

**Dr Steve R. Farris<sup>1</sup>, Gordon Jackson<sup>2</sup>, dr Jasbir S. Lota<sup>3</sup>, prof. John Bensted<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> BNFL plc, Seascale, Cumbria, CA20 1PG, U.K.

<sup>2</sup> Rugby Cement, South Ferriby Works, North Lincolnshire, DN18 6JL, U.K.

<sup>3</sup> Ashmole School, London N14 5RJ, U.K.

<sup>4</sup> Birkbeck College, University of London, London WC1E 7HX, U.K.

## **Wpływ samego ciśnienia na gęstnienie cementu wiertniczego klasy G** **Influence of Pressure Alone on Thickening of Class G Oilwell Cement**

### **1. Wprowadzenie**

Wpływ temperatury na gęstnienie (wiązanie) i twardnienie cementów wiertniczych, zaś powyżej około 100°–120°C wpływ wysokiej temperatury i dużego ciśnienia na gęstnienie i twardnienie, był szeroko omawiany w literaturze technicznej (1-5). Dziwne jest jednak to, że w literaturze technicznej nie ma żadnej wzmianki na temat ilościowego wpływu samego ciśnienia na tężenie cementów wiertniczych. Podjęte zostały pewne wstępne badania wpływu wywieranego ciśnienia hydrostatycznego na hydratację budowlanego cementu portlandzkiego, ale nie można ich wyników wykorzystać bezpośrednio w warunkach występujących w odwiercie (6).

Jakościowo wydaje się to proste: ciśnienie w stałej temperaturze zwiększa reaktywność chemiczną i dotyczy to także hydratacji. Jednak kiedy podniesie się kwestię do jakiego stopnia ciśnienie bardziej niż temperatura odgrywa rolę w zwiększaniu tejże reaktywności, brak jest dostępnych informacji na ten temat. Większa znajomość rzeczy i lepsze zrozumienie jak powstaje stwardniała osłona cementowa odwiertu z preparatów do cementowania otworów wiertniczych pozwoli zarówno na uzyskanie większej wydajności stosowanych materiałów jak i na lepsze wykonanie (pod względem trwałości stwardniałych osłon cementowych) prac przy cementowaniu odwiertów.

Temat ten jest ważny, szczególnie jeżeli weźmie się pod uwagę dużą liczbę krytycznych otworów wiertniczych które są wiercone i cementowane. Przez długi czas były to otwory wiertnicze w których panowała wysoka temperatura i duże ciśnienie (HTHP). Obecnie w coraz większej liczbie są to inne rodzaje otworów wiertniczych, w tym otwory w których panuje wysoka temperatura i małe

### **1. Introduction**

The effects of temperature upon the thickening (setting) and hardening of oilwell cements and above ca. 100–120°C of the effects of high temperature and high pressure upon such thickening and hardening have been well documented in the technical literature (1-5). Surprisingly there appear to be no references in the technical literature to the quantitative effects of pressure alone upon thickening of oilwell cements. Some initial studies involving the effect of applied hydrostatic pressure upon the hydration of construction Portland cement have been undertaken, but are not directly applicable to the downhole situation (6).

Qualitatively, it would seem to be simple – pressure at constant temperature increases chemical reactivity, including hydration. However, when the question is raised as to what extent pressure rather than temperature plays a part in increasing such reactivity, there is a dearth of available information on the subject. Increased knowledge and understanding about the development of hardened cement sheaths downhole from well cementing formulations would allow for both greater efficiency of materials use and also for better completion (in terms of durability of the hardened cement sheaths) of the downhole cementing jobs.

The subject is important, especially in view of the larger number of critical wells that need to be drilled and cemented. High temperature-high pressure (HTHP) wells have been around a long time. Now there are increasingly other types of wells being utilised. These include high temperature-low pressure (HTLP) and low temperature-high pressure (LTHP) wells, which are found in various geological scenarios. Low temperature here normally means below 100°C. Low pressure means below what is normally accepted,

ciśnienie (HTLP) i otwory o niskiej temperaturze i dużym ciśnieniu (LTHP), które spotykane są w różnych scenariuszach geologicznych. Niska temperatura oznacza tu zwykle temperaturę poniżej 100°C. Małe ciśnienie oznacza ciśnienie mniejsze od normalnie przyjmowanego, na przykład poniżej około 110 MPa przy temperaturze 120°C, nie jest ono jednak rzeczywiście duże według kryteriów geotermicznych (ani z pewnością nie oznacza próżni). Innymi słowy określenia duże i małe nie są tu absolutne, ale są to określenia względne, które nie są ściśle zdefiniowane. By możliwe było zapisanie właściwych receptur na preparaty do cementowania otworów albo odcinków otworów w których występują te specyficzne problemy, czy to odwiertach naftowych, odwiertach gazowych, czy otworach geotermicznych itd., potrzebnym jest więcej ilościowych danych na temat wpływu ciśnienia na hydratację.

Przy tym cementy, zwłaszcza cementy wiertnicze, nie są prostymi układami, łatwymi do dokładnego zrozumienia, (2, 4, 5, 7-9). Cementy wiertnicze wymagają większej staranności w badaniach normowych niż cementy budowlane, ze względu na to, że wystawione są one na działanie szerszego wachlarza warunków, które wymagają stosowania bardziej precyzyjnych metod laboratoryjnych (10, 11). Na przykład w przypadku czasu gęstnienia często występuje próg dłuższego niż spodziewane gęstnienia lub wydłużenie gęstnienia ze wzrostem temperatury w zakresie około 60°–90°C. Nie jest to spowodowane żadnym zaprzeczeniem praw termodynamiki, ale wynika ze wzajemnego oddziaływania nagłego ożywienia hydratacji fazy glinożelazianowej (C<sub>4</sub>AF) nakładającej się na reakcję hydratacji alitu (C<sub>3</sub>S) z utworzeniem C–S–H, głównego składnika wiążącego cementu (12). Mimo przeciwnych doniesień (13, 14), początkowe tworzenie się C–S–H jest główną przyczyną gęstnienia (wiązania) cementów portlandzkich, natomiast dalsze tworzenie się C–S–H daje w rezultacie twardnienie (15). Dotyczy to oczywiście także cementów wiertniczych opartych na cementach portlandzkich, takich jak HSR (o dużej odporności na siarczany) klasy G.

W tej sytuacji zdecydowano się podjąć badania z zastosowaniem cementu HSR klasy G, zarówno z opóźniaczem jak i bez opóźniacza, przy różnych symulowanych przebiegach zmian ciśnienia w odwiercie, ale przy takiej samej temperaturze, tak by można było wykazać ilościowo wpływ ciśnienia bez zmiany warunków temperaturowych.

## 2. Część doświadczalna

Badania laboratoryjne czasu gęstnienia (16, 17) były przeprowadzane zgodnie z wymaganiami dotyczący-

say below ca. 110 MPa at 120°C for example, but not really high by geothermal standards (and certainly not in a vacuum). In other words the terms high and low here are not absolute but relative terms that are loosely defined. More quantitative data is needed about pressure effects for being able to devise suitable well cementing formulations for these wells or well sections that encounter these particular downhole problems, be they oilwells, gaswells, geothermal wells etc.

After all, cements are not simple systems to understand in detail, particularly oilwell cements (2, 4, 5, 7-9). Indeed, oilwell cements require greater care in specification testing than construction cements, because of their exposure to a wider range of conditions, which necessitates more sophisticated laboratory testing (10, 11). With thickening time, for instance, there is often a threshold of longer than expected thickening or increased thickening with temperature rise within the range ca. 60–90°C. This is not due to any contradiction of the laws of thermodynamics, but to an interactive

effect of a burst of ferrite (C<sub>4</sub>AF) phase hydration interfering with the hydration reaction of alite (C<sub>3</sub>S) to form C–S–H, the main cement binder (12). Despite reports to the contrary (13, 14), initial formation of C–S–H is the prime cause of thickening (setting) in Portland cements with further such C–S–H formation resulting in their hardening (15). This, of course, includes Portland-based oilwell cements such as HSR (high sulphate resistant) Class G.

As a result, it was decided to undertake experiments with HSR Class G cement, both retarded and unretarded, at different simulated downhole pressure schedules, but at the same temperature schedule, so that the effects of pressure in the absence of different temperature regimes could be demonstrated on a quantitative basis.

## 2. Experimental Part

Laboratory tests for thickening times (16, 17) were carried out at the API/ISO pressure requirements for Schedule 4, but at a fixed temperature of 67°C on a Rugby HSR Class G oilwell cement at water/cement ratio 0.44. The thickening time tests were undertaken: a) neat (unretarded), and b) with 0.2% wt sodium calcium lignosulphonate retarder added, in a Chandler Pan American pressurised consistometer. These experiments were repeated at

Tablica 1 / Table 1

ISTOTNE DANE Z ZAŁĄCZNIKÓW 4-7 (16-18)  
RELEVANT INFORMATION FROM SCHEDULES 4-7 (16-18)

<b>a) Załącznik 4</b> <b>a) Schedule 4</b>
Przedział czasu: 0–20 min Ciśnienie: 5,2–26,7 MPa (gradient ciśnienia 1,075 MPa/min) Elapsed Time: 0–20 minutes Pressure: 5.2–26.7 MPa (Pressure Gradient 1.075 MPa/minute)
<b>b) Załącznik 5</b> <b>b) Schedule 5</b>
Przedział czasu: 0–28 minut Ciśnienie: 6,9–35,6 MPa (gradient ciśnienia 1,025 MPa/min) Elapsed Time: 0–28 minutes Pressure: 6.9–35.6 MPa (Pressure Gradient 1.025 MPa/minute)
<b>c) Załącznik 6</b> <b>c) Schedule 6</b>
Przedział czasu: 0–36 minut Ciśnienie: 8,6–51,6 MPa (gradient ciśnienia 1,211 MPa/min) Elapsed Time: 0–36 minutes Pressure: 8.6–51.6 MPa (Pressure Gradient 1.211 MPa/minute)
<b>d) Załącznik 7</b> <b>d) Schedule 7</b>
Przedział czasu: 0–44 minut Ciśnienie: 10,3–70,5 MPa (gradient ciśnienia 1,368 MPa/min) Elapsed Time: 0–44 minutes Pressure: 10.3–70.5 MPa (Pressure Gradient 1.368 MPa/minute)
<b>e) Uwagi ogólne</b> <b>e) General Points</b>
W badaniach zarówno z użyciem cementu bez dodatków jak i cementu z dodatkiem opóźniającym stosowano odpowiednie nachylenie krzywej narastania ciśnienia dla każdej serii eksperymentów, przy utrzymywaniu we wszystkich przypadkach temperatury 67°C. Doświadczenia były w ten sposób przeprowadzane po to, by umożliwić bardziej wiarygodne badania specyficznego wpływu jaki zmiany ciśnienia mają na czas gęstnienia zastosowanego cementu HSR klasy G zarówno bez dodatku opóźniającego jak i z dodatkiem opóźniającym. Tests with both neat and retarded cement used the appropriate pressure ramp for each series of experiments, with the temperature maintained at 67°C in all cases. The experiments were carried out in this way, so as to allow a more reliably investigation of the specific effects that pressure changes have upon thickening time for a given HSR Class G cement both unretarded and retarded.



mi ciśnienia API/ISO podanymi w Załączniku 4, ale przy ustalonej temperaturze 67°C, z użyciem cementu wiertniczego Rugby HSR klasy G, przy stosunku wody do cementu 0,44. Badania czasu gęstnienia zostały przeprowadzone a) bez opóźniacza, i b) z dodatkiem 0,2% opóźniacza, lignosulfonianu sodowo-wapniowego, w ciśnieniowym konsystometrze Chandler Pan American. Doświadczenia te powtarzane były w 67°C, ale przy różnych ciśnieniach, zgodnie z odpowiednimi wymaganiami Załączników 5–7 (zwięzłe dane szczegółowe podające te warunki ciśnienia zamieszczone są w tabelicy 1). Wybrana została temperatura 67°C, ponieważ jest ona często stosowana w różnych badaniach laboratoryjnych jako temperatura wygodna w przypadku, gdy pracuje się z cementami wiertniczymi.

Załącznik 7 został wiele lat temu usunięty z listy Załączników Amerykańskiego Instytutu Naftowego, ponieważ nie był on obowiązujący dla żadnego z portlandzkich cementów wiertniczych klas A–H. Jednak, ponieważ od tego czasu był on okresowo stosowany w badaniach laboratoryjnych do wygodnego sprawdzania w dodatkowej kontroli jakości, Załącznik 7 znów ukazał się w Dodatku do Państwowej Normy Brytyjskiej na cementy wiertnicze EN ISO 10426-2, jako pozostawiona do wyboru procedura pomiarowa (18).

### 3. Wyniki

Wyniki tej pracy podane są w tabelicy 2 i przedstawione na rysunkach 1–3.

### 4. Omówienie wyników

Przy przechodzeniu od warunków podanych w Załączniku 4 do warunków z Załącznika 7 wpływ ciśnienia zwiększa się, toteż na rysunkach 1–3 obserwujemy wyraźną tendencję ogólną. Ze wzrostem ciśnienia zarówno cement klasy G bez dodatku jak i ten sam cement z dodatkiem 0,2% lignosulfonianu sodowo-wapniowego mają wyraźną, choć nie liniową tendencję do krótszych czasów gęstnienia. Przy największym stosowanym ciśnieniu 70,5 MPa przy symulacji ciśnienia według wskazań Załącznika 7 lignosulfonian jeszcze wywiera działanie opóźniające.

W badaniu według Załącznika 4 przy osiąganym końcowym ciśnieniu 26,7 MPa cement bez dodatku miał czas gęstnienia 148 minut, a cement z opóźniaczem 171 minut (o 23 minuty dłuższy). Interesujące jest, że w badaniu wpływu ciśnienia według Załącznika 5 ze wznoszeniem się temperatury według Załącznika 4 (co dało zwiększone ciśnienie końcowe 35,5 MPa), cement bez dodatku miał czas gęstnienia skrócony do 130 minut. Dało to skrócenie czasu gęstnienia o 18 minut w porównaniu z sytuacją przy ciśnieniu 26,7 MPa w badaniu wpływu ciśnienia zmienianego według Załącznika 4.

Jednak cement z opóźniaczem mimo wzrostu działającego na niego ciśnienia o 8,8 MPa, w ogóle nie wykazał skrócenia czasu gęstnienia ze 171 minut. Pomiar ten był powtarzany i jego wynik potwierdził się. Być może w szczególnych warunkach reakcji w obecności opóźniacza lignosulfonianowego ciśnienie było niezdolne do zerwania wydłużonych wiązań wodorowych stwierdzo-

67°C, but at the different pressure requirements for Schedules 5–7 respectively. (Brief details of these pressure schedules are given in Table 1). The temperature of 67°C was chosen because it is often favoured in various test laboratories as a convenient temperature to employ when working with oilwell cements.

Schedule 7 was actually dropped from the API list of Schedules many years ago, because it was not mandatory for any of the Portland oilwell cements of Classes A–H. However, as it has been used periodically in laboratory testing since then as a convenient check in additional quality control work, Schedule 7 has now reappeared in the British National Annex of the well cement standard EN ISO 10426-2 as an optional test procedure (18).

### 3. Results

The results of this work are given in Table 2 and are illustrated in Figures 1–3.

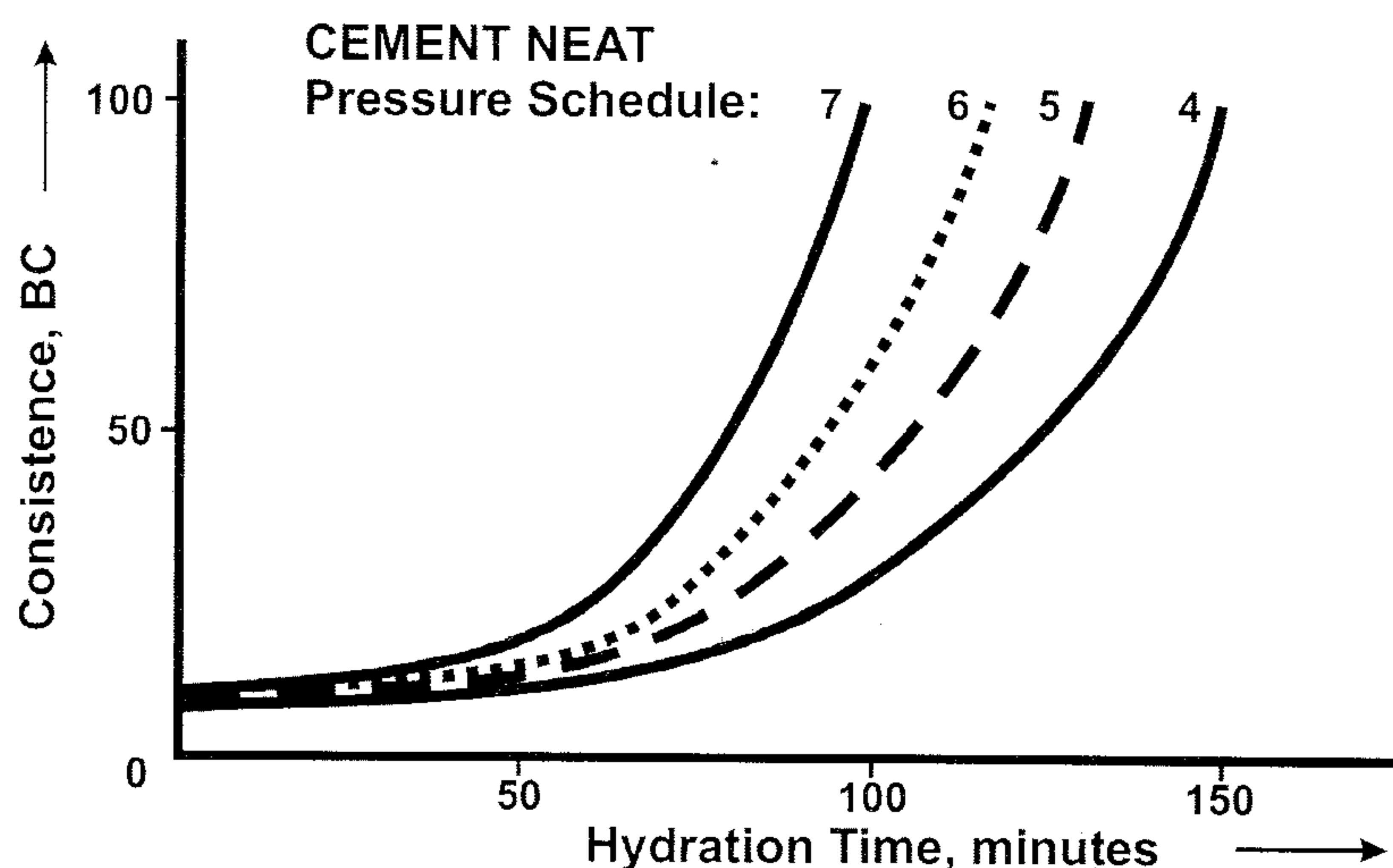
### 4. Discussion

As the pressure effect rises in going from Schedule 4 to Schedule 7, there is a clear general trend, which is illustrated in Figures 1–3. With increases in pressure, both the neat Class G cement and

Tablica 2 / Table 2

CZAS GĘSTNIENIA W ZALEŻNOŚCI OD CIŚNIENIA DLA CEMENTÓW BEZ DODATKÓW I Z DODATKIEM OPÓZNIAJĄCYM  
PRESSURE VERSUS THICKENING TIME FOR THE NEAT AND RETARDED CEMENTS

Ciśnienie w MPa (wartość ostatecznie osiągnięta) Pressure (MPa) (given at final pressure achieved)	API/ISO Załącznik podający ciśnienie API/ISO Pressure Schedule	Czas gęstnienia w minutach Thickening Time (minutes)	
		Bez dodatku Neat	Z dodatkiem opóźniającym Retarded
26.7	4	148	171
35.5	5	130	171
51.6	6	114	147
70.5	7	98	111



Rys. 1. Krzywe czasu gęstnienia w 67°C dla różnych wartości ciśnienia zmienianego według podanych Załączników – dla cementu klasy G bez dodatku.

Fig. 1. Thickening Time Curves at 67°C with the Different Pressure Schedules Indicated - for the neat (unretarded) Class G cement.

nych przy opóźnieniu z użyciem lignosulfonianu. To, wraz z możliwym niespodziewanym progowym efektem dłuższego czasu gęstnienia niż oczekiwany (12) przez przyspieszenie hydratacji glinożelazianu nakładającej się na hydratację C-S-H (być może ułatwianej tutaj przez ciśnienie), albo inne zmiany morfologiczne, mogłoby być odpowiedzialne za powstanie tej szczególnej sytuacji.

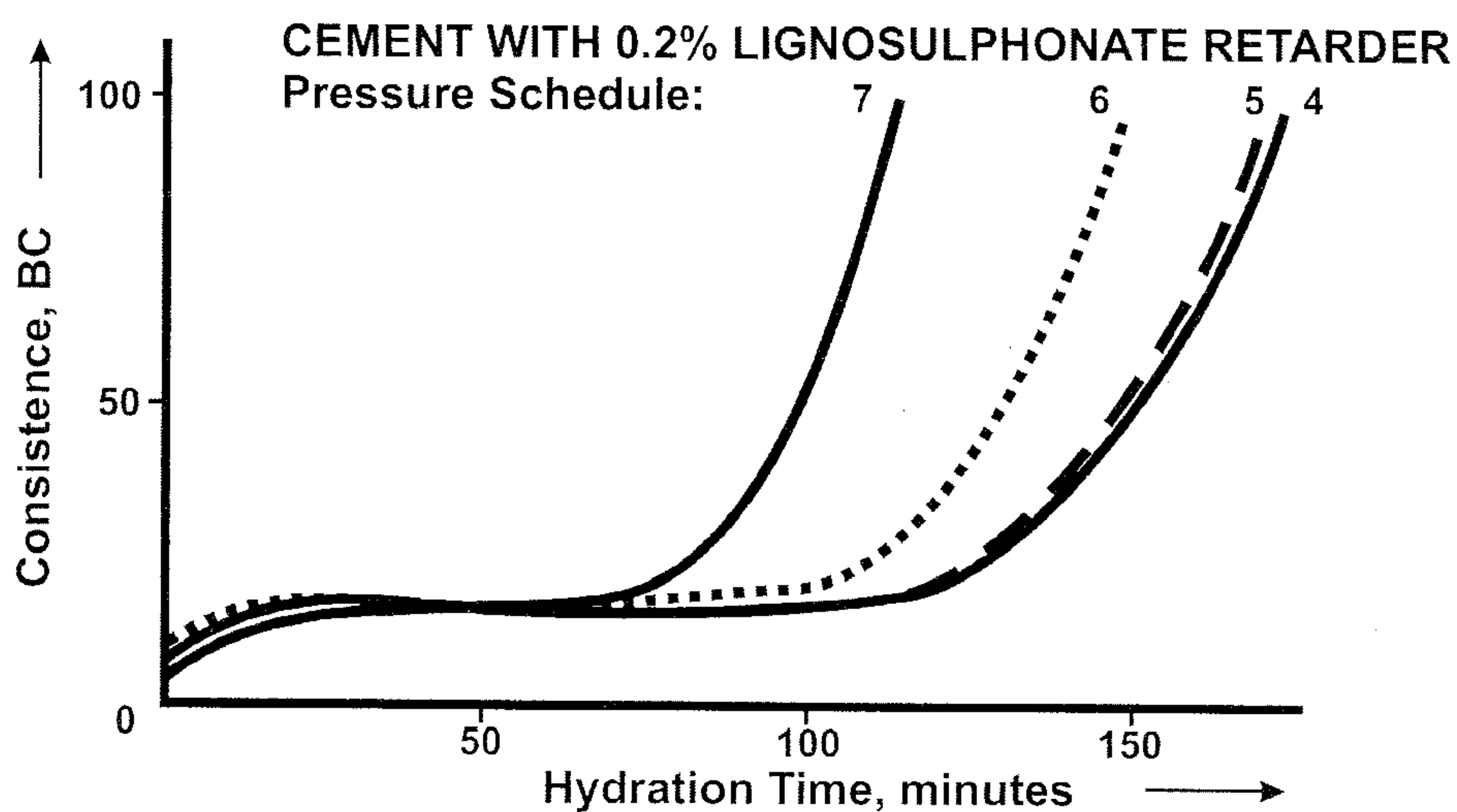
Zwiększenie podanego w Załączniku 6 ciśnienia ponad podaną w Załączniku 5 wartość 16,1 MPa, do ostatecznego ciśnienia 51,6 MPa, prowadzi do dalszego skrócenia czasu gęstnienia cementu bez dodatku o 16 minut, do 114 minut. Ten wzrost ciśnienia prowadzi także do stosunkowo większego skrócenia czasu gęstnienia cementu z dodatkiem opóźniacza, o 24 minuty, do 147 minut. Znaczniejsze skrócenie czasu gęstnienia w przypadku działania opóźniacza sugeruje, że być może na zdolność zastoso-

W warunkach ciśnienia podanych w Załączniku 7, w którym ostateczne ciśnienie rośnie do 70,5 MPa, czas gęstnienia cementu bez dodatku skrócił się o 16 minut, do 98 minut, w porównaniu z sytuacją obserwowaną w warunkach ciśnienia z Załącznika 6. Niemniej jednak czas gęstnienia przy stosowaniu opóźniacza skrócił się o 36 minut, do 111 minut, dając efektywne opóźnienie tylko 13 minut. Takie wyniki prowadzą do wniosku, że największe ostateczne ciśnienie ponad 70 MPa spowodowało dalsze zmniejszenie zdolności lignosulfonianu do opóźniania i było bliskie osiągnięcia granicy ciśnienia powyżej której opóźniacz ten w przypadku cementu HSR klasy G byłby całkowicie nieefektywny. Możliwe, że zwiększone ciśnienie spowodowało znaczne zmiany w działaniu opóźniacza lignosulfonianowego, a ponadto ten ostatni oddziaływał na produkty hydratacji powstające równocześnie z faz klinkierowych.

Ogólnie, zarówno na przebieg gęstnienia cementu wiertniczego HSR klasy G bez dodatku jak i z dodatkiem opóźniacza w 67°C silnie wpływa ciśnienie. Ma to ważne implikacje dla formułowania receptur cementowania odwiertów i w ten sposób wpływa na jakość cementów wiertniczych, zwłaszcza w przypadku otworów krytycznych.

## 5. Wnioski

Uzyskane wyniki wskazują na to, że nie tylko temperatura, ale i ciśnienie wywiera bardzo poważny wpływ na czas gęstnienia i wpływ ten był w przeszłości niedoceniany. Skrócenie czasu gęstnienia spowodowane ciśnieniem musi być brane pod uwagę przy projektowaniu zawieszin cementowych do stosowania w odwiertach, zwłaszcza w przypadku otworów krytycznych, w których wzrost ci-



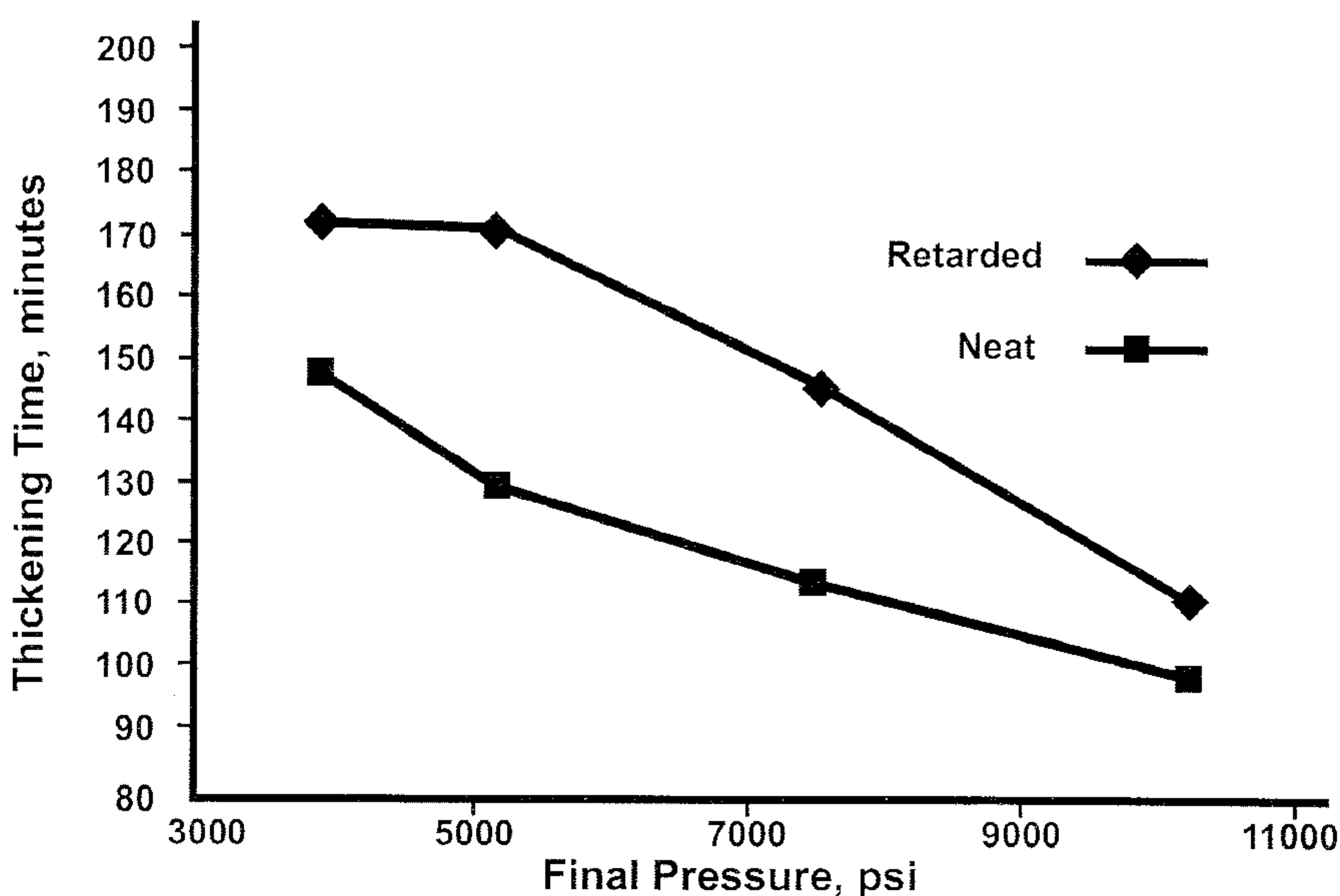
Rys. 2. Krzywe czasu gęstnienia w 67°C dla różnych wartości ciśnienia zmienianego według podanych Załączników – dla cementu klasy G z dodatkiem 0,2% opóźniacza lignosulfonianowego.

Fig. 2. Thickening Time Curves at 67°C with the Different Pressure Schedules Indicated – for the Class G cement with 0.2% wt lignosulphonate retarder.

the same cement retarded with 0.2% wt sodium calcium lignosulphonate tend to lower cement thickening times significantly, but not linearly. The lignosulphonate still retards the cement thickening in a relative sense at the highest applied pressure of 70.5 MPa in the Schedule 7 pressure simulation.

In the Schedule 4 test at the final pressure achieved of 26.7 MPa the neat cement had a thickening time of 148 minutes and the retarded cement one of 171 minutes (23 minutes longer). Interestingly, in the Schedule 5 pressure test with the Schedule 4 temperature ramp, which gave an increased final pressure of 35.5 MPa, the neat cement had accelerated the thickening time to 130 minutes. This gave a decrease in thickening time of 18 minutes compared with the situation at 26.7 MPa in the Schedule 4 pressure test.

However, the retarded cement, despite the pressure increase of 8.8 MPa acting upon it, did not decrease in thickening time at all



Rys. 3. Zależność czasu gęstnienia od ciśnienia dla cementu bez dodatku i z dodatkiem opóźniającego.

Fig. 3. Thickening Time versus Pressure for the neat and retarded cement.



śnienia w głębi otworu jest znaczny.

Potrzebna jest większa świadomość znaczenia pomiarów ciśnienia w głębi różnych otworów i w odcinkach otworów i wpływu ciśnienia oraz temperatury na zakres stabilności i skuteczności działania dodatków. To mogłoby „dostroić” praktykę stosowania dodatków chemicznych do zwiększonej wiedzy o ich trwałości pod ciśnieniem uzupełniającej wiedzę o ich stabilności temperaturowej.

Obecne poglądy na hydratację cementów i ich oddziaływanie z domieszkami, które powszechnie badane były przy normalnym ciśnieniu atmosferycznym z zastosowaniem budowlanych cementów portlandzkich, mogą nie dać się bezpośrednio stosować w warunkach panujących w głębi otworów wiertniczych przy stosowaniu cementów wiertniczych, w przypadku których występuje poważny wpływ ciśnienia.

Uświadomienie sobie, że sytuacja w głębi otworu może być bardziej złożona niż można to sobie było dotychczas wyobrazić każe wywierać większy nacisk na producentów i dostawców cementu, by wprowadzili odpowiednie metody zapewniania jakości i kontroli jakości (QA i QC). Pomogłoby to ułatwić produkcję i dystrybucję dobrej jakości cementów wiertniczych, tak by mogły być używane nie tylko do cementowania konwencjonalnych otworów, ale także do otworów bardziej krytycznych. Obecnie obowiązująca międzynarodowa norma dotycząca systemu zarządzania jakością ISO 9001 (19) miała ważną rolę do odegrania w tym względzie. Należy się spodziewać, że norma ta zostanie w przyszłości zastąpiona dla produktów i usług w przemyśle gazowniczym i naftowym, wraz z cementami wiertniczymi i dodatkami do cementów, przez normatyw techniczny ISO: ISO/TS 29001, który zawiera postanowienia ISO 9001 wraz z pewnymi dodatkowymi wymaganiami (20, 21). Wymaganie techniczne Q1 Amerykańskiego Instytutu Naftowego jest zasadniczo amerykańską wersją ISO/TS 29001 z włączeniem kilku wymagań specjalnych do procedur API Monogram QA/QC (22).

Praca doświadczalna opisana w tym artykule wykazuje jasno że wpływ wzrostu ciśnienia w stałej temperaturze na gęstnienie (wiązanie) może być znaczny. Przesłaniem płynącym z tej pracy jest konieczność podjęcia znacznie większej aktywności w badaniach dokładnego wpływu ciśnienia (w przeciwieństwie do wpływu i temperatury i ciśnienia). Potrzebne jest także większe uświadomienie wpływu jaki narastanie ciśnienia może mieć na wywołanie przedwczesnego gęstnienia i twardnienia. Trzeba pamiętać, że zablokowanie otworu w czasie cementowania odwiertu może wywołać w nim znaczny wzrost ciśnienia, co często prowadzi do wspomnianego wcześniej przedwczesnego gęstnienia i twardnienia w orurowaniu lub kolumnie rur traconych przed wprowadzeniem zawiesiny cementowej do przestrzeni pierścieniowej pomiędzy ścianą otworu a kolumną rur okładzinowych. Działanie naprawcze dla usunięcia tych nawarstwień i ponowne cementowanie jest bardzo kosztowne.

## Literatura/References

1. J. Bensted: Special cements, in 'Lea's Chemistry of Cement and Concrete', 4th Edition (Ed. P.C. Hewlett), pp. 779-835. Arnold Publishers, London (1998).
2. J. Bensted: Developments with oilwell cements, in 'Structure and Performance of Cements', 2nd Edition (Ed. J. Bensted & P. Barnes), pp. 237-252. Spon Press, London (2002).
3. G. Bell, J. Bensted and F.P. Glasser: Characterisation of hydrothermally-treated calcium silicate and oilwell cement hydration products. *Advances in Cement Research* 2, No. 6, 61-72 (1989).

from 171 minutes. This measurement was repeated and confirmed. It could be that, under the particular reaction conditions in the presence of the lignosulphonate retarder, the pressure was unable to break the extended hydrogen bonds found in lignosulphonate based retardation. This, together with a possible unexpected threshold effect of a longer thickening time than expected (12) by an outburst of ferrite hydration interfering with C-S-H hydration (perhaps aided by the higher pressure here), or other morphological changes, could have been responsible for this particular situation arising.

The Schedule 6 pressure increase over that of Schedule 5 of 16.1 MPa to a final pressure of 51.6 MPa led to a further decrease in thickening time of the neat cement by 16 minutes to 114 minutes. This pressure increase also led to a more relative substantial decrease in the retarded cement by 24 minutes to 147 minutes. The larger decrease in the retarded thickening time suggests that the particular lignosulphonate retarder utilised might be beginning to become affected in its capacity to retard by the higher final pressure of over 50 MPa, even though the thickening time was still 33 minutes longer than for the neat cement. However, this retardation was 9 minutes down in relative terms compared with the Schedule 5 pressure results.

Under the Schedule 7 pressure conditions where the final pressure rose to 70.5 MPa, the neat cement thickening time was 16 minutes down to 98 minutes as compared with the situation under Schedule 6 pressure conditions. Nevertheless, the retarded thickening time was down 36 minutes to 111 minutes, giving an effective retardation of only 13 minutes. Such results suggested that the higher final pressure of over 70 MPa had caused further difficulties in the capacity of the lignosulphonate to retard and was close to reaching a pressure limit above which this particular retarder would be totally ineffectual with the given HSR Class G cement. It could be that the increased pressure had caused significant changes within the lignosulphonate retarder in addition to the latter interacting with the developing hydration products being produced simultaneously from the cement clinker phases.

Overall, both unretarded and retarded thickening behaviour of an HSR Class G oilwell cement at 67°C is considerably influenced by the pressure regime. This has important implications for the formulation of well cementing recipes and thus for the quality of oilwell cements especially in critical wells.

## 5. Conclusions

These results indicate that pressure is very important as well as temperature in influencing thickening time and its influence has clearly been underestimated in the past. The decreases in thickening time caused by pressure need to be taken into account when formulating cement slurries for use downhole, particularly in critical wells where increases in pressure downhole are considerable.

Greater awareness needs to be given to measurements of downhole pressures in different wells and well sections and the influence of pressure as well as temperature upon the stability range and performance of cementing additives. This could 'fine tune' the practice of chemical additions as a result of greater knowledge about their stability under pressure in addition to existing knowledge about their temperature stability.

Current assumptions regarding cement hydration and interactions with additives, which have commonly been studied at normal at-



4. A.I. Bulatov: 'Plugging Materials and the Cementing of Wells', 2nd English Edition, Mir Publishers, Moscow (1985).
5. E.B. Nelson: 'Well Cementing'. Schlumberger Educational Services, Houston, Texas (1990).
6. A.A. Rahman and D.D. Double: Dilation of Portland cement grains during early hydration and the effect of applied hydrostatic pressure on hydration. *Cement and Concrete Research* 12, No. 1, 33-38 (1982).
7. G. Jackson: Rugby Cement erfüllt die Qualitätsanforderung an Tiefbohrzemente. / Rugby Cement meets quality demands of oilwell cements. *Zement-Kalk-Gips International* 52 (4), 204-210 (1999).
8. Z.B. Entin, A.P. Osokin and V.N. Semindeikin: High-quality oilwell cement at Volsk Cement OAO. *Zement-Kalk-Gips International* 53, No. 7, 408-413 (2000).
9. J. Bensted: Cement science - Is it simple? / Czy nauka o cemencie nauka prosta? *Cement-Wapno-Beton* No. 1, 6-19 (2001).
10. J. Bensted: Oilwell cements. / Cementy wiertnicze. *Cement-Wapno-Beton* No. 6, 249-265 (2002).
11. J. Bensted: Cementy wiertnicze. Czesc 2. Stosowanie cementów wiertniczych do cementowania odwiertów. / Oilwell cements. Part 2. Oilwell cement usage in relation to well cementing practices. *Cement-Wapno-Beton* No. 2, 61-71 (2004).
12. J. Bensted: Retardation of cement slurries to 250oF. SPE 23073. Society of Petroleum Engineers, Offshore Europe 91 Conference, Aberdeen, 3-6 September 1991, Proceedings 1, 379-387 (1991).
13. F.W. Locher, W. Richartz and S. Sprung: Erstarren von Zement - Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung. *Zement-Kalk-Gips* 29 (10), 435-442 (1976).
14. F.W. Locher: 'Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung'. Verlag Bau und Technik, Düsseldorf (2000).
15. J. Bensted: Chemical aspects of normal setting of Portland cement. 'Characterisation and Performance Prediction of Cement and Concrete, Engineering Foundation Conference, Henniker, New Hampshire, 25-30 July 1982', (Ed. J.F. Young), pp. 69-86. United Engineering Trustees Inc., Washington DC (1983).
16. American Petroleum Institute: Specification for Well Cements, API Specification 10A, 22nd Edition, January 1995. API, Washington DC (1995).
17. BS EN ISO 10426-1: 2000 (including Amendment A1:2002). Petroleum and natural gas industries - Cements and materials for well cementing - Part 1: Specification. British Standards Institution, London (2002).
18. BS EN ISO 10426-2: 2003. Petroleum and natural gas industries - Cements and materials for well cementing - Part 2: Testing of Well Cements. British Standards Institution, London (2004).
19. International Organisation for Standardisation: ISO 9001:2000, Quality management systems - requirements. ISO, Geneva (2000).
20. International Organisation for Standardisation: ISO/TS 29001: 2003, Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Sector specific quality management systems - Requirements for product and service supply organisations. Technical Specification. ISO, Geneva (2003).
21. K. Peurifoy and L. Gookin: ISO/TC 29001 set to become oil and gas industry's unique QMS standard. *ISO Management Systems* No. 4, 29-33, July-August (2004).
22. American Petroleum Institute: API Specification Q1, 7th Edition, 15 December 2003. Specification for Quality programs for the Petroleum, Petrochemical and Natural Gas Industry. API, Washington DC (2003).

atmospheric pressure with construction Portland cements, may not be directly applicable to downhole conditions with oilwell cements, where pressure effects are considerable.

The realisation that the downhole situation can be more complex than originally envisaged, places greater emphasis upon the cement manufacturers and their suppliers to have suitable quality assurance/quality control (QA/QC) procedures in place. This helps facilitate the production and distribution of good quality oilwell cements that can be used not only for cementing the more conventional wells, but also for the more critical wells too. The current international standard for quality management systems is ISO 9001 (19), which has had an important role to play in this respect. For products and services in the oil and gas industry, including oilwell cements and cementing additives, this standard is likely to be replaced in the future by the ISO technical specification ISO/TS 29001, which incorporates provisions of ISO 9001 together with some additional requirements (20, 21). API Specification Q1 is basically the American version of ISO/TS 29001 with inclusion of some extra requirements for the API Monogram QA/QC procedures (22).

The experimental work described in this paper clearly demonstrates that the influence of rise in pressure at a fixed temperature upon thickening (setting) can be considerable. The message from this work is that much more investigative activity into the precise effects of pressure (as opposed to temperature and pressure) need to be undertaken. Also, there needs to be greater awareness of the effects that pressure build-ups can have upon the instigation of premature thickening and hardening. After all, downhole blockages during well cementing can cause considerable pressure rises that sometimes lead to the aforementioned premature thickening and hardening in the casing/liner prior to entry of the cement slurry into the annulus. Remedial action for removing these build-ups and re-cementing is very costly.

## Acknowledgements

The authors would like to thank Rugby Cement for financing the PhD project of Steve Farris on oilwell cements at Keele University, and for allowing the thickening times to be measured at South Ferriby Works; also, Professor Kevin Kendall, former Director of the Birchall Centre at Keele University, for discussions and provision of facilities for undertaking the oilwell cement research project.