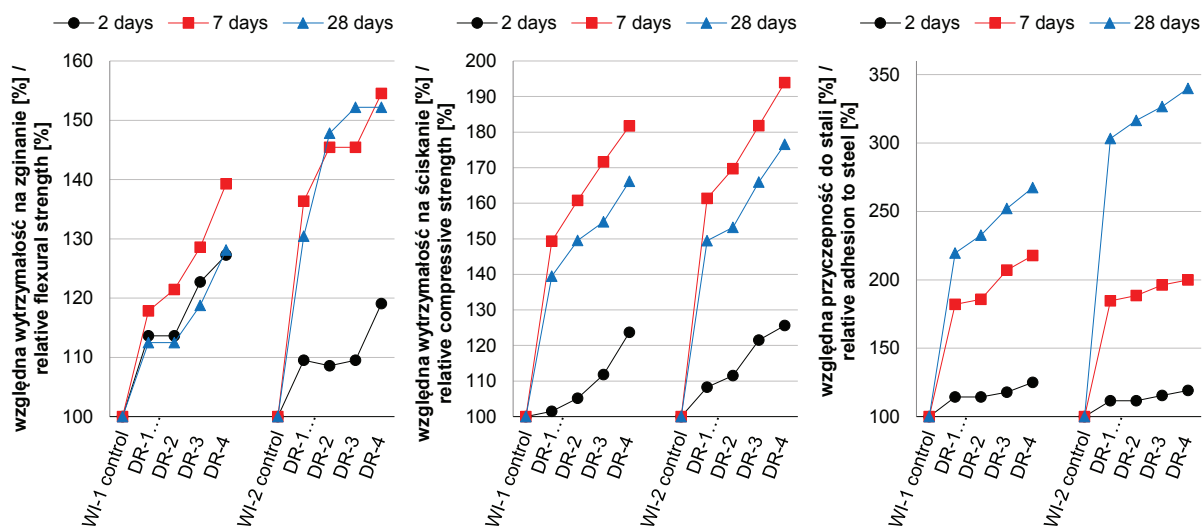
Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE STWARDNIAŁYCH ZACZYNÓW USZCZELNIAJĄCYCH, MPa*

MECHANICAL PROPERTIES OF HARDENED SEALING SLURRIES, MPa*

Material wiążący Binding material	Rodzaj dodatku Type of additive	Wytrzymałość na zginanie, dni Flexural strength, days			Wytrzymałość na ściskanie, dni Compressive strength, days			Przyczepność do stali, dni Bond strength to steel, days		
		2	7	28	2	7	28	2	7	28
WI-1	-	2,2	2,8	3,2	13,5	14,8	21,0	2,8	2,8	4,6
	D -1	2,5	3,3	3,6	13,7	22,1	29,3	3,2	5,1	10,1
	D -2	2,5	3,4	3,6	14,2	23,8	31,4	3,2	5,2	10,7
	D -3	2,7	3,6	3,8	15,1	25,4	32,5	3,3	5,8	11,6
	D -4	2,8	3,9	4,1	16,7	26,9	34,9	3,5	6,1	12,3
WI-2	-	2,1	2,2	2,3	12,1	13,2	18,8	2,6	2,6	3,0
	D -1	2,3	3,0	3,0	13,1	21,3	28,1	2,9	4,8	9,1
	D -2	2,3	3,2	3,4	13,5	22,4	28,8	2,9	4,9	9,5
	D -3	2,3	3,2	3,5	14,7	24,0	31,2	3,0	5,1	9,8
	D -4	2,5	3,4	3,5	15,2	25,6	33,2	3,1	5,2	10,2

*warunki hydratacji/hydration conditions: 60°C, 35MPa



Rys. 5. Względna wytrzymałość na zginanie i ściskanie oraz przyczepność zaczynów do stali

Fig. 5. Relative flexural and compressive strength as well as adhesion of hardened slurries to steel

materiału wiążącego WI-1. Zaczyn z dodatkiem D-1 ma filtrację $48 \text{ cm}^3/30\text{min}$, natomiast po zastosowaniu dodatku D-4 filtracja zaczynu zmniejszyła się do $24 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Filtracja zaczynu kontrolnego WI-1 wynosiła $880 \text{ cm}^3/30 \text{ min}$. Efekt ten spowodowany jest najprawdopodobniej wzrostem retencji wody w świeżym zaczynie, spowodowanym wzrostem powierzchni ziaren obecnych w układzie. Dzieje się tak pomimo wzrostu stosunku w/c.

Dodatek drobnoziarnisty powoduje skrócenie czasu gęstnienia zaczynu. Efekt ten może być w praktyce łatwo kontrolowany za pomocą środków opóźniających wiązanie.

W tabelicy 4 zestawiono właściwości mechaniczne próbek stwardniałych zaczynów. Zauważalna jest poprawa właściwości mechanicznych po dodaniu dodatków drobnoziarnistych. Na uwagę zasługuje fakt, że obecność dodatków powoduje wzrost wytrzymałości pomimo większego współczynnika w/c w zaczynach z dodatkami. Uzyskane wyniki wykazują również, że nie tylko uziarnienie decyduje o efektywności działania mikrododatków. Na rysunku 5 pokazano względną wytrzymałość i przyczepność zaczynów. Ich analiza wskazuje na większą skuteczność działania dodatków po dłuższym okresie – 7 i 28 dni, w porównaniu z wynikami uzyskanymi po 2 dniach. Wydaje się, iż jest to z jednej strony wpływ reakcji pucolanowej [pył krzemionkowy], a z drugiej większy stopień przereagowania drobnych ziaren mikrocementów. Nawet jednak po dłuższym okresie zaznacza się wpływ powierzchni właściwej dodatków, na co wskazuje wzrost wytrzymałości i przyczepności zaczynów z dodatkami.

Analizy struktury porowatości zaczynów cementowych po 28 dniach hydratacji [tabela 5], pokazują tendencję do zagęszczania mikrostruktury stwardniałego zaczynu o zastosowaniu mikrododatków. Wraz ze wzrostem powierzchni właściwej dodatków drobnoziarnistych od D-1 do D-4 ulegają poprawie wszystkie wielkości opisujące strukturę porowatości zaczynów, przy czym najkorzystniejsze jest zastosowanie materiału wiążącego WI-1

4. Results

Parameters of fresh slurries are given in Table 3. Densities of slurries ranges from 1790 kg/m^3 to 1810 kg/m^3 [reference slurries WI-1 and WI-2 – 1850 kg/m^3 and 1900 kg/m^3 , respectively]. Decrease in slurry filtration occurred in the range from $72 \text{ cm}^3/30\text{min}$ in cases of WI-2 and D-1 to $36 \text{ cm}^3/30\text{min}$ for additive D-4 [filtration of reference slurry WI-2 is $1294 \text{ cm}^3/30\text{min}$]. This trend is also noticeable in case of the WI-1 binding material. Filtration of cement slurry with D-1 equals $48 \text{ cm}^3/30\text{min}$, however after addition of D-4 the filtration of slurry decreased to $24 \text{ cm}^3/30\text{min}$ [filtration of reference slurry WI-1 was $880 \text{ cm}^3/30\text{min}$]. This effect is caused by sealing and thickening of the microstructure of fresh sealing slurry. Fine-grained additive causes shortening of thickening time of slurry, but this parameter can be regulated by the usage of the other admixtures, plastisizers or retarders.

Mechanical parameters of hardened slurries are given in Table 4. The improvement of mechanical properties after addition of fine-grained additive with decreasing particle size is noticeable. It is worth no notice, that this increase occurs despite the increase of water/cement ratio. Obtained results shows also that not only fine grains of microadditives influences on their effectivity. In Fig. 5 relative values of strength and adhesion are shown. Their analysis points, that introduction of microadditives gives better results in longer periods (7 and 28 days), comparing to those obtained after 2 days. It seems that reactivity of grains is a key factor. Pozzolanic activity is important from that point of view [silica fume] as well as increased reactivity of fine grains [microcement]. Both result in increased amount of hydration products what allows to obtain strength gains, increasing with the degree of hydration. However, influence of grain size of additives is still important even at longer periods, since mechanical properties of slurries increase with the increase of specific surface of additive used.

Tablica 5 / Table 5

STRUKTURA POROWATOŚCI STWARDNIAŁYCH ZACZYNÓW USZCZELNIAJĄCYCH

POROSITY STRUCTURE OF HARDENED SEALING SLURRIES

Material wiążący Binding material	Rodzaj dodatku Type of additive	Gęstość pod ciśnieniem atmosferycznym Density under atmospheric pressure [g/cm ³]	Gęstość szkieletowa Skeletal density [g/cm ³]	Całkowita powierzchnia porów Total surface of pores [m ² /g]	Współczynnik porowatości porozymetr. Kp Porosity coefficient Kp [%]	Ciśnienie progowe Threshold pressure [MPa]	Średnica progowa Threshold diameter [μm]
WI-1	-	1,53	2,22	43,7	35,0	0,046	34,2
	D-1	1,49	2,12	41,7	30,1	0,041	30,2
	D-2	1,48	2,11	41,2	29,9	15,03	0,077
	D-3	1,46	2,02	30,8	27,9	18,34	0,063
	D-4	1,47	2,00	28,5	26,6	35,40	0,032
WI-2	-	1,56	2,26	69,0	36,0	0,040	38,3
	D-1	1,49	2,25	65,8	33,8	0,035	32,9
	D-2	1,48	2,21	57,3	32,8	16,03	0,077
	D-3	1,48	2,17	55,7	31,9	20,52	0,063
	D-4	1,47	2,12	48,0	30,7	28,43	0,040

[warunki hydratacji/hydration conditions: 60°C, 35MPa, 28 days]

wraz z dodatkiem D-4. Ponownie, podobnie jak w przypadku wytrzymałości, obserwuje się zmniejszenie porowatości zaczynów pomimo wzrostu stosunku w/c.

Zauważalny jest wzrost ciśnienia progowego wraz ze zwiększaniem się powierzchni właściwej dodatków. Potwierdza to obserwowany w wynikach wytrzymałości wpływ uszczelnienia matrycy cementowej. Efektem jest zmniejszanie się średnicy progowej występujących kapilar, a to z kolei powoduje zmniejszanie przepuszczalności stwardniałych zaczynów.

6. Wnioski

- Zastosowanie dodatków drobnoziarnistych umożliwia zmniejszenie filtracji świeżego zaczynu. Działanie takie jest konieczne w przypadku opracowywania składu zaczynów do uszczelniania złóż gazowych;
- Dodatki drobnoziarniste powodują poprawę właściwości mechanicznych stwardniałych zaczynów o 25% - 30 %;
- Struktura porowatości stwardniałych zaczynów z mikroaddatami wykazuje:
 - zmniejszenie całkowitej powierzchni porów w zakresie 65,8 m²/g dla zestawu WI-2 + D-1 [powierzchnia całkowita próby kontrolnej WI-2 wynosiła 69,0 m²/g] do 28,5 m²/g dla zestawu WI-1 + D-4 [powierzchnia całkowita próby kontrolnej WI-1 wynosiła 43,7 m²/g]
 - wzrost ciśnienia progowego, a w związku z tym zmniejszenie średnicy progowej z wartości 34,2 μm dla próby kontrolnej WI-1 do 0,032 μm w przypadku zestawu WI-1+DR4, oraz z wartości 38,3 μm dla próby kontrolnej WI-2 do 0,040 μm dla zestawu WI-1+DR4;

Based on the analysis of parameters describing the porosity structure of cement slurries [Table 5], tendency to refining of the microstructure of hardened slurry while using finer additives is noticeable. With increasing specific surface area of fine-grained additives from D-1 to D-4, all parameters describing the porosity structure of studied slurries are improving. Best results were obtained for composition of binding material WI-1 with additive D-4. Similarly as in case of mechanical properties, introduction of microadditives results in reduction of porosity, despite the increase of water/cement ratio. The increase in threshold pressure during the porosity measurement is noticeable [Table 5]. This increase progresses with the increasing fineness of the additive, which confirms the sealing of cement matrix, observed in strength tests. The result of this is the decrease in threshold diameter, and this in turn results in a decrease of hardened slurries permeability.

6. Conclusions

- The use of fine-grained additives allows to reduce the filtration of fresh slurry. Such action is necessary in the case of the slurries for sealing of gas deposits;
- Fine-grained additives cause, the improvement of mechanical properties of hardened cement slurries by about 25% - 30 %;
- Porosity structure of hardened slurries modified by fine-grained additives exhibits:
 - decrease in total surface of pores in the range of 65.8 m²/g for sample WI-2 + D-1 [total surface of reference sample WI-2 was 69.0 m²/g] to 28.5 m²/g for sample WI-1 + D-4 [total surface of reference sample WI-1 was 43.7 m²/g]

- Stwardniałe zaczyny cementowe bez mikrododatków [zaczyny kontrolne] ze względu na dużą wartość średnicy progowej mają mikrostrukturę, przez którą może dochodzić do migracji gazu; wprowadzenie mikrododatków pozwala na znaczne jej ograniczenie
- Wraz ze wzrostem powierzchni właściwej stosowanego mikrododatku następuje zmniejszenie porowatości stwardniałych zaczynów
- Powierzchnia właściwa mikrododatków wpływa na ich efektywność w zakresie poprawy właściwości świeżego oraz stwardniałego zaczynu cementowego;
- increase in threshold pressure, and therefore the decrease in threshold diameter of capillary from 34.2µm for reference sample WI-1 to 0.032 for WI-1+DR4, and from 38.3 µm for reference sample WI-2 to 0.040 µm for WI-1+DR4;
- Hardened cement slurries without microadditives [reference slurries], due to the large value of threshold diameter have the microstructure, which can cause the gas migration; the introduction of microadditives cause the significant reduction of migration possibility.
- It was noticed, that the porosity of hardened slurries decreased with increase in specific surface area of fine-grained additive [reduction of porosity coefficient from 35.1 % with usage of D-1 with specific surface of 1200 m²/kg to 26.6% for additive D-4 with specific surface area of 18 000 m²/kg] in the case of binder MW-1;
- Specific surface area of microadditives influences on their efficiency from the viewpoint of the improvement of fresh and hardened cement slurry parameters;

Pracę zrealizowano w ramach Badań Statutowych w:

- a. Instytucie Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy w Krakowie oraz w Akademii Górniczo-Hutniczej.
- b. Wydział Wiertnictwa Nafty i Gazu; nr. 11.11.190.555 zadanie 2.

Literatura / References

1. Bensted, J., Smith, J. R. Oilwell Cements Part 5: Applications of fly ash in well cementing, *Cement Wapno Beton*, 1/2008, 17-30, (2008)
2. Stryczek S., Wiśniowski R., Gonet A., Złotkowski A.: Influence of specific surface of lignite fluidal ashes on rheological properties of sealing slurries, *Archives of Mining Sciences*, **57**, 313-322, (2012)
3. Stryczek, S., Brylicki, W., Małolepszy, J., Gonet, A., Wiśniowski, R., Kotwica, Ł. Potential use of fly ash from fluidal combustion of brown coal in cementing slurries for drilling and geotechnical works, *Archives of Mining Sciences*, **54**, 775-786 (2009)
4. Brylicki, W., Małolepszy, J., Stryczek, S., Wiśniowski, R., Kotwica, Ł., Effects of modification of alkali activated slag cementing slurries with natural clinoptilolite, *Mineral Resources Management*, **25**, 61-76, (2009)
5. Carter, L. G., Slagle, K. A. Study of Completion Practices to Minimize Gas Communication, *Journal of Petroleum Technology*, **24** (1970)
6. Kremieniewski M. Proces migracji gazu w trakcie wiązania zaczynu cementowego. *Nafta-Gaz*, **3/2011**, (2011)
7. Kremieniewski M. Modyfikacja przestrzeni porowej kamieni cementowych. *Nafta-Gaz*, **3/2012**, 165-170 (2012)
8. Kremieniewski M. Modyfikacje receptur zaczynów uszczelniających w celu zminimalizowania przepuszczalności powstałych kamieni cementowych *Nafta-Gaz* **3/2014**, 170-175 (2014)
9. Tarabani S., Hareland G, New cement additives that eliminate cement body permeability. SPE 29269, 20-22 March 1995r
10. Tarabani S., Hareland G, New cement additives that eliminate cement body permeability, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference, 20-22 March, Kuala Lumpur, Malaysia (1995)
11. Oskarsen R. T., Wright J. W., Walzel D., Analysis of gas migration yields recommendations for best cementing practices, *World Oil* 231, 33-39 (2010)
12. Radecki S., Witek W., Dobór technik i technologii cementowania w aspekcie występowania migracji gazu. *Nafta-Gaz*, **9/2000**, (2000)
13. Kremieniewski M. „Ocena przepuszczalności kamieni cementowych pod kątem ograniczenia migracji gazu” *Prace naukowe INiG – PIB*, **196**, Kraków 2014
14. Such P., Przestrzeń porowa skał łupkowych. *Nafta – Gaz*, **9/2012**, 561-565 (2013)

The work was realized within The Statutory Works:

- a. Oil and Gas Institute – National Research Institute in Kraków
- b. Faculty of Drilling Oil and Gas; no. 11.11.190.555 task 2,

15. Hendel J., Złotkowski A., Stryczek S., Model stanowiska laboratoryjnego przeznaczonego do pomiarów przepuszczalności stwardniałego zaczynu uszczelniającego, zbudowany w oparciu o dynamiczną prasę filtracyjną HTHP. *AGH Drilling Oil Gas*, **28**, 681-690, (2011)
16. Habrat S., Raczkowski J., Zawada S. Technika i technologia cementów w wiertnictwie. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1980r
17. Such P. Metodyka i interpretacja pomiarów porozymetrycznych. Praca niepubl. Kraków, 1994
18. Such P. „Model fizyczny przestrzeni filtracji basenu czerwonego spągowca.” Prace IGIG, Kraków. 1996
19. Szaj P. Wpływ wybranych dodatków mineralnych na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, **134**, 285-294, (2012)
20. Baofeng P., Kun L., Baomin W., Influence of carbon nanofibers/silica fume on mechanical performance of cement mortars, *Cement Wapno Beton*, **82**, 217-224, (2015)
21. Shoukry H., Shebl S., Khalil I.S., Preparation of ultra-fine silica particles and their application for enhanced strength of cement mortar, *Cement Wapno Beton*, **81**, 17-22, (2014)
22. Nocuń – Wczelik, W., Pył krzemionkowy – właściwości i zastosowanie w betonie, *Polski Cement*, Kraków, 2005
23. Dubois, N., Noik, Ch., Rivereau, A., Vernet, Ch., Improvement of low-permeable cement for zonal isolation at high-temperature conditions, *Procc. of the 1999 SPE Int. Symp. on Oilfield Chemistry*; Houston, TX, USA; 16 – 19 February 1999
24. Noik, Ch., Rivereau, A., Vernet, Ch., Novel cements materials for high-pressure/high-temperature wells, *Procc. 1998 Eur. Petr. Conf. EUROPEC*. Hague, Neth, 20 – 22