

## **Cementy wiertnicze.**

### **Część 4. Zastosowanie w odwiertach geotermicznych**

## **Oilwell Cements.**

### **Part 4. Use in geothermal wells**

#### **1. Wprowadzenie**

Artykuł ten jest czwartym z serii poświęconej cementom wiertniczym (1–3). Odwierty geotermiczne są zwykle cementowane w podobny sposób jak odwierty naftowe i odwierty gazowe, ale stosowane obecnie mieszanki do cementowania bywają bardziej złożone. Cementowanie odwiertów geotermicznych staje się coraz ważniejsze, ponieważ więcej uwagi zwraca się obecnie na potrzebę wykorzystywania innych postaci energii, między innymi energii geotermicznej, do ogrzewania i zamiany na energię elektryczną. Przykładem rosnącego znaczenia energii uzyskiwanej ze źródeł geotermicznych było powołanie europejskiego projektu badań w dziedzinie wykorzystania energii geotermicznej wraz z programem prac realizowanym we Francji w pobliżu miasteczka Soultz-sous-Forêts w Alzacji. Jednak odwierty geotermiczne nie zawsze dają się łatwo cementować, ponieważ przewiercane utwory skalne są często kruche lub słabo zwięzłe i występują w nich nagłe wzrosty ciśnienia i temperatury, które musi się wziąć pod uwagę gdy chce się zapewnić ich trwałość w dłuższym okresie czasu. W wielu przypadkach otwory geotermiczne należą do kategorii trudnych, co może pociągać za sobą większe komplikacje w porównaniu z sytuacjami występującymi w „zwykłych” odwiertach naftowych i gazowych.

Na przykład statyczna temperatura dna otworu w odwiercie geotermicznym może wynosić nawet 370°C i tam gdzie napotyka się na solanki w złożu są one bardzo słone i działają korozyjnie. Interesujące jest, że w rzeczywistości większość odwiertów geotermicznych nie jest cementowana w warunkach faktycznej temperatury statycznej dna otworu. Sytuacja ta powstaje, ponieważ w rzeczywistości utwory skalne są chłodzone przez cyrkulację płuczki, i ma to miejsce przed cementowaniem otworu. Stąd temperatury statyczne na dnie otworów w czasie cementowania rzadko przekraczają 115°C. Jednak w przypadku układów HDR (Hot Dry Rock – technologia oparta na wykorzystaniu energii gorących suchych skał) temperatura statyczna na dnie otworu może wynosić nawet 260°C. Przy projektowaniu zaczynów cementowych należy również zwrócić uwagę na to, by wykazywały one odpowiednie do

#### **1. Introduction**

This paper is the fourth in a series that has been produced on oilwell cements (1-3).

Geothermal wells are normally cemented in a similar way to oil- and gas-wells, but the actual cement slurry compositions can be more complicated. The cementing of geothermal wells is becoming increasingly important worldwide, since more emphasis is now being placed upon the need to harness other forms of energy, which includes geothermal energy for heating and conversion into electricity. An example of the increasing importance of the value of energy derived from geothermal sources has been the establishment of the European Geothermal Energy Project, based at Soultz-sous-Forêts, Alsace, France and its work programmes. However, geothermal wells are not always easy to cement, because the rock formations drilled through are often weak and/or unconsolidated and there are usually surges in pressure and temperature that need to be addressed, so that longer-term durability should be achieved. Also, many geothermal well cementations fall into the category of being critical, which can involve increased complexities as compared with the situations which arise in 'ordinary' oil- and gas-wells.

For instance, the bottom hole static temperature (BHST) in a geothermal well can be as high as 370°C and where formation brines are encountered, these are frequently very saline and corrosive. Interestingly, most geothermal wells are not actually cemented under actual geothermal conditions at the BHST. This situation arises because the actual rock formations tend to be cooled by the circulation of drilling fluids, which takes place before the well cementing operations. Hence the bottom hole circulating temperatures (BHCTs) during the well cementing job rarely exceed 115°C. However, with HDR (hot dry rock) systems, the BHCTs can be as high as 260°C. Also, care needs to be taken in the designing of cement slurries that can produce fit-for-purpose thickening (setting) times. Such designs ought to be relatively straightforward, because geothermal wells are usually less than ca. 3000 m deep, whilst

przeznaczenia czasu gęstnienia (wiązania). Projektowanie takie powinno być stosunkowo łatwe, ponieważ odwierty geotermiczne są zwykle płytsze niż 3000 m, a ciśnienia na dole odwiertów nie przekraczają spotykanych zwykle gradientów wody (4).

Wiele odwiertów geotermicznych (choć nie wszystkie) należy do kategorii otworów wysokotemperaturowych–niskociśnieniowych (HTLP), których nie należy mylić z odwiertami niskotemperaturowymi–wysokociśnieniowymi (LTHP) ani odwiertami wysokotemperaturowymi–wysokociśnieniowymi (HTHP), które zostały omówione w jednej z wcześniejszych prac (5). Technologia HDR (Hot Dry Rock) obejmuje inną kategorię cementowania odwiertów geotermicznych: polega ono na wtlaczaniu pary (1–4), a jego przykładem są prace prowadzone w ramach europejskiego projektu badań wykorzystania energii geotermicznej realizowanego, jak już wspomniano, w Soultz-sous-Forêts. Należy pamiętać, że niskie ciśnienie (LP) występujące w określeniu odwiertu HTLP, jest ciśnieniem niskim w stosunku do normalnie występujących wysokich ciśnień spotykanych powszechnie w wysokich temperaturach, a nie jest niskim ciśnieniem w znaczeniu tego słowa przyjętym w powszechnej terminologii fizycznej. Ponadto niska temperatura (LT) w odwiertach LTHP nie oznacza ekstremalnego zimna, ale temperaturę stosunkowo niską, jak na przykład temperatury poniżej progu hydrotermicznego, który leży zwykle w przedziale 105°–130°C.

W przypadku geotermicznych odwiertów HTLP i innych często ciśnienie w porach i ciśnienie pęknięcia leżą stosunkowo blisko siebie, co stwarza konieczność zachowania dużej ostrożności w prowadzeniu cementowania odwiertów geotermicznych. Skąły zbiornikowe zawierające parę lub gorącą wodę obejmują przedział od słabo związanych do mocno popękanych i ich gradienty pęknięcia są zwykle małe. Oznacza to, że pospolitym problemem są straty obiegu i że do pierścieniowej przestrzeni między ścianą otworu a kolumną rur okładzinowych muszą być wprowadzane odpowiednie regulatory strat obiegu (4), najczęściej z płuczką wiertniczą, by uniknąć zbyt dużej utraty zaczynu cementowego przechodzącego do utworu skalnego podczas cementowania takich odwiertów. W wyniku tego do cementowania odwiertów przechodzących przez strefy skał o słabej zwięzłości często stosowane być muszą zaczyny cementowe o małej gęstości, około 1,32 g/cm<sup>3</sup> lub mniejszej (4).

Przy cementowaniu odwiertów geotermicznych należy zachować dużą staranność zarówno w projektowaniu, jak i wstępnym testowaniu i samym wykonywaniu cementowania.

## 2. Informacje podstawowe

Niefortunne jest to, że w ramach przemysłów naftowego i gazowniczego budowa odwiertów geotermicznych miała znacznie niższy priorytet niż budowa odwiertów naftowych i gazowych. W wyniku tego budowa odwiertów geotermicznych często była znacznie niedofinansowana, a z trudności występujących przy cementowaniu wielu odwiertów geotermicznych nie zawsze zdawano sobie w pełni

downhole pressures are not commonly above the water gradients that are encountered (4).

Many (but not all) geothermal wells fall within the category of high temperature-low pressure (HTLP) wells, which should not be confused with low temperature-high pressure (LTHP) and high temperature-high pressure (HTHP) wells, which have been discussed previously (5). Hot dry rock (HDR) technology embraces another category of geothermal well cementing called steam injection (1-4), which is exemplified by the work being carried out by the European Geothermal Energy Project based at Soultz-sous-Forêts, as already mentioned. It should be borne in mind that the low pressure (LP) used in the term HTLP well is relative to the normal high pressures more commonly encountered at high temperatures and is not a low pressure in absolute terms as given in normal physics terminology. Furthermore, the low temperature (LT) in LTHP wells does not mean extreme cold, but relatively low as (for instance) temperatures below the normal hydrothermal threshold, which is usually in the range ca. 105-130°C.

With HTLP and other geothermal wells, the pore and fracture pressures are often relatively close, which necessitates great care for controlling the actual geothermal well cementation. The reservoir rocks containing steam or hot water range from poorly consolidated to highly fractured and the fracture gradients are normally low. This means that lost circulation is a common problem and appropriate lost circulation controllers (4) need to be run into the annulus, most commonly with the drilling muds (see below), to avoid too much loss of cement slurry into the formations during the actual well cementing job. As a result, low density cement slurries of s.g. ca. 1.32 or less often need to be utilised for cementing through unconsolidated rock zones (4).

Great care has to be taken with the cementing of geothermal wells in terms of planning, pre-testing and execution of the actual well cementing job.

## 2. Background information

It is unfortunate that within the oil and natural gas industries geothermal well construction has tended to have a much lower priority than oil- and gas-well construction. As a result, geothermal well construction has often been significantly underfunded and the critical nature of much geothermal well cementing not always fully appreciated. Geothermal wells are commonly more difficult to cement successfully than oil- and gas-wells, because there are fluctuating temperatures and pressures, which can adversely affect long term durability of hardened cement sheaths in well annuli. Certainly in cementing through the reservoir zone sections, great care needs to be taken in the choice of cement and additives due to the critical nature of many of these wells. This is particularly so when there are unconsolidated rock formations, which commonly necessitate the circulation of a lost circulation control additive downhole prior to the running of the cement slurry. Such circulation is necessary in order to bridge over cavernous vugs, large

sprawę. Cementowanie odwiertów geotermicznych jest zwykle trudniejsze do wykonania z powodzeniem niż odwiertów naftowych i gazowych, ponieważ występują w nich wahania temperatury i ciśnienia, które mogą niekorzystnie wpływać na długoterminową trwałość stwardniałych osłon cementowych w pierścieniowych przestrzeniach otworów wiertniczych. Oczywiście ze względu na trudny charakter wielu z tych odwiertów do prac cementowania przez odcinki strefy eksploatacji należy bardzo starannie dobierać zarówno cement jak i dodatki. Ma to miejsce szczególnie wówczas, gdy występują słabo związane utwory skalne; sytuacja taka wymaga wprowadzenia do obiegu dodatku regulującego straty obiegu w głębi odwiertu, przed wpuszczeniem zaczynu cementowego. Jest to konieczne dla wypełnienia pustek, dużych porów i pęknięć w utworach skalnych, tak by cement mógł pozostawać w obiegu w pierścieniowej przestrzeni otworu wiertniczego i nie „znikał” w utworach skalnych.

Regulatorami strat obiegu mogą być granulki zatykające, takie jak łupiny z orzechów włoskich lub inne materiały takie jak gilsonit, miał węglowy i perlit (spulchniony lub półspulchniony). Materiały te są chemicznie nieczynne i mogą wypełniać szczeliny. Muszą mieć zapewniony właściwy rozkład wielkości ziarn, by były zdolne do utworzenia odpowiedniego wypełnienia. Zamiast nich mogą być stosowane folie, takie jak paski celofanu, które tworzą powłoki. Paski celofanu są cienkie i mocne i zachowują wytrzymałość po zwilżeniu wodą. Ich działanie osłaniające wynika z tego, że mają one dużą powierzchnię działania uszczelniającego na jednostkę masy płatków celofanu. Materiały włókniste, takie jak paski nylonowe, mogą uszczelniać duże otwory tworząc powłoki osłaniające (4, 6, 7).

Zwykle materiały włókniste dają zadowalające wyniki przy wypełnianiu małych pęknięć w skałach piaszczystych i żwirowatych o wielkości ziarn (średnica) do 25 mm. Folie nadają się do zatykania porów i pęknięć, które mają poprzeczny wymiar 2–3 mm (7). Materiały ziarniste wypełniają pory i szczeliny najskuteczniej w pokładach złożonych z żwirowatych skał o wielkości ziarn 25–30 mm. Inne przykłady regulatorów strat obiegu obejmują mikię, węglan wapniowy o różnych wielkościach ziarn, łupiny z orzechów kokosowych i trzcinę cukrową (6).

Chociaż niekiedy regulatory strat obiegu mogą być wprowadzane jako dodatek do zaczynu cementu wiertniczego, w większości przypadków koncepcja taka jest zwykle nierozsądna, gdyż regulatory strat obiegu mogą często zatykać urządzenia do cementowania i powodować poważne problemy logistyczne. Lepiej jest wprowadzać do obiegu regulatory strat obiegu wraz z płuczką wiertniczą przed rozpoczęciem operacji cementowania otworu wiertniczego, lub niekiedy zastosować specjalny obieg regulatora strat obiegu przed cementowaniem.

### 3. Korozyjne działanie węglanów

Solanki, powszechnie występujące w odwiertach geotermicznych, często zawierają znaczne ilości rozpuszczonych węglanów lub

pores and/or fractures in the rock formations, so that cement can be circulated into the annulus rather than ‘disappearing’ into the rock formations.

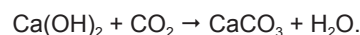
Lost circulation controllers may be blocking granules, like walnut shells, or other materials such as gilsonite, crushed coal and perlite (expanded or semi-expanded). These are chemically inert angular materials that can bridge the fissures and need to have a suitable particle size distribution for being able to produce an adequate bridge. Alternatively, lamellated materials like cellophane flakes, which give flake-type mats, can be employed. Cellophane flakes are thin and tough and maintain their strength when wetted with water. Their matting action arises from their having a higher surface area for sealing action per unit weight of flakes. Fibrous materials like nylon flakes can seal off large openings by forming interlocking mats (4, 6, 7).

Generally, fibrous materials produce satisfactory results in ridging small crevices in sandy and gravelly rocks with a grain size (diameter) of up to 25 mm. Lamellated materials are useful for clogging crevices and pores that are 2-3 mm across. (7). Granular materials bridge pores and fissures most effectively in beds composed of gravelly rocks with 25-30 mm grain sizes. Other examples of lost circulation controllers utilised include mica, calcium carbonate of different particle sizes, coconut shells and sugar cane (6).

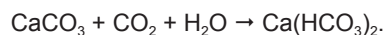
Although occasionally lost circulation controllers may be run as an additive in the well cement slurry, in most cases such an idea is usually very unwise. This is because the lost circulation controllers can often clog up the cementing equipment and cause serious logistical problems. It is best to circulate lost circulation controllers with the drilling mud before the well cementing operation, or sometimes to have a special circulation for the lost circulation controller before cementing.

### 3. Basis for corrosive carbonate attack

Saline brines commonly found in association with geothermal wells often contain appreciable amounts of dissolved carbonates and/or bicarbonates and sulphates. Indeed, carbon dioxide CO<sub>2</sub> dissolved in brines has long been known to attack hydrated cements, like Portland and high alumina. The hydration products are attacked and decomposed by CO<sub>2</sub> with the ultimate formation of silica and alumina gels. In Portland cements for example, CO<sub>2</sub> reacts with calcium hydroxide to form calcium carbonate, which is only slightly soluble in water:



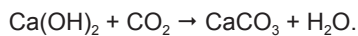
Further CO<sub>2</sub> causes the calcium carbonate to dissolve, as the highly water soluble calcium bicarbonate is formed:



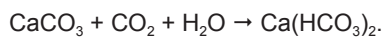
The two aforementioned reactions are reversible.

Carbon dioxide dissolves in water to form the weak acid known as carbonic acid:

kwaśnych węglanów i siarczanów. Od dawna wiadomo, że dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$  rozpuszczony w solankach działa na zhydratyzowane cementy, zarówno portlandzkie jak i glinowe. Pod działaniem  $\text{CO}_2$  produkty hydratacji zostają rozłożone z utworzeniem żelu krzemionkowego i żelu glinowego. Na przykład w cementach portlandzkich  $\text{CO}_2$  reaguje z wodorotlenkiem wapniowym tworząc węglan wapniowy, który jest słabo rozpuszczalny w wodzie:

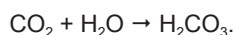


Dalszy dopływ  $\text{CO}_2$  powoduje rozpuszczanie węglanu wapniowego i powstawanie łatwo rozpuszczalnego w wodzie kwaśnego węglanu wapniowego:

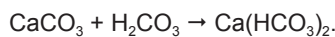


Obie te reakcje są odwracalne.

Dwutlenek węgla rozpuszcza się w wodzie z utworzeniem słabego kwasu zwanego kwasem węglowym:



Obecność pewnej ilości wolnego  $\text{CO}_2$  jest konieczna dla stabilizacji kwaśnego węglanu wapniowego, tak więc:



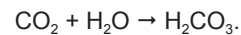
Wolny  $\text{CO}_2$  (który jest potrzebny dla utrzymania równowagi tego równania) jest niezdolny do przeprowadzenia rozpuszczania dalszych porcji węglanu wapniowego, nie jest więc agresywny w normalnie spodziewanym stopniu.

Na produkty hydratacji cementu glinowego HAC również działa  $\text{CO}_2$ , tak więc użycie samego HAC do cementowania otworów wiertniczych, w których zawartość węglanów może być duża i stała, zwykle nie jest wskazane.

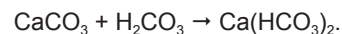
Początkowe powstawanie węglanów może paradoksalnie spowodować wzrost wytrzymałości na ściskanie i zginanie. Im mniejsza jest przepuszczalność uwodnionych faz w stwardniałym cemencie tym trudniej w praktyce zachodzi agresja węglanowa lub inne rodzaje agresji chemicznej.

Potencjalne problemy mogą wystąpić przy cementowaniu odwiertów, zwłaszcza geotermicznych, gdy trzeba zwalczać agresywne wody złożowe (solanki), które często zawierają znaczne lub nawet duże ilości dwutlenku węgla. Normowe cementy wiertnicze (takie jak cementy klasy G lub klasy H) mogą nie wykazywać żądanej odporności. W wyniku tego kwestia odporności na działanie dwutlenku węgla musi być potraktowana oddzielnie.

Zabezpieczenie przed działaniem siarczanów uzyskuje się przez zastosowanie cementów o dużej odporności na siarczany, takich jak HSR klasy G lub H, lub mieszanek zawierających cement glinowy (które zostaną omówione niżej), wraz z zapewnieniem dużej szczelności stwardniałej osłony cementowej w pierścieniowej przestrzeni odwiertu. W przypadku stosowania cementów HSR klasy G lub H często zabezpieczenie przed obniżeniem wytrzymałości w hydrotermicznych warunkach panujących w odwiercie uzyskuje się przez dodanie lub domieszkowanie do cementu jako czynnika hamującego spadek wytrzymałości mączki kwarcytowej lub piasku krzemionkowego w ilości około 35–40% masy cementu.



The presence of some free  $\text{CO}_2$  is necessary to stabilise the calcium bicarbonate thus:



Free  $\text{CO}_2$  (which is required to maintain the equilibrium of this equation) is incapable of effecting the solution of more calcium carbonate and is therefore not aggressive in the normally expected manner.

The hydration products of high alumina cement HAC (also known as aluminous cement or calcium aluminate cement) are also attacked by  $\text{CO}_2$ , so that use of HAC alone is not usually advisable for well cementing where carbonate levels can be high and/or continuous.

Initial formation of carbonates may paradoxically cause the compressive and flexural strengths to rise, because the presence of calcite can block water ingress and cause the strength to rise. The greater the impermeability of the hardened cement hydrates is, the more difficult it is for carbonate attack and other forms of chemical attack to manifest themselves in practice.

Potential problems can arise for well cementing, particularly in geothermal wells, when there are aggressive formation waters (brines) to contend with, which often contain significant or large quantities of carbon dioxide. Standard oilwell cements (such as Class G or Class H) may not show the desired levels of resistance. As a result, the question of carbonate resistance needs to be addressed separately.

Protection against sulphate attack is effected by the use of cements having high sulphate-resisting properties like HSR Class G or H cements, or HAC-based compositions (see later), along with high impermeability of the hardened cement sheath in the annulus. With HSR Class G or H cements protection is often given against strength retrogression in downhole hydrothermal environments by blending or grinding ca. 35-40% (by weight of cement) silica flour or silica sand into the cement as a strength retrogression inhibitor.

#### 4. Addressing the cementing problems that can arise with $\text{CO}_2$ in formation brines

The principal ways of dealing with cementing wells where aggressive brines containing  $\text{CO}_2$  are present fall into various categories:

- Reduce the permeability of the hardened cement by employing blended cements, such as those containing ground granulated blastfurnace slag (ggbs) and/or fly ash (pfa), as a means of improving the long term durability, or by utilising 'flexible' cements (2,8).
- Change the cement type to one that has much greater resistance to  $\text{CO}_2$  attack. Such cements can include HAC – phosphate compositions (9,10), which have shown some interesting

#### 4. Problemy występujące przy cementowaniu, które wynikają z obecności CO<sub>2</sub> w solankach złożowych

Główne sposoby rozwiązywania problemów występujących przy cementowaniu odwiertów w których obecne są solanki zawierające CO<sub>2</sub> można podzielić na różne kategorie:

- Zmniejszanie przepuszczalności stwardniałych cementów przez stosowanie cementów z dodatkami, takimi jak mielony granulowany żużel wielkopiecowy i popiół lotny, będącymi środkiem do poprawy trwałości w dłuższym okresie czasu, lub przez stosowanie cementów "plastycznych" (2, 8),
- Zmiana gatunku cementu na taki, który ma znacznie większą odporność na działanie CO<sub>2</sub>. Cementy takie mogą obejmować mieszanki cement glinowy–fosforan (9, 10), które osiągnęły pewne interesujące sukcesy na tym polu, lub inne warianty, jak mielony granulowany żużel wielkopiecowy aktywowany krzemianem sodu (11) lub mieszaniny mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego i popiołu lotnego aktywowanego krzemianem sodu (12), które również okazały się obiecujące,
- W szczególnych warunkach, w których spoiwo zawierające uwodnione krzemiany wapniowe może w obecności nadmiaru wody i agresywnych solanek zawierających CO<sub>2</sub> stracić swą zdolność wiązania w wyniku przemiany w niewiążący taumazyt (złożony uwodniony węglano-krzemiano-siarczan wapniowy o niezwyklej wzorze w stanie czystym: Ca<sub>6</sub>[Si(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·24H<sub>2</sub>O lub prostszym: CaCO<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·CaSiO<sub>3</sub>·15H<sub>2</sub>O), konieczne jest odpowiednie zmniejszenie przepuszczalności. Obecność taumazytu została stwierdzona w niektórych odwiertach na kanadyjskich obszarach arktycznych, gdzie temperatury poniżej dna morskiego spadają do poniżej 10°C lub występuje warstwa wiecznej zmarzliny, nim napotkane zostaną znacznie wyższe temperatury związane ze strefą złoża. Obecność taumazytu oznacza, że co najmniej część spoiwa C-S-H uległa rozkładowi w wyniku przemiany w niewiążący pył taumazytowy (13). Do dzisiaj nie ma doniesień o powstawaniu taumazytu w odwiertach geotermicznych, ale brak potwierdzających informacji o jego powstawaniu nie może być brany za przesądzony, zwłaszcza w przypadku odwiertów w których duże wahania temperatury mogą prowadzić do niskich temperatur i wysokich ciśnień (szerzej temat ten zostanie omówiony w rozdziale 8).
- Zapewnienie, by dla przeprowadzenia udanego cementowania użyta mieszanka cementowa była dostatecznie plastyczna dla zapobieżenia działaniu CO<sub>2</sub>. Zapewnienie plastyczności może być zrealizowane w różny sposób, między innymi drogą zmniejszenia porowatości i przepuszczalności przez wypełnienie porów cząstkami stałymi, a także przez cementowanie z użyciem czynnika wywołującego pęcznienie (2, 3, 5).

#### 5. Zmniejszanie przepuszczalności

Obecność CO<sub>2</sub> w solankach geotermicznych w przypadku niektórych solanek może spowodować trudności w stosowaniu dla

successes in the field, or other alternatives like sodium silicate activated ggbs (11) or sodium silicate activated mixes of ggbs and pfa (12), which have also been demonstrating some promise.

- Under special circumstances, where the calcium silicate hydrate binder can lose its binding power by conversion into the non-binder thaumasite (a complex calcium carbonate-silicate-sulphate hydrate with the unusual chemical formula in the pure state of Ca<sub>6</sub>[Si(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·24H<sub>2</sub>O or more simply as CaCO<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·CaSiO<sub>3</sub>·15H<sub>2</sub>O) in the presence of excess water and where aggressive CO<sub>2</sub>-containing brines are present, suitable permeability reduction is also needed. Thaumasite has been found in some wells in the Canadian Arctic area, where the temperatures have fallen to below ca. 10°C below the seabed or permafrost layer before the much higher temperatures associated with the reservoir zones are encountered. The presence of thaumasite means that at least some of the C-S-H binder has deteriorated into the non-binding powder thaumasite (13). To date, no thaumasite has been reported as forming in geothermal wells, but its lack of possible formation should not be taken for granted, particularly in wells where large fluctuating temperatures can encompass low temperatures and high pressures. (See later in Section 7).
- Ensure that the cement system used to address CO<sub>2</sub> attack is suitably ductile for successful cementing. Ductility can be introduced in a number of ways, including reduction of porosity and permeability by filling the pores with particles, and also by utilising foamed cementing (2,3,5).

#### 5. Permeability reduction

The presence of CO<sub>2</sub> in geothermal brines can cause difficulties with Portland cement systems in certain geothermal brines, even with silica sand or silica flour addition for preventing strength retrogression. Avoidance of such degradation in the past had been reliance upon the placement of low CaO/SiO<sub>2</sub> ratio cement systems having a very low permeability, which have commonly been successful. However, such systems are inadequate for geothermal wells with formations containing very high CO<sub>2</sub> concentrations. After all, upon exposure to carbonate solutions, calcium silicate hydrate binders are eventually converted to calcium carbonate and amorphous silica. Sometimes carbonated layers of calcite can resist further degradation, especially where permeability is sufficiently low, but this effect cannot always be relied upon to arise in particular well cementing jobs.

An effective way of securing better durability for cementing in the presence of aggressive formation waters (brines) has been based upon German technology of the 1980s. At the time there had a problem in Northern Germany in that salt beds were encountered during drilling before the pay zone was reached. Salt rock and brines downhole created difficulties during conventional cementing with Class G cement, not least because around 64% porosity had been obtained. Portland blastfurnace cement (*Hochofenzement* – *HOZ*), which contains Portland cement: ggbs in the approximate

zapobieżenia spadkowi wytrzymałości mieszanek zawierających cement portlandzki nawet z dodatkiem krzemionki lub mączki kwarcytowej. Zapobieganie takiemu pogorszeniu własności polegało dotychczas na stosowaniu mieszanek cementowych o niskim stosunku  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , mających bardzo małą przepuszczalność, co dawało zwykle dobre efekty. Jednak takie mieszanki nie nadają się do odwiertów geotermicznych w utworach skalnych o bardzo dużej zawartości  $\text{CO}_2$ , gdyż pod działaniem roztworów węglanowych spoiwa zawierające uwodnione krzemiany wapniowe mogą przechodzić w węglan wapniowy i amorficzną krzemionkę. Niekiedy skarbonatyzowane warstwy kalcytu mogą być odporne na dalsze działanie niszczące roztworów, zwłaszcza gdy przepuszczalność jest dostatecznie mała, ale w konkretnych przypadkach cementowania odwiertów nie zawsze można na to liczyć.

Skuteczny sposób zapewnienia większej trwałości cementowania w obecności agresywnych wód złożowych (solanek) oparty jest na niemieckiej technologii z lat osiemdziesiątych. Wystąpił wówczas w północnych Niemczech problem polegający na napotykanu przy wierceniu przed osiągnięciem strefy wydobywczej złóż soli. Skala solna i solanki w otworze stwarzały trudności przy konwencjonalnym cementowaniu z użyciem cementu klasy G, gdyż uzyskano porowatość około 64%. Mieszanka cementowa zawierająca cement portlandzki i mielony granulowany żużel wielkopiecowy w stosunku wagowym około 70:30 nadawała się lepiej niż wcześniej stosowany cement klasy G, ze względu na jej bardziej płaski rozkład wielkości ziarn, zapewniający większy udział ziarn drobnych, co zmniejszało porowatość i pozwoliło uzyskać bardzo pożądaną mniejszą przepuszczalność.

Cement o dużej odporności na działanie tlenku magnezu (HMR), uzyskiwany z mieszaniny cementu hutniczego z popiołem lotnym, stanowił skuteczniejszą przeszkodę dla wnikania solanek do stwardniałego cementu, a w szczególności zapewniał większe ogólne wypełnienie porów niż sam cement hutniczy. Cement HMR jest wytwarzany w Niemczech i był stosowany do cementowania różnych odwiertów geotermicznych, na przykład przy realizacji wspomnianego wcześniej europejskiego projektu badań wykorzystania energii geotermicznej.

Cement HMR był z powodzeniem stosowany w odwiertach zawierających solanki magnezowe i z podobnych przyczyn (mała przepuszczalność) powinien być również skuteczny w osłabianiu agresywnego działania węglanów na stwardniały cement. Jednak niekiedy trudno jest otrzymać żądane bardzo małe gęstości w kruchych lub słabo zwięzłych utworach skalnych przy stosowaniu cementu HMR *per se*, gdzie za dużo spoiwa może przechodzić do utworów skalnych. Niemniej jednak wprowadzenie szklanych mikrowypełniaczy – kulek lub perełek (mikrosfer) może dać lepiej nadający się do omawianego celu cement lekki, który może być odporny na działanie powszechnie spotykanych wysokich ciśnień i pozwala na uzyskanie odpowiednich wytrzymałości na ściskanie. Cementy plastyczne mają zaprojektowane rozkłady wielkości ziarn, tak by puste miejsca zostały wypełnione odpowiednimi stałymi materiałami wypełniającymi. Zawartość części stałych w jednostce objętości jest zwiększona w stosunku do uzyskiwanej

ratio 70:30 by weight worked better than the Class G cement previously employed, because of its greater particle size distribution giving more fines that reduced the porosity and hence resulted in a greater and highly desirable impermeability.

A high magnesia-resistant (HMR) cement, produced from an optimal blend of HOZ with fly ash (pfa), gave greater hindrance to the entry of brines into the hardened cement, and in particular more overall pore filling than HOZ alone. HMR is produced in Germany and has been utilised in various geothermal well cementations, for example, at the European Geothermal Energy Project mentioned earlier in this paper.

HMR cement has been successfully used in wells containing magnesium brines and for similar reasons (low permeability) should also be successful in lowering carbonate attack upon the hardened cement. However, sometimes it is difficult to obtain the desired very low densities in weak or unconsolidated formations with HMR cement *per se*, where too much cementitious material can be effectively lost into the formations. Nevertheless, incorporation of glass bubbles or pearls (microspheres) can give a more suitable lightweight cement, which can resist the high pressures commonly encountered and allow adequate compressive strengths to be developed.

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. This gives a higher packing volume fraction (PVF) between the cement particles, which is independent of slurry density. Such slurries have more solids and less liquids than conventional well cementing slurries that 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 selected size ranges are chosen to allow closer packing together. Such particles can include finely-ground rubber particles, cast amorphous metal particles or ground up recycled expanded polystyrene. They can be used with the ISO Classes of oilwell cements (like Class G or Class H), high alumina cement, Portland cement-plaster mixes at low temperatures, or cement-silica (flour or sand) mixes for higher temperatures for producing ductile cements. The special cements so mentioned should resist  $\text{CO}_2$ -containing brines much better than Class G or Class H cement alone, for example. Examples of flexible cements include FlexSet Cement Systems from BJ Services and the -CRETE and -STONE series from Schlumberger (5).

## 6. Use of Non-Portland Cements

High alumina cement (HAC) – also known as aluminous cement or calcium aluminate cement – has already been briefly mentioned above in connection with PVF technology. HAC alone has not generally found favour *per se* for cementing steam-producing geothermal

przy stosowaniu normowych cementów wiertniczych, na przykład klasy G. Daje to większy współczynnik upakowania objętościowego cząstek cementu, który jest niezależny od gęstości zaczynu. Takie zaczyny mają większy udział części stałych, a mniejszy cieczy, niż konwencjonalne zaczyny do cementowania odwiertów, co zwiększa wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie i zginanie, zmniejsza porowatość, przepuszczalność i ściśliwość; zwiększa natomiast odporność na wstrząsy.

Technologia ta została przejęta ze stosowanej w technologii betonu, przy zwróceniu uwagi na rozkład wielkości ziarn substancji stałych w zaczynach cementowych. Wybrano różne zakresy wielkości cząstek, by umożliwić ich ściślejsze wzajemne upakowanie. Takie cząstki mogą stanowić drobno zmielone cząstki gumy, lane amorficzne cząstki metali lub rozdrobniony spieniany polistyren z recyklingu. Mogą one być stosowane do wytwarzania plastycznych cementów z cementami wiertniczymi klas G lub H według ISO, cementem glinowym, mieszankami cementu portlandzkiego z gipsem w niskich temperaturach, lub mieszankami cementu z krzemionką (mączką lub piaskiem) w wyższych temperaturach. Takie specjalne cementy powinny być znacznie bardziej odporne na działanie solanek zawierających CO<sub>2</sub> niż sam cement klasy G lub klasy H. Przykładami plastycznych cementów mogą być mieszanki cementowe *FletSet* firmy BJ Services i szeregi –*CRETE* i –*STONE* firmy Schlumberger (5).

## 6. Stosowanie cementów nie-portlandzkich

Cement glinowy został krótko wspomniany już wcześniej, w związku z technologią polegającą na stosowaniu większego współczynnika upakowania objętościowego cząstek cementu. Sam cement glinowy *per se* nie zyskał powszechnej aprobaty jako spoiwo do cementowania odwiertów geotermicznych wytwarzających parę, ponieważ szereg solanek geotermicznych zawiera duże ilości CO<sub>2</sub>. Cement glinowy reaguje z CO<sub>2</sub> z utworzeniem produktów zawierających grupę węglanową, co prowadzi do rozpadu uwodnionych związków powstałych w spoiwie. Jednak wypełnienie porów przez zastosowanie wspomnianej technologii daje cement bardziej plastyczny, o mniejszej porowatości i przepuszczalności niż czysty cement glinowy, co może zwiększać odporność na działanie CO<sub>2</sub> z solanek złożowych przez przeciwdziałanie pękaniu osłony cementowej i jej odchodzeniu od orurowania i kolumny rur „traconej” w odwiercie.

Interesującą modyfikacją cementu glinowego, która dawała dobre rezultaty w odwiertach geotermicznych, w których występują solanki zawierające CO<sub>2</sub>, jest lekki cement z fosforanu wapniowego z dodatkiem cementu glinowego (LCPC), którego zaczyn w warunkach hydrotermicznych ma gęstość 1,12–1,32 g/cm<sup>3</sup>. W tym przypadku zasadowym substratem reakcji jest cement glinowy, a kwaśnym fosforan sodu zawierający puste mikrosfery z powłoką mullitową. To połączenie cementu glinowego z fosforanem zapewnia odporność chemiczną na degradację stwardniałego cementu powodowaną przez CO<sub>2</sub>. Kluczowymi produktami reakcji pozwalającymi na właściwy przebieg twardnienia są zwykle hydroksyapatyt

wells, because numerous geothermal brines contain large quantities of CO<sub>2</sub>. HAC reacts with CO<sub>2</sub> to form carbonated products that degrade the binder hydrates formed. However, pore-filling with PVF technology produces a more ductile cement of lower porosity and permeability than neat HAC, which can offer resistance against CO<sub>2</sub> in formation brines by militating against cement sheath cracking and debonding from the casing or liner downhole.

An interesting modification of HAC, which has given good results in geothermal wells where CO<sub>2</sub> brines are prevalent, is a lightweight (HAC-modified) calcium phosphate cement (LCPC) slurry of s.g. 1.12-1.32 under hydrothermal conditions. Here the base reactant is high alumina cement and the acid reactant is a sodium phosphate containing mullite-shelled hollow microspheres. This combination of HAC and phosphate offers chemical resistance to CO<sub>2</sub> degradation of the hardened cement. Key reaction products for securing suitable hardening normally include hydroxyapatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH and the aluminium hydroxide boehmite  $\gamma$ -AlOOH. Another somewhat similar type of cement is a sodium polyphosphate-modified fly ash/calcium aluminate cement blend (SFCB), which was developed as a CO<sub>2</sub> resistant geothermal well cement at temperatures up to 280°C. Thermalock Cement from Halliburton, which resists CO<sub>2</sub>-induced corrosion, protects pipe and casing, develops high strength and weight retention and has good acid resistance. This particular cement has been employed in practical situations within the temperature range 60-370°C (5,10).

The placement of cement chemically inert to attack by corrosive downhole brines like CO<sub>2</sub> would be another method for thwarting cement degradation. Such a type of cement system (often called ‘synthetic cement’) has been used to complete wells for CO<sub>2</sub> flooding projects or chemical waste disposal. The most commonly used cements for this particular usage have been epoxy-based polymer systems. However, these epoxies can suffer from thermal degradation (4) and require suitable health, safety and environmental considerations for safe use on account of their carcinogenic properties. Other cement systems that have been studied include organosilane polymer cement and coal-filled furfuryl alcohol-base cement. These two cement types had been utilised in experimental studies under high temperature conditions in the 1980s, but do not subsequently appear to have been employed commercially (14). Consequently, they would not be appropriate to employ without suitable test work being undertaken to assess their suitability for given geothermal wells.

## 7. Foamed cement systems

For producing ductile cement compositions, which can be resistant to CO<sub>2</sub> downhole, appropriate foamed cement systems are another option. Foamed cement is employed to produce very lightweight slurries for cementing wells through unconsolidated or other weak rock formations that will not tolerate conventional water-based well cement slurries. A foamed cement can consist of a base cement (like ISO Class C, G or H, or even HAC or derivatives thereof such as the aforementioned LCPC or SFCB types), a foaming agent,

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  i wodorotlenek glinu bemit  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Innym, nieco podobnym rodzajem cementu jest mieszanka cementowa popiół lotny–glinian wapniowy z dodatkiem polifosforanu sodu (SFCB), który została opracowana jako odporny na działanie  $\text{CO}_2$  cement do odwiertów geotermicznych w temperaturach do  $280^\circ\text{C}$ . Cement *Thermalock* firmy Halliburton, który jest odporny na korozję wywołaną przez  $\text{CO}_2$ , zabezpiecza rury i obudowę odwiertu, osiąga dużą wytrzymałość przy zachowaniu masy i ma dużą odporność na działanie kwasów. Ten szczególny cement stosowany był w praktyce w zakresie temperatur  $60^\circ\text{C}$ – $370^\circ\text{C}$  (5, 10).

Inną metodą nie dopuszczającą do degradacji cementu może być stosowanie cementu chemicznie biernego pod działaniem korozyjnym solanek złożowych zawierających  $\text{CO}_2$ . Taki rodzaj cementu (często nazywany „cementem syntetycznym”) był stosowany przy wykańczaniu odwiertów do operacji zatapiania  $\text{CO}_2$  i unieszkodliwiania odpadów chemicznych. Najczęściej stosowanymi cementami o tym specyficznym przeznaczeniu były polimery, głównie żywice epoksydowe. Jednak żywice te mogą być narażone na termiczny rozkład (4) i by ich użycie nie stwarzało zagrożenia związanego z ich własnościami rakotwórczymi wymagają odpowiedniego wzięcia pod uwagę aspektów zdrowia, bezpieczeństwa i ochrony środowiska. Inne cementy, które były badane, to cement polimerowy organosilanowy i spoiwo zawierające alkohol furfurylowy z wypełnieniem węglowym. Te dwa rodzaje cementu zostały użyte w eksperymentalnych badaniach w warunkach wysokich temperatur w latach osiemdziesiątych, ale później nie były stosowane w warunkach przemysłowych (14). W konsekwencji nie są one gotowe do stosowania bez przeprowadzenia odpowiednich prób dla oceny ich przydatności do cementowania określonych odwiertów geotermicznych.

## 7. Spieniane mieszanki cementowe

Innym możliwym rozwiązaniem jest zastosowanie do wytwarzania plastycznych mieszanek cementowych, które mogą być odporne na działanie  $\text{CO}_2$  występującego w głębi odwiertów, odpowiednich spienianych mieszanek cementowych. Spieniany cement stosowany jest do wytwarzania bardzo lekkich zaczynów do cementowania odwiertów przechodzących przez słabo związane lub inne kruche utwory skalne, w przypadku których nie jest możliwe użycie konwencjonalnych wodnych zaczynów cementu wiertniczego. Spieniany cement może składać się z cementu podstawowego (na przykład klasy C, G lub H według ISO, a nawet cementu glinowego lub spoiw pochodnych takich jak wspomniany cement LCPC lub SFCB), czynnika spieniającego, stabilizatora piany i różnych innych dodatków, zapewniających w pełni właściwe działanie piany.

Podstawowy cement i dodatki zawarte są w zawieszynie w gazie (powietrze lub azocie), by zmniejszyć gęstość zaczynu do żądanej wartości, zwykle poniżej  $1,32 \text{ g/cm}^3$ . Azot jest korzystniejszy do spieniania niż powietrze, gdyż przy jego użyciu unika się zwykle wszelkich, nawet niewielkich efektów napowietrzenia. Zarówno cementowanie odwiertów z użyciem powietrza jak i azotu było uwieńczone powodzeniem. Cementowanie z użyciem cementu

foam stabiliser and some other additives to ensure that the foam is fully functional.

The base cement and additives are contained in a dispersion with air or nitrogen gas, so as to lower the slurry density to the desired level, which is usually below s.g. 1.32. Nitrogen is generally preferred to air for foaming, because any slight aeration effects are normally avoided when using nitrogen. Both the air and the nitrogen methods have given successful well cementing. Foamed cementing is commonly employed now for deepwater well cementations in oil- and gas-wells and also in geothermal well cementations and international standards have been developed, which can assist with well development (15,16).

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

Foamed HAC-based cements that have suitable  $\text{CO}_2$  resistance are also a favoured option, particularly where there are temperature fluctuations downhole, because of the important property of lacking calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formation during hydration (17) and thus not giving rise to undesirable spalling of the hardened cement sheath.

## 8. Combined $\text{CO}_2$ and sulphate attack ('Thaumasite Sulphate Attack')

It is well known that below around  $15^\circ\text{C}$  that Portland cement systems can react with sources of carbonate ( $\text{CO}_2$ -containing brines, calcium carbonate etc.) sulphate and silicate in the presence of calcium ions to form thaumasite (chemically, calcium bis-hydroxosilicate dicarbonate disulphate tetracosahydrate), when excess water is readily available. The chemical formula for pure thaumasite can be written as follows:  $\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  or simply as  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ .

This type of attack is very deleterious because the principal cementitious binder calcium silicate hydrate is converted into the non-binder thaumasite, a white powdery material, at a normally very slow rate. The thaumasite-forming reaction is favoured at low temperatures below ca.  $15^\circ\text{C}$  because of the need to form a stable arrangement of  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{4-}$  groups for this reaction to take place (18,19).

Thaumasite formation has been observed in some deteriorated wells in the Canadian Arctic region where wells have been drilled through the permafrost, as already discussed above. It is also possible that thaumasite might be formed at higher temperatures than  $15^\circ\text{C}$  if there were sufficient pressure available to stabilise the



spienianego jest powszechnie stosowane obecnie przy cementowaniu głębinowych odwiertów naftowych i gazowych, a także przy cementowaniu odwiertów geotermicznych i opracowane zostały międzynarodowe normy, które mogą być pomocne przy wykonywaniu odwiertów (15, 16).

Cement spieniany wiąże szybciej niż normalny cement lekki i ma po stwardnieniu dobrą wytrzymałość na ściskanie. Ponadto powietrze lub azot mają tendencje do rozprężania się, co zmniejsza ciśnienie przepływów i zwiększa plastyczność cementu. Niekiedy w przypadku odwiertów HTHP (wysoka temperatura–wysokie ciśnienie) zachodzi potrzeba ich cementowania przez płytkie, słabe utwory skalne w strefach eksploatacyjnych i w tym przypadku często najlepszym możliwym wyborem dla osiągnięcia dobrej jakości cementowania jest zastosowanie cementu spienianego. W procesie hydratacji spienianych cementów powstają hydraty normalnie występujące w danych warunkach panujących w odwiercie.

Również zalecanym wyborem są spieniane cementy zawierające cement glinowy, które mają odpowiednią odporność na działanie CO<sub>2</sub>, zwłaszcza wówczas gdy w głębi odwiertu występują wahania temperatury, ze względu na to – co jest szczególnie ważne – że w procesie ich hydratacji nie powstaje wodorotlenek wapniowy Ca(OH)<sub>2</sub> (17) i nie zachodzi niepożądane odpryskiwanie stwardniałej osłony cementowej.

## 8. Łączne działanie CO<sub>2</sub> i siarczanu („agresja siarczanowa z utworzeniem taumazytu”)

Jak wiadomo, poniżej 15°C cement portlandzki może reagować ze związkami zawierającymi grupę węglanową (solankami zawierającymi CO<sub>2</sub>, węglanem wapniowym itp.), siarczanową i krzemianową w obecności jonów wapniowych z utworzeniem taumazytu (chemicznie dwudziestoczworowodny dwuhydrokrzemianodwuwęglanodwusiarczan wapniowy), gdy łatwo jest dostępny nadmiar wody. Chemiczny wzór czystego taumazytu można zapisać następująco: Ca<sub>6</sub>[Si(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·24H<sub>2</sub>O lub po prostu CaCO<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub>·CaSiO<sub>3</sub>·15H<sub>2</sub>O.

Ten rodzaj agresji jest bardzo szkodliwy, gdyż główne spoiwo wiążące, uwodniony krzemian wapniowy, ulega przemianie, zwykle z bardzo małą szybkością, w nie posiadający własności wiążących taumazyt, materiał występujący w postaci białego proszku. Reakcja powstawania taumazytu zachodzi łatwiej w temperaturach niższych, poniżej 15°C, ze względu na konieczność zapewnienia trwałego ułożenia grup [Si(OH)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, by reakcja ta mogła zajść (18, 19).

Powstawanie taumazytu zaobserwowane zostało w niektórych zniszczonych odwiertach na kanadyjskich obszarach arktycznych, gdzie odwierty były wiercone przez wieczną zmarzlinę, o czym była mowa wcześniej. Możliwe jest także, że w obecności solanek zawierających węglany i siarczany taumazyt może się tworzyć w temperaturach wyższych niż 15°C, jeżeli w utworach skalnych łączonych cementem z orurowaniem i kolumną rur „traconą” występuje ciśnienie wystarczające do stabilizacji tworzenia się grup [Si(OH)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (19).

formation of the [Si(OH)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> groups in the presence of carbonated and sulphated brines in the downhole formations being cemented to the casings/liners (19).

In one instance (so far unproven) the remnants of a hardened Class G cement were removed from the downhole annulus of a Canadian wellbore at a bottom hole static temperature of 40°C and a pressure of ca. 20 MPa. An absence of both calcium silicate hydrate and ettringite was observed, although there was extensive calcite in the vicinity. No thaumasite was found there, but the total absence of bonded material indicated that thaumasite might have arisen as a fine powder and could have dropped out of position to points lower down the annulus that were not examined at the time. Alternatively, flowing brines in the rock formation might have contained dissolved CO<sub>2</sub> that could have carbonated the calcium silicate hydrate binder directly and decomposed it to calcite and silica gel (20). It did not prove to be possible to retrieve any further material from this particular well, so the likelihood of thaumasite formation under the specified well conditions remained possible but unproven.

Thaumasite attack is prevented/minimised by reducing the permeability of the hardened cement, such as by use of ggbs or pfa in cements to hinder the flow of the CO<sub>2</sub> and sulphate through the porous structure of the cements in question (21).

## 9. ‘Normal’ sulphate attack

Although ‘normal’ sulphate attack (22-24) can be present during geothermal well cementations, this is not always the case. A further advantage in having sulphate-resisting cements, such as Class G or H oilwell cements, extended cements like those containing ggbs and pfa, and modified high alumina cements, is that the rheological properties of the cement slurries are usually better than in the absence of sulphate-resisting cements. This is an added bonus when pumping and placing cement downhole, and is useful for geothermal wells because of their critical nature.

## 10. Conclusions

The following conclusions have been reached from the survey undertaken on possible candidate cements for geothermal well cementing and other factors that need to be considered.

- Portland oilwell cements like Class G and Class H in simpler slurry formulations tend to be somewhat unstable binders from the viewpoint of long term durability, even when they contain ca. 35-40% (by weight of cement) of silica flour or silica sand. This situation can arise mainly because of the likelihood of long-term shrinkage and the vulnerability of calcium hydroxide produced by hydration reactions to external attack.
- Well cementing through difficult formations like weak and unconsolidated ones, especially when there are formation brines containing significant or large quantities of carbon dioxide, is more difficult from the viewpoint of producing a durable cement

W jednym przypadku (dotychczas nie potwierdzonym) pozostałości stwardniałego cementu klasy G usunięte zostały z dolnej części pierścieniowej przestrzeni jednego z kanadyjskich otworów wiertniczych przy statycznej temperaturze dna otworu 40°C i ciśnieniu około 20 MPa. Stwierdzono nieobecność uwodnionego krzemianu wapniowego i etryngitu, choć w pobliżu było dużo kalcytu. Nie znaleziono tam również taumazytu, ale całkowita nieobecność związanego materiału wskazywała na to, że taumazyt mógł wystąpić jako drobny proszek i mógł opuścić to miejsce i zająć położenie niżej, w dolnej części pierścieniowej przestrzeni otworu, która wówczas nie była badana. Inna możliwość jest taka, że przepływająca w utworze skalnym solanka mogła zawierać rozpuszczony CO<sub>2</sub>, który mógł bezpośrednio skarbonatyzować stanowiący spoiwo uwodniony krzemian wapniowy i rozłożyć go na kalcyt i żel krzemionkowy (20). Nie da się sprawdzić, czy jest możliwe uzyskanie jakichś dalszych materiałów z tego specyficznego odwiertu, tak że powstawanie taumazytu w podanych warunkach panujących w tym odwiercie jest możliwe, ale nie potwierdzone.

Agresja taumazytowa może zostać zminimalizowana lub można jej zapobiec przez zmniejszenie przepuszczalności stwardniałego cementu, na przykład przez użycie jako dodatku do cementu mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego lub popiołu lotnego, by powstrzymać przepływ CO<sub>2</sub> i siarczanu przez porowatą strukturę rozważanych cementów (21).

## 9. „Zwykła” agresja siarczanowa

Chociaż „zwykła” agresja siarczanowa (22–24) może występować podczas cementowania odwiertów geotermicznych, to jednak nie zawsze ma to miejsce. Dalszą korzyścią ze stosowania cementów odpornych na siarczany, takich jak cementy wiertnicze klas G lub H, cementy z dodatkami, jak cementy zawierające mielony granulowany żużel wielkopieczowy i popiół lotny oraz cementy glinowe z dodatkami jest to, że własności reologiczne zaczynów cementowych są zwykle lepsze niż gdy nie stosuje się cementów odpornych na siarczany. Jest to dodatkowa korzyść przy pompowaniu i układaniu cementu w głębi odwiertu i ma ona szczególne znaczenie w odwiertach geotermicznych, ze względu na ich trudny charakter.

## 10. Wnioski

Można wyciągnąć następujące wnioski z dokonanego przeglądu cementów, będących możliwymi kandydatami do stosowania przy cementowaniu odwiertów geotermicznych i innych czynników które muszą być brane pod uwagę.

- Portlandzkie cementy wiertnicze takie jak cementy klasy G lub klasy H przy prostych recepturach na zaczyn mogą mieć zbyt małą trwałość (chodzi o trwałość w dłuższym okresie czasu), nawet kiedy zawierają one mączkę krzemionkową lub piasek kwarcytowy w ilości 35–40% w stosunku do masy cementu. Wystąpienie takiej sytuacji jest możliwe głównie ze względu

sheath for achieving proper zonal isolation. This is especially true for geothermal wells.

- The well cementing slurries must be carefully prepared, so that they are genuinely durable, ideally for the well lifetime, and thus satisfactorily ductile.
- Fluctuations in pressures and temperatures must be adequately monitored, so that the cement slurry chosen will be able to withstand the effects of these fluctuations downhole to maintain the desired zonal isolation.
- The well conditions will dictate what the optimum type of cement system will be. There are various choices that can be considered. These choices include the following:
  - An extended cement that will give greater impermeability.
  - A ‘flexible’ cement containing particles and/or fibres that will promote greater impermeability of the cement matrix.
  - A foamed cement that will produce the necessary ductility and in so doing suitably hinder unwanted brine ingress into the hardened cement sheath.
  - It will be necessary at times to consider the use of non-Portland cement systems for giving the greatest resistance to the effects of carbonated brines in the formations of the hardened cement sheaths produced.
- In well cementing there are often very firm views expressed about the preference of one kind of cement system over another. The reality is that one should be open minded about what is best in each specific well or well section to be constructed. Beware of dogmatic views in such situations, because these may not be appropriate for individual wells being cemented and lead to the wrong choice of cement type for the actual cementation being undertaken. Ductility for hardened cement sheaths is normally essential in geothermal well cementing and has already been discussed from the basic technical perspectives in an earlier paper of this series (3).
- Sulphate resistance can be an added bonus for cements used in geothermal well cementing for improving both sulphate resistance where required and also the basic rheological characteristics of the geothermal well cementing slurries.

## 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. Cement-Wapno-Beton No.2, 61-72 (2004).
3. J. Bensted: Cementy wiertnicze. Czesc 3. Plastyczne mieszanki cementu wiertniczego o zwiększonej trwałości długookresowej./ Oilwell cements. Part 3. Ductile cement compositions for better long term durability. Cement-Wapno-Beton No.1, 13-32 (2005).
4. E.B. Nelson: *Well Cementing*. Schlumberger Educational Services, Houston, Texas (1990).
5. J. Bensted: Developments with oilwell cements in *Structure and Performance of Cements, 2<sup>nd</sup> Edition*. (Editors: J. Bensted and P. Barnes), pp.

na prawdopodobieństwo skurczu po dłuższym okresie czasu i podatność powstałego w wyniku reakcji hydratacji wodorotlenku wapniowego na agresję z zewnątrz.

- Cementowanie odwiertów przechodzących przez "trudne" utwory skalne, kruche i słabo związane, szczególnie wtedy, gdy występują wody złożowe zawierające duże ilości dwutlenku węgla, jest trudniejsze z punktu widzenia uzyskania trwałej osłony cementowej dla zapewnienia właściwej izolacji strefowej. Jest to szczególnie istotne w przypadku odwiertów geotermicznych.
- Zaczyny do cementowania odwiertów muszą być starannie przygotowywane, tak by były odpowiednio trwałe, wystarczająco długo dla całego okresu pracy odwiertu, a więc dostatecznie plastyczne.
- Wahania ciśnienia i temperatury muszą być właściwie monitorowane, tak by wybrany zaczyn cementowy był zdolny do wytrzymania wpływu tych wahań w głębi odwiertu i zapewnienia wymaganej izolacji strefowej.
- O tym, jaki powinien być optymalny cement, przesądzają warunki panujące w odwiercie. Wybór może być dokonywany spośród następujących możliwości:
  - cement z dodatkami, który zapewni mniejszą przepuszczalność,
  - plastyczny cement zawierający cząstki lub włókna które zmniejszą przepuszczalność matrycy cementowej,
  - cement spieniany który wytworzy potrzebną plastyczność i dzięki temu zapobiegnie niepożądanemu wnikaniu solanki do stwardniałej osłony cementowej,
  - niekiedy może być konieczne wzięcie pod uwagę użycie cementu nie portlandzkiego, dla zapewnienia możliwie największej odporności zhydratowanego cementu w wytworzonych osłonach na działanie roztworów złożowych zawierających CO<sub>2</sub>.
- Często wyrażane są bardzo stanowcze poglądy co do wyższości jednego rodzaju cementu nad innymi. Rzeczywistość jest taka, że nie należy przesądzać o tym co jest najlepsze dla danego konkretnego odwiertu lub odcinka odwiertu który ma być wykonywany. Należy się wystrzegać dogmatycznych poglądów w takich sytuacjach, ponieważ mogą one nie być słuszne w przypadku indywidualnych odwiertów, które mają być cementowane i mogą prowadzić do złego wyboru rodzaju cementu dla przeprowadzanej operacji cementowania. Przy cementowaniu odwiertów geotermicznych zwykle zasadniczą jest plastyczność stwardniałych osłon cementowych. Została ona już omówiona z technicznego punktu widzenia w jednym z wcześniejszych artykułów tej serii (3).
- Odporność na działanie siarczanów może być dodatkową korzyścią w przypadku cementów stosowanych w odwiertach geotermicznych, zarówno ze względu na poprawę odporności na siarczany gdy jest ona wymagana jak i ze względu na reologiczną charakterystykę zaczynów do cementowania odwiertów geotermicznych.

237-252. Spon Press, London and New York (2002).

6. J. Bensted: Admixtures for Oilwell Cements, in *Concrete Admixtures Handbook*, (Editor: V.S. Ramachandran), pp. 1077-1111. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1995).
7. A.I. Bulatov: *Tamponazhnye Materialy i Tekhnologiya Tsementirovaniya Skvazhin*. 3<sup>rd</sup> Edition, Nedra Publishers, Moscow (1982). English version: *Plugging Materials and the Cementing of Wells*. 2<sup>nd</sup> Edition, Mir Publishers, Moscow (1985).
8. 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, Venezuela, 21-23 April (1999).
9. 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).
10. 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).
11. T. Sugama and L. Brothers: Sodium silicate-activated slag for acid-resistant geothermal well cements. *Advances in Cement Research* 16, No.2, 77-87 (2004).
12. T. Sugama, L.E. Brothers and T.R. Van de Putte: Acid-resistant cements for geothermal wells: sodium silicate activated slag/fly ash. *Advances in Cement Research* 17, No.2, 65-75 (2005).
13. J. Bensted: Thaumate sulphate attack – its scientific background and ramifications in construction. *Kurdowski Symposium – Science of Cement and Concrete, Kraków, 2001*. (Editors: W. Kurdowski and M. Gawlicki), pp.189-198. Wydawnictwo Naukowe Akapit, Kraków (2001).
14. American Petroleum Institute: API Work Group reports field tests of geothermal cements. *Oil & Gas Journal* 93-97, 11 February (1985).
15. International Organisation for Standardisation: ISO 10426-3, Petroleum and natural gas industries – Cements and materials for well cementing – Part 3: Testing of deepwater well cement formulations. ISO, Geneva (2003).
16. 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).
17. J. Bensted: Scientific aspects of high alumina cement. / *Naukowe aspekty cementów glinowych*. *Cement-Wapno-Beton* No.3, 109-133 (2004).
18. J. Bensted: Mechanism of thaumasite sulphate attack in cements, mortars and concretes. *Zement-Kalk-Gips International* 53 (12), 704-709 (2000).
19. J. Bensted: Thaumate – direct, woodfordite and other possible formation routes. *Cement & Concrete Composites* 25, No.8, 873-877 (2003).
20. K. Luke: personal communication (1998).
21. J. Bensted: Scientific background to thaumasite formation in concrete. *World Cement* 29, No.11, 102-105 (1998).
22. J. Bensted: Chemical considerations of sulphate attack. *World Cement Technology* 12 (4), 178-184 (1981).
23. J. Bensted: Consideraciones químicas sobre el ataque por los sulfatos. *Materiales de Construcción* No.184, 97-99 (1981).
24. J. Bensted: Hydration of Portland cement, in *Advances in Cement Technology, 2<sup>nd</sup> Edition*, (Editor: S.N. Ghosh), pp. 31-86. Tech Books International, New Delhi (2002).