

## 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 odwierów, 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 powszechnie dążenie do wykorzystywania mechanicznych własności jako podstawy w projektowaniu zawiesin do cementowania odwierów, które dają stwardniałe osłony cementowe z dużą składową plastyczną, służące – przynajmniej teoretycznie – przez cały okres życia odwieru.

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

W przedstawianym artykule podane zostaną dalsze informacje dotyczące podstaw stosowania plastycznych preparatów do cementowania otworów dla zabezpieczenia odwierów trudnych, by producenci cementu i dostawcy mogli zrozumieć dlaczego o tyle więcej wymaga się obecnie od zaczynów do cementowania odwierów 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 odwierów na nowych polach gazowych i naftowych są zwykle trudniejsze niż w poprzednich przypadkach.

### **2. Podstawy doboru zawiesin do cementowania odwierów**

Kiedy się dobiera odpowiedni skład zawiesin z cementu wiertniczego, mający zapewnić przedzielenie stref przez cały czas życia odwieru, 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 właściwości 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 właściwością jest elastyczność, gdyż pozwala ona by zaczyn mógł wytrzymać takie zabiegi zachodzące w odwiercie jak próby ciśnieniowe, roboty perforacyjne, operacje intensyfikujące wydobycie, eksploracja 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 zawsze 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 jakiejś 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 metakaolin 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 właściwości 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 okładziną muszą być prognozowane przed podjęciem prac.

Poszczególne rodzaje wymienionych wyżej elastycznych mieszanek 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 wiertrniczych 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 wiertrniczych, 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 ścisłe ustalonym rozkładzie wielkości ziarn, przy czym zwykle zalecanym jest zakres 250–400  $\mu\text{m}$  (4).

Mieszanka cementowa może być wzmacniona 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 przestrzeń 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 ścisłe 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 (otherwise 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.

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

Lateksy składają się z polimerów emulsyjnych, zwykle dostarczanych jako mleczne zawiesiny bardzo małych cząstek kulistych (zwykle o średnicy około 200–500 nm), które mogą zatyczać 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 (produkta 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 wewnętrz otworu.

Zawiesiny o małej zawartości lateksu, nie przekraczającej 10% masy cementu zwykłe 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.

Zawiesiny 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 odwierów. 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 warstwek i mikrowłókien, które łączą razem przeciwnie 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 microfibres 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 drganiami (3). Stosuje się je często gdy w mieszkankach 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 pękanie,
- 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 gestnieniem i dostrzegalnym stwardnieniem),
- niższy stosunek wody do cementu.

## 5. Spieniane mieszanki cementowe

Spieniane mieszanki cementowe są stosowane do wytwarzania bardzo lekkich zaczynów do cementowania odwierów w luźnych lub innych słabych utworach skalnych, w przypadku, gdy nie można stosować konwencjonalnych wodnych zaczynów cementów wierniczych. 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 pianka spełni swe zadanie (12). Cement podstawowy i dodatki są zawarte w zawiesinie z powietrzem lub gazowym azotem, by zmniejszyć gęstość zaczynu do żądanego poziomu, zwykle poniżej 1,32. Azot jest częściej stosowany do spieniania niż powietrze, ponieważ stosowanie azotu zapobiega stosowaniu wszelkich, najmniejszych nawet efektów napowietrzenia. Obie metody stosowane były z powodzeniem do cementowania odwierów. Spieniane mieszanki cementowe są powszechnie stosowane do cementowania odwierów 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 odwieru 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 hydracji spienianych mieszank 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 odwierów,

formacjami, które nie tolerują konwencjonalnych wodnych cementów. Mieszanka pianowana składa się z cementu bazowego (jak ISO Klasa C, G lub H, lub nawet cement aluminiowy czasami), zawierającego agenta pianującego, stabilizatora piany i inne dodatki, aby upewnić się, że pianka jest funkcjonalna (12). Cement bazowy i dodatki znajdują się w zawiesinie z powietrzem lub gazem, aby zmniejszyć gęstość zawiesiny do pożądanego poziomu, co jest zazwyczaj poniżej s.g. 1,32 (11,0 lb/US gallon). Nitrogen jest zazwyczaj preferowany do powietrza do pianowania, ponieważ małe efekty aeracji są zwykle unikane przy użyciu azotu. Oba metody dają udane cementowania. Mieszanka pianowana jest zazwyczaj stosowana do cementowania głębokich odwierów (13). Przygotowanie i testowanie w zawiesinie z powietrzem zostało standardyzowane międzynarodowo (14).

Pianowany cement ustawia się szybciej niż regularny cement lekki i ma dobrą moc kompresywną po ustawieniu. Ponadto, powietrze lub gaz tends to rozszerzać się, co przeciwdziała presji płynów i promuje elastyczność cementu. W niektórych głębokich i wysokociśnieniowych (HTHP) odwierach, istnieje potrzeba cementowania przez słabe formacje w strefach produkcyjnych i pianowany cement jest zazwyczaj najlepszym dostępnym rozwiązaniem do dobrego cementowania.

Hydratacja pianowanego cementu tworzy normalnie oczekiwane hydraty dla danego warunków odwieru.

Pianowany cement ma zarówno zalety, jak i wady (12), które zostaną omówione niżej:

### 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 wy pierania 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 płytke 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 zbytniego 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 mieszanki tych tlenków. Każdy z tych tlenków musi być stosunkowo dobrze spieczo ny. Jeżeli są one niedostatecznie spieczone, ekspansja zachodzi przed wystąpieniem skurczu w stwardniałym cemencie, jest więc nieefektywna w dłuższym okresie czasu. Zbytnie 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 zmniej-

- slurries normally have higher equivalent circulating densities (ECDs) in comparison. Difficulties in accurate prediction of ECD can lead to over-tightening 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

szenia wymiarów porów. W wyniku tego wytrzymałość spoiny na ścinanie znacznie wzrosła, a przepuszczalność układu cement-orurowanie 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 zachodzącego 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 pęcznające 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 skurzu 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 Raporcie 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 stwardniającej osłony cementowej w przestrzeni pierścieniowej zależy głównie od procesów prażenia tych tlenków.

## 7. Przeprowadzanie płuczki ilowej w cement

Przeprowadzanie płuczki ilowej w cement oparte jest na technologii oryginalnie opracowanej przez firmę Shell aktywowania kompozycji z płuczką wiertniczą z dodatkiem mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego 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 ilowej w cement (21–28), czego pierwotnym celem było stworzenie możliwości wiercenia i wypełniania otworów biegących 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 ilowych 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 (ggbfs) 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 ggbfs (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 ggbfs 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 ggbfs, which increases the CaO/SiO<sub>2</sub> ratio and reduces or eliminates the

dzielania stref w takich odwiertach.

Wodne płuczki wiernicze mogą być przeprowadzone w stwardniały zaczyn cementowy przy użyciu odpowiedniego aktywatora, takiego jak wodorotlenek sodu lub wapnia, w przypadku mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego (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 wielkopiecowego poddano w wątpliwość mechaniczną spoistość i możliwość przeprowadzania takiej płuczki w stwardniały zaczyn cementowy (29). Jednak stosowane w tym przypadku były bardzo aktywne przyspieszaczki, które naprawdopodobniej 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 wydobycia 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).

Główym 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 wierniczy klasy G) są wprowadzane do składu płuczki wierniczej zawierającej mielony granulowany żużel wielkopiecowy, 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 wielkopiecowy 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).

Popiół lotny i metakaolinit mogą pełnić podobną rolę co żużel: mogą być aktywowane alkaliami i wykazywać dobre narastanie wytrzymałości. Zostały one jednak znacznie słabiej zbadane niż mielony granulowany żużel wielkopiecowy (3, 34-36).

Nie wydaje się by w skali światowej przeprowadzanie płuczki w cement zastąpiło w znaczniejszym stopniu cementy wiertnicze, takie jak cement klasy G i klasy H, przy cementowaniu odwierów wiertniczych. Wynika to z rozważań logistycznych dla wielu stanowisk wiertniczych i wątpliwości, czy możliwe są wystarczające dostawy mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego wszędzie tam, gdzie zachodzi potrzeba ich stosowania w otworach poszukiwawczych i eksploatacyjnych. Jednak mogłoby z pewnością występować spore zapotrzebowanie na mielony granulowany żużel wielkopiecowy i na przetwarzanie płuczki w zawiesinę cementową w przypadku stosowania dodatkowej cieczy dystansującej przed skierowaniem plastycznych zawiesin cementowych do układów rur rozszerzanych, gdzie potrzebna odległość między oruowaniem a ścianą otworu i wystarczające przemieszczanie płuczki mogą być trudne do osiągnięcia.

Taka sytuacja może wystąpić kiedy przemieszczanie płuczki nie jest tak korzystne jak być powinno i pozostawia za sobą zbitą warstwę osadu płuczki na pierwszym stopniu cieczy dystansującej w najwęższym odcinku przestrzeni pierścieniowej. Użycie odpowiedniej dodatkowej cieczy dystansującej zawierającej mielony granulowany żużel wielkopiecowy pozwala na to, że zbita warstwa płuczki zostaje przeprowadzona w stwardniałą matrycę cementową na drugim stopniu cieczy dystansującej. To z kolei zwiększa ilość właściwego cementu twardniejącego w przestrzeni pierścieniowej, w której tworzy nieprzepuszczalną, trwałą powłokę cementową, wytrzymującą zmienne warunki panujące w otworze (tablica 1).

## 8. Różne plastyczne układy cementowe

### a) Kompozycje z cementem glinowym

Kompozycje z cementem glinowym znajdują zastosowanie w plastycznych mieszankach cementowych, ponieważ są one bardziej odporne na wahania temperatury w głębi otworu niż cementy portlandzkie. Należy zwrócić uwagę, że nazwy cement glinowy i cement z gliniów wapniowych są używane zamiennie przy określaniu tego cementu. Stwardniałe cementy portlandzkie łatwo pękają w kolejnych cyklach wahania temperatury, podczas gdy cementy glinowe mogą wytrzymać takie wahania. Powodem tego różnego zachowania jest brak wodorotlenku wapniowego w zaczynach cementów glinowych. W stwardniałych cementach portlandzkich występuje wodorotlenek wapniowy, który jest skłonny w takich warunkach do wykruszania się i przyczynia się do skurczu (37, 38). Stabilność temperaturowa jest szczególnie ważna przy stosowaniu cementów do zabezpieczania odwierów magazynujących gaz i odwierów geotermicznych.

W tych specjalnych mieszankach zawierających cement glinowy ten ostatni jest wykorzystywany jako podstawowy reagent w wytwarzanych *in situ* geotermicznych cementach z fosforanu wapnia z dwuwodoroortofosforanem sodowym  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  lub metafosforanem sodowym ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub> jako reagentem kwasowym (38).

Mieszankę popiół lotny – glinian wapniowy z dodatkiem polifosforanu sodowego opracowano jako odporny na  $\text{CO}_2$  cement do odwierów geotermicznych w temperaturach do 280°C (39). Cement ten był później stosowany do cementowania wielu odwierów geotermicznych w Stanach Zjednoczonych, Japonii i Indonezji. Cement ten miał większą odporność na karbonatyzację (40) i wykazywał bardzo dobrą przyczepność do metalowej obudowy, chroniąc w ten sposób odwerty przed korozją powodowaną działa-

Ductility of the hardened cement was increased by reinforcement of the SFCB cement with  $\alpha$ -alumina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ceramic fibres. The chemical affinity of the surfaces of the fibres with the cement slurry at 280°C in a hydrothermal environment played an important role in developing moderate bonding between the fibres and the SFCB cement matrix. Optimum fibre content was 1% wt under these conditions, which gave a fracture toughness around 2.7 times that of the non-reinforced cements (42).

### b) Liquid Cement Compositions

BJ Services *Liquid Stone* is a premixed storables well cementing slurry, which can be stored for up to at least 2 weeks (without alkali activation to induce setting and hardening) and remain safe for use. The cement and additives are all in the form of suspension or solution. A powerful retarder is needed to delay thickening and hardening of the cement prior to pumping downhole into position. Cements employed are normally ISO oilwell cements of Classes A, C, G or H.

With alkaline activation, the cementitious silicate hydration reactions start to take place. Depending upon the particular slurry composition, for optimum performance the activator (e.g. sodium silicate) may require there being a longer thickening time and greater control over compressive strength development. If this be so, then the *Liquid Stone* may have to be overactivated and compensated for, by there being a secondary retarder in the *Liquid Stone* slurry. When activated and pumped into position, the *Liquid Stone* cement compositions normally harden rapidly, and have better ductility than conventional Class G cement slurries employed in the usual way (43).

An alternative premixed storables well cementing slurry has been developed by Petrobras (44). The *Petrobras Storable Composition* contains ggbs with either some activator (0.01–13% wt) insufficiently activated or no activator, in a slurry of water or drilling fluid with no designated retarder added but with other additives like fluid loss controller, dispersant, heavyweight additive etc. added as considered appropriate. The activator is a strong base like NaOH or sodium silicate of low  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio, or a weak base of sodium carbonate  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or sodium silicate of high  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio.

This slurry should be kept in the liquid state for 72 hours or more with no designated set retarder in the composition. Strength enhancers, such as phosphates in concentrations 0.01–15% by weight of solids – BWOS, preferably 0.5–8% BWOS, and citrates of sodium, calcium and potassium can be added. Other components of the activator comprise the phosphate and citrate ions, plus EDTA, phosphonic acids, glutamic acid and their salts.

The *Petrobras Storable Composition* bears certain similarities to *Liquid Stone* and imparts ductility to the cementitious composition kept in suspension or solution with the cementitious slag.

### c) Modified Sorel Cement

BJ Services' *Magne Plus* cement (or Baker Hughes *Magne Set*) is basically a mixture of magnesium and calcium oxides, carbonates and sulphates, which react with water to produce complex polyhydrates that are unaffected by normal cement contaminants. They react with seawater and chloride brines to function as a modified *in situ* magnesium oxychloride (Sorel) cement (3, 45). Complex carbonate hydrate chloride hydrates are formed, which are very stable to downhole water. The thickening behaviour can be modified by suitable additives (46).

niem agresywnych cieczy (41). Składowa plastyczna stwardniającego zaczynu cementowego została zwiększena przez wzmacnienie za pomocą ceramicznych włókien z tlenku glinu ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Chemiczne powinowactwo powierzchni włókien do zawiesiny cementowej w 280°C w środowisku hydrotermicznym odgrywało ważną rolę w powstawaniu wiązania pomiędzy włóknami i matrycą z zastosowanej mieszaniny cementowej. W tych warunkach optymalna zawartość włókien wynosiła 1% masy, co zapewniało odporność na pękanie około 2,7 razy większą niż cementów nie wzmacnianych (42).

### b) Ciekłe mieszanki cementowe

Zestaw Liquid Stone firmy BJ Services jest wstępnie zmieszana z zawiesiną do cementowania odwiertów (bez aktywowania alkaliami dla wywołania wiązania i twardnienia), nadającym się do przechowywania (może być magazynowany przez okres co najmniej dwóch tygodni i przez cały ten okres nadaje się do stosowania). Zarówno cement jak i dodatki przygotowywane są w postaci zawiesiny lub roztworu. Potrzebny jest skuteczny opóźniacz by wstrzymywać gęstnienie i twardnienie cementu dopóki nie zostanie on przepompowany w głęb otworu na właściwe miejsce. Zwykle stosowane są cementy wiertnicze ISO klasy A, C, G lub H.

Aktywowanie alkaliami wywołuje reakcje hydratacji krzemianów o własnościach wiążących. Zależnie od składu zaczynu dla uzyskania korzystnych właściwości aktywator (na przykład krzemian sodu) może potrzebować dłuższego czasu gęstnienia i lepszej regulacji narastania wytrzymałości na ściskanie. Jeżeli zachodziłby ten przypadek, wówczas twardniejąca płuczka jest zbyt aktywna, co wymagałoby skompensowania dodatkowym opóźniaczem w zawiesinie Liquid Stone. Zestawy cementowe Liquid Stone poddane aktywacji i przepompowane na miejsce zwykle szybko twardnią i mają lepszą elastyczność niż zawiesiny ze stosowanego zwykle konwencjonalnego cementu klasy G (43).

Inną wstępnie zmieszana z zawiesiną do cementowania odwiertów, którą można przechowywać opracowała firma Petrobras (44). Petrobras Storable Composition zawiera mielony granulowany żużel wielkopiecowy albo z pewną ilością aktywatora (0,01–13% masy) i w tym przypadku jest za mało aktywna, albo bez aktywatora, w zaczynie zarobionym wodą lub w płuczce wiertniczej bez dodatku opóźniacza, ale z innymi dodatkami, takimi jak domieszka regulująca filtrację (wsiąkanie), domieszka dyspergująca, dodatek zwiększający masę właściwą itd., w odpowiednich ilościach. Aktywator jest silną zasadą, taką jak NaOH lub krzemian sodu o niskim stosunku SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, albo słabą zasadą, taką jak węglan sodu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lub krzemian sodu o wysokim stosunku SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O.

Zawiesina ta powinna utrzymywać płynność przez 72 godziny lub dłużej bez żadnego opóźniacza wiązania w swym składzie. Mogą być dodane środki przyspieszające narastanie wytrzymałości, takie jak fosforany, w stężeniach 0,01–15% masy substancji stałej, najlepiej 0,5–8%, i cytryniany sodu, wapnia i potasu. Inne aktywatory obejmują jony fosforanowe i cytrynianowe, oraz kwas werzenowy, kwasy fosfoniowe, kwas glutaminowy i ich sole.

Mieszanka Petrobras Storable Composition wykazuje pewne podobieństwo do mieszanki Liquid Stone i nadaje plastyczność mieszanicy cementowej utrzymywanej w stanie zawiesiny lub roztworu z żużlem o własnościach wiążących.

### c) Zmodyfikowany cement Sorela

Cement Magne Plus firmy BJ Services (albo Magne Set firmy Baker Hughes) jest głównie mieszanką tlenków, węglanów i siarczanów magnezu i wapnia, reagującą z wodą z utworzeniem złożonych

These cements show some ductility, but can only be utilised up to ca. 120°C at present. They can be used in specialist applications like correcting lost circulation problems, as a diverter to provide temporary zonal isolation, or as a kick-off plug in weak formations, and can be pumped similarly to conventional cements like Class G or Class H.

## 9. General Comments on the Ductile Cement Systems

Although in the above sections of this paper, ductile cement systems have been conveniently divided into various categories, in reality mixtures of various ductile cementing systems may be employed in the same cementing formulation. For example, 'flexible cements' involving various fibres or ground-up rubber (such as used car tyres) may also sometimes be 'reinforced' by foaming and/or latexes. Foamed cement compositions may be employed with latexes and/or expanding agents. Other combinations might be utilised too.

Ductile cement systems can be employed in expandable tubular systems (see later) and in conventional casings or liners across the reservoir zones. It is important that suitable ductility be achieved, so that cracks do not appear. Any cracking can lead to longer term shrinkage and/or the appearance of microannuli in the cemented annular spaces, which can further lead to gas migration or ingress of formation fluids.

## 10. Cements NOT Recommended for Ductility in Conventional Casings/Liners and in Expandable Tubular Systems

- (i) Flexible cements where the flexible agent decomposes under the prevailing well conditions should not be utilised. The main problem here is temperature stability. Even though metal and carbon fibres should ordinarily be stable at up to ca. 200°C, polypropylene fibres, for instance, which work satisfactorily up to ca. 120°C, should not be used at more elevated temperatures, where they become increasingly vulnerable to the occurrence of shrinkage. *Fibres, rubber particles and other 'pore fillers' should be checked for stability under downhole pressure/temperature conditions and for possible shrinkage during pre-testing under simulated downhole conditions as far as is possible experimentally.*
- (ii) Latex cements show critical temperature stability. No latexes are currently known to be stable above 176°C. Styrene-butadiene-rubber (SBR) latexes are the most stable, but none should ideally be utilised above ca. 150°C, so that they retain their stability and ductility within the hardened cement slurry.
- (iii) Expandable cements using CaO, SrO and/or MgO should not be severely dead burnt, otherwise there will be no expansion and no ductility due to their presence. Underburning to produce these oxides is no answer, because expansion arises before the onset of shrinkage in the hardened cement composition, giving rise to inadequate ductility and some shrinkage. *Pre-testing of the oxides must be undertaken to ensure that they are sufficiently dead burnt for the purpose in hand, but not excessively so.*
- (iv) Dicalcium silicate-silica (Class J) cements are not recommended, because of their high batch-to-batch variation and high propensity to bleed (47).

polihydratów, które są odporne na substancje zwykle wywołujące korozję zaczynu cementowego. Reagują one z wodą morską i solankami chlorowymi i działają jako zmodyfikowany in situ cement Sorela (zawierający tlenochlorek magnezu) (3, 45). Tworzą się złożone uwodnione węglany i uwodnione chlorki, które są bardzo odporne na działanie wody w głębi odwierturna. Na jego gęstnienie można wpływać za pomocą odpowiednich dodatków (46).

Cementy te wykazują pewną elastyczność, ale obecnie mogą być stosowane tylko do około 120°C. Mogą być one używane do zastosowań specjalnych, takich jak korygowanie zaniku krażenia, budowa bocznika dla tymczasowego rozdzielenia stref, albo do uszczelnień wzmacniających słabe utwory skalne, i może być pompowany podobnie jak cementy konwencjonalne, na przykład cement klasy G lub klasy H.

## 9. Ogólne uwagi o plastycznych mieszankach cementowych

Choć w poprzednich rozdziałach tego artykułu plastyczne mieszanki cementowe były dla wygody podzielone na różne kategorie, w rzeczywistości mieszanki różnych elastycznych zestawów do cementowania mogą być używane w tym samym materiale wiążącym. Na przykład „cementy elastyczne”, zawierające różne włókna albo rozdrobnioną gumę (taką jak zużyte opony samochodowe) mogą także być „wzmocnione” przez spienianie lub dodatek lateksu. Spieniane mieszanki cementowe mogą być stosowane z lateksem lub dodatkami wywołującymi pęcznienie. Mogą być także stosowane inne kombinacje.

Elastyczne mieszanki cementowe mogą być stosowane zarówno w przypadku układów rur rozszerzanych (opisanych niżej) jak i konwencjonalnych kolumn rur okładzinowych lub kolumn rur tracnych w strefach roponośnych. Wszelkie spękania mogą prowadzić do skurcza po dłuższym czasie lub pojawięcia się mikropierścieni w zacementowanych przestrzeniach pierścieniowych między kolumną rur okładzinowych i ścianami utworu skalnego, które mogą następnie ułatwić wnikanie gazów lub przedostawanie się cieczy złożowych.

## 10. Cementy NIE zalecane ze względu na elastyczność w konwencjonalnych kolumnach rur okładzinowych i rur tracnych oraz w układach rur rozszerzanych

- (i) Cementy elastyczne, w przypadku których środek nadający elastyczność rozkłada się w panujących w odwiercie warunkach, nie powinny być stosowane. Głównym problemem jest tu stałość temperatury. Mimo że włókna metalowe i węglowe powinny być zwykle trwałe do około 200°C, włókna polipropylenowe na przykład, które pracują zadowalająco do około 120°C, nie powinny być stosowane w wyższych temperaturach, w których stają się one coraz bardziej podatne na występowanie skurcza. Trwałość włókien, częstek gumy i innych "wypełniaczy porów" powinna być sprawdzana w warunkach ciśnienia i temperatury panujących w odwiercie, podobnie ewentualny skurcz, podczas wstępnych badań w symulowanych warunkach dna odwierturna, na ile jest to możliwe doświadczalnie.
- (ii) Cementy lateksowe wykazują skokową utratę trwałości przy wzroście temperatury. Nie są obecnie znane lateksy trwałe powyżej 176°C. Najtrwalsze są lateksy kauczuku butadienowo-styrenowego, ale żaden z nich nie powinien być sto-

(v) Expanding gases like hydrogen derived from reactive aluminium powder are not recommended either on technical grounds (most expansion arises before any shrinkage is likely to occur) or for health, safety and environmental (HSE) reasons (for hydrogen is explosive).

(vi) Where ggbs is employed (as in some secondary spacers), note should be taken that hydrogen sulphide can be emitted above ca. 70–80°C downhole. These emissions arise through hydrolysis of the sulphides and polysulphides found in small quantities (usually ca. 0.5–1.5% wt) in ggbs, when the surface films that normally obstruct hydration break down as the temperature rises (33). Suitable HSE precautions (like adequate ventilation) should be taken if ggbs be utilised.

## 11. Expandable Tubular Technology (ETT)

Technological developments, such as expandable tubular technology (ETT) go hand-in-hand with increased contamination resistance of the displaced cements and improved ductility for these cements. Without contamination resistance, a durable cement sheath for the well lifetime is highly unlikely. Ductility is 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.

Ductile cement compositions are wanted that will not only provide excellent zonal isolation downhole, but will also ideally last for the entire lifetime of the well, without any shrinkage or other forms of cracking taking place. (Conventional Class G or H cements without added ductility are liable to give shrinkage ca. 4% volume with the passage of time). The ductile cements should prevent gas migration and ingress of other 'nasties', such as from formation fluids, into the annular space, and thereby improve the security of the well itself. In addition, for well abandonment, the abandonment plugs need to have a stable secure cement sheath that lasts indefinitely.

Expandable well completions utilising expandable open hole liners (OHL), or expandable liner hangers (ELH) with conventional liner systems, are being increasingly employed for the cementing of critical wells or well sections. The cement sheaths are thin and thus need to have good tensile and bending strengths in addition to compressive strength, so that they are not damaged by well events like pressure testing, perforation, stimulation, production of oil/gas, plug-and-abandonment etc. The cementation of OHLs in particular requires to be improved for the following reasons:

- There is a very small annulus between the pipe (casing or liner) and the formation, which needs to be a good ductile cement bond.
- Drilling fluids can and often do heavily contaminate the relatively small quantities of cement being pumped through thousands of metres of drill pipe.
- Leak-off tests, as a result, have not been very successful, this requiring squeeze cement jobs (repair jobs) to be undertaken.
- OHLs in critical wells, in particular in slimhole wells (3), need to have properly zonally isolated cement sheaths.

The most promising developments with ETT appear to be in deepwater cementing, where the casing can be expanded in situ downhole and the lean, ductile cement sheath providing the necessary zonal isolation. There have sometimes been problems with conventional casing in that, when using different casing lengths of decreasing diameter with increased depth (the 'telescopic effect'),

- sowany powyżej 150°C, jeżeli mają one zachować swą trwałość i elastyczność w stwardniałym zaczynie cementowym.
- (iii) Składniki cementów ekspansywnych, a mianowicie CaO, SrO lub MgO nie powinny być prażone w zbyt wysokiej temperaturze, w przeciwnym razie nie wystąpi wzrost objętości i nie uzyska się elastyczności spowodowanej ich obecnością. Niedostateczne wypalenie tych tlenków nie stanowi rozwiązania, ponieważ ekspansja zachodzi przed początkiem skurcza w stwardniałej mieszance cementowej, powodując niedostateczną elastyczność i pewien skurcz. Trzeba wcześniej zbadać właściwości tlenków by upewnić się, że są one dla omawianego celu wystarczająco – ale nie nadmiernie – ostro wypalone.
  - (iv) Cementy krzemian dwuwapniowy-krzemionka (klasa J) nie są zalecane, ze względu na różnice własności w kolejnych partiach i dużą skłonność do oddawania mleczka cementowego (47).
  - (v) Gazy wywołujące porowatość, na przykład wodór pochodzący z reaktywnego proszku aluminium, nie są zalecane zarówno ze względów technicznych (znaczna część ekspansji zachodzi zanim może pojawić się jakikolwiek skurcz) jak i zdrowotnych, bezpieczeństwa i ochrony środowiska (gdyż wodór jest wybuchowy).
  - (vi) Gdy stosowany jest mielony, granulowany żużel wielkopiecowy (jak w przypadku niektórych zawiesin dystansujących), należy brać pod uwagę wydzielanie się siarkowodoru wewnętrz odwierutu w temperaturze powyżej 70°–80°C. Wydzielanie to zachodzi w wyniku hydrolizy siarczków i polisiarczków występujących w małych ilościach (zwykle około 0,5–1,5% masy) w granulowanym żużlu wielkopiecowym, kiedy błonka powierzchniowa, która zwykle nie dopuszcza do hydratacji, zostaje przerwana w wyniku wzrostu temperatury (33). Jeżeli ma być stosowany mielony granulowany żużel wielkopiecowy, należy ze względów zdrowotnych, bezpieczeństwa i ochrony środowiska przedsięwziąć odpowiednie środki ostrożności (takie jak właściwa wentylacja).

## 11. Technika Rur Rozszerzanych

Nowe osiągnięcia technologiczne, takie jak Technika Rur Rozszerzanych, idą w parze ze zwiększoną odpornością na korozję przełaczanych zawiesin cementowych i zwiększoną elastycznością tych zawiesin. Bez odporności na korozję nie można się spodziewać by osłona cementowa była trwała przez cały okres życia odwierutu. Elastyczność jest zdolnością twardniejących cementów do wypełnienia przestrzeni pierścieniowych w głębi odwierutu, tak by nie ulegały one po dłuższym czasie skurczowi i wynikającej z niego migracji gazu i przedostawania się innych cieczy złożowych.

Elastyczne mieszanki cementowe nie tylko zapewniają doskonałe zdystansowanie stref w głębi odwierutu, ale są zdolne zachować idealną trwałość przez cały czas życia odwierutu, bez skurcza lub innych procesów wywołujących pękanie. Konwencjonalne cementy klas G lub H o nie zwiększonej elastyczności mogą z upływem czasu wykazać skurcz około 4% objętości. Plastyczne mieszanki cementowe nie pozwalają na przemieszczanie się gazów i przedostawanie się różnych zanieczyszczeń, takich jak cieczy złożowe, do przestrzeni pierścieniowej, przez co poprawiają bezpieczeństwo samego odwierutu. Natomiast przy likwidowaniu odwierutu czopy likwidacyjne muszą mieć trwałą, niezawodną osłonę cementową, która będzie służyła przez czas nieokreślone długi.

Rozszerzane wykończenia odwiertów z użyciem rozszerzanych kolumn rur traconych w odcinkach otworów nie cementowanych i nie orurowanych albo rozprężanych mocowań rur traconych z konwencjonalnymi rurami traconymi są coraz częściej stosowane przy

the casing has sometimes run out before the reservoir zone has been reached. In this aspect ETT can be very cost effective.

In Table 2 (see later) some basic information connected with mechanical designs for well cementing formulations is given for clarity.

The international well cementing service companies have developed their own computerised modelling systems for predicting downhole properties of oilwell cements by focusing upon the mechanical properties at different stages of the well development:

- Halliburton, using finite element analysis (*WellLife®*)
- Schlumberger, with their stress analysis model (*SAM®*)
- BJ Services, employing their own stress analysis model (*CM Vision®*).

These computerised modelling systems, although initiated in the late 1990s are in essence 21st century well cementing technology in their applications for cementing critical wells and well sections.

Finite element analysis employs finite element methods (grid systems), and tends to give better coverage of likely debonding than the current stress analysis models, but are less stable than the latter, occasionally causing the programs to crash during modelling, thus necessitating re-modelling. All three models have been successfully utilised to date in field operations.

## 12. Optimising Fluids Displacement

Successful fluids displacement (drilling mud by spacer and spacer by cement) for securing good cement placement (48, 49) is very important. This is particularly so in wells containing expandable tubulars due to the difficulties involved in seeking to ensure adequate centralisation of the casing in the wellbore. As a result, with the latter there would be a high propensity for a narrow and often eccentric annulus to arise, which would promote channeling and mud cake formation particularly from by-passed mud especially when gelled. Cement does not thicken (set) and harden properly even if only moderately contaminated by mud (50), which would negatively affect predicted reaction rate together with lack of adequate zonal isolation. Therefore there must be resistance to cement contamination, which means that there needs to be no by-passing of one fluid by another.

Hence a total fluids management scheme must be put into practice for cementing these wells. Spacers should be used in all instances and sometimes a two-stage spacer set up needs to be employed. This often means using a conventional spacer system followed up by mud-to-cement conversion using pfa, ggbs or metakaolin, so that any residual mud filter cake resulting from poor annular clearance can be 'mopped up' by conversion to a hardened cement containing C-S-H. This additional 'pre-cementing' augments that obtained from the actual designated cement system and should give excellent zonal isolation.

Cementing simulator software (e.g. Schlumberger's CemCADE®, Halliburton's OPTICEM®, BJ Services' CMFACTS PLUS®) evaluates well parameters, including casing standoff, and recommend flow regimes, preflushes and volumes, and pumping rate sequences for optimum fluid displacement. Gelled mud needs to be removed from the annulus before placing cement there. These software packages are regularly updated and give broadly comparable results for use in downhole cementing. They must not be confused with the available software packages for mechanical design of well cement slurries for (ideally) overcoming well events during the lifetime of the well.

cementowaniu trudnych odwierów lub odcinków odwierów. Osłony cementowe są cienkie i dlatego oprócz wytrzymałości na ścisanie muszą mieć dobre wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, tak by nie uległy uszkodzeniu w wyniku zmiennych warunków wywołanych w odwiercie próbami ciśnieniowymi, robotami perforacyjnymi, zwiększeniem wydobycia ropy lub gazu, zaczopowywaniem i likwidowaniem odwiertu itd. Udoskonalenia wymaga zwłaszcza cementowanie otworów nie orurowanych, z następujących powodów:

- Przestrzeń pierścieniowa pomiędzy kolumną rur (okładzinowych lub traconych) i skałami tworzącymi ścianę otworu, która musi być wypełniona dobrze związaną, plastyczną zawiesiną cementową, jest bardzo wąska.
- Płuczki mogą – i często tak się dzieje – poważnie zanieczyszczać stosunkowo małe ilości cementu, które są przepompowywane przez tysiące metrów rury płuczkowej.
- Próby szczelności – w rezultacie – nie były zbyt pomyślne, co grozi koniecznością podejmowania prac wtłaczania cementu (prace naprawcze).
- Kolumny rur traconych w odwierach nie cementowanych i nie orurowanych w przypadku odwierów trudnych, zwłaszcza odwierów o małej średnicy otworu (3) muszą mieć właściwie przedzielone strefy osłon cementowych.

Najbardziej obiecujące postępy w Technice Rur Rozszerzanych zachodzą w cementowaniu głębokowodnym, w którym kolumna rur okładzinowych może być rozszerzana in situ w głębi otworu i osłona z chudej, plastycznej zawiesiny cementowej zapewnia potrzebne oddzielenie stref. Występują tu niekiedy problemy z konwencjonalnymi kolumnami rur okładzinowych polegające na tym, że przy stosowaniu różnych długości rur okładzinowych o malejącej z rosnącą głębokością średnicy („efekt teleskopowy”), obudowa niekiedy kończy się zanim osiągnięta zostaje strefa roponośna. W tym aspekcie Technika Rur Rozszerzanych może być bardzo opłacalna.

W tablicy 2 podane zostały niektóre podstawowe własności mechaniczne potrzebne do projektowania cementowania odwierów.

Międzynarodowe przedsiębiorstwa świadczące usługi cementowania odwierów opracowały swoje własne skomputeryzowane systemy modelowania i prognozowania własności cementów wiertniczych w odwierach z uwzględnieniem mechanicznych własności w różnych stadiach realizacji odwiertu:

- Przedsiębiorstwo Halliburton, z zastosowaniem analizy elementów skończonych (WellLife),
- Przedsiębiorstwo Schlumberger, z zastosowaniem swego modelu analizy naprężeń (SAM),
- Przedsiębiorstwo BJ Services, wykorzystujące swój własny model analizy naprężeń (CM Vision).

Te komputerowe systemy modelowania, choć zapoczątkowane w późnych latach dziewięćdziesiątych, są w istocie technologią cementowania odwierów XXI wieku stosowaną przy cementowaniu trudnych odwierów i odcinków odwierów.

Analiza elementów skończonych stosuje metody elementów skończonych (siatki obliczeniowe), i stara się lepiej uwzględnić możliwe odspojenie niż obecnie stosowane modele analizy statycznej, ale jest mniej pewna i dlatego wymaga przerobienia. Wszystkie trzy modele są dotychczas z powodzeniem stosowane w pracach w terenie.

## 12. Optymalizacja wypierania płynów

Bardzo ważne dla zapewnienia dobrego ułożenia zawiesin cementowych jest udane wypieranie cieczy (płuczki wiertniczej) przez ciecz

At the post-cementing end of the cementation, there needs to be examination of cement sheaths when the reservoir is being managed, such as when shutdowns arise and when production of hydrocarbons re-starts. For this, there needs to be greater liaison between drilling and completions engineers and reservoir engineers, so as to ensure that the cement sheaths withstand as far as possible reservoir conditions and effects of long term earth tremors and pressures within the rock formations upon the casing and/or liner.

## 13. Application of the Finite Element Method (51)

A series of mechanical properties, like values of Young's Modulus, Poisson's Ratio, compressive strength, bending strength etc. are fed into the model for the casing, cement and each type of formation rock. FEM calculations for various downhole scenarios indicate strong interaction between sealant behaviour, and in situ formation stresses, formation properties, well completion parameters and the well operating envelope. Predictions for borehole sealing leakage have been carried out for both 2- and 3-dimensional models. The current model utilised is mainly 2-dimensional. 3-dimensional modelling suggests that reservoir depletion induces vertical strains in sealant and casing. With non-shrinking or expanding cements, depletion is not critical for cement cracking. Softer cements are normally better here for preventing compressive shear failure.

The sealant behaves in one of three ways depending upon the input conditions, namely remaining intact (no damage), microannulus arising between sealant and casing formation, or failing through tensile/shear deformation. The sealant composition chosen must satisfy requirements of the FEM under the particular downhole conditions of the well section, so that long term shrinkage in particular can be avoided.

Well cementing failure is due largely to in situ stress conditions. For instance, if the sealant Young's Modulus is greater than that of the rock formation, the sealant can fail from tensile cracking when pressure/temperature within the casing/liner rises. Also, cement slurry composition must satisfy all the mechanical parameters studied using FEM together with the desired downhole cementing properties for effecting the sealing.

Basically the outcome of the FEM approach for cement integrity gives one of two answers for each cement composition studied under given well conditions. EITHER the sheath is intact and, if so, how far are the properties from the elastic limit(s)? OR the sheath has failed with debonding and/or cracking. The cement composition proposed for this well in the latter instance must be rejected and reformulated.

The main well events that promote stresses are set out in Table 1 (51) below:

Table 1

### WELL EVENTS PROMOTING STRESSES

Event	Stress Promoter
Cement Hydration	Shrinkage
Pressure Testing	Pressure
Well Completions	Pressure and Temperature
Hydraulic Fracturing	Pressure and Temperature
Hydrocarbon Production	Pressure and Temperature

przedzielającą i cieczy przedzielającą przez cement) (48, 49). Jest to szczególnie ważne w odwiertach, w których zastosowano rozszerzane rury, w związku z trudnościami w zapewnieniu odpowiedniego wycentrowania kolumny rur okładzinowych w odwiercie. Ich wynikiem jest skłonność do powstawania wąskiej i często niewspółśrodkowej przestrzeni pierścieniowej, co może sprzyjać tworzeniu się kanałów i powstawaniu brył ze szlamu, zwłaszcza z płuczki ilowej nie w pełni wypartej, zwłaszcza gdy jest ona przeprowadzona w żel. Cement nie gęstnieje (nie wiąże) i nie twardnieje właściwie nawet jeśli jest tylko nieznacznie zanieczyszczony przez płuczkę (50); wpływa to ujemnie na prognozowaną szybkość reakcji i prowadzi do braku odpowiedniego przedzielenia stref. Musi się więc przeciwdziałać zanieczyszczaniu cementu, co oznacza, że nie można tam dopuścić do omijania jednej cieczy przez drugą.

Stąd przy cementowaniu tych odwierów musi być wprowadzony do praktyki ogólny plan zarządzania cieczami. We wszystkich przypadkach powinny być używane cieczce przedzielające, a niekiedy musi być zastosowany dwustopniowy system cieczy przedzielających. Oznacza to często użycie konwencjonalnego systemu cieczy przedzielających, po którym następuje przeprowadzenie płuczki ilowej w cement przy użyciu popiołu lotnego, mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego lub metakaolinitu, tak że powstałe z płuczki warstwy filtracyjne w wyniku kiepskiego prześwitu przestrzeni pierścieniowej mogą zostać "wchłonięte" przy przeprowadzeniu płuczki w stwardniały cement zawierający C-S-H. To dodatkowe "wstępne cementowanie" uzupełnia właściwe cementowanie, co powinno zapewnić doskonałe przedzielenie stref.

Oprogramowanie symulujące cementowanie (na przykład CemCA-DE firmy Schlumberger, OPTICEM firmy Haliburton, CMFACTS PLUS firmy BJ Services) pozwala wyznaczyć parametry odwieru, wraz z odstępami kolumn rur okładzinowych, i zalecane warunki przepływu, wstępnego przepłukiwania i objętości oraz kolejne szybkości pompowania dla korzystnego przetaczania cieczy. Przeprowadzona w żel płuczka musi być usuwana z przestrzeni pierścieniowej przed wprowadzeniem tam cementu. Te pakiety programowe są regularnie aktualizowane i dają bardzo porównywalne wyniki do wykorzystywania w cementowaniu otworów. Nie należy ich mylić z dostępnymi pakietami programowymi do projektowania zawiślin do cementowania odwierów na podstawie własności mechanicznych utworu skalnego dla (idealnie) opanowanych operacji przeprowadzanych w odwiercie w czasie życia odwieru.

Po zakończeniu cementowania, kiedy złoże roponośne jest oddawane do eksploatacji, lub na przykład kiedy po wystąpieniu przestoju ponownie uruchamiane jest wydobycie ropy, konieczne jest zbadanie osłony cementowej. W tym celu konieczna jest ścisła łączność pomiędzy inżynierami od wiercenia i wyposażania odwieru oraz inżynierami od eksploatacji złoża ropy, tak by możliwie najlepiej zapewnić wytrzymywanie przez powłoki cementowe warunków złożowych i wpływu długotrwałych wstrząsów gruntu i ciśnień w utworach skalnych na kolumny rur okładzinowych i kolumny rur traconych.

### **13. Zastosowanie metody elementów skończonych (51)**

Szereg własności mechanicznych, takich jak wartości modułu Younga, współczynnika Poissona, wytrzymałości na ściskanie, wytrzymałości na zginanie itd., są wprowadzane do modelu dla określonych rur okładzinowych, określonego cementu i wszystkich występujących rodzajów formacji skalnej. Obliczenia metodą elementów skończonych dla różnych scenariuszy otworów wykazują silne wzajemne oddziaływanie pomiędzy zachowaniem się substancji uszczelniającej i naprężeniami utworu skalnego in situ, własnościami

Fluid Injection	Temperature
Formation Movement	Load
Perforation	Shock Wave
Subsequent Drilling	Shock Wave

To date the FEM has been successful in overcoming debonding and shrinkage, and giving strong bonding that has withstood well events for real well cementing compositions based upon simulated prediction data. For the Shearwater Field in the North Sea, improved cement designs were needed to avoid recurrences of annular pressure that caused microannuli to develop. Foamed cementing with HSR Class G cement and optimising the additives and procedures produced the desired ductility and overcame the problem (52).

### **14. Application of the Stress Analysis Models (53-55)**

These are basically analytical approaches involving steel (casing/liner), cement and rock formation as the three major materials factors. Stresses are calculated and prediction of debonding of the cement sheath, when a temperature or pressure variation arises in the wellbore, is made. Each of the well events itemised in Table 1 will generate a new (and typically more severe) state of stresses in the cement sheath. If the cement mechanical stresses cannot sustain the new state of stress, the cement sheath will be affected by serious damage, such as cracks, failure and debonding from the casing. The well as a whole is not considered. The program analyses the well at one horizontal section at a time, i.e. at one well specific depth. It is left to the user to decide which sections are most affected by variations in wellbore conditions. This approach was used successfully in a difficult-to-drill area with MSR Class H cement reinforced with spheres and fibres in Eastern Venezuela (55).

For clarity, some of the basic aspects connected with the mechanical design of well cementing formulations are depicted in Table 2 below.

Table 2

#### **BASIC INFORMATION ON MECHANICALLY DESIGNED CEMENTING FORMULATIONS**

- Ductile cement compositions are those which are mouldable into completely filling the annular space (annulus) between the formation and the metal casing or liner.
- Well sealant failure is largely due to in situ stress conditions. For instance, if the sealant's Young's Modulus is greater than the formation's Young's Modulus, the sealant can fail from tensile cracking under pressure/temperature within the casing/liner.
- If the cement mechanical stresses cannot sustain the new state of stress, the cement sheath will be affected by serious damage, such as cracks, failure and debonding from the casing/liner. The consequences may be total loss of zonal isolation.
- Lower compressive strength cements tend to be more ductile than other cements and are generally better for withstanding stress cycling.
- Young's Modulus (YM) is correlated with compressive strength and Poisson's Ratio (PR) is correlated with flexural strength. Some examples of these parameters in individual instances are:

utworu skalnego, parametrami uzbrojenia odwieru i obudową eksploracyjną odwieru. Sporządzono prognozy przeciekania przez uszczelnienie odwieru dla modelu 2- i 3-wymiarowego. Obecnie używany jest głównie model dwuwymiarowy. Trójwymiarowy model zakłada, że wyczerpanie złoża wywołuje pionowe odkształcenia substancji uszczelniającej i rur okładzinowych. W przypadku cementów bezskurczowych lub ekspansywnych wyczerpanie złoża nie jest krytyczne dla pękania cementu. Stwardniałe cementy o większej składowej plastycznej pozwalają zwykle lepiej zapobiegać zniszczeniu osłony przez ścinanie przy ściskaniu.

Uszczelniacz może wykazywać różne zachowanie zależnie od warunków wyjściowych, mianowicie pozostaje nienaruszony (nie ma uszkodzeń), pomiędzy uszczelniaczem i kolumną rur okładzinowych tworzy się mikropierścienie, albo następuje zniszczenie przez odkształcenie spowodowane rozciąganiem i ścinaniem. Wybrany skład uszczelniacza musi spełniać wymagania metody elementów skończonych w określonych warunkach dolnego odcinka odwieru, by uniknąć wystąpienia po dłuższym czasie skurczu.

Zniszczenie osłony cementowej odwieru jest powodowane w dużym stopniu występowaniem naprężeń in situ. Na przykład jeżeli moduł Younga uszczelniacza jest większy niż moduł Younga utworu skalnego, uszczelniacz może ulec zniszczeniu w wyniku pękania pod wpływem rozciągania kiedy wzrasta ciśnienie i temperatura w kolumnie rur okładzinowych i kolumnie rur traconych. Przy wykonywaniu uszczelnienia również skład zaczynu cementowego musi być odpowiedni dla wszystkich parametrów określanych metodą elementów skończonych, włącznie z żądanymi własnościemi osłony cementowej.

Zasadniczo wynik zastosowania metody elementów skończonych do spójności cementu daje jedną z dwóch odpowiedzi dla każdego rozważanego składu cementu w danych warunkach odwieru. ALBO powłoka nie zostanie uszkodzona, a – jeżeli tak – jak daleko są jej własności od granicy sprężystości? ALBO też powłoka zostanie uszkodzona z odspojeniem wiążania i popękaniem. Skład cementu zaproponowany dla tego odwieru musi być w tym drugim przypadku odrzucony i ponownie ustalany.

Główne procesy zachodzące w odwiercie, które sprzyjają powstawaniu naprężeń, zestawione zostały w tablicy 1 (51)

Tablica 1

#### PROCESY ZACHODZĄCE W ODWIERCIE SPRZYJAJĄCE POWSTAWANIU NAPRĘŻEŃ

Proces	Czynnik sprzyjający
Hydratacja cementu	Skurcz
Próba ciśnieniowa	Ciśnienie
Wykańczanie odwieru	Ciśnienie i temperatura
Szczelinowanie hydrauliczne	Ciśnienie i temperatura
Otrzymywanie węglowodorów	Ciśnienie i temperatura
Wtaczanie cieczy	Temperatura
Ruchy utworu skalnego	Obciążenie
Roboty perforacyjne	Fala uderzeniowa
Późniejsze wiercenie	Fala uderzeniowa

Po dzień dzisiejszy metoda elementów skończonych odnosi sukcesy w zapobieganiu zrywania wiążania i skurczu i zapewnianiu silnego związania ze ścianą otworu, wytrzymującego procesy zachodzące w odwiercie przy stosowaniu rzeczywistych kompozycji do cementowania odwierów opartych na symulowanych danych prognozowych. W przypadku pola naftowego Shearwater Field na Morzu Północnym konieczne było poprawienie zaprojektowa-

	YM (in GPa)	PR
Formation - Salt	8.0	0.2
Formation - Sand	0.001	0.1
Casing	200	0.3
Cement - Lead Slurry	0.001	0.1
Cement - Tail Slurry	8.0	0.2

- The basis of the calculations is to measure stresses and strains within the well at different depths and positions, so as to ascertain whether the cement sheath will survive intact, or crack/produce a microannulus, that would promote shrinkage and/or ingress of formation fluids including gas migration.

#### 15. Significance and Implications for Oilwell Cement Producers of the Use of Ductile Cement Compositions in Well Cementing

Concern has been expressed in recent times by various manufacturers and suppliers of oilwell cements about the advent of mechanical designs for well cementing formulations for certain deep or otherwise critical wells and also about expandable tubular technology. Such concern arises because of the lower demand for the ISO Classes of oilwell cement, particularly G or H in these formulations. With certain mechanical sealing systems, there is no current demand (as yet!) for cement sheaths in obtaining zonal isolation.

However, the situation for these manufacturers and suppliers is not as grim as it might sound, because overall the demand for Class G and H cements should not fall appreciably. The reasons for this are as follows:

- The critical well sections that are being utilised for oilwell cements are the deeper ones, which ordinarily require much less cement than the surface and intermediate casings, and sometimes the mechanical junctions of multilateral wells.
- Ductile cementing compositions are the '*added value*' products of the well cementing service companies and cost more for the operators than Class G or H cements with suitable additives in the traditional way. Indeed Class G or H cement is actually used in many of these ductile cement compositions as the base cement. However, the cement manufacturers are often not told and know nothing about the specialist uses, where their oilwell cements are being employed, because of perceived '*commercial confidentiality*' on the part of the service companies.
- The economics of ductile cement compositions along with expandable tubing technology (where applied) are much more expensive than conventional well cements and depend for their long term viability and cost effectiveness upon whether (as is said) 'the cement sheaths have been designed to last for the entire well lifetime'. Well lifetimes can vary enormously depending upon the productivity of each individual well. Well lifetimes can be ca. 3-30 years or more. Although early results look promising, it is extremely unlikely that production will not stop at some particular time for workovers (repair jobs) because of '*unforeseen events*'. In such circumstances, the long-term economics would look less attractive.
- With mechanical seals and no cement sheaths, there is no protection against corrosion from within the well, like sulphide corrosion, which can severely damage the metal casings/liners in numerous instances.
- With the employment of ductile cement compositions, should there be a cementing problem, there might be difficulties in

nego składu mieszanki betonowej dla uniknięcia powtarzającego się narastania ciśnienia w przestrzeni pierścieniowej, które powodowało powstawanie mikropierścieni. Żądana plastyczność i rozwiązanie problemu udało się uzyskać dzięki zastosowaniu spiejanego zaczynu z cementem o dużej odporności na siarczany klasy G i optymalizacji dodatków (52).

## 14. Zastosowanie modeli analizy naprężeń

Jest to zasadniczo podejście analityczne, obejmujące jako trzy główne czynniki materiałowe stal (rury okładzinowe i rury tracone), cement i utwór skalny. Wyliczane są naprężenia i sporządzana jest prognoza odspojenia cementowej powłoki pod wpływem zmian temperatury lub ciśnienia w odwiercie. Każdy z wyszczególnionych w tablicy 1 procesów w otworze wytwarza nowy (i z reguły poważniejszy) stan naprążen w powłoce cementowej. Jeżeli stwardniały cement nie może wytrzymać nowego stanu naprążen, powłoka cementowa ulega poważnemu uszkodzeniu, takim jak pęknięcie i odspojenie od kolumny rur okładzinowych. Nie rozważa się odwiertu jako całości. Program analizuje na raz otwór w jednym odcinku poziomym, to znaczy na jednej określonej głębokości otworu. Pozostawia się do decyzji użytkownika, na które odcinki zmiany warunków panujących w odwiercie wywierają największy wpływ. To podejście było stosowane z powodzeniem we wschodniej Wenezueli, na obszarach trudnych do wiercenia, z cementem o średniej odporności na siarczany klasy H wzmacnianym kulkami i włóknami (55).

Dla zilustrowania w tablicy 2 przedstawiono niektóre z podstawowych aspektów projektowania składu mieszanki do cementowania odwiertów na podstawie własności mechanicznych.

Tablica 2

### PODSTAWOWE DANE POTRZEBNE DO PROJEKTOWANIA RECEPTURY MIESZANEK DO CEMENTOWANIA NA PODSTAWIE WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH

- Plastyczne mieszanki cementowe to te, które są zdolne do kompletnego wypełnienia przestrzeni pierścieniowej pomiędzy utworem skalnym i metalową kolumną rur okładzinowych lub kolumną rur traconych.
- Zniszczenie uszczelnienia otworu jest w dużym stopniu spowodowane warunkami naprążen *in situ*. Na przykład jeżeli moduł Younga uszczelnienia jest większy niż moduł Younga utworu skalnego, uszczelnienie może ulec uszkodzeniu w wyniku pękania przy rozciąganiu w warunkach ciśnienia i temperatury panujących w kolumnie rur okładzinowych lub kolumnie rur traconych.
- Jeżeli cement nie może wytrzymać nowego stanu naprążen mechanicznych, powłoka cementowa ulegnie poważnemu uszkodzeniu, takim jak pęknięcie, rozerwanie, odspojenie od kolumny rur okładzinowych lub kolumny rur traconych. Konsekwencją tego może być całkowita utrata izolacji pomiędzy strefami.
- Stwardniałe cementy o mniejszej wytrzymałości na ściskanie mają zwykle większą składową plastyczną niż inne cementy i ogólnie lepiej wytrzymują występujące okresowo naprążenia.
- Moduł Younga jest związany z wytrzymałością na ściskanie, a współczynnik Poissona z wytrzymałością na zginanie. Oto kilka przykładów tych parametrów dla konkretnych przypadków:

	Moduł Younga w GPa	Współczynnik Poissona
Utwór skalny - sól	8,0	0,2
Utwór skalny - piasek	0,001	0,1
Kolumna rur okładzinowych	200	0,3
Cement - wstępna partia zaczynu wprowadzana do otworu	0,001	0,1
Cement - końcowa partia zaczynu	8,0	0,2

identifying the precise cause of the problem (human error? cement? additives? other?). This might lead to a conventional oilwell cement utilised in the ductile cement composition being wrongly blamed for whatever cementing problem that might arise in practice.

- (vi) Because of high costs associated with ductile cement compositions and expanding tubular technology, it is very likely that surface and intermediate casings wherever possible are likely to be cemented with conventional oilwell cements like Class G and H in the future. After all, these casings use up the bulk of the oilwell cements employed for the cementing of each well.
- (vii) Since worldwide exploration and production of oil and gas is increasing, there will be plenty of non-critical wellbore sections that for reasons of cost effectiveness will continue to be successfully cemented by conventional oilwell cements.
- (viii) So, taking into account the aforementioned possibilities, although some loss in market share for conventional oilwell cements such as Classes C, G and H could arise, overall this should not be very great. This means that these Classes of oilwell cement are not on the point of becoming obsolescent for well cementing.
- (ix) The previous paper in this series (2) drew attention to the shortcomings that can and do arise when standard oilwell cements like those of Classes G and H are replaced by construction cements that are likely to be marketed for a few dollars/euros per tonne. Such utilisation of construction cements as a perceived cheaper alternative to added value oilwell cements like Class G and H, has a high potential to be a false economy resulting in additional downhole remedial action costing millions of dollars/euros.

## 16. Possibilities for Future ISO Standardisation

Because of increased global interest in the use of mechanical designs for assessing the suitability of well cementing slurries for cementing critical wells (or critical well sections), attempts are now being made to introduce international standardisation in this area. The difficulties involved are summarised below:

- Mechanical properties like Young's Modulus (YM) and Poisson's Ratio (PR) are highly dependent upon how and where the respective stresses and strains are precisely measured.
- For example, data obtained from triaxial test methods and those from modified UCAs (ultrasonic cement analysers) produce very different results for these parameters often differing by an order of magnitude.
- It is not possible to say whether finite element methods are better than stress analysis methods or vice versa – current work shows that both method types offer promise.
- It is important that libraries of mechanical properties data used for well lifetime predictions for different cement systems are carried out with **analogous procedures** for both experimentation and simulation, so that in relative terms like is being compared with like, and this can enable reliable comparisons to be made.
- Well lifetime can vary considerable depending upon well productivity for oil and/or gas. Whilst it might be possibility to design for well lifetime durability in a short life well, in a long life well (subject to earth tremors and other events, who is to say **just now** that such long term durability is 100% predictable in

- Podstawą obliczeń jest pomiar naprężeń i odkształceń w otworze na różnych głębokościach i w różnych miejscach, dla sprawdzenia czy powłoka cementowa przetrwa nieszkodzona, czy popeka lub czy utworzy mikropierścienie, co sprzyjałoby skurczowi i przedostawaniu się plynów z utworu skalnego oraz migracji gazów.

## **15. Znaczenie i implikacje dla producentów cementu wiertniczego stosowania plastycznych mieszank cementowych do cementowania odwiertów**

W ostatnim czasie przez różnych producentów i dostawców cementów wiertniczych wyrażane jest zaniepokojenie na temat wprowadzenia projektowania receptury na mieszankę do cementowania odwiertów na podstawie własności mechanicznych w przypadku niektórych odwiertów głębokich lub z innego powodu trudnych, a także na temat Techniki Rur Rozszerzanych. Zaniepokojenie to występuje ze względu na mniejsze zapotrzebowanie na cement wiertniczy różnych klas ISO, szczególnie klasy G lub H, przy stosowaniu tych receptur. W przypadku niektórych mechanicznych systemów uszczelniających nie ma obecnie zapotrzebowania (dotychczas!) na powłoki cementowe dla przedzielania stref.

Jednak sytuacja tych producentów i dostawców nie jest tak groźna jak by się mogło wydawać, ponieważ ogólnie rzecz biorąc zapotrzebowanie na cementy klas G i H nie powinno spaść znacznie. Powody tego są następujące:

- (i) Trudne odcinki odwiertów, w których stosowane są cementy wiertnicze są położone głębiej, co zwykle wymaga znacznie mniej cementu niż kolumna rur wstępna i pośrednie, czy niekiedy mechaniczne połączenia otworów rozgałęzionych.
- (ii) Plastyczne mieszanki do cementowania są produktami „z wartością dodaną” przedsiębiorstw świadczących usługi cementowania odwiertów i kosztują operatorów odwiertów więcej niż tradycyjnie stosowane z odpowiednimi dodatkami cementy klas G i H. Cement klasy G lub H jest obecnie używany w wielu plastycznych mieszankach cementowych jako spoiwo podstawowe. Jednak producenci cementu często nic nie wiedzą o specjalnych zastosowaniach, w których ich cementy wiertnicze są używane, z powodu dającego się zauważać „poufnego charakteru kontaktów handlowych” ze strony przedsiębiorstw świadczących usługi cementowania.
- (iii) Koszt plastycznych mieszank cementowych i Technologii Rur Rozszerzanych (jeżeli jest stosowana) jest znacznie wyższy niż konwencjonalnych cementów wiertniczych i zależy od ich długoterminowej żywotności i efektywności kosztowej, na które (jak powiedziano) „powłoki cementowe zostały zaprojektowane, tak by wytrzymały cały okres życia odwiertu”. Okres życia odwiertu może wynosić około 3–30 lat lub więcej. Choć wstępne wyniki wydają się obiecujące, jest w najwyższym stopniu nieprawdopodobne by eksploatacja nie została zatrzymana w pewnym określonym czasie dla oczyszczenia odwiertu (prac naprawczych) ze względu na „nieprzewidziane wydarzenia”. W takich okolicznościach długoterminowa ekonomika może wyglądać mniej atrakcyjnie.
- (iv) Przy uszczelnieniach mechanicznych i nie stosowaniu powłok cementowych nie ma ochrony przed korozją od wewnętrz otworu, taką jak korozja siarczkowa, która w wielu przypadkach może poważnie uszkodzić metalowe kolumny rur okładzinowych i kolumny rur traconych.

advance?

- For possible ISO standardisation, the issue of how YM, PR and other mechanical data should be collected on an agreed defined basis for enabling international comparisons to be made will need to be sorted out. Questions need to be asked and also answered about whether we need just YM, PR, compressive strength, tensile strength, bending strength, and a few other related properties to be considered.
- However, other questions need to be posed about what should be done concerning other properties that might be thought of as making a contribution to ductility (or otherwise). Such properties include heat of hydration, thermal conductivity, thermal expansion, volumetric specific heat, cohesion, angle of friction, compressive fracture energy, tensile fracture energy, hardening gradient, hardening type etc. The answers to these broad questions will need to be addressed for standardisation purposes.
- New mathematical methods may need to be considered along with the existing ones for the longer term.
- For example, mesh-free methods (otherwise known as meshless methods - MLM) can not only accommodate complex problems in the mechanics of solids, structures and fluids but can do so with a significant reduction in processing time. Whilst MLM techniques are not yet fully mature, it is already evident that they are likely to revolutionise engineering analysis (56). They have the potential in the future to solve real world problems and to contribute towards further advancements in numerous fields, including well construction and long term durability.
- The different types of ductile cement formulations cannot be reliably compared with each other on a straightforward comparative basis.
- For instance, expanding agents like CaO, SrO and MgO are very dependent in their reactivity upon the extent of calcination during manufacture. Three qualitative states of calcination can be defined:
  - When lightly burnt – react quickly before shrinkage appears, so no real protection is offered;
  - Totally dead burnt – useless as the oxides become effectively non-reactive and no expansion is given;
  - Dead burnt but not too dead burnt - ideal for giving slow expansion to combat shrinkage as the latter starts to slowly develop.

Also, latexes tend to lose stability above 150°C and the most stable SBR latexes are only stable up to ca. 176°C.

- There is no evidence to suggest that one type of chemical formulation is inherently superior to another one under all likely downhole conditions. After all, a particular cementing formulation rejected for one well, may be the ideal candidate formulation for a different well.
- The entire scenario is not standing still, as methods are continually being refined as more data (real and simulated) are being included in the assessments for making the predictions.

The situation for standardisation is thus extremely complicated. Because of this it will not be possible, initially at least, to develop a specification with mandatory requirements. At best such a standard is likely to be a recommended practice. If this is not possible then a bulletin or a technical report may be necessary, because of the uncertainties and difficulties involved in standardisation on a global basis. Standardisation of some kind is felt to be necessary

- (v) Gdyby przy stosowaniu plastycznych mieszanek cementowych wystąpił problem z cementowaniem, mogłyby wystąpić trudności w ścisłym ustaleniu przyczyny problemu (błąd człowieka? cement? dodatki? inne?). Mogłyby to doprowadzić do tego, że stosowanie konwencjonalnego cementu wiertniczego w plastycznej mieszance cementowej byłoby obarczane odpowiedzialnością za wszelkie problemy, które mogą w praktyce wyniknąć.
- (vi) Ze względu na wysokie koszty związane ze stosowaniem plastycznych mieszanek cementowych i Technologii Rur Rozszerzanych jest bardzo prawdopodobne, że w przyszłości wstępne i pośrednie kolumny rur okładzinowych tam, gdzie to możliwe będą cementowane z użyciem konwencjonalnych cementów wiertniczych, takich jak cement klasy G i H. W końcu, w każdym otworze te kolumny rur zużywają większą część cementów wiertniczych stosowanych do cementowania.
- (vii) Ponieważ światowe poszukiwania i wydobycie ropy i gazu rosną, będzie dużo nie sprawiających trudności odcinków odwiertów, które ze względu na efektywność kosztową będą nadal z powodzeniem cementowane z użyciem konwencjonalnych cementów wiertniczych.
- (viii) Tak więc, biorąc pod uwagę wcześniejsze przeprowadzone rozważania, choć pewna utrata udziałów na rynku konwencjonalnych cementów wiertniczych takich jak cementy klas C, G, i H może się pojawić, ogólnie nie będzie ona bardzo duża. Oznacza to, że te klasy cementu wiertniczego nie wyjdą z użycia w cementowaniu odwiertów.
- (ix) Poprzedni artykuł z tej serii (2) zwrócił uwagę na kłopoty, które mogą się pojawić kiedy normowe cementy wiertnicze, takie jak cementy klas G i H, zostaną zastąpione przez cementy budowlane, które mogą być sprzedawane po niższych cenach. Takie wykorzystanie cementów budowlanych jako dostrzegana tańsza alternatywa wobec cementów wiertniczych z wartością dodaną klas G i H ma wszelkie dane by być fałszywą oszczędnością, kończącą się dodatkowymi działaniami naprawczymi kosztującymi miliony dolarów lub euro.

## 16. Możliwości przyszłej normalizacji ISO

Ze względu na zwiększone zainteresowanie na świecie wprowadzeniem projektowania na podstawie własności mechanicznych dla oceny stosowności używania zaczynów cementowych do cementowania trudnych odwiertów (albo trudnych odcinków odwiertów), czynione są obecnie wysiłki zmierzające do wprowadzenia międzynarodowej normalizacji w tej dziedzinie. Trudności, jakie tu występują, są podane niżej:

- Wyznaczone własności mechaniczne, takie jak moduł Younga i współczynnik Poissona, są silnie zależne od tego jak i gdzie odpowiednie naprężenia i odkształcenia są dokładnie mierzone.
- Na przykład dane, otrzymane metodą badania trójosiową i dane ze zmodyfikowanych ultradźwiękowych analizatorów cementu dają bardzo różne wyniki wyznaczanych parametrów, często różniące się o rząd wielkości.
- Nie jest możliwe stwierdzenie czy metoda elementów skończonych jest lepsza od metody analizy naprężen czy przeciwnie - obecne prace wykazują, że obie metody są obiecujące.
- Ważne jest, że zbiory danych dotyczących własności mechanicznych stosowanych do prognozowania czasu życia odwiertów dla różnych zestawów cementowych są gromadzone z zastosowaniem analogicznych procedur zarówno wykonywania

in the longer term, so as to establish some kind of order out of what appears from the outside to be a somewhat chaotic situation. Further guidance is clearly needed for improving this increasingly important area of cementing activity for critical well sections. *Nil Desperandum!!!*

## 17. Conclusions

The vast area of ductile cements for use in securing critical well sections during exploration and production for oil and gas has been briefly described. Mechanical design for cement formulations in critical wells using design placement that considers both physical and chemical properties has shown promise to date, for both stress analysis and finite element methods in cementing difficult wells. Better cement design has been given and shrinkage and gas migration problems have been prevented or minimised to date.

There is certainly a desire for ISO standardisation in this area, but it will undoubtedly be difficult. This paper has indicated some ideas for a possible way forward in this particular quest. A specification giving mandatory limits is without doubt out of the question. Such a standard is more likely in reality to warrant being in the form of a recommended practice at best, or possibly in the form of a bulletin or technical report. This area of mechanical designs for determining the types and compositions of well cementing formulations has made rapid strides in the last few years and will continue to do so in the more challenging gas- and oil-fields. Oilwell cements will continue to be utilised for securing these wells to give zonal isolation and good long term durability.

## Literatura / References

1. J. Bensted: Oilwell cements./ Cementy wiertnicze. Cement-Wapno-Beton No. 6, 249-265 (2002).
2. 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.
3. J. Bensted: Developments with oilwell cements, in 'Structure and Performance of Cements', 2nd Edition, (Ed. J. Bensted and P. Barnes), pp. 237-252. Spon Press, London and New York (2002).
4. S. LeRoy-Delage, C. Baumgarte, M. Thiercelin and B. Vidick: New cement systems for durable zonal isolation. Journal of Petroleum Technology No. 8, 32-33 (2000).
5. S. LeRoy-Delage, B. Dargaud and J.F. Baret: Cementing compositions and the use of such compositions for cementing oilwells or the like. International Patent WO 00/20350 (2000).
6. J.L. Boles and J.B. Boles: Cementing compositions and methods using recycled expanded polystyrene. U.S. Patent 5,736,594 (1998).
7. D.C. Blackley: 'Polymer Latices - Science and Technology, Vol. 3: Applications of Latices', 3rd Edition. Chapman and Hall, London (1997).
8. E.B. Nelson: 'Well Cementing'. Schlumberger Educational Services, Houston, Texas (1990).
9. D.K. Smith: 'Cementing', Revised Edition. Society of Petroleum Engineers, New York (1987).
10. S. Colston, R. Dennis and D.V. Dodgson: Oilwell cement grouts modified with polymer dispersions. Royal Society of Chemistry Special Publication 211, 106-118 (1998).
11. R. Abdul Rahman and A. Chong: Cementing multilateral wells with latex cement. SPE/IADC Paper 37623. SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam, 4-6 March (1997).
12. L.S. Miller and W.E. Frank: Foam cementing cyclic-steam producing wells: Cymric Field case study. SPE 46215. SPE Western Regional Meeting, Bakersfield, California, 10-13 May (1998).
13. International Organisation for Standardisation: ISO 10426-3, Petro-

doświadczeń jak i prowadzenia symulacji, tak że w kategoriach względnych podobne jest porównywane z podobnym, a to daje możliwość przeprowadzania rzetelnych porównań.

- Czas życia odwiertu może się znacznie zmieniać w zależności od wydajności odwiertu dla ropy lub gazu. Podczas gdy jest możliwe zaprojektowanie trwałości na czas życia odwierpu krótko eksploatowanego, który w przypadku odwierpu o długim czasie życia (poddanego wstrząsom gruntu i innym zdarzeniom) może w tej chwili wiedzieć czy taka długoterminowa trwałość jest w 100% prognozowalna?
- Przy ewentualnej normalizacji ISO będzie musiała być uzgodniona kwestia według jakiej, określonej zasady mają być gromadzone dane dotyczące modułu Younga, współczynnika Poissona i innych właściwości mechanicznych, by umożliwić dokonywanie międzynarodowych porównań. Muszą być zadane pytania i muszą paść odpowiedzi co do tego, czy potrzebne jest dokładne branie pod uwagę modułu Younga, współczynnika Poissona, wytrzymałości na ściskanie, wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na zginanie i kilku innych własności z tego zakresu.
- Jednak muszą być wysunięte inne kwestie, na temat czy potrzebne są dane o innych własnościach, o których sądzi się, że mają wpływ na plastyczność (lub przeciwnie). Te własności to ciepło hydratacji, przewodność cieplna, rozszerzalność cieplna, ciepło właściwe, kohezja, kąt tarcia, energia pękania przy ściskaniu, gradient twardnienia, rodzaj twardnienia itp. Odpowiedzi na te złożone pytania muszą być dla celów normalizacji udzielone.
- Może wystąpić potrzeba rozważenia nowych metod matematycznych, które mogłyby być wykorzystywane wraz z istniejącymi metodami, dla dłuższych okresów czasu.
- Na przykład metody bezsiatkowe mogą nie tylko poradzić sobie ze złożonymi problemami mechaniki ciał stałych, struktur i cieczy, ale mogą wymagać znacznie krótszego czasu. Choć techniki bezsiatkowe nie są jeszcze w pełni dojrzałe, jest już oczywiste że mogą one zrewolucjonizować analizę układów (56). Mogą one w przyszłości rozwiązać istotne problemy światowe i wnieść wkład w dalszy postęp we wielu dziedzinach, w tym budowy odwiertów i ich trwałości w długim okresie czasu.
- Różne receptury plastycznych mieszanek cementowych nie mogą być rzetelnie porównywane między sobą na zasadzie prostego porównania.
- Na przykład reaktywność dodatków ekspansywnych takich jak CaO, SrO i MgO jest silnie zależna od stopnia spieczenia w procesie wytwarzania. Można określić trzy jakościowe stany spieczenia takiego tlenku. Może on być:
  - słabo spieczone – reaguje szybko zanim pojawi się skurcz, tak że nie daje istotnej ochrony,
  - silnie spieczone – bezużyteczny, jako tlenek staje się faktycznie niereaktywny i nie wywołuje pęcznienia,
  - prażony w wysokiej temperaturze, ale nie za bardzo spieczone – idealny dla wywołania powolnej ekspansji kompensującej skurcz, który także powoli zaczyna narastać.Poza tym lateksy mają tendencję do utraty trwałości powyżej 150°C. Najtrwalsze lateksy, kauczuki butadienowo-styrenowe, są trwałe tylko do około 176°C.
- Nie ma dowodu przemawiającego za tym, że jeden rodzaj chemicznej receptury góruje nad innymi we wszystkich możliwych warunkach w glebi otworu. Dana receptura odrzucona przy jednym odwiercie może być idealna dla innego odwierpu.
- Cały scenariusz nie jest czymś niezmiennym, gdyż metody są ciągle udoskonalane, w miarę jak coraz więcej danych (rzesz

leum and natural gas industries - Cements and materials for well cementing - Part 3: Testing of deepwater well cement formulations. ISO, Geneva (2003).

- 14. International Organisation for Standardisation: ISO 10426-4, Petroleum and natural gas industries - Cements and materials for well cementing - Part 4: Preparation and testing of foamed cement slurries at atmospheric pressure. ISO, Geneva (2004).
- 15. R. Ghofrani and H. Plack: Untersuchungen zur Wirksamkeit von CaO- und MgO- Quellzementen für Tiefbohrungen. DGMK Berichte: Forschungsbericht 444-1. DGMK, Hamburg (1993).
- 16. R. Ghofrani and H. Plack: Entwicklung und Erprobung von Quellzementen für Erdgasbohrungen. DGMK Berichte: Forschungsbericht 444-2. DGMK, Hamburg (1994).
- 17. R. Ghofrani: Entwicklung von CaO- und MgO-Quellzementen zur Einsatzreife für die Zementation von Erdgasspeicher. DGMK Berichte: Forschungsbericht 444-3. DGMK, Hamburg (1997).
- 18. Anon.: CaO- und MgO-Quellzemente zur Zementation von Forderbohrungen. Erdöl Erdgas Köhle 114 (4) 1991-1992 (1998).
- 19. American Petroleum Institute: API Technical Report 10TR 2, Shrinkage and Expansion in Oilwell Cements, 1st Edition, July 1997. API, Washington DC (1997).
- 20. International Organisation for Standardisation: ISO 10426-5, Petroleum and natural gas industries - Cements and materials for well cementing - Part 5: Test methods for determination of shrinkage and expansion of well cement formulations at atmospheric pressure (due 2005).
- 21. A.H. Hale and K.M. Cowan: Solidification of water-based muds. U.S. Patent 5,058,679 (1991).
- 22. K.M. Cowan, A.H. Hale and J.J. Nahm: Conversion of drilling fluids to cements with blastfurnace slag. Performance properties and applications for well cementing. SPE 24575. 67th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Washington DC, 4-7 October (1992).
- 23. K. Javanmardi, K.D. Flodberg and J.J. Nahm: Mud to cement technology proven in offshore drilling project. Oil & Gas Journal 48-57, February 15 (1993).
- 24. S. Bell: Mud-to-cement technology converts industrial practices. Petroleum Engineer International No. 9, 51-55 (1993).
- 25. K.M. Cowan and A.H. Hale: Anti-gas migration cementing. U.S. Patent 5,370,181 (1994).
- 26. K.M. Cowan: Optimising blastfurnace slag cements. U.S. Patent 5,411,092 (1995).
- 27. J.J. Nahm and R.E. Wyant: Conversion of oil-based mud to oil-mud cement. U.S. Patent 5,476,144 (1995).
- 28. J.J. Nahm, R.E. Wyant, J.H. Rask, M. Thant and G. Cannon: New facets of universal fluid usage: Reduction of hole washout and solidification for environmentally safe drilling waste disposal. IADC/SPE 39384. IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, Texas, 3-6 March (1998).
- 29. G.G. Benge and W.W. Webster: Evaluation of blastfurnace slag slurries for oilfield application. IADC/SPE 27449. 1994 IADC/SPE Drilling Conference, Dallas, Texas, 15-18 February (1994).
- 30. M.G.P. Silva, C.R. Miranda, A.R. D'Almeida, G. Campos and M.T.A. Bezerra: Slag cementing versus conventional cementing - comparative bond results. SPE 39005. Fifth Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, Rio de Janeiro, 30 August-3 September (1997).
- 31. A. Blanco, A. Colina, W. Rodríguez and R. Bolívar: Effective pay zone isolation of steam injection wells. SPE 53689. SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Caracas, 21-23 April (1999).
- 32. G. de Schutter: Algemeen hydratatiemodel voor Portland- en hoogovencement. Cement (Amsterdam) No. 12, 49-56 (1994).
- 33. J. Bensted: Slag cements for well construction. World Cement 27, No.1, 57-64 (1996).
- 34. J. Davidovits: Mineral polymers and making of them. US Patent 4,349,386 (1982).
- 35. J. Davidovits: Early high strength mineral polymer. U.S. Patent 4,509,985 (1985).

czywistych lub symulowanych) jest włączanych do oszacowań dla sporządzania prognoz.

Sytuacja z punktu widzenia normalizacji jest więc w najwyższym stopniu złożona. Z tego powodu nie jest możliwe, przynajmniej początkowo, opracowanie wykazu obowiązujących wymagań. W najlepszym przypadku taka norma może być zalecaną praktyką. Jeżeli nie jest to możliwe, wówczas konieczny może być komunikat lub raport techniczny, ze względu na niepewności i trudności występujące w normalizacji w skali światowej. Na dłuższą metę jakaś normalizacja wydaje się konieczna, by ustalić pewien rodzaj porządku w tym, co z zewnątrz wydaje się sytuacją nieco chaotyczną. Wyraźnie potrzebne jest pełniejsze poradnictwo dla poprawy w tej coraz ważniejszej dziedzinie - cementowania trudnych odcinków odwierów. *Nil desperandum!!!*

## 17. Wnioski

Opisana została krótko rozległa dziedzina cementów plastycznych stosowanych do zabezpieczania trudnych odcinków odwierów przy poszukiwaniach i wydobywaniu ropy i gazu. Projektowanie receptur mieszanek cementowych na podstawie własności mechanicznych rur, cementu i utworu skalnego w przypadku odwierów trudnych przy użyciu modelu, który uwzględnia oprócz fizycznych także chemiczne własności, okazało się do chwili obecnej obiecujące, zarówno w przypadku analizy naprężeń jak i metody elementów skończonych. Wprowadzono lepszą metodę projektowania mieszanki cementowej i wyeliminowano lub znacznie ograniczono problemy skurcza i migracji gazów.

Z pewnością występuje potrzeba normalizacji ISO w tej dziedzinie, ale niewątpliwie będzie ona trudna. Artykuł ten ukazał pewne koncepcje postępowania w tej szczególnej sprawie. Wykaz podający obowiązujące wartości graniczne bez wątpienia nie wchodzi w rachubę. W rzeczywistości należy się spodziewać, że taka norma w najlepszym razie będzie miała postać zaleceń dla praktyki, albo być może będzie miała postać komunikatu lub raportu technicznego. Ta dziedzina projektowania rodzaju i składu mieszanki do cementowania odwierów zrobiła duże postępy w ostatnich kilku latach i będzie rozwijana nadal w przypadku najbardziej wymagających pól naftowych i gazowych. Cementy wiertnicze wciąż będą stosowane do zabezpieczania tych odwierów i przedzielania stref dla zapewnienia ich dużej trwałości w dłuższym okresie czasu.

36. D.D. Onan, D.T. Terry and B.G. Brake: Fly ash cementing composition and methods. U.S. Patent 5,383,521 (1995).
37. J. Bensted: Scientific aspects of high alumina cement./ Naukowe aspekty cementów glinowych. Cement-Wapno-Beton No. 3, 109-133 (2004).
38. J. Bensted: I cementi calcioalluminosi nella cementazione dei pozzi petroliferi./ Calcium aluminate cements in well cementing. L'Industria Italiana del Cemento No. 740, 150-165 (1999).
39. L. Weber, E. Emerson, K. Harris and L. Brothers: The applications of new corrosion resistant cement in geothermal wells. Geothermal Resource Council Transaction 22, 25-30 (1998).
40. T. Sugama and S. Baldwin: hydrothermal cements/metal interfaces. Journal of the American Ceramic Society 79, 213-224 (1996).
41. T. Sugama, L. Weber and L.E. Brothers: Ceramic fibre-reinforced calcium aluminate/fly ash/polyphosphate cements at a hydrothermal temperature of 280°C. Advances in Cement Research 14, No. 1, 25-34 (2002).
42. P. Rae and N. Johnston: Liquid Cement Premix introduces new solutions to conventional cementing problems. IADC/SPE 35086. 1996 IADC/SPE Drilling Conference, New Orleans, Louisiana, 12-15 March, 393-400 (1996).
43. P. Rae and N. Johnston: Liquid Cement Premix for improved abandonment and workover operations. SPE 36477. 1996 Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, 6-9 October, 637-643 (1996).
44. A.R. D'Almeida, C.R. de Miranda and G. Campos: Storable compositions and slurries for cementing oil and gas wells. U.K. Patent GB 2 351 73 A, 17.01 (2001).
45. R.E. Sweatman and W.C. Scoggins: Acid-soluble magnesia cement: New applications in completion and workover operations. SPE 18031. 63rd Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Houston, Texas, 2-5 October (1988).
46. J. Bensted: Admixtures for oilwell cements, in 'Concrete Admixtures Handbook - Properties, Science, and Technology', 2nd Edition, (Editor: V.S. Ramachandran), pp. 1077-1111. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1995).
47. J. Bensted: Valutazione critica della normativa del cemento di Classe J per pozzi petroliferi mediante il ricorso a tecniche microscopiche./ Critical assessment of the Class J oilwell cement specification using microscopic techniques. Il Cemento 89, No. 3, 135-148 (1992).
48. L. Fraser, B. Stanger, T. Griffin, M. Jabri, G. Sones, M. Steelman and P. Valkó: Seamless fluids programs: A key to better well construction. Schlumberger Oilfield Review No. 2, 42-56 (1996).
49. J. Bensted: Cementazioni per pozzi petroliferi./ Oilwell cementing. Il Cemento 87, No. 1, 9-20 (1990).
50. J. Bensted, J. Munn and S.A. Rodger: An electron microscopic study of a Class G oilwell cement from a surface casing cementing failure. World Cement 30, No. 8, 74-76 (1999).
51. K. Ravi, M. Bosma and O. Gasteblod: Safe and economic gas wells through cement design for life of the well. SPE 75700. SPE Gas Technology Symposium, Calgary, Alberta, 30 April-2 May (2002).
52. K. Ravi, M. Bosma and L. Hunter: Optimising the cement sheath design in HPHT Shearwater Field. SPE/IADC 77905. SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam, 19-21 February (2003).
53. M.J. Thiercelin, B. Dargaux, J.-F. Baret and W.J. Rodríguez: Cement design based on cement mechanical response. SPE Drilling & Completion No. 12, 266-273 (1998).
54. S. LeRoy-Delage, C. Baumgarte, M. Thiercelin and B. Vidick: New cement systems for durable zonal isolation. IADC/SPE 59132. 2000 IADC/SPE Drilling Conference, New Orleans, Louisiana, 23-25 February (2000).
55. P. Rae, G. di Lullo and R. Aboud: Cement design using a computer model to predict zonal isolation. SPE/GSTT WC-06, GSTT/SPE Conference, Port of Spain, Trinidad, 10-13 July (2000).
56. G.R. Liu: 'Mesh Free Methods. Moving Beyond the Finite Element Method'. CRC Press, Boca Raton, Florida and London (2002).