

## **Zastosowanie cementu wysokoglinowego do sporządzania zaczynów uszczelniających w technologiach wiertniczych**

## **Use of calcium aluminate cements as binders in sealing slurries for drilling technologies**

### **1. Wstęp**

Cement portlandzki jest podstawowym spoiwem dla materiałów konstrukcyjnych w branży budowlanej, a także głównym składnikiem zaczynów uszczelniających, stosowanych do cementowania kolumn rur okładzinowych, w otworach wiertniczych. Rozróżnia się wiele rodzajów cementów, co pozwala na dostosowanie ich do indywidualnych wymagań. Cementy portlandzkie mają jednak kilka słabych stron, do których należeć może mała szybkość wzrostu wytrzymałości w niskich temperaturach, ograniczona odporność na korozyjne działanie kwasów, związków organicznych, lub niektórych soli. Właściwości te w przypadku zaczynów wiertniczych poprawia się zwykle przez dodatek odpowiednio dobranych domieszek i dodatków. Inną metodą poprawy właściwości zaczynów z cementu jest zastosowanie innego spoiwa, o lepszych właściwościach. Jednym z takich spoiw może być cement glinowy. Podstawowymi składnikami fazowymi tych cementów są gliniany wapnia, głównie  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  [CA],  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  [CA<sub>2</sub>] i  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  [C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>]. Dodatkowo, występuje zwykle glinożelazian wapniowy, nazywany pleochroitem, o bardzo zmiennym składzie, dla którego Midgley proponuje ogólny wzór:



A i B przyjmują wartości zapewniające obojętność elektryczną kryształu, zwykle A=28, a B=13. Z reguły jest także zawsze mała zawartość krzemianu dwuwapniowego i gehlenitu (1). Wymienione gliniany wapnia wykazują znaczną aktywność hydrauliczną. Cenne informacje na temat białego i szarego cementu glinowego, omówione są w dostępnych publikacjach (2, 3). Zaletą cementów glinowych jest również brak siarczanów, więc nie dotyczy ich opóźnione powstawanie ettringitu (4). Zawartość pleochroitu w cementach glinowych o malej zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  może sięgać około 20%, a nawet więcej, w zależności od metody produkcji (2). Należy zaznaczyć, że zawartość żelazianów spełnia ważną rolę w zwiększeniu odporności na korozję siarczanową, w przypadku szarych cementów glinowych (5-7), co jest ważne przy projektowaniu zaczynów wiertniczych, odpornych na korozję.

### **1. Introduction**

Portland cement is the basic binder for materials in construction industry, and also the main component of sealing slurries, used for cementation of the casing strings columns in boreholes. Many types of cements can be distinguished, which makes it possible to match them to individual requirements. However, Portland cements have a few disadvantages, which include low rate of strength development at low temperature, limited resistance to corrosion attack of acids, organic compounds or some salts. In the case of oilwell cement slurries, these properties can usually be improved by the addition of properly selected admixtures and additives. Another method of the improvement of the properties of cement slurry is the application of different binder, with more favourable properties. One of such binder can be calcium aluminate cement [CAC]. The main phase components of such cements are calcium aluminates, primarily  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  [CA],  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  [CA<sub>2</sub>] and  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  [C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>]. Additionally, some types of these cements also contain calcium aluminoferrites – pleochrite, with the very variable composition, to which Midgley is proposing the general formula:



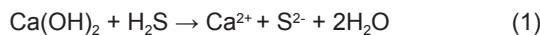
A and B have the values assuring the electrical neutrality of crystal, i.e. A = 28 and B = 13 (1). As a rule, there is also low content of dicalcium silicate and gehlenite. The aforementioned calcium aluminates show significant hydraulic activity. Valuable information about white and grey CACs are discussed in available papers (2, 3). The absence of sulphates is also the advantage of CACs, thus they have no tendency to delayed ettringite formation (4). Pleochrite content in CACs with low  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content can reach about 20%, and even more, depending on the production method (2). It should be noted that the presence of ferrites plays an important role in the improvement of resistance to sulphate corrosion, in the case of grey CACs (5-7), which is important during designing of oilwell slurries, resistant to corrosion.

CAC has the higher hydraulic activity compared to Portland cement, especially at low temperature, close to 0°C. In addition, faster hy-

Cement glinowy wykazuje większą aktywność hydrauliczną w porównaniu z cementem portlandzkim, szczególnie w niskich temperaturach, bliskich 0°C. Dodatkowo większa szybkość hydratacji, a co za tym idzie szybsze wydzielanie ciepła hydratacji w zaczynie z cementu glinowego, ogranicza możliwość zamarzania wody w trakcie wiązania. Jest to korzystne w przypadku stosowania zaczynów w warunkach zimowych i uszczelniania kolumn rur okładzinowych, posadowionych na niewielkich głębokościach (8). Źródła literaturowe (9, 10) podają, iż w warunkach występowania niskich temperatur, niższych od 5°C, zachodzi możliwość stosowania cementów glinowych w technologiach cementowania odwiertów. Bowiem zaczyny z cementów portlandzkich reagują zbyt wolno, co nie zapewnia korzystnych warunków w technologii cementowania (9).

Do otworów o średniej głębokości, ze względu na gradient geotermiczny, stosowanie cementu odpornego na niskie temperatury nie jest wymagane. Z kolei do bardzo głębokich otworów, w których występują temperatury wyższe od 100°C oraz do otworów wierconych w celu udostępnienia wód termalnych, cement glinowy jest idealnym spoiwem, ze względu na obecność sześcioglinianu wapnia [hibonitu] CA<sub>6</sub>. Faza ta, o heksagonalnej strukturze, bardzo często występuje razem z α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w białym cementie glinowym (10). Obecność hibonitu znacznie zwiększa odporność tego cementu na wysokie temperatury. Oznacza to, że w przypadku występowania temperatur krytycznych w otworach hydrotermalnych, białe cementy glinowe mogą być stosowane w trudnych przypadkach cementowania odwiertów. Dotyczy to wspomnianych otworów geotermalnych lub odzysku ciepła z odwiertu, ze względu na ich większą odporność na te warunki (8).

Kolejną zaletą stosowania cementu glinowego do uszczelniania otworów wiertniczych jest jego wspomniana już odporność na czynniki agresywne. Niekiedy może się zdarzyć, że podczas wiercenia następuje dopływ solanek złożowych, zawierających siarkowodór (11). Solanki takie niszczą płaszczy z zaczynu z cementu portlandzkiego. Działanie siarkowodoru na stwardniały zaczyn płaszcza cementowego będzie polegało na szybkiej reakcji z wodorotlenkiem wapnia z utworzeniem siarczku wapnia, o dużej rozpuszczalności:

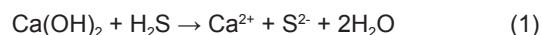


Agresywne działanie siarkowodoru polega na usuwaniu ze stwardniałego zaczynu cementowego wodorotlenku wapnia. Zmniejszenie zawartości Ca(OH)<sub>2</sub> prowadzi do stopniowego zmniejszania stosunku molowego CaO/SiO<sub>2</sub> w fazie C-S-H, który jest następnym buforem, chroniącym zaczyn przed korozją. Natomiast powstający siarczek wapnia wykazuje, jak już wspomniano, bardzo dobrą rozpuszczalność w wodzie, i jest łatwo usuwany z matrycy cementowej. Zaczyn z cementu portlandzkiego w przypadku działania roztworu wodnego H<sub>2</sub>S ulega szybkiemu zniszczeniu. Procesy korozji wywołane siarkowodem przebiegają w wyniku dyfuzji kationów wodorowych i anionów siarczkowych do wnętrza stwardniałego zaczynu cementowego (6, 12, 13).

hydration and hence higher heat of hydration in the slurry from CAC limits the possibility of water freezing during setting. It is beneficial from the point of view of the usage of slurries in winter conditions and sealing the columns of casing strings, mounted on shallow depths (8). The papers (9, 10) indicate that at low temperature, below 5°C, CACs can be used during cementing operations of boreholes. Portland cement slurries react too slowly, and thus does not provide beneficial conditions in cementation technology (9).

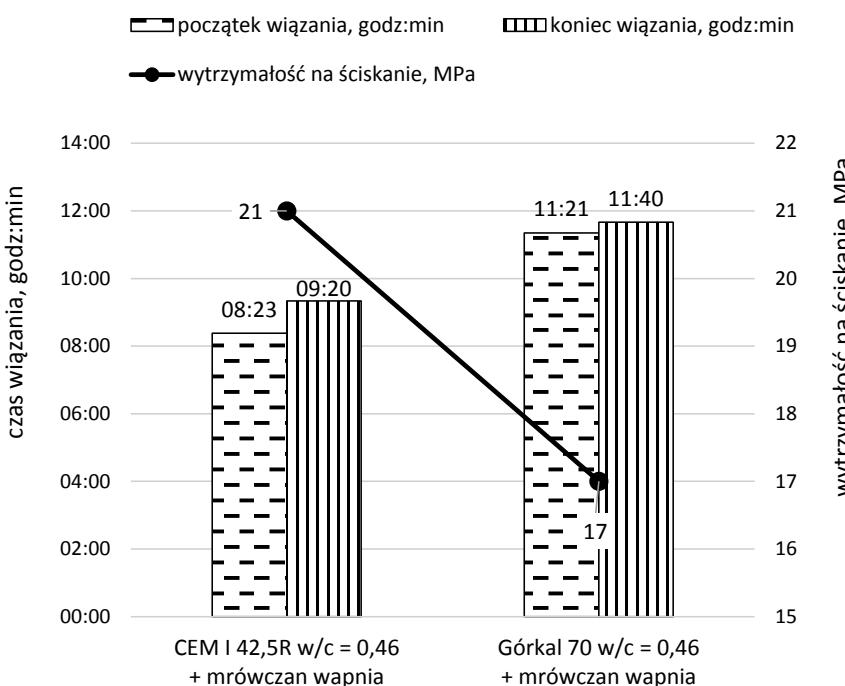
In medium depth boreholes, due to geothermal gradient, the usage of cement resistant to low temperatures is not required. In turn, in very deep boreholes, in which temperatures higher than 100°C occur and in boreholes drilled in order to extract thermal water, CAC is a perfect binder, due to the presence of calcium hexaluminate [hibonite] CA<sub>6</sub>. This phase, with hexagonal structure, occurs very often with α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in white CAC (10). The presence of hibonite significantly improves the resistance of slurry to high temperature. It means that at critical temperature in hydrothermal boreholes, white CACs can be used in difficult cases of boreholes cementation – aforementioned hydrothermal boreholes or heat recovery from borehole, due to their better resistance to these conditions (8).

Subsequent advantage of the CAC application for boreholes sealing is aforementioned resistance to aggressive agents. Sometimes, the inflow of reservoir brines containing hydrogen sulphide occurs during drilling (11). Such brines destroy the cover from Portland cement slurry. The impact of hydrogen sulphide on hardened cover from cement slurry consists in the induction of following reaction of intensive acid corrosion:



Aggressive attack of acid corrosion consists of removing of calcium hydroxide from hardened Portland cement slurry. Reduction of Ca(OH)<sub>2</sub> content leads to gradual decrease in calcium to silica ratio in C-S-H phase, which is next buffer, protecting hardened slurry from corrosion. However, formed calcium hydrosulphide is very soluble in water, and therefore it is easily removed from cement matrix. Portland cement slurry, in the case of H<sub>2</sub>S content in solution has significant susceptibility to corrosion, therefore it is destructed quickly. Corrosion processes caused by hydrogen sulphide are the result of the hydrogen cations and sulphate anions diffusion in the hardened cement slurry (6, 12, 13). CAC slurry is presenting high resistance to corrosion, primarily due to low permeability. It explains the usage of this cement for boreholes sealing in the case of the occurrence of aggressive solutions. However, it should be noted that hydrates in CAC slurry are not resistant to acid corrosion, but such hardened slurries are much more resistant to corrosion than Portland cement slurries. It is mainly associated with low permeability of CAC slurry (7).

Another beneficial factor of the CAC slurry application is the rapid strength development of the hardening slurry (14, 15). Admittedly, the methods which accelerate the hydration process are used in the case of Portland cement slurries, but CAC slurries are achieving the required strength after short time, without the usage of



Rys. 1. Porównanie właściwości zaczynów z cementem CEM I 42,5R i cementu glinowego zawierającego 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z dodatkiem mrówczanu wapnia

Fig. 1. Properties of the slurries made of CEM I 42.5R and CAC containing 70% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with the addition of calcium formate.

Zaczyny z cementu glinowego wykazują dużą odporność na korozję, przede wszystkim ze względu na małą przepuszczalność. Uzasadnia to stosowanie tego cementu do uszczelniania otworów w przypadku występowania roztworów agresywnych. Należy jednak zaznaczyć, że hydraty w zaczynie z cementu glinowego nie są odporne na korozję kwasową, jednak zaczyny wykazują znacznie większą odporność korozyjną niż zaczyny z cementu portlandzkiego. Wiąże się to przede wszystkim z małą przepuszczalnością zaczynu z cementu glinowego (7).

Dodatkowym korzystnym czynnikiem stosowania cementu glinowego jest szybki przyrost wytrzymałości, twardniejącego zaczynu (14, 15). Co prawda, w przypadku zaczynów z cementu portlandzkiego stosowane są metody przyspieszające proces hydratacji, jednak zaczyny z cementu glinowego uzyskują wymaganą wytrzymałość po krótkim czasie, bez stosowania dodatków lub domieszek. Szybka hydratacja oraz duża wcześnie wytrzymałość są korzystne przy projektowaniu zaczynów, z uwagi na możliwość szybkiego przystąpienia do dalszych prac wiertniczych, dzięki uzyskaniu odpowiedniej stabilizacji kolumny rur w otworze. Dodatkowo należy podkreślić, że zaczyny z cementu glinowego wykazują większą odporność na karbonatyzację. W związku z powyższym zaczyny z cementu glinowego wykazują większą trwałość w otworach poddanych działaniu wód złożowych, o dużym stężeniu dwutlenku węgla (10).

Stosowanie cementów glinowych, w miejsce tradycyjnie stosowanych cementów portlandzkich do przygotowywania zaczynów wiertniczych, wymaga opracowania ich nowych składów. Typowy

any additives or admixtures. Rapid hydration and high early strength are beneficial during slurries designing, due to the possibility of quick accession to further drilling works, thanks to obtaining adequate stabilization of casing strings column in the borehole. Additionally, it should be underlined that CAC slurries show better resistance to carbonation. Therefore, CAC slurries assure better durability in the boreholes exposed to reservoir waters, with high concentration of carbon dioxide (10).

The usage of CACs, replacing the traditionally used Portland cement for the oilwell cement slurries production, requires the development of new compositions. Typical oilwell slurry from Portland cement contains a number of additives and admixtures, which in the case of CAC are not required, and they can even have a detrimental effect on its hydration process (16 – 18). It was experimentally stated that the addition of some admixtures, for example calcium formate or calcium nitrate, or even calcium chloride, used for setting acceleration, can cause the deterioration of the properties of hardened CAC slurry [Fig. 1].

The difficulty in the high alumina cement [HAC] usage in drilling practice is deficiency of European [CEN] or international [ISO] standards concerning white CACs (10). For this reason, they can demonstrate substantial differences in composition. It can cause the variability of their properties, which is unfavourable when such types of binders are used in borehole conditions, in which due to high temperature and pressure, maintaining the slurry properties in strictly specific range is required. It should also be mentioned that HAC with 70% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content is about ten times more expensive than Portland cement, what increases the costs of raw materials for slurry preparation.

Since, CACs as binder for slurries preparation are not used in Polish drilling technology, this paper presents laboratory test results of CAC slurries for sealing of casing string columns, in boreholes. Based on obtained results, the applicability of CAC was determined.

## 2. Materials

Portland cement CEM I 42.5R and calcium aluminate cements with various contents of aluminium oxide were used for slurries preparation. Physical properties and chemical composition of cements are presented in Tables 1 and 2.

Tap water was used for slurries preparation. The following admixtures were used during the tests: lignosulphonate as plasticizer, polymer latex - butadiene–styrene copolymer, which is defoamer and setting accelerator, as well as cement with very high fineness,

zaczyn wiertniczy z cementu portlandzkiego ma w składzie szereg dodatków i domieszek, których nie trzeba stosować, a nawet mogą oddziaływać szkodliwie, na proces hydratacji cementu glinowego (16 – 18). Stwierdzono doświadczalnie, że dodatek niektórych domieszek, na przykład mrówczanu lub azotanu wapnia, czy nawet chlorku wapnia, stosowanych w celu przyspieszenia wiązania, może powodować pogorszenie właściwości stwardniałego zaczynu z cementu glinowego [rysunek 1].

Pewnym utrudnieniem w stosowaniu cementów wysokoglinowych w praktyce wiertniczej jest brak europejskich [CEN] lub międzynarodowych [ISO] norm, dotyczących białych cementów glinowych (10). Z tego powodu cementy te mogą wykazywać znaczne różnice w składzie. Może to powodować zmienność ich właściwości, co jest niekorzystne w przypadku stosowania tego rodzaju spoiw w warunkach otworowych, w których wysoka temperatura oraz ciśnienie wymagają utrzymywania właściwości zaczynu w ścisłe określonym zakresie. Należy również wspomnieć, że cement glinowy o zawartości około 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest około dziesięciokrotnie droższy niż cement portlandzki, co powoduje wzrost kosztów surowców, potrzebnych do sporządzenia zaczynu.

Ponieważ w krajowym wiertnictwie nie stosuje się cementów glinowych jako spoiwa do sporządzania zaczynów, w artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych zaczynów z tego cementu do uszczelniania kolumn rur okładzinowych, w otworach wiertniczych. Na podstawie uzyskanych wyników określono możliwości stosowania w tym celu cementu glinowego.

## 2. Materiały

Do sporządzenia zaczynów stosowano cement portlandzki CEM I 42,5R oraz cementy glinowe, o różnych zawartościach tlenku glinu. Właściwości fizyczne i skład chemiczny cementów zestawiono w tablicach 1 i 2.

Cieczą zarobową była woda wodociągowa. Podczas badań zaczynów zastosowano następujące domieszki: lignosulfonian jako

in order to reduce cement matrix porosity, and also ceramic cenospheres, reducing density of the slurries.

## 3. Methods

Laboratory studies were conducted to determine the applicability of CAC in drilling technology, for the preparation of slurries intended for sealing of boreholes. At the beginning, the properties of cement slurries without additives and admixtures were tested. The temperature of cement and water was  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ . During comparative tests for various cement types, constant water to cement ratio of  $w/c=0.46$  was used to eliminate differences associated with changeable water amount. Slurries without additives were cured at ambient temperature. The compositions of the slurries with additives and admixtures, used in order for obtaining appropriate properties, are presented in Table 3. These slurries were also prepared at ambient temperature, but studies, including compressive strength development and thickening time, were carried out in similar conditions as in boreholes, thus at temperature of  $30^\circ\text{C}$  and under pressure of 5 MPa.

Technological properties of fresh and hardened slurries were examined according to the following standards:

- PN-EN ISO 10426-2. Petroleum and natural gas industries – Cements and materials for well cementing – Part 2: Testing of well cements. These studies included slurry density, filtration and thickening time.
- PN-EN 196-3+A1:2011. Methods of testing cement. Determination of setting times and soundness. Setting time was tested.
- PN-EN 196-1: 2006 Methods of testing cement. Determination of strength. Compressive strength was tested.

In order to examine the applicability of CAC for boreholes sealing, shear curves in the range of shear rate from  $1.7 - 1022 \text{ s}^{-1}$ , in the range of temperature from  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  to  $50^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  were determined. In tests, OFITE Model 900 Viscometer with coaxial cylinders was used. Rheological model of cement slurries was determined

Tablica 1 / Table 1

### SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW

### CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS

Składnik / Compound	Wymagania wg PN-EN 197-1:2011 dla CEM I 42,5R Requirements according to PN-EN 197-1:2011 for CEM I 42.5R	Rodzaj cementu / Type of cement			
		CEM I 42,5 R*	Cement glinowy Górkal 40 CAC Górkal 40	Cement glinowy Górkal 50 CAC Górkal 50	Cement glinowy Górkal 70 CAC Górkal 70
$\text{SO}_3$ , %	<4,0	2,66	0,5	0,45	–
$\text{Cl}^-$ , %	<0,1	0,065	0,1	0,1	–
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ , %	brak wymagań / no requirements	0,65	0,4	0,4	0,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	brak wymagań / no requirements	–	42	53	70
$\text{CaO}$ , %	brak wymagań / no requirements	–	30	34	29
$\text{SiO}_2$ , %	brak wymagań / no requirements	–	3,0	3,5	0,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	brak wymagań / no requirements	–	13	9,0	0,2

\* Podano jedynie zawartość składników, które ograniczają normy / Only component contents, which are limited by standards are given

Tablica 2 / Table 2

## PORÓWNANIE WYMAGAŃ NORMOWYCH DOTYCZĄCYCH WYTRZYMAŁOŚCI CEMENTÓW PORTLANDZKICH I GLINOWYCH

## COMPARISON OF COMPRESSIVE STRENGTH STANDARD REQUIREMENTS FOR PORTLAND AND CALCIUM ALUMINATE CEMENTS

Właściwości fizyczne / Physical properties		Wymagania wg PN-EN 197-1:2011 dla CEM I 42,5R (3) Requirements according to PN-EN 197-1:2011 for CEM I 42.5R (3)	Wymagania wg PN-EN 14647:2007 dla cementu glinowego Requirements according to PN-EN 14647:2007 for CAC
Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength N/mm <sup>2</sup>	6 godz 6 hours	brak wymagań / no requirements	>18
	24 godz 24 hours	brak wymagań / no requirements	>40
	2 dni 2 days	> 20	brak wymagań / no requirements
	28 dni 28 days	> 42,5	brak wymagań / no requirements

upłynniacz, lateks polimerowy – kopolimer butadienowo styrenowy zmniejszający powstawanie piany i przyspieszający wiązanie oraz dodatek cementu o bardzo dużym rozdrobnieniu, w celu zmniejszenia porowatości matrycy cementowej, a także mikrosfery ceramiczne, zmniejszające gęstość zaczynu.

### 3. Metody

Przeprowadzone badania laboratoryjne miały na celu określenie możliwości zastosowania cementu glinowego w wiertnictwie, do sporządzenia zaczynów przeznaczonych do uszczelniania otworów wiertniczych. W pierwszej kolejności badano właściwości zaczynów cementowych bez dodatków i domieszek. Temperatura cementu i wody wynosiła  $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Podczas badań porównawczych dla różnych rodzajów cementu zastosowano stały współczynnik wodno cementowy wynoszący  $w/c=0,46$ , w celu wyeliminowania różnic związanych ze zmienną ilością wody. Zaczyny bez dodatków dojrzewały w temperaturze otoczenia. Składy zaczynów zawierających dodatki i domieszki, stosowane w celu uzyskania odpowiednich właściwości roboczych, przedstawiono w tablicy 3. Zaczyny te również sporządzano w temperaturze otoczenia, jednak badania przyrostu wytrzymałości na ściskanie i czasu gęstnienia prowadzono w warunkach podobnych do panujących w otworach wiertniczych, a więc w temperaturze  $30^{\circ}\text{C}$  i pod ciśnieniem 5 MPa.

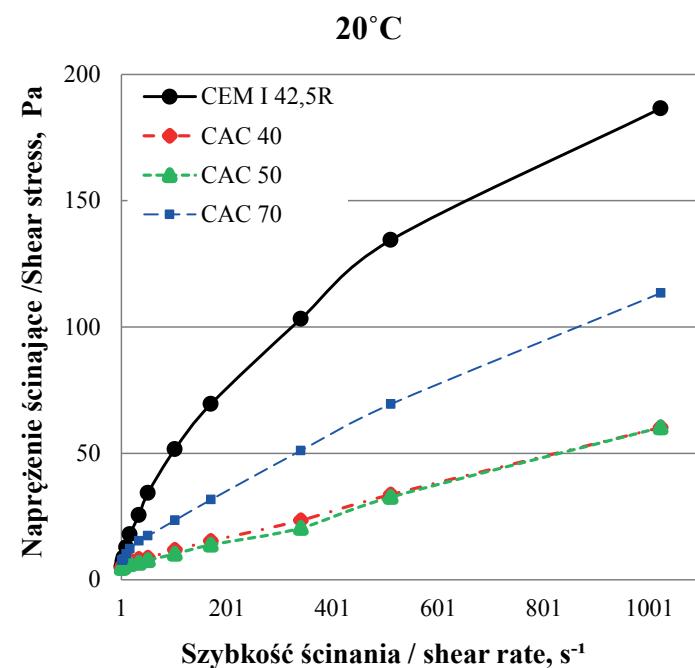
Właściwości technologiczne świeżych i stwardniałych zaczynów badano zgodnie z normami:

- PN-EN ISO 10426-2. Przemysł naftowy i gazowniczy. Cementy i materiały do cementowania otworów. Część 2: Badania cementów wiertniczych. Te badania obejmowały gęstość zaczynu, filtrację i czas gęstnienia.
- PN-EN 196-3+A1:2011. Metody badania cementu. Oznaczenie czasów wiązania i stałości objętości. Badano czas wiązania.
- PN-EN 196-1: 2006 Metody badania cementu. Oznaczenie wytrzymałości. Badano wytrzymałość na ściskanie.

with the Rheosolution 3.02 software, which is owned by AGH University of Science and Technology – Faculty of Drilling, Oil and Gas (19-21). Thickening time was tested with the HTHP OFITE Model 130 Benchtop Consistometer, while Twin Cell Ultrasonic Cement Analyzer, SGSM, model 120-51 was used for non-destructive measurements of the compressive strength of cement slurries.

### 4. Wyniki i dyskusja

Test results of the properties of standard cement slurries, determining the applicability of this binder in drilling technology, including CACs and CEM I 42.5R, are given in Tables 4 and 5. Test results of oilwell slurries from CEM I 42.5R and HAC with 70% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 2. Krzywe płynięcia zaczynów z cementem CEM I 42,5R oraz cementów glinowych [CAC] w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$

Fig. 2. Flow curves of slurries from CEM I 42.5R and CACs at the temperature of  $20^{\circ}\text{C}$

Tablica 3 / Table 3

SKŁADY ZACZYNÓW CEMENTOWYCH, DOJRZEWAJĄCYCH W TEMPERATURZE 30°C I POD CIŚNIENIEM 5 MPa

COMPOSITIONS OF CEMENT SLURRIES CURED AT TEMPERATURE OF 30°C AND UNDER PRESSURE OF 5 MPa

Skład nr / Composition no	w/c	Środek uplynniający Plasticizer	Lateks / Latex	Stabilizator / Stabilizer	Bentonit / Bentonite	Środek odpieraniający Defoaming	Środek antyfiltracyjny Antifiltrating agent	Przyspieszacz wiązania Setting accelerator	Mikrocement / Microcement	Mikrosfery / Cenospheres	Cement glinowy Górkal 70 CAC Górkal 70	Cement CEM I 42,5R
1	0,85	0,2*	10,0	1,0	1,5	0,5	0,3	0,3	10,0	15,0	-	100,0
2	0,85	0,3	9,0	1,0	1,5	0,5	0,3	0,3	10,0	15,0	100,0	

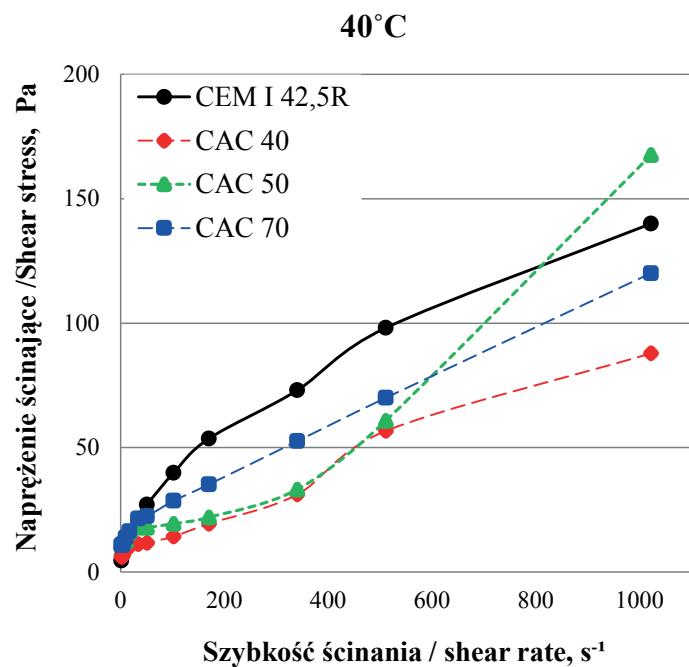
\*Wszystkie dodatki w % w stosunku do masy cementu / All components in % by mass of cement

W celu zbadania możliwości stosowania cementu glinowego do uszczelniania otworów wiertniczych wyznaczono krzywe ścinania w zakresie szybkości od 1,7 – 1022 s<sup>-1</sup>, oraz w temperaturach od 20°C±2°C do 50°C±2°C. W badaniach zastosowano wiskozymetr o cylindrach wspłosiodowych OFITE model 900. Do określenia modelu reologicznego zaczynów cementowych stosowano program komputerowy Rheosolution 3.02, który jest własnością AGH – WWNiG (19, 20, 21). Badanie czasu gęstnienia przeprowadzono w konsystometrze HTHP OFITE model 130, natomiast do nieniszczących pomiarów wzrostu wytrzymałości na ściskanie zaczynów cementowych stosowano ultradźwiękowy analizator UCA SGSM, model 120-51 Twin Cell UCA.

#### 4. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki badań właściwości normowego zaczynu cementowego, decydujących o możliwości zastosowania spoiwa w wiertnictwie, obejmujących cementy glinowe oraz cement CEM I 42,5R przedstawione w tablicach 4 i 5. W tablicach 6 i 7 podano wyniki badań zaczynów wiertniczych z cementem CEM I 42,5R oraz z cementem wysokoglinowym, o zawartości 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zawierających także odpowiednie ilości dodatków i domieszek. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono krzywe płynięcia wzorcowych zaczynów, uzyskane w temperaturach 20°C oraz 40°C. Rysunki 4 i 5 przedstawiają wyniki badania zmian wytrzymałości na ściskanie w początkowym okresie hydratacji zaczynów z cementem CEM I 42,5R oraz cementu glinowego 70% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Zastosowanie w zaczynie wiertniczym cementu glinowego zamiast cementu portlandzkiego, powoduje zmniejszenie przeliczonej wartości filtracji, oraz skrócenie czasu wydzielania filtratu z zaczynów bez domieszek [tablica 4]. Najmniejszą wartość filtracji miał zaczyn z cementu glinowego, o zawartości 70% tlenku glinu. Zaczyn ten również wykazywał najszybsze odfiltrowanie wody. Wraz ze zwiększeniem się powierzchni właściwej cementu użytego do sporządzenia zaczynu, zmniejsza się filtracja zaczynu. Również



Rys. 3. Krzywe płynięcia zaczynów z cementu CEM I 42,5R oraz cementów glinowych [CAC] w temperaturze 40°C

Fig. 3. Flow curves of slurries from CEM I 42.5R and CAC at the temperature of 40°C

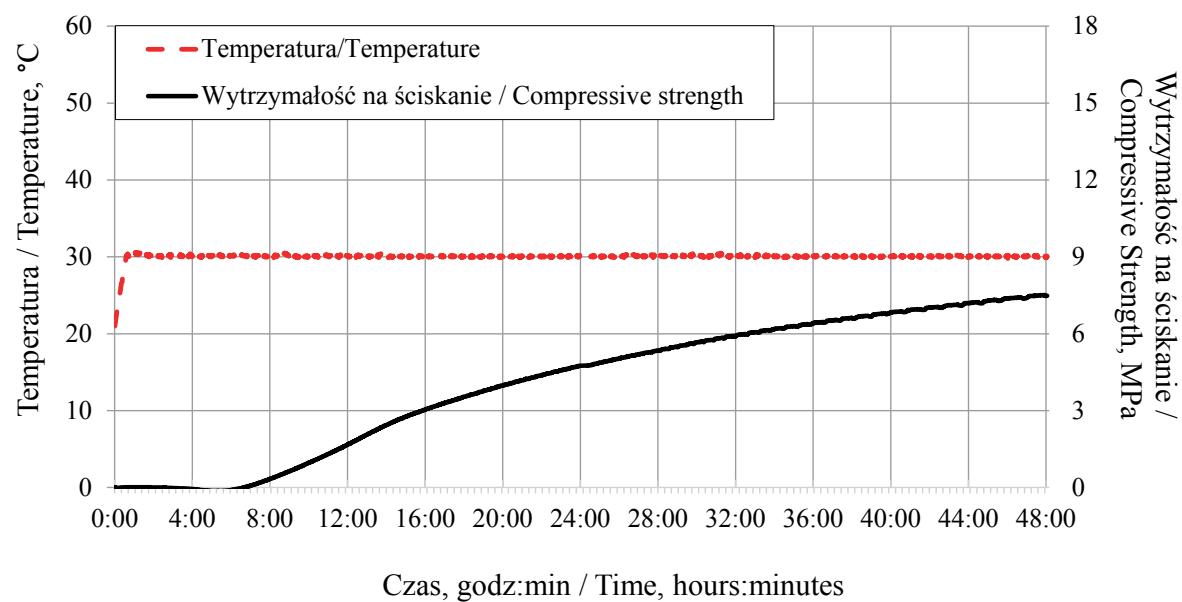
content, containing also proper content of additives and admixtures are presented in Tables 6 and 7. The flow curves of model slurries, obtained at the temperatures of 20°C and 40°C are given in Figs. 2 and 3. Compressive strength development in early hydration period of slurries from CEM I 42.5R and HAC with 70% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are presented on Figs. 4 and 5.

The usage of CAC instead of Portland cement in oilwell slurry causes the decrease in converted filtration value, and shortening time of the spurt loss in slurries without admixtures [Table 4]. Cement slurry from CAC with 70% of aluminium oxide had the lowest filtration value. This slurry was showing also the highest rate of

Tablica 7 / Table 7

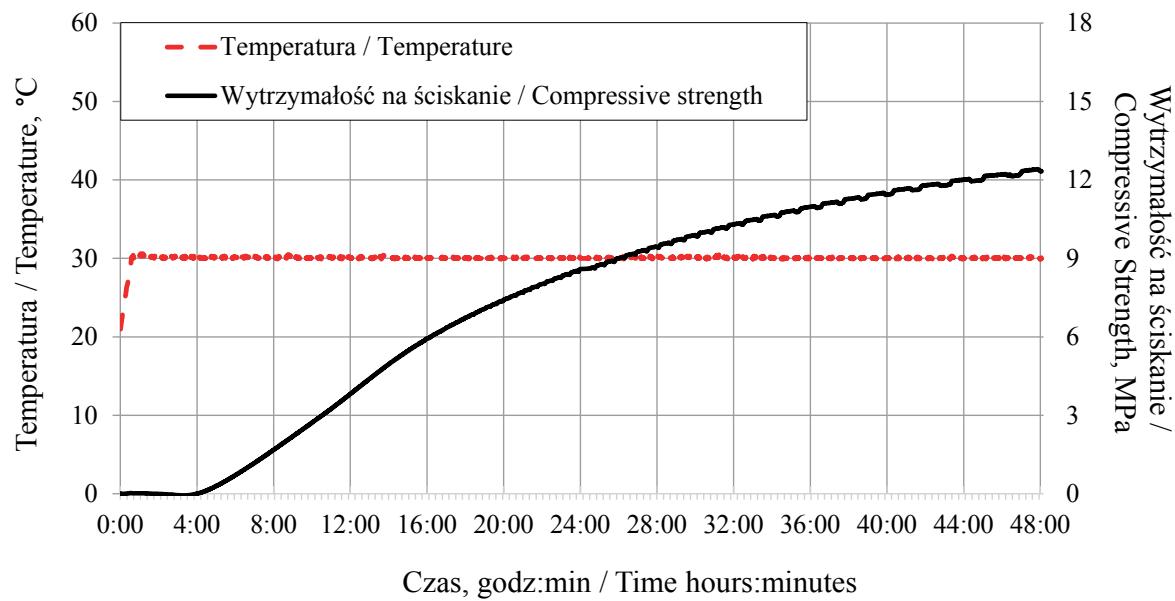
WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH ŚRODKI STOSOWANE W WIERTNICTWIE  
 RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT SLURRIES CONTAINING AGENTS USED IN THE OIL INDUSTRY

Właściwości reologiczne / Rheological properties	Receptura nr / Slurry No.	
	1	2
Granica płynięcia / Yield stress, Pa	5,02	16,52
Współczynnik konsystencji / Consistency index, Pa·s <sup>nHB</sup>	0,156	0,095
Współczynnik kształtu / Flow index [n <sub>HB</sub> ], -	0,858	1,050
Lepkość pozorna przy 1022 s <sup>-1</sup> / Apparent viscosity at 1022 s <sup>-1</sup> , mPa·s	67,5	150



Rys. 4. Krzywa wzrostu wytrzymałości na ściskanie próbki nr 1

Fig. 4. The compressive strength development of the sample no. 1



Rys. 5. Krzywa wzrostu wytrzymałości na ściskanie próbki nr 2

Fig. 5. The compressive strength development of the sample no. 2

Tablica 4 / Table 4.

## WŁAŚCIWOŚCI ZACZYNÓW CEMENTOWYCH BEZ DODATKÓW I DOMIESZEK

## PROPERTIES OF CEMENT SLURRIES WITHOUT ADDITIVES AND ADMIXTURES

Rodzaj cementu Type of cement	Powierzchnia właściwa Specific surface area, cm <sup>2</sup> /g	w/c	Gęstość Density kg/m <sup>3</sup>	Filtracja przeliczona Filtration, converted cm <sup>3</sup> /30 min	Filtracja Filtration, cm <sup>3</sup> /s	Czas wiązania Setting time, h:min	Początek wiązania Initial setting time, h:min	Koniec wiązania Final setting time, h:min	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa			
									6 godz 6 hours	24 godz 24 hours	2 dni 2 days	28 dni 28 days
CEM I 42,5 R	3700	0,46	1860	1444	109/41*	03:14	05:38	08:52	---	6,2	13,5	43
Cement glinowy Górkal 40 CAC Górkal 40	3250	0,46	1860	1387	88/29*	02:03	01:31	02:03	5,2	28,1	38,9	45
Cement glinowy Górkal 50 CAC Górkal 50	3400	0,46	1855	1404	102/38*	01:00	13:31	14:31	---	37,2	47,2	51
Cement glinowy Górkal 70 CAC Górkal 70	4400	0,46	1865	1191	74/32*	00:32	03:50	04:22	8,8	34,7	41,7	68

\*pierwsza liczba oznacza objętość filtratu, zaś druga czas przebibcia / first number is filtrate volume, second number is spurt loss

Tablica 5 / Table 5

## WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH BEZ DODATKÓW I DOMIESZEK

## RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT SLURRIES WITHOUT ADDITIVES AND ADMIXTURES

Parametry reologiczne Rheological properties	Temperatura pomiaru Temperature of measurement °C	Rodzaj cementu / Type of cement			
		CEM I 42,5 R	Cement glinowy Górkal 40 CAC Górkal 40	Cement glinowy Górkal 50 CAC Górkal 50	Cement glinowy Górkal 70 CAC Górkal 70
Granica płynięcia Yield stress value, Pa	20	2,59	5,76	5,17	7,23
	30	0,91	6,40	8,48	8,26
	40	1,49	6,61	14,41	11,78
	50	0,034	48,61	17,14	17,34
Współczynnik konsystencji Consistency index, Pa·s <sup>HB</sup>	20	4,50	0,062	0,0339	0,42
	30	3,61	0,058	0,0004	0,318
	40	3,20	0,116	0,0007	0,317
	50	3,07	0,0003	0,0033	0,116
Współczynnik kształtu Flow index [n <sub>HB</sub> ], -	20	0,541	0,978	1,067	0,798
	30	0,567	1,040	1,834	0,843
	40	0,585	0,949	1,765	0,840
	50	0,552	1,803	1,563	0,989
Lepkość pozorna przy 1022 s <sup>-1</sup> Apparent viscosity at 1022 s <sup>-1</sup> , mPa·s	20	182,5	59,0	59,0	111,0
	30	177,5	82,0	151,5	115,5
	40	176,0	86,0	164,0	117,5
	50	137,0	120,0	177,0	125,5

Tablica 6 / Table 6

## WŁAŚCIWOŚCI ZACZYNÓW CEMENTOWYCH Z DODATKAMI I DOMIESZKAMI

## PROPERTIES OF CEMENT SLURRIES WITH ADDITIVES AND ADMIXTURES

Skład nr Composition no.	Temp., ciśnienie hydratacji Temp., hydration pressure, °C ,MPa	Gęstość Density kg/m <sup>3</sup>	Wytrzymałość na ściskanie badanie na ultradźwiękowym analizatorze cementu Compressive strength on Ultrasonic Cement Analyzer, MPa			Czas osiągnięcia wytrzymałości Time in which strength was achieved 3,5 MPa	Filtracja Filtration	Czas gęstnienia Thickening time hours : min. godz : min			
			12 godz. / hours	24 godz. / hours	48 godz. / hours			godz. min. / hours:min	cm <sup>3</sup> / 30 min	30Bc	100Bc
1	30°C 5 MPa	1450	2,0	5,0	8,0	15:28	164,0	5:25		6:40	
2		1490	4,0	8,0	12,0	10:26	124,0	5:15		6:20	

czas filtracji ulegał skróceniu, proporcjonalnie do zwiększającej się powierzchni właściwej cementu.

Zestawione w tablicy 4 wyniki badań czasu wiązania wykazują, że zaczyny z cementów o zawartości tlenku glinu wynoszącej 40% i 70% mają znacznie krótsze zarówno czasy początku wiązania jak i czasy końca wiązania, od zaczynu wzorcowego z cementu CEM I 42,5R. Natomiast zaczyn z cementu glinowego o zawartości 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wykazywał dłuższe czasy początku i końca wiązania. Może być to tłumaczone największymi rozmiarami ziaren, co wiąże się z mniejszą wodożądłością tego cementu. Najkrótszy czas wiązania – 32 minuty, określany jako czas od początku wiązania do końca wiązania miał zaczyn z cementu zawierającego 70% tlenku glinu. Ma to duże znaczenie w przypadku uszczelniania otworów o zwiększonym ryzyku wystąpienia migracji gazu. W takich otworach korzystny jest jak najkrótszy czas pomiędzy początkiem a końcem wiązania.

Gęstość zaczynów z cementów glinowych była podobna do gęstości zaczynu z cementu CEM I 42,5R.

Na podstawie analizy uzyskanych wyników badań reologicznych można stwierdzić, że badane zaczyny należą do cieczy nienewtonowskich i opisywane są modelem Herschela-Bulkleya [tablica 5]. Zastosowanie cementów glinowych zamiast cementu CEM I 42,5R powoduje zmniejszenie lepkości pozornej przy dużych szybkościach ścinania – 1022 obr/min. z wartości 182,5 mPa·s dla zaczynu wzorcowego z CEM I 42,5R do 59 mPa·s dla zaczynów z cementów glinowych 40% i 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oraz do 111 mPa·s dla zaczynu z cementu zawierającego 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W przypadku zaczynu wzorcowego z CEM I 42,5R lepkość pozorna maleje proporcjonalnie do wzrostu temperatury i po ogrzaniu zaczynu do 50°C lepkość zaczynu wynosiła 137 mPa·s. Lepkość pozorna zaczynów z cementów glinowych zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury pomiaru. Najmniejsze zwiększenie lepkości występuowało w przypadku cementu glinowego 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , w którym lepkość pozorna zwiększała się ze 111 mPa·s – pomiar w temperaturze 20°C do 125,5 mPa·s w temperaturze 50°C [tablica 5]. Tak niewielkie zmiany lepkości pozornej w funkcji temperatury są ważne i korzystne podczas projektowania zaczynów wiertniczych. Zastosowanie cementu glinowego powoduje zwiększenie granicy płynięcia, przy czym w temperaturze pomiaru 20°C i 30°C wzrost ten jest proporcjonalny do powierzchni właściwej stosowanego cementu. Zależność taką można tłumaczyć wzrostem wodożądłości zaczynów, w zależności od stopnia rozdrobnienia, stosowanych spojów hydraulicznych.

Zastosowanie cementu glinowego jest korzystne z punktu widzenia poprawy właściwości mechanicznych stwardniałego zaczynu. Wiąże się to nie tylko z dużą zawartością tlenku glinu, ale również z większym rozdrobnieniem tego spojwa, przede wszystkim cementu 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wszystkie próbki stwardniałych

water filtration. With the increase of the cement specific surface area, the filtration rate of the slurry was decreasing. Filtration time was also shorter, proportionally to the increasing specific surface area of cement.

Test results of setting time given in Table 4 indicated that CAC slurries with aluminium oxide content of 40% and 70% have significantly shorter initial and final setting times than reference slurry from CEM I 42.5R. However, CAC slurry with 50% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  had longer initial and final setting times. It can be explained by the largest grains size, what is linked with lower water demand of this cement type. The shortest setting time equal to 32 minutes, defined as time from the beginning of setting to the end of setting, was measured for CAC slurry with 70% of aluminium oxide. It is very important in the case of sealing of boreholes with an increased risk of gas migration. In such boreholes, the shortest possible time between the beginning and the end of setting is beneficial.

The density of the slurries from CAC was similar as density of CEM I 42.5R slurry.

Based on the analysis of the obtained rheological test results, it can be stated that cement slurries tested are classified as non-Newtonian fluids and their behaviour can be described by the Herschel-Bulkley model [Table 5]. The usage of CACs instead of CEM I 42.5R causes a decrease in apparent viscosity at high shear rates = 1022 rpm from the value of 182.5 mPa·s for reference CEM I 42.5R slurry to 59 mPa·s for CACs slurries with 40% and 50% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and to 111 mPa·s for CAC slurry with 70% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . In the case of reference CEM I 42.5R slurry, the apparent viscosity decreased proportionally to the increase of temperature and after heating the cement slurry to 50°C, its viscosity was 137 mPa·s. Apparent viscosity of CACs slurries increased with the increase of temperature. The lowest increase in viscosity was observed in the case of CAC with 70% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in which the apparent viscosity increased from 111 mPa·s – measurement at 20°C, to 125.5 mPa·s at the temperature of 50°C [Table 5]. Such slight changes in apparent viscosity, as a function of temperature, are important and favourable during designing the oilwell slurries. The application of CAC causes the increase of yield stress, however, at the measurement temperature of 20°C and 30°C this increase is proportional to specific surface area of the cement used. That

Tablica 7 / Table 7

#### WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ZACZYNÓW CEMENTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH ŚRODKI STOSOWANE W WIERTNICTWIE

#### RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT SLURRIES CONTAINING AGENTS USED IN THE OIL INDUSTRY

Właściwości reologiczne / Rheological properties	Skład nr / Slurry No.	
	1	2
Granica płynięcia / Yield stress, Pa	5,0153	16,5164
Współczynnik konsystencji / Consistency index, $\text{Pa} \cdot \text{s}^{n_{HB}}$	0,1557	0,0945
Współczynnik kształtu / Flow index [ $n_{HB}$ ], -	0,8578	1,0499
Lepkość pozorna przy 1022 $\text{s}^{-1}$ / Apparent viscosity at 1022 $\text{s}^{-1}$ , mPa·s	67,5	150

zaczynów z cementów glinowych wykazują znacznie większą wytrzymałość na ściskanie niż zaczyn z cementu CEM I 42,5R [tablica 4]. Uzyskane wyniki badań pokazują, że wytrzymałość na ściskanie zwiększa się wraz ze zwiększeniem udziału tlenku glinu w cementie glinowym. Najważniejsza dla wiertnictwa jest wytrzymałość wcześniejsza zaczynu, zmierzona po 24 godzinach. Decyduje ona o możliwości podejmowania dalszych prac w otworze wiertniczym. Wytrzymałość po 24 godzinach twardnienia w przypadku zaczynów z cementu glinowego jest większa od 4,5 razy w przypadku cementu 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do 6 razy dla cementu 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , w porównaniu do zaczynu wzorcowego z CEM I 42,5R.

W tablicy 6 zestawiono właściwości, gotowego do zastosowania w warunkach otworowych, zaczynu z cementu glinowego 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , którego skład podano w tablicy 1. W porównaniu z cementem portlandzkim, zaczyn z cementu glinowego ma znacznie lepsze właściwości użytkowe. Przy nieznacznym zwiększeniu gęstości z 1450 kg/m<sup>3</sup>, dla zaczynu wzorcowego z CEM I 42,5R do 1490 kg/m<sup>3</sup> w przypadku zaczynu z cementu glinowego 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uzyskano zwiększenie wcześniejszej wytrzymałości na ściskanie [tablica 6]. Skróceniu uległ czas, po jakim stwardniały zaczyn osiągały wytrzymałość 3,5 MPa, z 15 godzin 28 minut do 10 godzin 26 min [rysunek 5]. Ta charakterystyczna wytrzymałość ma podstawowe znaczenie w warunkach wiertniczych, ponieważ decyduje o możliwości prowadzenia dalszych prac po operacji cementowania otworu wiertniczego. Filtracja zaczynu z cementu glinowego zmniejszyła się z 164 cm<sup>3</sup>/30 min, w przypadku zaczynu z cementu glinowego. Niekorzystnym efektem zastąpienia cementu portlandzkiego CEM I 42,5R cementem glinowym było pogorszenie właściwości reologicznych: granica płynięcia wzrosła z 5 Pa do 16,5 Pa, a lepkość pozorna, przy największych prędkościach ścinania, z 67,5 mPa·s do 150 mPa·s. Niedogodność tej można jednak dość łatwo zmniejszyć poprzez zastosowanie w warunkach wiertniczych dodatkowej porcji domieszki dyspergującej.

## 5. Podsumowanie

W artykule omówiono wyniki prac dotyczących możliwości zastosowania cementu glinowego w wiertnictwie. Na podstawie analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że zastąpienie cementu portlandzkiego CEM I 42,5R cementem glinowym o zawartości 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pozwala uzyskać zadowalające wyniki. Uzyskano znaczną poprawę właściwości mechanicznych, zmniejszenie filtracji, skrócenie zarówno czasu gęstnienia jak i wiązania. Pod względem reologicznym badane zaczyny należą do cieczy nienewtonowskich - rozrzedzanych ścinaniem, opisywanych modelem Herschela-Bulkleya. W przypadku wzorcowych zaczynów bez domieszek i dodatków modyfikujących, zastąpienie cementu portlandzkiego cementem glinowym powoduje zmniejszenie lepkości pozornej i tylko nieznaczne zwiększenie granicy płynięcia [tablica 5]. W przypadku składu zaczynu stosowanego w wiertnictwie, zawierającego dodatki i domieszki dostosowujące właściwości zaczynu do wymagań otworowych, wartości zarówno lepkości pozornej jak i granicy płynięcia uległy znacznemu zwiększeniu [tablica 7], co może mieć

relationship can be explained by the increase in water demand, depending on the fineness of the hydraulic binders used.

The usage of CAC is beneficial for the mechanical properties of hardened slurry. It is linked not only with high aluminium oxide content, but also with higher fineness of this binder, primarily CAC with 70% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . All samples of hardened slurries made of CAC indicated much higher compressive strength than CEM I 42.5R slurry [Table 4]. The obtained results showed that compressive strength increases with the increase of aluminium oxide content in CAC. The most important for drilling technology is the early strength of the slurry, measured after 24 hours. This property determines the possibility of further works in borehole. The strength after 24 hours of the slurries from CAC is higher from 4.5 times in the case of CAC with 40% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  up to 6 times for CAC with 50% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , compared to CEM I 42.5R slurry.

The properties of slurry made of 70% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CAC composed as to be ready to use in the borehole conditions are given in Table 6. In comparison with Portland cement slurry, CAC slurry has much better properties. With a slight increase in density from 1450 kg/m<sup>3</sup>, for CEM I 42.5R slurry to 1490 kg/m<sup>3</sup> in the case of slurry from CAC with 70% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , an increase in early compressive strength was obtained [Table 6]. Time, after which the hardened slurry achieved strength of 3.5 MPa, shortened from 15 hours and 28 minutes to 10 hours and 26 minute [Fig. 5]. This characteristic strength is essential in drilling conditions, because it is deciding on the further resumption of work possibility in a borehole. The filtration decreased from 164 cm<sup>3</sup>/30 min in the case of reference CEM I 42.5R slurry to 124 cm<sup>3</sup>/30 min for CAC slurry. Disadvantageous effect of the replacement of Portland cement CEM I 42.5R by calcium aluminate cement was the worsening of rheological properties: yield stress increased from 5 Pa to 16.5 Pa, and apparent viscosity at the highest shear rates increased from 67.5 mPa·s to 150 mPa·s. However, this inconvenience can be quite easily reduced by the usage of additional portion of dispersing admixture.

## 5. Summary

Test results concerning applicability of calcium aluminium cement in drilling technology were discussed in this paper. Based on the analysis of obtained results it was stated that replacement of Portland cement CEM I 42.5R by CAC – with 70% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  allows to obtain satisfactory results. Significant improvement in mechanical properties, decrease in filtration, shortening the thickening time and also setting time, have been achieved. In terms of rheology, cement slurries tested are classified as shear-thinning non-Newtonian fluids described by the Herschel-Bulkley model. In the case of reference cement slurries without admixtures and modifying additives, the replacement of Portland cement by CAC caused the reduction of apparent viscosity and only slight increase in yield stress [Table 5]. In the case of cement slurry used in drilling technology, which contains additives and admixtures modifying this slurry properties to requirements of boreholes, the values of apparent viscosity and also yield stress value have been significantly increased [Table 7], which can be related to the addition of butadiene-styrene copoly-

związek z dodatkiem kopolimeru butadienowo-styrenowego, w tym zaczynie. Wiązać to można również z większymi problemami dobowymi domieszką upływniącą, w przypadku cementów glinowych. Szczególnie ważne jest zwiększenie wcześniejszej wytrzymałości na ściskanie zaczynu z cementu glinowego, zmniejszona filtracja oraz krótszy czas uzyskania minimalnej wytrzymałości, wynoszącej 3,5 MPa. Jest ona konieczna do prowadzenia dalszych prac na otworze, po zacementowaniu kolumny rur okładzinowych.

Reasumując, zastosowanie cementu glinowego będzie korzystne w przypadku konieczności uzyskania wysokiej wcześniejszej wytrzymałości na ściskanie, bądź znacznego skrócenia czasu osiągania wytrzymałości minimalnej, wynoszącej w wiertnictwie naftowym 3,5 MPa. Jako niekorzystny czynnik stosowania cementu wysoko-glinowego uznać można większy koszt, który jednak w przypadku robót wiertniczych ma mniejsze znaczenie, w porównaniu z robótami betoniarskimi w budownictwie. Zagadnieniem wymagającym również dalszych badań jest dobór odpowiednich domieszek upływniących w przypadku zaczynów z cementów glinowych.

W artykule wykorzystano wyniki pracy badawczej pt. *Analiza możliwości uszczelniania mikrostruktury płaszcza cementowego za pomocą nowych domieszek drobnoziarnistych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW, nr archiwalny: DK-4100-34/19, nr zlecenia: 0044/KW/19, oraz badań własnych realizowanych na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Akademii Górnictwo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie.

## Literatura / References

1. J. Szczerba, D. Madej „Gliniany w formowanych materiałach ogniotrwały” Materiały Ceramiczne /Ceramic Materials **63**, 581-589 (2011)
2. J. Bensted, J. Smith “The European calcium aluminate cement standard – a critical view” Concrete **41**, 42-43 (2007).
3. J. Bensted “High alumina cement – Present state of knowledge” Zement- Kalk-Gips **46**, 560-566 (1993)
4. J. Bensted, J. Munn “Formazione ritardata dell’ettringite nell’idratazione del cemento calcio alluminoso” Delayed ettringite formation in calcium aluminate hydration. L’Industria Italiana del Cemento No. **715**, 806-812 (1996)
5. J. Bensted, Scientific aspects of high alumina cement, Cement Wapno Beton **71**, 109-133 (2004)
6. M. Rzepka, S. Stryczek, Laboratoryjne metody określania parametrów technologicznych świeżych zaczynów uszczelniających przed zabiegiem związanym z procesem uszczelniania kolumn rur okładzinowych w otworach wiertniczych, Wiertnictwo, Nafta, Gaz **25**, 625–636 (2008)
7. W. Kurdowski, Chemia cementu i betonu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010
8. M. Kremieniewski, Wpływ środków regulujących czas wiązania na parametry reologiczne zaczynu cementowego, Nafta-Gaz **74**, 828-838 (2018)
9. J. Bensted, Current calcium aluminate cement applications in well plugging, Calcium Aluminate Cements: Proceedings of the Centenary Conference, Avignon, 30 June-2 July 2008. (Eds. C.H. Fentiman, R. J. Mangabhai and K.L. Scrivener), pp. 345-356. IHS BRE Press, Bracknell, Berkshire (2008)
10. J. Bensted, J. R. Smith, High alumina cement – some important aspects, Cement Wapno Beton **16**, 215-223 (2011)

mer. It can also be linked with greater problems with the selection of water-reducing admixtures in the case of CACs. Particularly important is higher early compressive strength of the slurry from CAC, reduced filtration, and shorter time to obtain the minimum strength of 3.5 MPa, which is necessary for further works in bore-hole, after cementation of casing strings column.

In conclusion, the usage of CAC will be beneficial in the case of the necessity of obtaining high early compressive strength or significant time shortening for achieving the minimum value which in drilling technology is equal to 3.5 MPa. Higher cost can be considered as disadvantage of the usage of HAC, but it is less important in drilling works, compared to concrete works in construction. The issue which also requires further research is the selection of appropriate water-reducing admixtures for slurries made of CACs.

The authors used results of research work: *The analysis of the possibility of sealing the cement cover microstructure by the usage of new fine-grained admixtures* – work of the Oil and Gas Institute - National Research Institute at the request of the Ministry of Science and Higher Education, archive no.: DK-4100-34/19, order no.: 0044/KW/19, and own research carried out on Faculty of Drilling, Oil and Gas, AGH University of Science and Technology in Kraków.

11. M. Kremieniewski, O konieczności prowadzenia serwisowych badań parametrów technologicznych zaczynów uszczelniających, *Nafta-Gaz* **1/2019** 48–55 (2019)
12. J. Bensted, Oilwell Cements, *Cement Wapno Beton* **7**, 259–265 (2002)
13. J. Bensted, J. Smith, Oilwell Cements. Part 6. An Historic Perspective, *Cement Wapno Beton* **13**, 124–135 (2008)
14. M. Kremieniewski, Poprawa wczesnej wytrzymałości mechanicznej płaszczu cementowego powstałego z zaczynu lekkiego, *Nafta-Gaz* **8**, 599–605 (2018)
15. E. B. Nelson et al., Well Cementing, Schlumberger Educational Service, Houston, Teksas, USA, (1990)
16. M. Kremieniewski, Zmiana parametrów technologicznych zaczynu cementowego pod wpływem przeciwsedymentacyjnego dodatku żywicy ksantanowej, *Nafta-Gaz* **12/2018**, 927–937 (2018)
17. S. Stryczek i in., Studia nad doborem zaczynów uszczelniających w warunkach wierceń w basenie pomorskim, Wydawnictwo AGH. Kraków (2016)
18. S. Stryczek, R. Wiśniowski, A. Gonet, A. Złotkowski, The influence of time of rheological parameters of fresh cement slurries, *AGH Drilling, Oil, Gas*, **31**, 123–133 (2014)
19. S. Stryczek, R. Wiśniowski, A. Gonet, W. Ferens, Parametry reologiczne świeżych zaczynów uszczelniających w zależności od czasu ich sporządzania, *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, **26**, 369–382 (2009)
20. R. Wiśniowski, K. Skrzypaszek, Komputerowe wspomaganie wyznaczania modelu reologicznego cieczy- program Flow-fluid Coef, *Nowoczesne Techniki i Technologie Bezwykopowe* **2-3**, 72–77 (2001)
21. R. Wiśniowski, S. Stryczek, K. Skrzypaszek, Kierunki rozwoju badań nad reologią płynów wiertniczych, *Wiertnictwo, Nafta, Gaz* **24**, 595–607 (2007)