

## **Cementy wiertnicze. Część 3. Plastyczne mieszanki cementu wiertniczego o zwiększonej trwałości długookresowej**

### **Oilwell Cements. Part 3. Ductile Oilwell Cement Compositions for Better Long Term Durability**

#### **1. Wprowadzenie**

W poprzednich artykułach na temat cementów wiertniczych omówiono szczegółowo podstawy produkcji i stosowania tych cementów (1) oraz ich wykorzystanie w praktyce cementowania otworów wiertniczych (2). Artykuły te przeznaczone były dla producentów cementu, dostawców cementu i przedsiębiorstw wykonujących cementowanie odwiertów, by mogli oni lepiej zrozumieć dlaczego w przypadku cementów wiertniczych wymagana jest lepsza kontrola jakości i ogólnych usług technicznych niż w przypadku zwykłych cementów budowlanych. W obecnym, XXI wieku występuje powszechne dążenie do wykorzystywania mechanicznych własności jako podstawy w projektowaniu zawieszin do cementowania odwiertów, które dają stwardniałe osłony cementowe z dużą składową plastyczną, służące – przynajmniej teoretycznie – przez cały okres życia odwiertu.

Plastyczność w przypadku cementów wiertniczych jest zwykle definiowana jako zdolność do przyjmowania przez stwardniałe cementy takiego kształtu, by wypełniały one przestrzeń pierścieniową poza orurowaniem w odwiercie, bez skutków długookresowego skurczu i wynikającej z niego migracji gazów oraz wnikania różnych płynów. Takie problemy mogą się pojawić kiedy w stwardniałej powłoce cementowej wystąpią spękania skurczowe i mikropierścienie, przy czym cementowa powłoka zostaje odspojona od rury okładzinowej lub od utworu skalnego. Izolacja strefowa jest kluczową własnością wymaganą od stwardniałej powłoki cementowej w przestrzeni pierścieniowej.

W przedstawianym artykule podane zostaną dalsze informacje dotyczące podstaw stosowania plastycznych preparatów do cementowania otworów dla zabezpieczenia odwiertów trudnych, by producenci cementu i dostawcy mogli zrozumieć dlaczego o tyle więcej wymaga się obecnie od zaczynów do cementowania odwiertów niż wymagało się w przeszłości. Jedną z głównych tego przyczyn jest to, że "łatwe do wiercenia" otwory zostały już wywiercone i zacementowane, natomiast wiercenia poszukiwawcze i eksploatacyjne oraz cementowanie odwiertów na nowych polach gazowych i naftowych są zwykle trudniejsze niż w poprzednich przypadkach.

#### **2. Podstawy doboru zawieszin do cementowania odwiertów**

Kiedy się dobiera odpowiedni skład zawieszin z cementu wiertniczego, mający zapewnić przedzielenie stref przez cały czas życia odwiertu, podstawowymi parametrami, które muszą być brane pod

#### **1. Introduction**

In previous articles on oilwell cements, the basis of the production and application of these cements (1) and their usage in relation to well cementing practices (2) have been discussed in some detail. The underlying themes of these papers have been for cement manufacturers, cement suppliers and well cementing service companies to be able to gain a better appreciation as to why better quality control and general technical service are expected for oilwell cements compared with normal construction cements. In the present 21st century there has been a big impetus in the utilisation of mechanical properties to be the baseline for the design of well cementing slurries that give hardened ductile cement sheaths which, ideally at least, can last for the entire well lifetime.

Ductility in oilwell cements is normally defined as the ability to mould the hardening cements into filling the spaces of the downhole annuli, so that they do not suffer from longer term shrinkage and the consequential gas migration and ingress of other fluids. Such problems can arise when the hardened cement sheath develops cracks from shrinkage and microannuli where the cement sheath becomes debonded from the casing or rock formation. Zonal isolation is the key property required of the hardened cement sheath in the annulus.

In this paper more information is given about the basis for employing ductile well cementing formulations for securing critical wells, so that cement manufacturers and suppliers can understand why so much more is now expected from the well cementing slurries than was expected in the past. One of the major reasons for such a need is that most 'easy-to-drill' wells have already been drilled and cemented, whilst new areas for oil and gas exploration and production are commonly more difficult to drill and cement than on earlier occasions.

#### **2. Basis for Selection of Well Cementing Slurries**

When selecting suitable oilwell cement slurry designs for enabling zonal isolation in the well annulus to take place over the entire well lifetime, the mechanical engineering properties of the casing, cement and rock formation(s) are the underlying parameters that must be borne in mind. Reaction kinetics of the cement hydration process, should be reliably evaluated. Free water should be zero. Ductility is the key property for the cementing formulations, so that they can withstand well events like pressure testing, perforation, stimulation, production etc. (see Table 1). Such resistance can



uwagę, są własności mechaniczne rur okładzinowych, cementu i utworu skalnego. Wiarygodnie oceniona powinna być kinetyka hydratacji cementu. Zawartość roztworu wolnego powinna wynosić zero. Przy projektowaniu składu zawiesiny do cementowania kluczową własnością jest elastyczność, gdyż pozwala ona by zaczyn mógł wytrzymywać takie zabiegi zachodzące w odwiercie jak próby ciśnieniowe, roboty perforacyjne, operacje intensyfikujące wydobywanie, eksploatacja itd. (tablica 1). Taka wytrzymałość może zapobiec pękaniu i skurczowi – co jest konieczne dla niedopuszczenia do migracji gazów i wnikania płynów złożowych, które mogą zniszczyć powłokę cementową. Mimo że jakiś cement zawiedzie w jednym z tych scenariuszy, może on spełniać swoją rolę zadowalająco w jakimś innym, tak że nie musi się rezygnować z opracowanej receptury zaczynu cementowego, wobec możliwości jej wykorzystania w przyszłości w innym przypadku.

Plastyczne zawiesiny do cementowania osiągają po stwardnieniu znacznie większą wytrzymałość na rozciąganie, zginanie i rozciąganie przy zginaniu niż zwykłe cementy wiertnicze klasy G i klasy H (3). Jak wspomniano wyżej, pozwala to na optymalne przedzielenie stref, które eliminuje skurcz, a przez to także nie dopuszcza do przedostawania się płynów złożowych. Nie ma jakiegś jednej receptury na elastyczną zawiesinę cementową która byłaby zdecydowanie lepsza od innych. Jest to po prostu przypadek „*konia na jedną gonitwę*”. Niekiedy dla zastosowań specjalnych w rzeczywistych mieszankach do cementowania odwiertów plastyczne zaczyny cementowe albo ich składniki mogą być w pewnych proporcjach łączone razem.

Plastyczne mieszanki do cementowania stanowią:

- elastyczne zaczyny cementowe o zaprojektowanym rozkładzie wielkości ziarn zawierające odpowiednie wypełniacze stałe (na przykład rozdrobnione opony gumowe, włókna metalowe, włókna polimerowe itd.),
- lateksy, które również nadają dużą plastyczność i zwiększają urabialność, zwykle wzmacniane krzemowodorami organicznymi i związkami epoksydowymi,
- zaczyny spieniane, zwłaszcza w przypadku otworów sięgających głęboko pod wodę i gdy występują strefy utworu skalnego nie stwardniałe lub słabe,
- mieszanki pęczniące zawierające dodatek wywołujący pęcznienie, dla zapewnienia powolnego zwiększania objętości w czasie,
- przekształcona w otworze wiertniczym płuczka wiertnicza z udziałem wypełniaczy takich jak mielony granulowany żużel wielkopiecowy, popiół lotny lub metakaolinit może nadać odpowiednią składową plastyczną stwardniałym zaczynom,
- inne plastyczne mieszanki do cementowania mogą być oparte na stosowaniu zaczynów cementowych z opóźniaczami, aktywowanych na żądanie, albo kompozycji cement glinowy-cement fosforanowy itd.

Jednak zanim ustalona zostanie receptura plastycznej mieszanki do cementowania odwiertów, wyznaczone zostać muszą różne własności mechaniczne: zaczynu cementowego, utworu skalnego i metalowych rur okładzinowych. Wyniki takich pomiarów dające odpowiedź na pytanie czy dana mieszanka do cementowania odwiertów da po stwardnieniu zaczyn cementowy, który nie będzie pękał i nie doprowadzi do tworzenia się mikropierścieni w przestrzeni pierścieniowej pomiędzy ścianami otworu i rurą okładziny muszą być prognozowane przed podjęciem prac.

Poszczególne rodzaje wymienionych wyżej elastycznych mieszank cementowych zostaną teraz szczegółowo opisane.

prevent cracking and shrinkage - necessary to stop gas migration and ingress of formation fluids that would cause deterioration of the cement sheath. If a cement fails one of these downhole scenarios, it may be satisfactory in another one, so the cementing formulation prepared may not need to be disregarded for possible future use.

Ductile cementing systems have much improved tensile, flexural and bending strengths compared to those of conventional Class G and Class H oilwell cements (3). As mentioned above, these allow optimal zonal isolation, which militates against shrinkage and thus against gas migration and ingress of formation fluids. There is no one ductile cementing system that is inherently superior in principle to the others. It is simply a case of '*horses for courses*'. Sometimes the different ductile cement systems or their components can be '*mixed together*' to some extent in real downhole cementing compositions for certain specific applications.

Ductile cement compositions include:

- Flexible cements having engineered particle size distributions that contain appropriate solid fillers (e.g. ground rubber tyres, metal fibres, polymer fibres etc.).
- Latex systems, which also impart high ductility and increased workability, and are commonly reinforced with organosilanes and epoxy compounds.
- Foamed cement systems, especially in deepwater situations and where there are unconsolidated or weak zones.
- Expanding systems containing an expanding agent to give slow expansion with time.
- Mud-to-cement conversion downhole involving cement extenders like ggbs, pfa or metakaolin can impart suitable ductility to the hardened slurries.
- Other ductile cementing systems can be based upon storage of retarded cement slurries with activation on demand, or high alumina-phosphate cement compositions etc.

However, before a given ductile well cementing composition is formulated, various mechanical properties relating to the cement, the formation and the metal casing need to be measured. The predicted outcome in terms of whether a given well cementing composition results in a hardened cement that gives rise to no cracking and does not develop microannuli in the annulus has to be predicted in advance of the job.

The different types of the aforementioned ductile cement compositions will now be described in more detail.

### 3. Flexible Cement Compositions

Flexible cements have engineered particle size distributions, in which the voids are packed with appropriate solid filler materials. The solids content is increased per unit volume over that obtained by standard oilwell cements like Class G or H. This gives a higher packing volume fraction (PVF) between the cement particles independent of slurry density. Such slurries have more solids and less liquids than conventional well cementing slurries, which increase compressive, tensile and flexural strengths, reduce porosity, permeability and compressibility and increase shock resistance.

This technology has been adapted from that employed in concrete technology, by paying attention to the particle size distributions of the solids in the cement slurries. Particles of various se-



### 3. Elastyczne mieszanki cementowe

Elastyczne zaczyny cementowe mają odpowiednio dobrane rozkłady wielkości ziarn, w których puste przestrzenie są uszczelnione odpowiednimi stałymi wypełniaczami. Zawartość substancji stałych na jednostkę objętości jest większa niż w normowych cementach wiertniczych takich jak cement klasy G lub H. Daje to większy objętościowy współczynnik upakowania cząstek cementu niezależnie od gęstości zawiesiny. Takie zawiesiny zawierają więcej substancji stałych i mniej cieczy niż konwencjonalne zawiesiny cementów wiertniczych, co zwiększa wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie i zginanie, zmniejsza porowatość, przepuszczalność i ściśliwość i zwiększa odporność na wstrząsy.

Technologia ta została zaadaptowana z technologii betonu i polega na zwróceniu uwagi na rozkład wielkości ziarn substancji stałych w zawiesinach cementowych. Cząstki z różnych frakcji zostały wybrane tak by zapewnić ich bardziej szczelne wspólne upakowanie.

Takie cząstki mogą stanowić drobno zmielone cząstki gumy (jak rozdrobnione zużyte opony samochodowe) o małej gęstości (około  $1,2 \text{ g/cm}^3$ ) o wielkości ziarn w zakresie 40–60 oczek na cal. Mogą być stosowane do cementów klasy A, B, C, G lub H według ISO, cementów glinowych i mieszanin cementu portlandzkiego z gipsem w niskich temperaturach lub mieszanin cementu z krzemionką (w postaci mączki lub piasku) dla wyższych temperatur. Te zmielone cząstki gumy będą się dopasowywały do pustych przestrzeni w stwardniałym zaczynie cementowym o ściśle ustalonym rozkładzie wielkości ziarn, przy czym zwykle zalecany jest zakres 250–400  $\mu\text{m}$  (4).

Mieszanka cementowa może być wzmocniona przez dodanie do cementu lanych amorficznych włókien metalowych, najlepiej o długości 5–15 mm, w ilości 1–25% masy cementu. Ich użycie jest korzystne ze względu na spowodowane dodaniem cząstek gumy zmniejszenie wytrzymałości cementu na ściskanie i zwiększenie umownej wytrzymałości na zginanie i stosunku tej wytrzymałości do modułu Younga (5).

Zmielony odpadowy spieniany polistyren może być użyty jako wypełniacz w ilości 1–15% masy cementu do mieszanek cementowych o małej gęstości. Nadaje on dużą wytrzymałość na ściskanie i małą przewodność cieplną. Użycie tego przyjaznego dla środowiska odpadu zwiększa plastyczność (6).

Jako przykłady elastycznych zaczynów cementowych można podać serie -CRETE i -STONE firmy Schlumberger oraz zestawy cementowe FlexSet firmy BJ Services. Takie elastyczne mieszanki cementowe są często określane przez podanie ich zastosowania i własności, a nie rodzaju cementu i wprowadzonych związków chemicznych, które mogą być zmieniane w zależności od rodzaju otworów i panujących w nich warunków.

### 3. Zestawy lateks-cement

Cementy lateksowe są mieszaninami lateksu i cementu. Ponieważ cementowy zaczyn twardnieje na zajmowanym przez siebie miejscu, warstwy lateksu zajmują przestrzenie porów i w ten sposób zmniejszają skłonność do skurczu i występowania innych przyczyn powstawania mikrospękań. Ten „efekt rusztowania” lateksu, który daje okresowe (ale nieregularne) związanie z matrycą cementową, zwiększa osiąganą wytrzymałość na rozciąganie. Ponieważ takie związanie nie jest regularne w całym stwardniałym zaczynie cementowym, nie można powiedzieć ściśle że lateks wszedł w związek chemiczny ze stwardniałym cementem w przyjętym normalnie znaczeniu (3). Cementy lateksowe zapewniają

lected size ranges are chosen to allow closer packing together.

Such particles can include finely-ground rubber particles (such as ground recycled car tyres) of low density (ca.  $1.2 \text{ g/cm}^3$ ) with grain sizes in the 40-60 mesh range. They can be used with ISO Class A, B, C, G or H cements, high alumina cements, and Portland cement-plaster mixes at low temperatures, or cement-silica (flour or sand) mixes for higher temperatures. These ground rubber particles would fit into the voids of the hardened cement with a well established particle size distribution of ca. 250–400 micron sizes commonly being preferred (4).

The cementing composition can be reinforced by adding cast amorphous metal fibres of preferred length 5–15 mm in amounts 1–25% BWOC (by weight of cement) to the cement. They can be used advantageously for any compressive strength reduction that results from adding rubber particles, whilst increasing the modulus of rupture in bending and the ratio of that modulus over the Young's modulus (5).

Ground up recycled expanded polystyrene can be used as a filler at ca. 1–15% BWOC for low density cementing compositions which have good compressive strength and low thermal conductivity. Ductility is obtained using this environmentally friendly waste material (6).

Examples of flexible cements include Schlumberger's -CRETE and -STONE series and BJ Services' FlexSet Cement Systems. Such flexible cement compositions are often defined by their use and performance and not by their specific cement types and chemical inclusions, which can be varied according to the well types and conditions.

### 4. Latex Cement Systems

Latex cements are combinations of latex and cement. As the cement slurry hardens in position, the latex films occupy the pore spaces and therefore reduce the propensity for shrinkage and other types of cracking to take place. This 'scaffolding effect' of the latex, that gives periodic (but intermittent) bonding into the cement matrix, increases the tensile strength attainable. Since such bonding is not regular throughout the hardened cement paste, the latex cannot truly be said to have undergone compound formation with the hardened cement in the normally accepted sense (3). Latex cements impart good workability and fluid loss control to oilwell cement compositions. The use of latex polymer dispersions with oilwell cements has been summarised (7-10).

Latexes (othewise known as latices) consist of emulsion polymers, normally supplied as milky suspensions of very small spherical particles (normally of ca. 200–500 nm diameter), which can plug small pores in the cement filter cake. Latexes used in well cementing are vinylidene chloride (VC), polyvinylacetate (PVA) and styrene-butadiene rubber (SBR). VC and PVA are severely limited by temperature ( $50^\circ\text{C}$  maximum), whilst SBR (appropriate compositions) can remain stable up to at least  $150^\circ\text{C}$ . Occasionally SBR latexes have been used up to  $176^\circ\text{C}$ , but no latex systems are known that are stable up to  $200^\circ\text{C}$  or above.

Acrylonitrile monomer can be used together with styrene and butadiene monomers to produce a terpolymer, which has increased oil resistance and can make the latex easier to stabilise for use with cement. Surfactants used in latex emulsions must be resistant to alkaline hydrolysis. Latex cements give good workability and fluid loss control to oilwell cements.



mieszkankom z cementu wiertniczego dobrą urabialność i regulują filtrację (wsiąkanie). Użycie zawieszin polimeru lateksowego z cementami wiertniczymi zostało omówione w pracach (7-10).

Lateksy składają się z polimerów emulsyjnych, zwykle dostarczanych jako mleczne zawiesziny bardzo małych cząstek kulistych (zwykle o średnicy około 200–500 nm), które mogą zatykać małe pory w cementowej warstwie filtracyjnej. W cementowaniu otworów używane są lateksy: chlorek winylidenu (CW), polioctan winylu (POW) i kauczuk butadienowo-styrenowy (KBS). Stosowanie lateksów jest ograniczone do temperatur nie przekraczających 50°C, natomiast kauczuk KBS o właściwym składzie pozostaje trwały nawet w temperaturach przekraczających 150°C. Sporadycznie lateksy KBS były stosowane w temperaturach nie przekraczających 176°C, ale nie są znane lateksy, które byłyby trwałe w temperaturze 200°C lub wyższej.

Monomer akrylonitrylowy może być stosowany wraz z monomerem styrenowym i butadienowym do wytworzenia terpolimeru (produktu polimeryzacji mieszaniny trzech polimerów), który ma zwiększoną odporność na ropę naftową i może łatwiej stabilizować lateks przeznaczony do stosowania w zaprawach cementowych. Środki powierzchniowo czynne używane w emulsjach lateksowych muszą być odporne na hydrolizę zasadową. Cementy lateksowe nadają cementom wiertniczym dobrą urabialność i regulują filtrację (wsiąkanie).

Plastyczne zaczyny cementowe z lateksem zawierają niekiedy epoksydy jako środki zwiększające wytrzymałość. Epoksydy są znane ze swych własności rakotwórczych. Dlatego przed praktycznym użyciem epoksydów w zestawach do cementowania otworów należy rozważyć aspekty zdrowotne i ochrony środowiska przy ich wprowadzeniu do zaczynów cementowych pompowanych do właściwego miejsca wewnątrz otworu.

Zawiesziny o małej zawartości lateksu, nie przekraczającej 10% masy cementu zwykle nie zmieniają w większym stopniu mechanicznych własności związanego zaczynu cementowego, ale zapobiegają migracji gazów. Przy zawartości mniejszej od około 5% masy cementu lateks nie ma znaczącego wpływu na plastyczność.

Zawiesziny o dużej zawartości lateksu mają zwykle około 30% lub więcej lateksu kauczukowego. Są to często cementy hybrydowe, w których duża ilość użytego kauczuku butadienowo-styrenowego może powodować zmianę mechanicznych własności zaczynu, zwiększając plastyczność stwardniałych powłok cementowych w pierścieniowych przestrzeniach odwiertów. Interesujące jest, że – jak wykazują doświadczenia z pól naftowych – lateksy takie jak KBS dają lepsze wyniki gdy w mieszankach do cementowania roztwory lateksu nie zawierają więcej niż 25% substancji stałych.

Hydratacja cementów portlandzkich z lateksami wykazuje pewne opóźnienie. Jest to spowodowane fizycznym i chemicznym oddziaływaniem lateksu na ziarna cementu. Może to być skompensowane zdolnością do zmniejszania stosunku wody do cementu i w ten sposób zawartości pustych przestrzeni, przy zachowaniu możliwej do przyjęcia konsystencji mieszaniny. Lateksy tworzą cienkie warstewki na powierzchniach ziarn cementu. Wiązania mogą się utworzyć pomiędzy aktywnymi centrami wapniowymi na hydratyzujących ziarnach cementu i aktywnymi grupami obecnymi na cząstkach lateksu. Lateksy zwiększają wytrzymałość na rozciąganie zwłaszcza przez tworzenie warstewek i mikrowłókien, które łączą razem przeciwległe brzegi mikropęknięć.

Cement lateksowy, ze względu na zwiększanie przyczepności hydratyzującej matrycy cementowej, jest szczególnie przydatny do zmniejszania migracji gazów. Mieszanki z cementu lateksowego są często stosowane do zacementowania połączenia rozgałęzionych szybów, szczególnie ze względu na większą odporność

Latex-based ductile cements sometimes contain epoxides as strength enhancers. Epoxides are known to have carcinogenic properties. As a result for the practical use of epoxides in well cementing formulations, suitable health, safety and environmental considerations must be taken into account in handling them in cement slurries being pumped into position downhole.

Low latex slurries contain latexes below ca. 10% by weight of cement (BWOC) and do not normally change the mechanical properties of the set cement dramatically, but do militate against gas migration. Below ca. 5% BWOC there is no real effect upon the ductility.

High latex slurries commonly contain high concentrations of latex rubbers, usually ca. 30% BWOC or more. These are often hybrid cements, wherein the large amounts of SBR rubbers utilised tend to change the mechanical properties of the cements, giving improved ductility to the hardened cement sheaths in the well annuli. Interestingly, field experiences suggest that latexes like SBR perform best if the latex solutions are limited to 25% by weight of solids within the cementing formulations.

Hydration of Portland cements with latexes produces some retardation of the cement slurry. This is due to the physical and chemical interactions between the latex and the cement grains. This can be offset by the ability to reduce the water/cement ratio and thus the voids content, whilst maintaining acceptable mix consistencies. Latexes form thin films over the surfaces of the cement particles. Bonds can be formed between active calcium sites on the hydrating cement grains with active groups present on the latex particles. Latexes increase tensile strength in particular by forming films and microfibrils which link together the opposite sides of microcracks.

Latex cement, because of its improved adhesion of the hydrating cement matrix, is particularly useful for helping to control gas migration. Latex cement compositions are often employed where the mechanical junctions of multilateral wells need to be cemented, because of their greater resistance to vibrational impacts in particular (3). This is often undertaken with fibres being present in the cementing formulation as well to give additional ductility and stability.

The important characteristics of latex cements compared to non-latex cements are as follows (11):

- Higher flexural strength
- Higher tensile strength
- Higher crack resistance
- Reduced permeability
- Less shrinkage
- Better bond strength
- Good compressive strength
- Gas migration control
- Better rheology without using a dispersant
- Better fluid loss control
- Shorter transition time (time between thickening time and appreciable hardening)
- Lower water/cement ratio.

## 5. Foamed Cement Systems

Foamed cement is employed to produce very lightweight slurries for cementing wells through unconsolidated or other weak rock



tych mieszanek na wstrząsy przy drganiach (3). Stosuje się je często gdy w mieszankach do cementowania obecne są włókna, jak również w celu nadania im dodatkowej plastyczności i zwiększenia trwałości.

Najważniejsze właściwości cementów lateksowych w porównaniu z cementami klasycznymi są następujące (11):

- większa wytrzymałość na zginanie,
- większa wytrzymałość na rozciąganie,
- większa odporność na pęknięcie,
- mniejsza przepuszczalność,
- mniejszy skurcz,
- większa przyczepność,
- dobra wytrzymałość na ściskanie,
- ograniczona migracja gazów,
- korzystniejsze własności reologiczne bez stosowania domieszki dyspergującej,
- lepsza filtracja (wsiąkanie),
- krótszy okres przejściowy (czas pomiędzy gęstnieniem i dostępnym stwardnieniem),
- niższy stosunek wody do cementu.

## 5. Spieniane mieszanki cementowe

Spieniane mieszanki cementowe są stosowane do wytwarzania bardzo lekkich zaczynów do cementowania odwiertów w luźnych lub innych słabych utworach skalnych, w przypadku, gdy nie można stosować konwencjonalnych wodnych zaczynów cementów wiertniczych. Spieniana mieszanka cementowa składa się z cementu podstawowego (cement klasy C, G lub H według ISO albo nawet niekiedy cement glinowy), środka spieniającego, stabilizatora piany i innych dodatków zapewniających, że piana spełni swe zadanie (12). Cement podstawowy i dodatki są zawarte w zawiesinie z powietrzem lub gazowym azotem, by zmniejszyć gęstość zaczynu dożądanego poziomu, zwykle poniżej 1,32. Azot jest chętniej stosowany do spieniania niż powietrze, ponieważ stosowanie azotu zapobiega stosowaniu wszelkich, najmniejszych nawet efektów napowietrzenia. Obie metody stosowane były z powodzeniem do cementowania odwiertów. Spieniane mieszanki cementowe są powszechnie stosowane do cementowania odwiertów leżących głęboko pod wodą (13). Sporządzanie i badanie piany w zawiesinie z powietrzem definiują międzynarodowe normy (14).

Cement w spienianych mieszankach wiąże szybciej niż zwyczajny cement lekki i po stwardnieniu ma dobrą wytrzymałość na ściskanie. Poza tym powietrze lub tlen mają tendencję do rozszerzania się, co powstrzymuje napór przepływających cieczy i zwiększa plastyczność cementu. Niekiedy w przypadku otworów, w których występuje wysoka temperatura i duże ciśnienie, zachodzi potrzeba cementowania odwiertu przechodzącego przez płytkie słabe utwory skalne w strefach eksploatacyjnych i w takim przypadku cement spieniany jest zwykle najlepszym możliwym rozwiązaniem dla przeprowadzenia cementowania dobrej jakości.

W wyniku hydratacji spienianych mieszanek cementowych powstają hydraty normalnie spodziewane w warunkach panujących w odwiercie.

Cement spieniany ma zarówno zalety, jak i wady (12), które zostaną omówione niżej:

Zalety cementów spienianych

- ogólna gęstość cementu może być zmieniana z głębokością i dla różnych odwiertów,

formations which will not tolerate conventional water-based oilwell cement slurries. A foamed cement consists of a base cement (like ISO Class C, G or H, or even high alumina cement at times), containing a foaming agent, foam stabiliser and some other additives to ensure that the foam is fully functional (12). The base cement and additives are contained in a dispersion with air or nitrogen gas, so as to lower the slurry density to the desired level, which is usually below s.g. 1.32 (11.0 lb/US gallon). Nitrogen is generally preferred to air for foaming, because any slight aeration effects are normally avoided when using nitrogen. Both methods have given successful well cementations. Foamed cementing is commonly used for deepwater well cementing (13). Foam preparation and testing in a dispersion with air has been standardised internationally (14).

Foamed cement sets more quickly than regular lightweight cement and has good compressive strength when hardened. Also, the air or nitrogen tends to expand, which resists the pressure of any flows and promotes ductility in the cement. Sometimes with high temperature-high pressure (HTHP) wells, there is a need to cement through shallow weak formations in the production zones and foamed cement is usually the best available option for good quality cementing here.

The hydration chemistry of foamed cements produces the normally expected hydrates for the given well conditions.

Foamed cement has both advantages and disadvantages (12), which are set out below:

### **Advantages of Foamed Cement**

- Overall cement density can be varied over depth and from well to well.
- The base slurry has a lower water-to-solids ratio than water-extended slurries or slurries lightened with pozzolanic microspheres.
- Foamed cement has greater resistance to stress cracking caused by cyclic activity.
- Laboratory tests indicated that better compressive strengths were obtainable from foamed cementing from conventional lightweight slurries, especially after temperature cycling.
- The foamed matrix provides space for crystalline growth (normally associated with strength retrogression at very high temperatures), which can thus be better ordered and give acceptable compressive strength.
- Foamed slurries can provide excellent mud displacement properties in addition to fluid loss control, gas migration and water flow.

### **Disadvantages of Foamed Cement**

- Foamed cement jobs cost around 15–20% more than conventional extended cement systems and are more operationally complex than them.
- Concern has arisen over the ability to control the nitrogen delivery system accurately, since erratic foaming can cause variable cementing or even cementing into vugs.
- Hole sizes can be variable when formations are shallow and fragile. Not accounting for such variations can cause actual cement placement to differ from designed cement placement.
- Foamed cements tend to have higher viscosities than conventional lightweight cement slurries. As a result, foamed cement



- podstawowy zaczyn ma mniejszy stosunek wody do substancji stałej niż zaczyny rozrzedzane wodą lub zaczyny o gęstości zmniejszonej przez dodanie pucolanowych mikrosfer,
- spieniany cement ma większą odporność na pękanie naprężeniowe spowodowane zmiennymi oddziaływaniami zewnętrznymi,
- badania laboratoryjne wykazały, że wyższe wytrzymałości na ściskanie osiąga się przy stosowaniu spienianych mieszanin do cementowania z konwencjonalnych zaczynów lekkich, zwłaszcza po cyklicznych zmianach temperatury,
- matryca spieniana stwarza wolne przestrzenie, w których może zachodzić wzrost kryształów (zwykle związane ze zmniejszeniem się wytrzymałości w bardzo wysokich temperaturach), dzięki czemu może być ona lepiej uporządkowana i uzyskać dobrą wytrzymałość na ściskanie,
- spieniane zaczyny mogą zapewnić wspaniałą zdolność wypierania płuczki, a ponadto ograniczenie filtracji (wsiąkania), migracji gazów i przepływu wody.

#### Wady spienianych mieszanek cementowych

- prace z zastosowaniem spienianych mieszanek cementowych są droższe o 15-20% niż z zastosowaniem mieszanek cementowych z konwencjonalnego cementu z wypełniaczem, a ich wykonywanie jest bardziej skomplikowane,
- występuje problem zapewnienia równomiernego zasilania azotem, ponieważ niewłaściwe spienienie może spowodować niejednolite cementowanie albo nawet cementowanie pustek w skale,
- gdy utwory skalne są płytkie i kruche wymiary otworów mogą być zmienne. Nie wzięcie pod uwagę takich zmian może spowodować, że rzeczywiste cementowanie może się różnić od zaprojektowanego,
- spieniane mieszanki cementowe wykazują większą lepkość niż konwencjonalne lekkie zaczyny cementowe. W rezultacie spieniane zaczyny cementowe mają zwykle większe równoważne gęstości obiegowe. Trudności w ścisłym przewidywaniu równoważnych gęstości obiegowych mogą prowadzić do zbyt dużego zmniejszenia gęstości zawiesin cementowych z azotem (lub powietrzem),
- ograniczenie ruchu powrotnego spienionego cementu na powierzchnię również może stanowić problem techniczny.

## 6. Mieszanki cementowe z wypełniaczami

Cementy z wypełniaczami zawierają do 10% masowych dodatków powodujących ekspansję, takich jak tlenek magnezu MgO, tlenek wapnia CaO, tlenek strontu SrO lub mieszaniny tych tlenków. Każdy z tych tlenków musi być stosunkowo dobrze spieczony. Jeżeli są one niedostatecznie spieczone, ekspansja zachodzi przed wystąpieniem skurczu w stwardniałym cemencie, jest więc nieefektywna w dłuższym okresie czasu. Zbytne spieczenie może dać tlenki mało reaktywne, nie wykazujące w ogóle ekspansji, tak więc wystąpi skurcz i nie osiągnie się plastyczności.

Badania cementów ekspansywnych, opartych na dodatkach CaO i MgO przeprowadzone zostały w symulowanych warunkach otworu wiertniczego (15-17). W przypadku cementów klasy G zawierających CaO stwierdzono występowanie ekspansji rzeczywistej (w układach otwartych) pod ciśnieniem hydrostatycznym do 120 MPa. Przebieg ekspansji zależał od zsynchronizowania szybkości hydratacji dodatku powodującego ekspansję ze stopniem zhydratyzowania cementu tworzącego mikrostrukturę. Hydratacja dodatku powodującego pęcznienie zwiększała porowatość stwardniałego cementu, ale utrudniona ekspansja prowadziła do zmniejszenia

slurries normally have higher equivalent circulating densities (ECDs) in comparison. Difficulties in accurate prediction of ECD can lead to over-lightening of cement slurries with nitrogen (or air).

- Controlling the foamed cement returns to the surface can also be a logistical concern.

## 6. Expanding Cement Systems

Expanding cements contain up to ca. 10% wt of expanding additive systems like magnesium oxide MgO, calcium oxide CaO, strontium oxide SrO, or mixtures of these oxides. The oxides must each be relatively dead burnt. If they are underburnt, expansion arises before shrinkage develops in the hardening cements and is thus ineffective in the long term. Overburning can produce oxides that are too unreactive to expand at all, so shrinkage will occur and ductility will not develop.

Research studies on swelling (expanding) cements based upon CaO and MgO additives under simulated borehole conditions have been carried out (15–17). With CaO-containing Class G cements, real expansions (in open systems) were found under hydrostatic pressures of up to 120 MPa. The swelling behaviour depended upon the timing between the hydration rate of the swelling additive and the degree of hydration of the structure-forming cement. Hydration of the swelling additive generally results in increased porosity of the hardened cement, but restrained expansion led to a reduction in pore size. As a result the shear bond strengths rose considerably in part and the cement-casing permeabilities decreased (15). Both CaO and MgO swelling cements demonstrated effective matrix expansion even under high hydrostatic pressures of up to 120 MPa. CaO swelling took place below 70°C and MgO swelling at 100–150°C in these cements. With retarder addition, early reaction of CaO and MgO gave a prematurely accelerated build-up of hydration structure. Interestingly with powdered quartz present, the swelling time of MgO rose strongly and the matrix expansion decreased at 150°C (16). For the cement slurries treated with retarder or dispersant, no effective expansion arose (17). However, when the shear history imparted to the cement slurry prior to the eventual placement in the well was modelled, the swelling cements proved to be much less effective under these conditions. The aforementioned investigations have all been briefly summarised (18).

An API Technical Report gives an interesting account of shrinkage and expansion test procedures, but makes no specific recommendations (19). ISO is now developing technical standards for measuring shrinkage or expansion. The first of these is ISO 10426-5, which looks at test methods under atmospheric pressure conditions (20), and is in reality an updated revision of part of the material given in API Technical Report 10TR 2. This new standard is essentially a baseline document, since under real well cementing conditions shrinkage and expansion take place under pressure and under different boundary conditions. These latter situations will be dealt with in the future by new standards that will address the relevant test methods required.

From the information given, it is clear that the production processes for manufacturing the oxides CaO, MgO and SrO for use in expanding cement systems are critical and the oxides must be checked out for optimal expansion under simulated test conditions before the actual expanding cement formulation is pumped downhole. The onus is on the calcining processes for these oxides to produce burnt material of optimum reactivity for producing long term ductility and therefore avoiding any shrinkage of the



szczenia wymiarów porów. W wyniku tego wytrzymałość spoiny na ścinanie znacznie wzrastała, a przepuszczalność układu cementorowania malała (15). Zarówno cementy ekspansywne z dodatkiem CaO jak i z MgO wykazywały efektywną ekspansję matrycy, nawet pod dużym ciśnieniem hydrostatycznym, do 120 MPa. W cementach tych pęcznienie CaO zachodziło poniżej 70°C, a pęcznienie MgO w przedziale 100°-150°C. Przy dodatku opóźniacza zachodząca w początkowym okresie reakcja CaO i MgO spowodowała przedwczesne, przyspieszone powstanie zhydratyzowanej mikrostruktury. Interesujące jest, że w 150°C w obecności sproszkowanego kwarcu czas pęcznienia MgO znacznie się wydłużył, a ekspansja matrycy zmniejszyła się (16). W przypadku zaczynów cementowych z dodatkiem opóźniacza albo środka dyspergującego nie wystąpiła efektywna ekspansja (17). Jednak gdy naprężenia ścinające oddziaływały na zaczyn cementowy zanim nadany został ostateczny kształt zaczynowi ułożonemu w otworze, cementy pęczniące okazały się w tych warunkach znacznie mniej efektywne. Wspomniane badania zostały krótko opisane w pracy (18).

Raport Techniczny Amerykańskiego Instytutu Naftowego zawiera interesujące zestawienie metod badania skurczu i ekspansji, ale nie podaje szczegółowych zaleceń (19). ISO opracowuje obecnie normy techniczne dotyczące pomiaru skurczu i ekspansji. Pierwszą z nich jest norma ISO 10425-5, rozpatrująca metody oznaczeń pod ciśnieniem atmosferycznym (20) i będąca w rzeczywistości zaktualizowaną nowelizacją części materiału zawartego w Raportie Technicznym Amerykańskiego Instytutu Naftowego 10TR 2. Ta nowa norma jest przede wszystkim dokumentem ograniczającym się do wytycznych, ponieważ w rzeczywistym otworze wiertniczym skurcz i ekspansja zachodzą pod ciśnieniem i przy różnych warunkach granicznych. Te ostatnie przypadki zostaną uwzględnione w przyszłości w nowych normach, które będą się odwoływały do stosownych metod badawczych.

Z podanych informacji jasno wynika, że warunki wytwarzania tlenków CaO, MgO i SrO przeznaczonych do stosowania w ekspansywnych mieszankach cementowych są trudne i trzeba sprawdzić, czy uzyskane tlenki zapewniają dobrą ekspansję w symulowanych warunkach badań, zanim ekspansywna mieszanka cementowa zostanie wpompowana do otworu.

Zapewnienie wypalonemu materiałowi wystarczającej reaktywności do zapewnienia długotrwałej plastyczności i w ten sposób uniknięcia skurczu stwardniałego cementu podczas zmiennych warunków występujących w otworze po osiągnięciu zadawalającej stwardniałej osłony cementowej w przestrzeni pierścieniowej zależy głównie od procesów prażenia tych tlenków.

## 7. Przeprowadzanie płuczki iłowej w cement

Przeprowadzanie płuczki iłowej w cement oparte jest na technologii oryginalnie opracowanej przez firmę Shell aktywowania kompozycji z płuczką wiertniczą z dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego i odpowiednich aktywatorów, takich jak na przykład wodorotlenek sodu NaOH, wodorotlenek wapnia Ca(OH)<sub>2</sub> lub krzemian sodu Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Firma Shell Oil podjęła szeroko zakrojone badania w dziedzinie przeprowadzania płuczki iłowej w cement (21-28), czego pierwotnym celem było stworzenie możliwości wiercenia i wypełniania otworów biegnących pod dużym kątem, a szczególnie wiercenia otworów w poziomie na odległość do 4575-6100 m z dużym współczynnikiem powodzenia. Badania zestalania się in situ wodnych iłowych płuczek wiertniczych w beton było podyktowane dążeniem do zmniejszenia do minimum trudności związanych z przetłaczaniem zaczynu cementowego i do zapewnienia koniecznego prze-

hardened cement during the various well events subsequent to achieving a satisfactory hardened cement sheath in the annulus.

## 7. Mud-to-Cement Conversion

Mud-to-cement conversion involves technology originally developed by Shell for activating drilling mud compositions treated with ground granulated blastfurnace slag (ggbs) and appropriate activators like sodium hydroxide NaOH, calcium hydroxide Ca(OH)<sub>2</sub> or sodium silicate Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> for example.

Extensive work has been carried out by Shell Oil in the area of mud-to-cement conversion (21-28), the original purpose for which was the ability to drill and complete high angle holes, in particular the need to drill to 15000-25000 ft (4575-6100 m) horizontal displacement with a high rate of success. In situ solidification of water-based drilling mud into a mud concrete was felt to minimise difficulties associated with cement displacement and could provide the necessary zonal isolation in such wellbores.

Water-based drilling fluids (drilling muds) can be converted into a hardened cement product with a suitable activator, such as sodium or calcium hydroxide, in the presence of ggbs (21-28). Such mixes can thicken even in those muds which are salt-saturated, and the thickening can be modified by additives like lignosulphonate retarders and dispersants. Wide temperature ranges can be employed, up to 200°C +. Also, oil-based muds can be utilised, provided that they are contained in a suitable emulsion to which are added a suitable cement and some additional water. However, since high shear energy mixing is required to emulsify the additional water into the emulsion, mud-to-cement conversion has not commonly been favoured for use with oil-based muds in the field.

The mechanical integrity and applicability of mud-to-cement conversion using slag in an evaluation of ggbs slurries was questioned (29). However, very high levels of activation had been used and these were most likely unrealistic. However, comparative bond data for slag cementing versus conventional cementing have given encouraging results (30).

An interesting application of mud-to-cement conversion using slag is its use in steam injection wells, which are used for applying heat to stimulate oil production. Because of thermal expansion, high levels of stress are built up in the casing/liner and the cement sheath. Therefore the strongest possible bonds between the casing/liner and the cement sheath, and between the cement sheath and the formation, are necessary. Activation of slag with NaOH or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gave a hardened cement with greater ductility than that provided by Class H cement containing silica flour. None of the wells cemented with slag experienced steam breakthrough to the surface (31).

The principal hydration product of mud-to-cement conversion is an amorphous/ poorly crystalline calcium silicate hydrate C-S-H that differs somewhat from the C-S-H normally formed in Portland cement hydration thus:

- The CaO/SiO<sub>2</sub> ratio is typically lower, often being below 1.0 compared with ca. 1.5-1.7 for most Portland cements.
- There is more aluminate in solid solution with silicate within the chain structure.
- The C-S-H produced is more brittle.
- Sometimes additions of Portland blastfurnace cement or additions of a Portland cement (like Class G oilwell cement) are made to the drilling mud composition containing ggbs, which increases the CaO/SiO<sub>2</sub> ratio and reduces or eliminates the



dzielania stref w takich odwiertach.

Wodne płuczki wiertnicze mogą być przeprowadzone w stwardniały zaczyn cementowy przy użyciu odpowiedniego aktywatora, takiego jak wodorotlenek sodu lub wapnia, w przypadku mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego (21-28). Takie mieszanki mogą gęstnieć nawet w przypadku płuczek nasyconych solą i na to gęstnienie można wpływać stosując odpowiednie dodatki, na przykład opóźniacze lignosulfonianowe i domieszki dyspergujące. Mogą one gęstnieć w szerokim zakresie temperatur, do +200°C. Mogą być także stosowane płuczki zawierające ropę naftową z tym zastrzeżeniem, że stanowią one odpowiednią emulsję, do której dodawany jest odpowiedni cement i trochę dodatkowej wody. Jednak, ponieważ dla zemulgowania dodatkowej wody w emulsji wymagane jest mieszanie z dużą energią ścinania, w przypadku płuczek zawierających ropę naftową przeprowadzanie płuczki w cement nie jest zalecane do powszechnego stosowania na polu naftowym.

Oceniając zaczyny z mielonego, granulowanego żużla wielkopieczowego poddano w wątpliwość mechaniczną spoistość i możliwość przeprowadzania takiej płuczki w stwardniały zaczyn cementowy (29). Jednak stosowane w tym przypadku były bardzo aktywne przyspieszacze, które najprawdopodobniej odbiegały od praktyki. Natomiast porównanie wyników badań przyczepności w przypadku cementowania z użyciem żużla i konwencjonalnego cementowania było zachęcające (30).

Interesujące jest wykorzystanie przeprowadzania płuczki w cement z użyciem żużla w otworach do wprowadzania pary, stosowanej dla zwiększenia temperatury w celu intensyfikacji wydobywania ropy. Ze względu na rozszerzalność cieplną występują duże naprężenia na styku rury okładzinowej z powłoką cementową. Dlatego konieczne jest zapewnienie możliwie silnego wiązania pomiędzy kolumną rur okładzinowych lub kolumną rur traconych i powłoką cementową oraz pomiędzy powłoką cementową i utworem skalnym. Aktywacja żużla za pomocą NaOH lub Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dała stwardniałą matrycę cementową o plastyczności większej niż plastyczność zapewniana przez cement klasy H zawierający mączkę kwarcową. W żadnym z otworów, w których do cementowania wykorzystano żużel nie nastąpiło przedostanie się pary na powierzchnię (31).

Głównym produktem hydratacji przy przeprowadzaniu płuczki w zaczyn cementowy jest amorficzny lub słabo krystaliczny uwodniony krzemian wapniowy C-S-H, różniący się nieco od C-S-H powstającego zwykle w procesie hydratacji cementu portlandzkiego, a mianowicie:

- stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> jest – co charakterystyczne – niski, często poniżej 1,0, w porównaniu z 1,5–1,7 w przypadku większości cementów portlandzkich,
- jest więcej jonów glinu w roztworze stałym z krzemem o strukturze łańcuchowej,
- Utworzony C-S-H jest bardziej kruchy,
- Niekiedy dodatki cementu portlandzkiego żużlowego lub dodatki cementu portlandzkiego (jak cement wiertniczy klasy G) są wprowadzane do składu płuczki wiertniczej zawierającej mielony granulowany żużel wielkopieczowy, co zwiększa stosunek CaO/SiO<sub>2</sub> i zmniejsza lub eliminuje ryzyko powstawania kruchego C-S-H.

Nieco związanych z omawianą sprawą podstawowych informacji na temat hydratacji cementu zawierającego żużel można znaleźć w literaturze (32, 33).

Stosowany mielony granulowany żużel wielkopieczowy powinien spełniać wymagania odpowiednich norm, a mianowicie ASTM C989 lub EN 197-1 i posiadać drobne uziarnienie o powierzchni właściwej w zakresie 400–650 m<sup>2</sup>/kg według Blaine'a.

risk of brittle behaviour.

Some relevant technical background information on slag cement hydration has appeared in the technical literature (32, 33).

The ggbs used should satisfy appropriate standards like ASTM C989 or EN 197-1 and be finely ground to surface areas within the range 400–650 m<sup>2</sup>/kg Blaine or equivalent.

Flyash (pfa) and metakaolin (mk) can perform similarly to ggbs in being activated by alkalis to give good compressive strength development, but they have been investigated far less than ggbs (3, 34-36).

It is unlikely that on a global basis mud-to-cement conversions will replace the basic oilwell cements like Class G and Class H to any significant degree in well cementing jobs. This is because of logistical considerations on many rigs and also being able to have sufficient supplies of ggbs worldwide where they would be needed for use in exploration and production wells. However, there could certainly be a sizeable demand for ggbs and mud-to-cement conversion by the system being employed as a secondary spacer before running ductile cements in expanded tubular systems, where good standoff and adequate mud displacement may be difficult to achieve.

Such a situation can arise where displacement is not as optimised as one would like, leaving a mud cake behind at the first spacer stage in the narrower annular space. Use of an appropriate secondary spacer containing ggbs allows the mud cake to be converted into a hardened cement at the second spacer stage. This in turn would augment the proper cement that hardens in the annulus in forming an impermeable, durable cement sheath that can withstand the various well events (see Table 1).

## 8. Miscellaneous Ductile Cement Systems

### a) High Alumina Cement-Based Compositions

High alumina cement (HAC) – based compositions find application in ductile cement compositions because they are more resilient to fluctuating temperatures downhole than Portland cements are. *Note that the names high alumina cement (HAC) and calcium aluminate cement (CAC) are commonly used interchangeably for this cement.* Hardened Portland cements will readily crack with successive cycles of temperature fluctuations, whereas HACs can withstand such effects. The reason for this different behaviour is that HACs have an advantage in not containing free lime. Calcium hydroxide Ca(OH)<sub>2</sub> when present in hardened Portland-based cements is prone to spalling under such conditions and assists with shrinkage (37, 38). This temperature stability property is particularly important for use in securing gas storage wells and geothermal wells.

In these special HAC-containing cements, the HAC is employed as the base reactant for producing *in situ* geothermal calcium phosphate cements with sodium dihydrogen phosphate NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> or sodium metaphosphate (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> as the acid reactant (38).

Sodium polyphosphate-modified fly ash/calcium aluminate blend (SFCB) was developed for use as a CO<sub>2</sub>-resistant geothermal well cement at temperatures up to 280°C (39). This cement has subsequently been used to cement many geothermal wells in the USA, Japan and Indonesia. The cement had a higher resistance to carbonation (40) and adhered very well to the metal casing, thereby protecting the wells against corrosion by ingressing fluids (41).



