

## Cementy wiertnicze.

### Część 8. Zestawy plastycznych cementów do cementowania odwiertów

## Oilwell Cements.

### Part 8. Liquid cement systems for well cementing

#### 1. Wstęp

Zestawy plastycznych cementów (LCS z ang.) zostały opracowane w latach dziewięćdziesiątych i ich stosowanie objęło XXI wiek. Były one przeznaczone do wytwarzania plastycznych zestawów cementowych w odwiertach w warunkach krytycznych i w celu zwiększenia „ekologiczności” materiałów i urządzeń, które były stosowane przy eksploatacji ropy i gazu. Celem było przedłużenie żywotności odwiertu, najlepiej aż do końca jego eksploatacji; a więc możliwie największe zwiększenie „wartości dodanej” cementów wiertniczych.

W przemyśle wydobywczym ropy i gazu stosuje się powszechnie następującą terminologię:

- wszystkie dodatki chemiczne i mineralne do cementów nazywa się dodatkami, niezależnie od zastosowanej ilości,
- roztwory i zawiesiny w wodzie często są nazywane ciekłymi dodatkami,
- suche proszkowe materiały są nazywane suchymi dodatkami.

#### 2. Rozwój ciekłych cementów

Zestawy plastycznych cementów opracowano w związku z badaniami zmieszanych wielkopieczowych żużli granulowanych (zżg) w okresie od 1990 aż do początku XXI wieku. Wytyczne projektowe i dane laboratoryjne dotyczące mieszanin zżg z wiertniczym cementem portlandzkim wykazywały, że będzie to cement o bardzo dobrej jakości. Żużlowy cement portlandzki dawał zaczyn bardziej odporny na karbonatyzację, na przykład w Nowej Zelandii w przypadku geotermicznych otworów wiertniczych oraz na polach geotermicznych w Ohaki. Te cementy żużlowe mają odpowiednie możliwości regulowania spadku płynności i niższą ciekłość, a wytrzymałość na ścislenie porównywalną z cementami portlandzkimi. Występuje także bardziej proporcjonalna zależność dotycząca opóźniającego działania lignosulfonianów niż w przypadku cementu portlandzkiego. Mieszaniny zżg z ce-

#### 1. Introduction to Liquid Cement Systems

Liquid Cement Systems (LCSs) were first developed in the 1990s and their use extended into the 21st century for producing ductile cement compositions in critical wells and to extend the ‘greening’ of the materials and equipment being employed in oil and gas exploration and production. The desire was to develop well durability, ideally to cover the entire well lifetime, so as to extend as far as possible the added value of well cementing compositions.

Within the oil and gas industries, the following terminology is commonly employed:

- all additions of chemicals/materials to cements are described as *additives*, regardless of the quantities present,
- solutions and suspensions in water are often called *liquid additives*,
- dry powdery materials are known as *dry additives*.

#### 2. Developments with LCSs

Liquid Cement Systems were developed in connection with examining ground granulated blastfurnace slag (ggbfs) blends in particular for downhole applications of well cementing during the 1990s and into the 21st century. Design guidelines and laboratory data for mixtures of ggbfs and Portland well cements indicated a high quality cementing material. Ggbfs-Portland cement gave a grout more resistant to carbonation, as in New Zealand for geothermal exploration wells in the Ohaki Geothermal Field. These slag-cement blends had suitable fluid loss control, low free fluid and compressive strength comparable with Portland cements. There was a more linear response to lignosulphonate retardation than with Portland cement alone. Blends of ggbfs with ISO Class G or even ASTM Type I (ISO Class A) cement were successfully utilised in a variety of well cementing applications (1).

*Liquid Stone* (also known as *Liquid Cement Premix - LCP*) is the best known Liquid Cement System (LCS). It is a storable

mentem klasy G według ISO lub nawet rodzaju 1 według ASTM (ISO klasa A); były z powodzeniem stosowane do cementowania różnych odwiertów (1).

„Ciekły kamień” (Liquid Stone z ang.), znany także jako wstępnie zmieszany ciekły cement (Liquid Cement Premix – CCP z ang.) jest najlepiej znanym ciekłym zestawem z cementu. Można go przechowywać jako aktywny hydraulicznie, wstępnie zmieszany zaczyn cementowy, który stosuje się w otworze wiertniczym, do cementowania przestrzeni pierścieniowej, pomiędzy ścianami otworu wiertniczego, a orurowaniem, co wiąże się z zagadnieniem regulowania gęstości tego zaczynu w odwiercie. Z tego względu może on być stosowany w przypadku zgniatania przewodów nawijanych, porzuconych klocków i otworów o małych średnicach. Opóźniacze i odpowiednie domieszki pielęgnujące pozwalają na przechowywanie LCS przez pewien okres przed zastosowaniem w otworze. Bezpośrednio przed pompowaniem do otworu, dodaje się ciekły aktywator w celu reaktywacji hydratacji co pozwala na wiązanie i twardnienie cementu przed wyznaczonym wcześniej okresem. Cementy wiertnicze klas ISO C, G i H mogą być stosowane razem z dodatkami mineralnymi takimi jak na przykład żżg, popiół lotny lub metakaolinit w celu zapobiegania prawdopodobieństwu powstawania mikropęknięć w stwardniałym zaczynie. Otulina cementowa w obszarze pierścieniowym otworu nabiera w związku z tym elastyczności, co zapobiega skurczowi i migracji gazu do otworu (2).

Oprócz innych ważnych przedyskutowanych zagadnień, mieszanie LCS podczas przechowywania nie jest zwykle wymagane w celu zapobiegania sedymentacji. Przemieszanie LCS, od czasu do czasu, jest korzystne w celu usunięcia tendencji do wystąpienia tiksotropii. Można wyliczyć pożądaną energię mieszania porcji LCS w celu uniknięcia marnotrawstwa w operacji cementowania (2).

Opisano porzucone i przerwane operacje cementowania spowodowane bezmyślnością. LCS powinien cechować się dostateczną elastycznością w zakresie składu w celu zapobiegania skurczowi i migracji gazu, co może wystąpić w przypadku stosowania mieszanin cementowych zawierających więcej niż 70% żżg (3).

Instytut Wiertniczy należący do Chińskiej Narodowej Korporacji Naftowej „Star” badał możliwość dodania żużla do płuczki (płuczka w postaci zaczynu cementowego) w celu przekształcenia płuczki w zaczyn cementowy, z dodatkiem żżg. Zacementowano z powodzeniem ponad 130 otworów wiertniczych w okresie 1992-2000. Żużel z płuczką zastosowano w celu wyeliminowania migracji gazu w odwiertach o wysokim ciśnieniu, strat szlamu w otworach o niskim ciśnieniu i niskiej jakości stwardniałego zaczynu cementowego w przestrzeni pierścieniowej, o małym prześwicie (4). Był to jeden z prekursorów przed rozpoczęciem stosowania ciekłych zestawów cementowych.

### 3. Chemiczne aspekty plastycznych zestawów cementowych

Są trzy główne rodzaje ciekłych zaczynów, które składają się na LCS (5, 6). Opierają się one na (a) zmielonym granulowanym żużlu

hydraulicznie aktywnym ciekłym zestawem cementowym, który jest używany do cementowania przestrzeni pierścieniowej, pomiędzy ścianami otworu wiertniczego, a orurowaniem, co wiąże się z zagadnieniem regulowania gęstości tego zaczynu w odwiercie. Z tego względu może on być stosowany w przypadku zgniatania przewodów nawijanych, porzuconych klocków i otworów o małych średnicach. Opóźniacze i odpowiednie domieszki pielęgnujące pozwalają na przechowywanie LCS przez pewien okres przed zastosowaniem w otworze. Bezpośrednio przed pompowaniem do otworu, dodaje się ciekły aktywator w celu reaktywacji hydratacji co pozwala na wiązanie i twardnienie cementu przed wyznaczonym wcześniej okresem. Cementy wiertnicze klas ISO C, G i H mogą być stosowane razem z dodatkami mineralnymi takimi jak na przykład żżg, popiół lotny lub metakaolinit w celu zapobiegania prawdopodobieństwu powstawania mikropęknięć w stwardniałym zaczynie. Otulina cementowa w obszarze pierścieniowym otworu nabiera w związku z tym elastyczności, co zapobiega skurczowi i migracji gazu do otworu (2).

Amongst other salient points discussed, agitation of the LCP during storage is not generally required for solids support. Stirring the LCP occasionally is beneficial, so as to offset any slight thixotropic tendency that might arise. In the LPC for batch-mixing, the exact amount for activation can be calculated, which avoids wastage for the cementation (2).

Plug-and-abandonment cement operations with a zero discharge philosophy have been described. The LCP needed to be sufficiently ductile in its composition to prevent shrinkage and gas migration, which was aided by the use of cement blends with more than 70% mass ggbs (3).

The Drilling Research Institute of the China National Star Petroleum Corporation had investigated slag MTC (Mud-to-Cement) for converting drilling fluid into cement slurry with the addition of ggbs. Over 130 wells had been cemented successfully over the period 1992-2000. Slag-MTC had been used to militate against gas migration in a high pressure well, slurry loss in a low pressure well and poor cementing quality in an annulus with small clearances (4). This was one of a number of precursors before the formal advent of activation and liquid cement systems.

### 3. Chemical Aspects of Liquid Cement Systems

There are three main types of *Liquid Stone* that function as LCSs (5,6). These are based upon (a) ground granulated blastfurnace slag (ggbs), (b) ggbs plus ordinary Portland cements, or (c) Portland oilwell cements, such as the ISO Classes of well cements like Classes C, G and H as given in the international standard BS EN ISO 10426-1 (7). Ggbs is latently hydraulic. This means that at ambient temperature it will undergo slight cementitious reaction with water to produce a little C-S-H, but the presence of surface films prevents very much from being produced. For optimum value the ggbs *per se* should be around 95% mass.

Chemical reaction with water arises in the presence of activators that are either alkaline themselves (sodium silicate, sodium hy-

wielkopieczowym (zżg), (b) zżg z dodatkiem zwykłych cementów portlandzkich, lub (c) portlandzkich cementów wiertniczych, takich jak klasy ISO C, G, H, jak to podaje międzynarodowa norma BS EN ISO 10426-1 (7). zżg ma utajone właściwości hydrauliczne. Oznacza to, że w normalnej temperaturze będzie wykazywał powolną reakcję z wodą z utworzeniem niewielkiej ilości C-S-H, jednak utworzenie warstewek powierzchniowych zapobiega jego dalszemu powstawaniu. Korzystna zawartość żużla wynosi około 95% masowych.

Chemiczna reakcja z wodą zachodzi w obecności aktywatorów, którymi są zasadowe dodatki (krzemian sodowy, wodorotlenek sodu), lub które dają odczyn alkaliczny w obecności krzemianów wapniowych (siarczan sodowy). Zaczyn zżg powinien zawierać odpowiedni opóźniacz, na przykład glukonian sodowy, który niezwykle skutecznie opóźnia hydratację krzemianów w temperaturze normalnej, gdy jego dodatek jest dobrze dobrany. Wstępne opóźnienie jest konieczne aby uniknąć wiązania i twardnienia zżg w wyniku reakcji z wodą, co wpływa niekorzystnie na reologię zaczynu i proces pompowania.

W temperaturze wyższej od 70-80°C warstewka powierzchniowa pęka i żużel hydratyzuje szybciej w wodzie. W celu stosowania zaczynu żużlowego w tych temperaturach trzeba dodać więcej opóźniacza, tak aby gęstnienie (wiązanie) przebiegło bez zakłóceń w pożądanym czasie i prowadzone prace mogły przebiegać bez problemów. Może występować wydzielanie siarkowodoru H<sub>2</sub>S w tych podwyższonych temperaturach, co związane jest z małą zawartością zanieczyszczeń w żużlu, w postaci siarczku wapniowego CaS i polisiarczków CaS<sub>x</sub> (gdzie x może przyjmować wartość od 2 do 8, a nawet więcej). Aczkolwiek nie ma dowodów, że ta mała zawartość H<sub>2</sub>S jest szkodliwa, jednak warunki bezpieczeństwa powinny być zawsze przestrzegane, jeżeli mogą wystąpić niekorzystne warunki. Problemy z hydratacją zżg mogą wystąpić w związku z niższą zawartością CaO w stosunku do SiO<sub>2</sub>, w porównaniu z cementem portlandzkim. Powstaje C-S-H o większej kruchości, co jest związane z niższą zawartością jonów wapniowych pomiędzy łańcuchami krzemianowymi i glinokrzemianowymi, zwiększających wytrzymałość stwardniałego spoiwa. Zjawisko to może czasem spowodować mikrospękania. Staranne przestrzeganie modułu krzemowego może zapobiec występowaniu tych spękań w praktyce.

Powodem znaczenia modułu krzemionkowego (krzemianowego) SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O z punktu widzenia odpowiedniej aktywacji zasada się w obniżeniu rozpuszczalności, które występuje gdy zawartość krzemionki SiO<sub>2</sub> wzrasta w stosunku do sodu Na<sub>2</sub>O. Największa rozpuszczalność odpowiada oczywiście modułowi 1.0. Rozpuszczalność krzemianu sodu określa jego szybkość reakcji z zaczynem cementowym i wzroście aktywacji tego ostatniego. Krzemian sodowy przyspiesza hydratację cementu portlandzkiego, który jest zawarty w zestawach cementowych LCS, jednak w odmienny sposób niż inne przyspieszacze, jak na przykład chlorek wapnia. Krzemian sodowy daje małe przyspieszenie (jeżeli w ogóle) gęstnienia (wiązanie), jednak wpływa znacznie na wzrost tempa twardnienia, zwiększając szybkość reakcji głównie w okresie

droxide) or induce alkalinity in the presence of silicates (sodium sulphate). The ggbs slurry should be retarded with a suitable retarder, such as sodium gluconate, which will defer silicate hydration indefinitely at ambient temperature in appropriate concentrations. This pre-retardation is necessary to prevent some of the ggbs from setting and hardening through reaction with water, which would adversely affect both the rheology of the slurry and the pumping.

Above 70-80°C, the surface films of slags break down and the slags then hydrate faster with water. For use at these temperatures, more retarder should be present in the slag slurry, so that smooth thickening (setting) in the desired time period for the job in question can take place. Hydrogen sulphide H<sub>2</sub>S tends to be given off at these elevated temperatures, and arises from small impurity concentrations of calcium sulphide CaS and polysulphides CaS<sub>x</sub> (where x can range from 2 to 8 or more) being present in the slag. However, there is no evidence that these low H<sub>2</sub>S concentrations are deleterious for cementing with slag, but health and safety precautions should be taken if there be a perceived difficulty. A problem with the hydration of ggbs can be the lower level of CaO relative to SiO<sub>2</sub> compared with the situation in Portland cement. A more brittle C-S-H is formed, with less calcium ions between the silicate and aluminosilicate chains for strengthening the binder in the hardened state and aluminosilicate chains. This phenomenon can at times cause microcracking. Judicious control of the silicate modulus can prevent such cracking from happening in practice.

The reason for the importance of silica (silicate) modulus SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O in regard to appropriate activation lies in the decrease in solubility, which arises as the level of silica content SiO<sub>2</sub> rises in relation to that of soda Na<sub>2</sub>O. The most soluble modulus is of course 1.0. The solubility of sodium silicate governs its rate of reaction with the cementitious slurry in promotion of activation. Sodium silicate accelerates Portland cement hydration, where Portland cement is at least contained within the cementitious composition of the LCS, but in a different way from other accelerating additives like calcium chloride for example. Sodium silicate gives little acceleration (if any) of thickening (setting) time, but importantly produces rapid-hardening by accelerating reaction mainly in the strength-growth period after the mix has solidified in position in the annulus downhole.

Control of the solubility is key here. Some decreases from the high value of 1.0 modulus for restraining the very high rate of reaction and thereby producing a more homogeneous microstructure, which will militate against microcracking. However, at high modulus values particularly above around 2.0, when the silicate may not dissolve efficiently whilst the sodium content will exsolve into solution. This would result in an overall lowering of strength-growth, but with very localised areas of high strength-growth. As a consequence, the overall microstructure will be less homogeneous and therefore more prone in a relative sense to microcracking on account of these different effects. Thus there is a small 'chemical window' through which the sodium silicate with the correct silica modulus will work satisfactorily, and above or below which it will not do so.

wzrostu wytrzymałości, po stwardnieniu zaczynu znajdującego się w przestrzeni pierścieniowej, otworu.

Sprawą kluczową jest kontrola rozpuszczalności. Pewne zmniejszenie dużej wartości modułu wynoszącego 1.0 można stosować w celu zmniejszenia dużej szybkości reakcji i zapewnienia utworzenia bardziej jednorodnej mikrostruktury, co będzie ograniczać powstawanie mikrospektań. Natomiast w przypadku dużych wartości modułu, szczególnie nieco przekraczającego 2.0, gdy krzemiany rozpuszczają się niedostatecznie, następuje spadek zawartości sodu w roztworze. Spowoduje to ogólne zmniejszenie przyrostu wytrzymałości, przy równoczesnym dużym przyroście wytrzymałości w lokalnych obszarach. W konsekwencji mikrostruktura w całej masie będzie mniej jednorodna i w związku z tym bardziej podatna do tworzenia mikrospektań, spowodowanych tymi czynnikami. W związku z tym jest małe „okienko chemiczne” i w tym zakresie krzemian sodowy posiadający odpowiedni moduł krzemianowy będzie działał zadowalająco, a powyżej lub poniżej jego wpływ nie będzie tak korzystny.

W przypadku stosowania krzemianu sodowego jako aktywatora duże znaczenie ma zagwarantowanie źródła dostaw tego dodatku o odpowiednim module krzemowym. Należy sprawdzić podany przez dostawcę moduł krzemowy przed zastosowaniem za pomocą odpowiedniej metody doświadczalnej, aby w zestawie do cementowania otworu wiertniczego moduł ten miał dobrą wartość. Jeżeli specyfikacja nie zawiera tej informacji, trzeba sprawdzić, co jest tego powodem i jaka jest wartość modułu. W innym przypadku należy stosować znany krzemian sodowy, który ma odpowiednią specyfikację.

LCS wymaga należytej aktywacji w celu zapewnienia dobrego cementowania odwiertu. Powinien być stosowany ciekły krzemian sodowy o module krzemianowym 1,0–2,0, a najlepiej 1,25–2,0.

W przypadku zżg z dodatkiem cementu portlandzkiego lub zużłowego cementu portlandzkiego dodatek cementu portlandzkiego wymaga większej ilości opóźniacza (na przykład glukonianu sodowego lub wapniowego) w celu uniknięcia gęstnienia w otworze. Aktywacja zapewni normalną hydratację z utworzeniem mniej kruchego spoiwa C-S-H, które jest także mniej podatne na tworzenie mikrospektań. H<sub>2</sub>S także może się wydzielać w podwyższonych temperaturach, jednak w znacznie mniejszej ilości niż w przypadku samego zżg.

W przypadku portlandzkich cementów wiertniczych, takich jak klasy ISO C, G, H nie występują problemy z emisją H<sub>2</sub>S, podczas hydratacji w podwyższonych temperaturach. Kluczowym czynnikiem jest stosowanie opóźniacza (jak wspomniano wyżej) w wystarczającej ilości aby opóźnić skutecznie wystąpienie gęstnienia i twardnienia, tak aby ograniczyć skutecznie hydrolizę alitu i belitu zawartych w cemencie. Jednak całkowita hydratacja nie jest zatrzymana, ponieważ glinian C<sub>3</sub>A i ferryt C<sub>4</sub>AF ulegają hydratacji. Głównym powodem normalnego wiązania układów z cementem portlandzkim jest dostateczny stopień hydratacji C<sub>3</sub>S (8-10), połączonego z utworzeniem małej ilości bezpostaciowego spoiwa o zmiennym składzie, który zwykle określa się jako C-S-H, a łączniki we wzorze

It is important when utilising sodium silicate as an activator to have a source of supply that has the appropriate silica modulus. Check before use in appropriate pre-testing experiments in a well cementing formulation that the sales literature from the supplier mentions the silica (silicate) modulus. Should the sales literature not contain this information, enquire why not and what the value of the modulus is. Otherwise, employ a reputable supply of sodium silicate that does give the desired information.

LCS formulations require good activation for ensuring successful downhole well cementing. A liquid sodium silicate activator is best employed with a silica modulus in the range 1.0-2.0, preferably 1.25-2.0.

With ggbs plus Portland cement or Portland blastfurnace cement, the presence of Portland cement requires more retarder (like calcium or sodium gluconate, for example) to prevent thickening downhole. Activation gives rise to normal hydration with formation of a less brittle C-S-H binder that is also less inherently prone to microcracking. H<sub>2</sub>S is still evolved at elevated temperatures, but significantly less so than with ggbs alone.

For Portland oilwell cements such as the ISO Classes C, G or H, there are no real problems with H<sub>2</sub>S emissions during hydration at elevated temperatures. The key factor is the use of a retarder (as indicated above) in sufficient concentrations to retard indefinitely the onset of thickening and hardening, so as to suppress effectively the onset of alite and belite hydration from the cement. However, hydration *in toto* is not suppressed, because aluminate C<sub>3</sub>A and ferrite C<sub>4</sub>AF hydration continue to hydrate. The prime cause of normal setting in Portland cement-based systems is the advent of sufficient alite C<sub>3</sub>S hydration (8-10) to give the advent of small amounts of amorphous non-stoichiometric binder that is commonly referred to as C-S-H, with the hyphens not inferring any specific chemical combination as such. The aluminous phases form some ettringite (AFt phase) initially during cement hydration during the 'dormant period'. The latter, contrary to numerous reports (11-16), do not cause thickening (setting) by specifically changing from an amorphous structure into a perceived crystalline ettringite material.

Ettringite formation does, however, have a very slight effect upon thickening behaviour. This is why it is necessary to stir the 'liquid mix' containing the dissolved and suspended additives on a daily basis to ensure the maintenance of a uniform consistency. In this way, the ettringite being formed and gradually crystallising becomes more dispersed. This dispersion is aided by the presence of a suitable dispersant, like sulphonated styrene maleic anhydride (SSMA) polymer or one of the new generation of superplasticising carboxylate polymers. A common suspending agent for producing a cohesive mix with the chemicals present in the LCS can be employed from amongst the carrageenans, which are found naturally in seaweeds. There are three commonly encountered carrageenans (*iota*-, *kappa*- and *lambda*-), which can give stable suspensions for cohesive cementitious formulations, the best of which is generally considered to be the *iota*-carrageenan isomer.

wskazują na brak stechiometrii. Fazy glinianowe tworzą trochę ettringitu (faza AFt) w okresie początkowej hydratacji cementu, podczas okresu indukcji. Ten ostatni w przeciwieństwie do wielu doniesień (11-16) nie powoduje gęstnienia (wiązania), przechodząc od formy bezpostaciowej do wyraźnie krystalicznego ettringitu.

Powstawanie ettringitu ma jednak mały wpływ na zjawisko gęstnienia. Natomiast stanowi to przyczynę konieczności mieszania ciekłej mieszaniny zawierającej rozpuszczone i znajdujące się w stanie zawieszenia, określone w recepturze dodatki, w celu utrzymania jednorodnej konsystencji. W tych warunkach utworzony ettringit, stopniowo krystalizujący, pozostaje w stanie rozproszenia. To rozproszenie jest wspomagane przez obecność odpowiednich domieszek, na przykład bezwodnego sulfonowanego polimeru styrenowo-maleinowego lub jednego z nowej generacji superplastyfikatorów karboksylowych. Powszechnie stosowanym środkiem zapobiegającym sedymentacji w mieszance o dużej kohezji z chemicznymi domieszkami zawartymi w LCS, może być karagenina, znajdująca w naturalnych warunkach w morskich wodorostach. Znane są trzy powszechnie spotykane karageniny (iota-, kappa-, i lambda-), zapewniające uzyskanie trwałej zawiesiny zestawów cementujących o dużej kohezji, z których za najlepszy uważany jest izomer iota-karagenina. Z tego względu w przypadku cementacji odwiertu najlepsza jest iota-karagenina. Karageniny są jonowymi liniowymi polisacharydami, o powtarzających się merach galaktozy, z których pewne mogą być sulfonowane i powinny być trwałe przy wysokim pH i dużym stężeniu jonów  $Ca^{2+}$ , równocześnie. Najlepsze wyniki w tych warunkach daje zwykle stosowanie iota-karageniny (5).

Stwardniałego zaczynu cementowego nie można dodawać do ciekłej mieszanki pod żadnym warunkiem, gdyż może to wywołać koniec opóźnienia hydratacji (i spowodować niepożądane przedwczesne tężenie), w wyniku efektu krystalicznych zarodków.

LCS powinny być mieszane w szczelnych pojemnikach, w celu wyeliminowania wpływu dwutlenku węgla. Działanie  $CO_2$  może niezwykle efektywnie wydłużyć czas tężenia, z powodu jego heterogenicznego działania na przechowywany zaczyn. To z kolei może także spowodować zmniejszenie przyrostu wytrzymałości na ściskanie. Jest potrzeba, aby zaczyn cementowy nie zawierał wolnej cieczy (zero wolnej wody) w celu wyeliminowania segregacji podczas pompowania. Także zaczyn powinien wykazywać małą filtrację, mniejszą od 50 ml/30 min według ISO, a najlepiej mniej niż 30 ml/30 min, według ISO. Domieszki regulujące filtrację (na przykład poliakrylamid i polietylenoaminy) stosuje się w celu kontroli utraty wody, przechodzącej do przepuszczalnych utworów geologicznych.

Duże znaczenie ma możliwość stosowania LCS w odwiertach o wysokiej temperaturze i wysokim ciśnieniu (HTHP z ang.) z dodatkiem ciężkich składników w zawieszynie wodnej (na przykład  $Fe_3O_4$  lub  $Mn_3O_4$ ), wprowadzanych do LCS przed aktywacją. Tak  $Fe_3O_4$  jak i  $Mn_3O_4$  można łatwo otrzymać w tak zwanej „ciekłej postaci”, lecz powinny być czyste i posiadać rozkład ziarnowy dokładnie odwzorowujący uziarnienie cementu, w tym celu aby wyeliminować segregację mieszanki cementującej w otworze.

Thus, for critical well cementations the preferred carrageenan is *iota*-carrageenan. The carrageenans are ionic linear polysaccharides of repeated galactose units which individually may be sulphonated or non-sulphonated and need to be stable in the presence of both high pH and  $Ca^{2+}$  ions. Best performance is normally given by utilising *iota*-carrageenan in these formulations (5).

Hardened cement must not be added to the liquid mix under any circumstances, since it could readily cause the end of retardation (and thereby give rise to undesirable premature thickening) by a 'crystal seeding' type of effect.

LCSs should be stirred as airtight as possible to avoid any attack by moist carbon dioxide. Such attack would extend thickening time indeterminately, due to its heterogeneous effect upon the stored slurry. This in turn would also tend to give reduced compressive strength development. There is a need for the cement slurry to have zero free fluid (zero free water) to prevent segregation during pumping. Also, the slurry should have low fluid loss below 50 ml/30 minutes ISO and ideally below 30 ml/30 minutes ISO. Fluid loss controllers (like polyacrylamide and polyethyleneamines) are employed to control the rate of water loss to the permeable formations.

Importantly, LCSs can be utilised in high temperature – high pressure (HTHP) wells with a 'liquid heavyweight additive' in aqueous suspension (like  $Fe_3O_4$  or  $Mn_3O_4$  for instance) in the LCS prior to activation. Both  $Fe_3O_4$  and  $Mn_3O_4$  are readily obtainable in the so-called 'liquid form', but need to be pure and have a particle size distribution roughly mirroring that of the cement, so as to be effective downhole in preventing segregation from arising within the cementitious mix.

When activated, the LCS undergoes the normally expected cementing reactions. However, sodium silicate is an accelerator of cement hardening and also, when long retarded systems eventually thicken, there is superimposed on this an 'apparent acceleration' subsequent to thickening, which also serves to enhance early strength development. Thus, for optimum smooth activation of the LCS, it is preferable to overactivate the slurry and compensate for this by having a secondary retarder within the LCS. In this way smooth thickening and a more clearly controlled compressive strength development can ensue. Because the chemistry of LCS utilisation is very sound, this type of slurry finds usage in tight well cementing jobs involving coiled tubing like workovers (repair jobs), together with regular applications in slimhole, highly deviated, horizontal and multilateral wells. Good and critical points of the LCSs are given hereunder:

#### 4. Good Points for LCSs

- The *Liquid Stone* LCSs are chemical systems (of aqueous solutions and homogenised suspensions in water), which can deliver good well cement jobs downhole with properly prepared slurries and activators; SCC needs further work to examine more possibilities.

Odpowiednio aktywowane LCS ulegają oczekiwanej reakcji w trakcie cementowania. Jednak krzemian sodowy jest przyspieszczaczem hydratacji, więc jeżeli znacznie opóźnione układy ulegają ewentualnemu zgęstnieniu, zakłada się, że jest to spowodowane „pozornym przyspieszeniem”, spowodowanym gęstnieniem, co również przyczynia się do zwiększenia rozwoju wczesnych wytrzymałości. W związku z tym w celu korzystnej aktywacji LCS dobrze jest zastosować za dużo aktywatora, a skompensować jego działanie przez wprowadzenie do LCS wtórnego opóźniacza. W tych warunkach można zapewnić prawidłowe gęstnienie i korzystnie przebiegający wzrost wytrzymałości. Ponieważ chemia stosowania LCS jest dobrze ugruntowana, ten rodzaj zaczynów znajduje zastosowanie w cementowaniu trudnych odwiertów, w których używa się przewody nawijane, na przykład w pracach remontowych, a także w otworach o małych średnicach, otworach nachylonych i poziomych oraz odwiertach rozgałęzionych. Dobre i niekorzystne cechy LCS podano w punktach 4 i 5.

#### 4. Zalety LCS

- LCS jest układem chemicznym (roztwory wodne i jednorodne zawiesiny w wodzie), który jest w pełni przydatny do prowadzenia prac cementacyjnych w odwiertach, w przypadku dobrze przygotowanych zaczynów z dodatkiem aktywatorów; zestawy cementowe zdolne do przechowywania (SCC z ang.) wymagają dalszych prac w celu rozpoznania ich stosowania w szerszym zakresie.
- LCS były już stosowane w szerokim przedziale temperaturowym z dodatkiem cementów wiertniczych klas C,G i H, żużlowych cementów portlandzkich, lub sam żzg jako jedyny składnik hydrauliczny,
- brak znanych problemów związanych z mieszaniem na miejscu stosowania (na przykład regulowanie gęstości zaczynu) jest szczególnie korzystny w przypadku zagrożonych odwiertów. LCS można przechowywać co najmniej 14 dni przed rozpoczęciem cementacji,
- prostsza jest logistyka – nie potrzeba miejscowych mieszarek, nie potrzeba także stosować przesyłania cementu luzem z wykorzystaniem transportu pneumatycznego,
- LCS zmniejsza także czas oczekiwania na cement przed rozpoczęciem cementowania odwiertu,
- dzięki LCS można otrzymywać stwardniałe zaczyny o mechanicznych właściwościach co najmniej porównywalnych do tych, które dają konwencjonalne techniki cementowania,
- ciekły krzemian sodowy o module krzemowym od 1,0 do 2,0 (najlepiej 1,25 do 2,00 jest zwykle doskonałym aktywatorem.

#### 5. Niekorzystne punkty

- LCS w rodzaju Liquid Stone (ciekły kamień) wymagają więcej „bezmysłnego przeprowadzania prób” niż konwencjonalne prace cementowania odwiertów, do których należą jakoś stosowanych dodatków do cementu/żużla dla wszystkich

- *Liquid Stone* LCSs are already used over wide temperature ranges with Portland oilwell cements like Class C, G or H, Portland blastfurnace cements/ggbs plus Portland cement, or ggbs as the lone hydraulic phase.
- Lack of common on-site mixing problems (like slurry density control) is especially useful for critical wells. LCSs should last for up to at least 14 days before the cementing starts.
- Logistics are simplified - no special site mixes needed, nor bulk cement transfers by pneumatic equipment.
- LCSs reduce waiting-on-cement (WOC) time before the well cementing job takes place.
- LCSs can produce hardened cement whose mechanical properties are at least positively comparable with those produced by conventional cementing techniques.
- Sodium silicate in the liquid form with silicate (silica) modulus 1.0 to 2.0 (ideally 1.25 to 2.0) is normally an excellent activator.

#### 5. Critical Points

- LCSs such as the *Liquid Stone* types need more “idiot-proofing” than conventional well cementing jobs, such as the necessity for good quality cements/slugs/additives for all these particular well cementing jobs and the regular employment of high calibre cementers for carrying out these cementations. Good slurry preparation is important.
- More laboratory testing must be carried out, since no cementing formulations can be assumed in advance for what might appear to be non-critical wells without pre-testing work being undertaken in the laboratory for verification purposes..
- Use liquid activators, since solid activators can become deliquescent and in such circumstances may not work reliably.

#### 6. An Alternative Storable Cement Composition to the *Liquid Stone* Types

An alternative LCS is the *Storable Cement Composition* (SCC). This composition can contain ggbs, with either some activator (0.01-13% mass) insufficiently activated, with or no activator until the cementing process is started, in a slurry of water or drilling fluid with no designated retarder added, but with other suitable additives as appropriate (17). Fluid loss controllers, dispersants and heavyweight additives are employed where necessary. The activator can be a strong base like NaOH, or sodium silicate of low SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio, or else a weak base of sodium carbonate Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or sodium silicate of high SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio. This cementitious slurry should ideally be kept in the liquid state for 72 hours before use and ought to be able to last for at least 14 days prior to usage downhole. Strength enhancers, such as phosphates in amounts 0.01-15% mass of solids (preferably 0.5-8% mass) and citrates of sodium, potassium, or calcium can be added as considered appropriate. Other components of the activator involve the

prac cementowania odwiertów i zatrudnianie cementowników o dużych kwalifikacjach do wykonywania tych prac. Dobre przygotowanie zaczynu jest ważne.

- Trzeba przeprowadzić więcej badań laboratoryjnych, ponieważ brak jest receptur, które można z wyprzedzeniem wykorzystać, w przypadku gdy nie mamy do czynienia z nie zagrożonymi odwiertami i to bez konieczności podejmowania wstępnych prób laboratoryjnych w celu ich sprawdzenia.
- Stosowanie ciekłych aktywatorów, ponieważ stałe aktywatory mogą okazać się higroskopijne i w związku z tym mogą nie działać niezawodnie.

## 6. Zdolny do przechowywania zestaw cementowy, wariantowy w stosunku do LCS

Alternatywą w stosunku do LCS jest Zdolny do Przechowywania Zestaw Cementowy (SCC z ang.). Ten zestaw może zawierać żg albo z dodatkiem niewielkiej ilości aktywatora (0,01 – 13% mas.) czyli niedostatecznie uaktywniony, lub bez aktywatora przed rozpoczęciem procesu cementowania, w formie zaczynu z wodą lub płuczki, bez dodatku opóźniacza, lecz z innymi odpowiednimi domieszkami (17). Środki zapobiegające utracie płynności, domieszki dyspergujące i zwiększające ciężar płuczki można stosować w razie potrzeby (17). Aktywator może być silną zasadą jak NaOH, lub krzemian sodowy o niskim stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , lub słaba zasada jak węglan sodowy lub krzemian sodowy o dużym stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . Zaleca się aby zaczyn do cementowania znajdował się w stanie ciekłym przez 72 godziny przed użyciem i powinien zachowywać trwałość co najmniej przez 14 dni przed jego zastosowaniem w otworze. Dodatki zwiększające wytrzymałość, na przykład fosforany w ilości 0,01 – 15% masowych (korzystniej 0,5 – 8% mas.) oraz cytrynian sodowy, potasowy lub wapniowy można dodawać, jeżeli ich dodatek będzie korzystny. Inne składniki aktywatorów mogą obejmować jony fosforanowe i cytrynianowi oraz kwas etylenodiaminotetraoctowy [wersenowy] (EDTA), kwasy fosfonowy i glutaminowy oraz ich sole (17).

Zestawy SCC należą także do grupy LCS i w związku z tym wykazują pewne podobieństwo do „ciekłego kamienia”, który głównie zawiera żg. Zawierają one zestawy ciekłego, plastycznego cementu, które wykazują jednak pewne różnice w składzie w stosunku do „ciekłego kamienia LCS. Te różnice nie powinny wpływać na zestawy ciekłych cementów SCC w sposób niekorzystny na ich zdolność wiążącą. Wstępne badania mają zasadnicze znaczenie dla otrzymania odpowiedniego materiału i dodatków do cementowania, jak to zresztą ma miejsce w przypadku wszystkich zestawów stosowanych w polu eksploatacyjnym w celu zabezpieczenia odwiertów ropy i gazu oraz innych rodzajów odwiertów, wymaganych podczas prowadzenia wierceń i cementowania otworów.

## 7. Korzystny wpływ zestawów LCS na środowisko

Zdolne do przechowywania zestawy ciekłych cementów (LCS) mają pewien bardzo korzystny wpływ na środowisko w czasie wy-

phosphate and citrate ions, plus ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), phosphonic acid, glutamic acid and their salts (17).

SCC compositions are also LCSs and as such bear some similarities to the *Liquid Stone* types that primarily involve ggbs. They contain ductile liquid cement compositions that include some compositional differences in comparison with the *Liquid Stone* LCSs. Such differences should not result in the SCC liquid cement compositions demonstrating any negative effects that might adversely influence the binding capacities of the SCC compositions. Pre-testing is essential for utilising the right cementitious materials and additives for successful cementations, as indeed it is with all LCS ductile cementing compositions used in the field for securing oil- and gas wells plus other types of wells where necessitated during drilling and cementing operations downhole.

## 7. LCS Greening Effects

Storable liquid cement systems (LCSs) have some very desirable greening effects during well construction. Crucially these systems are ductile, which militate against shrinkage and formation of microannuli. Such systems can stop gas migration and ingress of formation fluids, hence allowing greater likelihood for long term durability by withstanding one or more stress- promotion events. The latter includes shrinkage, pressure, temperature, load and/or shock waves. Such events might involve one or more of cement hydration, pressure testing, well completions, hydraulic fracturing, hydrocarbon production, fluid injection, formation movement, perforation and/or subsequent drilling. As a result contamination can be prevented, or at least drastically reduced, which means that aquifers below ground are not likely to become polluted. Also, there is considerable reduction in site-interference, since preparation of LCSs are carried out away from rig-sites before starting the well cementing jobs. LCSs could be very important in showing key possibilities for greening oil, gas and geothermal exploration and production plus by utilising critical wells (18-20).

## 8. Conclusions

Liquid Cement Systems (LCSs) are storable hydraulically active premixed cement slurries, which are prepared in advance and can deliver good cementing jobs with properly prepared slurries and activators. Retarders and appropriate conditioning agents can allow LCSs to be stored for some time. Just before pumping downhole, a liquid activator is injected to activate silicate hydration in particular and permit the cement to set and harden after a pre-determined time period. A key advantage of LCSs is their ductile behaviour, which militates against cement shrinkage, gas migration, ingress of formation fluids and particularly development of microannuli in the hardened cement sheaths downhole by minimising cracking.

Well cements of ISO Classes C, G and H, plus extended cements with ggbs and suitable pozzolans, plus ggbs as the key cementitious component are the most common binders, used with judicious choice of admixtures. LCSs are important in securing zonal

konywania odwiertu. Najważniejsze, że te zestawy mają plastyczne właściwości, które zapobiegają skurczowi i mikrospełkaniom w przestrzeni pierścieniowej. Te układy nie dopuszczają do migracji gazu i penetracji powstających cieczy, co zwiększa prawdopodobieństwo dłuższej trwałości, wytrzymując jeden lub więcej przypadków związanych z powstawaniem naprężeń. Obejmują one skurcz, ciśnienie, temperaturę, obciążenie i/lub fale wstrząsowe. Te przypadki mogą obejmować hydratację cementu, badania ciśnieniowe, wyposażanie odwiertów, hydrauliczne szczelinowanie, eksploatację węglowodorów, wtryskiwanie cieczy, ruchy utworów skalnych, perforację lub następującym później wierceniom. W związku z tym można zapobiec powstawaniu zanieczyszczeń, lub w najgorszym przypadku radykalnie je zmniejszyć, co oznacza, że podziemne formacje wodne nie zostaną zanieczyszczone. Zachodzi także znaczne zmniejszenie ingerencji do otoczenia ponieważ przygotowanie LCS odbywa się daleko poza miejscem wierceń, przed rozpoczęciem cementowania odwiertów. LCS mogą mieć duże znaczenie przez wykazanie możliwości ochrony środowiska przy wydobywaniu ropy i gazu oraz wód geotermalnych i zwiększeniu wydobywania przez wykorzystanie zagrożonych odwiertów (18, 19).

## 8. Wnioski

Zestawy ciekłych cementów (LCS) są przydatnymi do przechowywania, aktywnymi hydraulicznie, wstępnie zmieszanyymi zaczynami cementowymi, które są przygotowane z wyprzedzeniem i nadają się dobrze do prac cementowania, o ile zostaną dobrze szlasy i dobrane aktywatory. Opóźniacze i odpowiednie środki do kondycjonowania pozwalają aby LCS były przechowywane przez pewien czas. Bezpośrednio przed pompowaniem do otworu wtryskuje się ciekły aktywator w celu stworzenia warunków do hydratacji krzemianów i podjęcia procesów wiązania i twardnienia cementu po określonym upływie czasu. Kluczową zaletą LCS jest ich plastyczność, która zapobiega skurczowi cementu, migracji gazu, penetracji powstających cieczy, a szczególnie postawanie mikrospełkań w ochronnej warstwie stwardniałego zaczynu, w przestrzeni pierścieniowej w otworze.

Cementy wiertnicze klas ISO C, G i H z dodatkiem wieloskładnikowych cementów, zawierających żg lub odpowiednie pucołany z dodatkiem żg, jako główne składniki wiążące są najczęściej stosowanymi spoiwami, stosowanymi ze starannie dobranymi domieszkami. LCS mają ważne znaczenie w stworzeniu izolacji strefowej jako warstwy zaczynu cementowego o długiej trwałości wraz z korzystnymi dla środowiska dalszymi procesami cementowania.

isolation of the cement sheaths and thus of long-term durability together with further 'greening' of the cementing process.

## References / Literatura

1. D.T. Mueller, G. DiLullo, J. Hibbeler and P. Kelly: Portland cement – blastfurnace slag blends in oilwell cementing applications. SPE 30513. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, 22-25 October, 659-665 (1995).
2. P. Rae and N. Johnston: IADC/SPE 35086. IADC/SPE Drilling Conference, New Orleans, Louisiana, 12-15 March, 393-400 (1996).
3. B. Sola and D. Daulton: A new plug and abandon well operation to avoid discharge. IADC/SPE 62764, IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology, Kuala Lumpur, Malaysia, 11-13 September 2000, 5pp. (2000).
4. M. Song, W. Wang and K. Ma: SPE 64758, SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition, Beijing, 7-10 November 2000, 10pp. (2000).
5. P.Rae, N. Johnston and G. DiLullo: Storable liquid systems for use in cementing oil and gas wells. US Patent 6,173,778 B1, January 16 (2001).
6. J. Bensted: Developments with oilwell cements. 'Structure and Performance of Cements', 2nd Edition. (Eds. J. Bensted and P. Barnes), pp. 237-252. Spon Press, London and New York (2002).
7. European Standard EN ISO 10426-1:2009. Petroleum and natural gas industries – Cements and materials for well cementing – Part 1: Specification. Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels (2009).
8. J. Bensted: An investigation of the setting of Portland cement. *Silicates Industriels* 45 (6), 115-120, (1980).
9. J. Bensted: Chemical aspects of normal setting of Portland cement. 'Characterisation and Performance Prediction of Cement and Concrete'. Engineering Foundation Conference, Henniker, New Hampshire, 25-30 July 1982. (Ed. J.F. Young), pp. 69-86, United Engineering Trustees Inc., Washington DC (1983).
10. J. Bensted: The hydration of Portland cement. 'Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacturing and Testing', 2nd Edition. (Ed. S.N. Ghosh), pp. 31-86. Tech Books International, New Delhi (2002).
11. F.W. Locher, W. Richartz and S. Sprung: Erstarren von Zement – Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung. *Zement-Kalk-Gips* 29 (10), 435-442, (1976).
12. F.W. Locher, W. Richartz und S. Sprung: Entstarren von Zement – Teil 2: Einfluß des Calciumsulfatzusatzes. *Zement-Kalk-Gips* 33, (6), 271-277 (1980).
13. F.W. Locher, W. Richartz, S. Sprung und H.-M. Sylla: Erstarren von Zement – Teil 3: Einfluß der Klinkerherstellung. *Zement-Kalk-Gips* 35 (12), 669-676 (1982).
14. F.W. Locher, W. Richartz, S. Sprung und W. Rechenberg: Erstarren von Zement – Teil 4: Einfluß der Lösungszusammensetzung. *Zement-Kalk-Gips* 36 (4), 224-231 (1983).
15. Verein Deutscher Zementwerke e.V. 'Zement Taschenbuch 2000', 49. Ausgabe. Verlag Bau + Technik, Düsseldorf (2000).
16. F.W. Locher: 'Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung'. Verlag Bau + Technik, Düsseldorf (2000).
17. A.R. D'Almeida, C.R. de Miranda and G. Campos: Storable compositions and slurries for cementing oil and gas wells. UK Patent GB 2 351 73 A, 17.01 (2001).
18. J. Bensted: 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. *Cement-Wapno-Beton* No. 1, 13-32 (2005).
19. J. Bensted: Cements for water-, gas storage-, waste disposal- and plug-and-abandonment- wells. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Quebec, 8-13 July 2007, 12 pp. NRC, Montreal (2007).
20. J. Bensted: Cementy wiertnicze. Część 4. Zastosowanie w odwiertach geotermicznych. / Oilwell cements. Part 4. Use in geothermal wells. *Cement-Wapno-Beton* No. 1, 16-26 (2007).