

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240804**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410494**

(22) Data zgłoszenia: **07.03.2013**

(86) Data i numer zgłoszenia międzynarodowego:

07.03.2013, PCT/US13/029489

(87) Data i numer publikacji zgłoszenia międzynarodowego:

12.09.2013, WO13/134456

(51) Int.Cl.

C04B 28/02 (2006.01)

C09K 8/42 (2006.01)

C09K 8/46 (2006.01)

C09K 8/467 (2006.01)

C04B 103/22 (2006.01)

(54) **Sposób cementowania w złożu podziemnym i kompozycja cementująca
o opóźnionym wiązaniu**

(30) Pierwszeństwo:

09.03.2012, US, 13/417,001

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.11.2015 BUP 23/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.06.2022 WUP 23/22

(73) Uprawniony z patentu:

**HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.,
Houston, US**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**LANCE E. BROTHERS, Chickasha, US
THOMAS J. PISKLAK, Cypress, US**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Janina Kossowska

PL 240804 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób cementowania w złożu podziemnym i kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu.

Kompozycje cementujące można stosować w wielu operacjach podziemnych. Na przykład, podczas konstruowania odwiertów podziemnych do otworu wiertniczego można wprowadzać ciąg rur (np. rurę okładzinową, rury wykładzinowe, rury rozszerzalne itp.) i cementować na miejscu. Proces cementowania ciągu rurowego na miejscu określa się zwykle jako „cementowanie podstawowe”. W typowym sposobie cementowania podstawowego kompozycję cementującą można właczać do pierścienia między ścianami odwiertu a powierzchnią zewnętrzną umieszczonego w nim ciągu rurowego. Kompozycja cementująca może ulec związaniu w przestrzeni pierścieniowej, tworząc w ten sposób pierścieniową osłonę z utwardzonego, zasadniczo nieprzepuszczalnego cementu (tj. osłonę cementową), która może podtrzymywać i ustalać położenie ciągu rurowego w odwiercie, oraz może wiązać powierzchnię zewnętrzną ciągu rurowego ze złożem podziemnym. Osłona cementowa otaczająca ciąg rurowy ma między innymi za zadanie zapobiegać migracji płynów w pierścieniu, a także chronić ciąg rurowy przed korozją. Kompozycje cementujące można również zastosować w sposobach cementowania naprawczego, na przykład do uszczelniania pęknięć lub otworów w ciągach rurowych albo osłonach cementowych, do uszczelniania wysoce przepuszczalnych stref lub pęknięć w złożu, w celu umieszczenia korka cementowego i temu podobnych.

W operacjach cementowania podziemnego stosowano różnorodne kompozycje cementujące. W niektórych przypadkach używano kompozycji cementujących o opóźnionym wiązaniu. Kompozycje cementujące o opóźnionym wiązaniu charakteryzują się tym, że pozostają w możliwym do pompowania stanie płynnym przez dłuższy czas (np. co najmniej około 1 dnia do około 2 tygodni lub dłużej). Gdy zajdzie potrzeba ich użycia, powinno być możliwe aktywowanie kompozycji cementujących o opóźnionym wiązaniu, w wyniku czego doprowadza się do uzyskania rozsądnych wytrzymałości na ściskanie. Na przykład, można dodać środek przyspieszający wiązanie w celu uzyskania wiązania kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu, dzięki któremu kompozycja wiąże się w utwardzoną masę. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu może nadawać się do stosowania między innymi w zastosowaniach wiertniczych, na przykład gdy jest pożądane sporządzenie kompozycji cementującej z wyprzedzeniem. Może to umożliwiać, na przykład, przechowywanie kompozycji cementującej przed jej użyciem. Dodatkowo może pozwalać to, na przykład, na sporządzanie kompozycji cementującej w dogodnej lokalizacji, a następnie przetransportowanie na miejsce prac. W związku z tym można ograniczyć koszty inwestycyjne dzięki ograniczeniu zapotrzebowania na sprzęt do przechowywania większych ilości składników i mieszania ich na miejscu. Może to być szczególnie użyteczne w przypadku operacji cementowania na morzu, kiedy to miejsce na pokładzie statków może być ograniczone.

Chociaż kompozycje cementujące o opóźnionym wiązaniu opracowano już wcześniej, istnieją jednak pewne wyzwania związane z ich skutecznym stosowaniem w operacjach cementowania podziemnego. Na przykład, w przypadku kompozycji cementujących o opóźnionym wiązaniu otrzymywanych z użyciem cementu portlandzkiego mogą wystąpić problemy związane z niepożądanym żelowaniem, które mogą ograniczać ich stosowanie i skuteczność w operacjach cementowania. Inne opracowane do tej pory kompozycje o opóźnionym wiązaniu, na przykład zawierające wapno hydratyzowane i kwarc, mogą być skuteczne w niektórych operacjach, lecz mogą mieć ograniczone zastosowanie w niższych temperaturach, ponieważ mogą nie osiągnąć dostatecznej wytrzymałości na ściskanie podczas stosowania w złożach podziemnych mających niższe temperatury statyczne na dnie odwiertu.

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu cementowania w złożu podziemnym, który obejmuje: dostarczenie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu zawierającej wodę, pumeks, wapno hydratyzowane, środek dyspergujący oraz środek opóźniający wiązanie; aktywowanie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu; wprowadzenie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu do złoża podziemnego; pozostawienie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu do związania w złożu podziemnym, przy czym środek dyspergujący w kompozycji cementującej stanowi eter polikarboksylowany, a środek opóźniający wiązanie stanowi pochodna kwasu fosfonowego; stosunek wagowy pumeks : wapno hydratyzowane w kompozycji cementującej wynosi od 3 : 1 do 5 : 1, środek opóźniający wiązanie jest obecny w ilości od 0,01% do 2% wagowych pumeksu i środek dyspergujący będący eterem polikarboksylowanym jest obecny w ilości od 0,01% do 2% wagowych pumeksu.

Wynalazek dotyczy też kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu zawierającej wodę, pumeks, wapno hydratyzowane, środek dyspergujący oraz środek opóźniający wiązanie, przy czym środek dyspergujący w kompozycji cementującej stanowi eter polikarboksylowany, a środek opóźniający wiązanie stanowi pochodna kwasu fosfonowego; stosunek wagowy pumeks : wapno hydratyzowane w kompozycji cementującej wynosi od 3 : 1 do 5 : 1, środek opóźniający wiązanie jest obecny w ilości od 0,01% do 2% wagowych pumeksu i środek dyspergujący będący eterem polikarboksylowanym jest obecny w ilości od 0,01% do 2% wagowych pumeksu.

Pumeks jest skałą wulkaniczną, która może wykazywać właściwości cementujące, w tym sensie, że może ulegać wiązaniu i utwardzeniu w obecności wapna hydratyzowanego i wody. Pumeks może, na przykład, być zmielony. Ogólnie pumeks może mieć dowolny rozkład wielkości cząstek, jak pożądanym dla określonego zastosowania. Korzystnie pumeks w kompozycji cementującej według wynalazku ma średnią wielkość cząstek w zakresie od 1 μm do 200 μm , od 5 μm do 100 μm , albo od 10 μm do 50 μm . W jednym wykonaniu pumeks może mieć średnią wielkość cząstek poniżej 15 μm . Przykład odpowiedniego pumeksu stanowi pumeks dostępny z firmy Hess Pumice Products, Inc., Malad, Idaho, Stany Zjednoczone, jako kruszywo lekkie DS-325, o wielkości cząstek poniżej około 15 μm . Średnia wielkość cząstek odpowiada wartościom d_{50} , mierzonym za pomocą analizatorów wielkości cząstek, takich jak analizatory wytwarzane przez firmę Malvern Instruments, Worcestershire, Wielka Brytania.

Należy zauważyć, że przy zbyt małych wielkościach cząstek mogą występować problemy z mieszalnością, podczas gdy cząstki o zbyt dużych wielkościach mogą nie być skutecznie zawieszone w kompozycjach. Specjalista o przeciętnych umiejętnościach w dziedzinie, korzystając z niniejszego ujawnienia, powinien być w stanie dobrać wielkość cząstek pumeksu odpowiednią do wybranego zastosowania.

Woda w kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu według niniejszego wynalazku i stosowanej w sposób według wynalazku może pochodzić z dowolnego źródła, pod warunkiem, że nie zawiera nadmiaru związków, które mogą w sposób niepożądany wpływać na inne składniki w kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu. Na przykład, kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu może zawierać wodę słodką lub słoną. Woda słona może zwykle zawierać jedną lub więcej rozpuszczonych w niej soli i może być nasycona lub nienasycona, jak pożądane dla określonego zastosowania. Odpowiednia do stosowania może być woda morska lub solanki.

Woda może być obecna w kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu w ilości wystarczającej do utworzenia możliwej do pompowania zawiesiny. W pewnych wykonaniach woda może być obecna w kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu w ilości w zakresie od około 33% do około 200% wagowych pumeksu. W pewnych wykonaniach woda może być obecna w kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu w ilości w zakresie od około 35% do około 70% wagowych pumeksu. Specjalista o przeciętnych umiejętnościach w dziedzinie, korzystając z tego ujawnienia, dobierze odpowiednią do wybranego zastosowania ilość wody.

Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu zawiera wapno hydratyzowane. Przez stosowane tutaj określenie „wapno hydratyzowane” należy rozumieć wodorotlenek wapnia. Wapno hydratyzowane jest obecne w kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu, na przykład w celu utworzenia kompozycji hydraulicznej z pumeksem. Wapno hydratyzowane jest obecne w stosunku wagowym pumeks : wapno hydratyzowane od 3 : 1 do 5 : 1.

Wapno hydratyzowane może być obecne w ilości w przedziale między dowolną i/albo włącznie z dowolną z wartości: około 20%, około 40%, około 60% wagowych pumeksu.

Kompozycja według wynalazku, stosowana w sposób według wynalazku, zawiera środek opóźniający wiązanie, którym jest pochodna kwasu fosfonowego. Pochodne kwasu fosfonowego, takie jak te opisane w patencie Stanów Zjednoczonych nr US 4 676 832, który włącza się do niniejszego opisu na zasadzie odniesienia, są użyteczne w niniejszym wynalazku. Przykłady odpowiednich środków opóźniających wiązanie obejmują między innymi pochodne kwasu fosfonowego dostępne z firmy Halliburton Energy Services, Inc., z Duncan, Oklahoma, Stany Zjednoczone, jako środek opóźniający wiązanie cementu Micro Matrix®. Środek opóźniający wiązanie jest obecny w kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu w ilości mieszczącej się w zakresie od 0,01% do 2% wagowych pumeksu. W określonych wykonaniach środek opóźniający wiązanie może być obecny w ilości w przedziale między dowolną i/albo włącznie z dowolną z wartości: około 0,01%, około 0,1%, około 1% lub około 2% wagowych pumeksu. Specjalista o przeciętnych umiejętnościach w dziedzinie, korzystając z tego ujawnienia, dobierze odpowiednią do wybranego zastosowania ilość środka opóźniającego wiązanie w podanym zakresie.

Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według wynalazku, stosowana w sposób cementowania według wynalazku, zawiera środek dyspergujący, którym jest eter polikarboksylowany.

Przykładem stosowanego eteru polikarboksylowanego jest środek dyspergujący Liquiment® 514L, dostępny z firmy BASF Corporation, Houston, Teksas, Stany Zjednoczone, zawierający 36% wagowych eteru polikarboksylowanego w wodzie. Nie ograniczając się żadną teorią, uważa się, że środki dyspergujące będące eterem polikarboksylowanym oddziałują synergicznie ze środkami opóźniającymi wiązanie, które są pochodnymi kwasu fosfonowego, prowadząc do powstania żelu, który powoduje zawieszenie pumeksu i wapna hydratyzowanego w kompozycji przez dłuższy okres.

W określonych wykonaniach środek dyspergujący jest obecny w ilości w przedziale między dowolną i/albo włącznie z dowolną z wartości: 0,01%, 0,1%, 0,5%, 1%, 2% wagowych pumeksu. Specjalista o przeciętnych umiejętnościach w dziedzinie, korzystając z tego ujawnienia, dobierze odpowiednią do wybranego zastosowania ilość środka dyspergującego w podanym zakresie.

Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według wynalazku, stosowana w sposobie według wynalazku, może zawierać również inne dodatki odpowiednie do stosowania w operacjach cementowania podziemnego. Przykłady takich dodatków obejmują, korzystnie lecz nieograniczająco, środki obciążające, dodatki lekkie, dodatki wytwarzające gaz, dodatki poprawiające właściwości mechaniczne, materiały zapobiegające ucieczce płuczek, dodatki kontrolujące filtrację, dodatki kontrolujące utratę płynu, środki przeciwpieniące, środki pienne, dodatki tiksotropowe i ich kombinacje. Do kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu jeden lub więcej z tych dodatków można dodać po przechowywaniu lecz przed wprowadzeniem kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu do złoża podziemnego. Specjalista o przeciętnych umiejętnościach w dziedzinie, korzystając z tego ujawnienia, będzie mógł łatwo określić rodzaj i ilość dodatku przydatnego w określonym zastosowaniu i dla uzyskania pożądanego wyniku.

Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według wynalazku, stosowana w sposobie według wynalazku, powinna mieć zwykle gęstość odpowiednią do określonego zastosowania. Na przykład, kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu może charakteryzować się gęstością w zakresie od około 480 kg/m³ (4 lb/gal) do około 2400 kg/m³ (20 lb/gal). W pewnych wykonaniach kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu może mieć gęstość w zakresie od około 960 kg/m³ (8 lb/gal) do około 2040 kg/m³ (17 lb/gal). Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu może być spieniona lub niespieniona, lub może zawierać inne środki zmniejszające jej gęstość, takie jak puste wewnątrz mikrosfery, kulki elastyczne o niskiej gęstości lub inne znane ze stanu techniki dodatki zmniejszające gęstość. Gęstość można zmniejszyć po przechowaniu kompozycji, lecz przed umieszczeniem w złożu podziemnym. Specjalista o przeciętnych umiejętnościach w dziedzinie, korzystając z tego ujawnienia, dobierze gęstość odpowiednią do określonego zastosowania.

Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu ma opóźnione wiązanie polegające na tym, że pozostaje w możliwym do pompowania stanie płynnym przez dłuższy czas. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu pozostaje w możliwym do pompowania stanie płynnym przez czas od około 1 dnia do około 7 dni lub więcej, korzystnie co najmniej około 7 dni, około 10 dni, około 20 dni, korzystnie około 30 dni, około 40 dni, około 50 dni, 30 około 60 dni lub dłużej. Uważa się, że płyn znajduje się w możliwym do pompowania stanie płynnym, jeśli płyn wykazuje konsystencję poniżej 70 jednostek Beardena konsystencji („Bc”), mierzoną na wysokotemperaturowym wysokociśnieniowym konsystometrze w temperaturze pokojowej (np. około 26,6°C (80°F)), zgodnie z procedurą wyznaczania czasów zagęszczania cementu podaną w publikacji API RP Practice 10B-2, *Recommended Practice for Testing Well Cements*, wyd. 1., lipiec 2005. Jak podano w Przykładzie 4 poniżej, sporządzono przykładową kompozycję, która zawierała pumeks, 20% wapna hydratyzowanego, 1,4% środka dyspergującego (Liquiment® 514 L), 1,26% środka opóźniającego wiązanie (środek opóźniający wiązanie cementu Micro Matrix®) oraz 62% wody (wszystko w % wagowych w odniesieniu do pumeksu). Po 45 dniach przechowywania w warunkach otoczenia przykładową kompozycję mieszano z chlorkiem wapnia w ilości 6% wagowych pumeksu. W temperaturze 60°C (140°F) przykładowa kompozycja miała czas zagęszczania (czas do uzyskania konsystencji 70 Bc) wynoszący 2 godziny i 36 minut i osiągnęła wytrzymałość na ściskanie 345 kPa (50 psi) w ciągu 9 godzin i 6 minut, jak zmierzono ultradźwiękowym analizatorem cementu („UCA”), dostępnym z firmy Farm Instrument Company, Houston, TX, Stany Zjednoczone, podczas utrzymywania pod ciśnieniem 20,7 MPa (3000 psi). Po 48 godzinach próbkę kruszono i wytrzymałość na ściskanie wynosiła 15,4 MPa (2240 psi).

Sposób według wynalazku obejmuje aktywowanie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu, korzystnie przez dodanie do kompozycji środka przyspieszającego wiązanie, aby dzięki temu została związana w utwardzoną masę. Na przykład, kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu jest aktywowana w celu związania z utworzeniem utwardzonej masy przez czas w zakresie od około 2 godzin do około 12 godzin. Na przykład, kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu

może ulec związaniu z utworzeniem utwardzonej masy w czasie mieszczącym się w zakresie między dowolną i/albo włącznie z dowolną z wartości: około 2 dni, około 4 dni, około 6 dni, około 8 dni, około 10 dni lub około 12 dni. Po aktywowaniu kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu uzyskuje wytrzymałość na ściskanie po 24 godzinach w zakresie od około 345 kPa (50 psi) do około 34,5 MPa (5000 psi), alternatywnie, od około 690 kPa (100 psi) do około 31 MPa (4500 psi), albo alternatywnie od około 3,45 MPa (500 psi) do około 27,8 MPa (4000 psi). W pewnych wykonaniach kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu może osiągnąć wytrzymałość na ściskanie po 24 godzinach wynoszącą co najmniej około 345 kPa (50 psi), co najmniej około 690 kPa (100 psi), co najmniej około 3,45 MPa (500 psi) lub więcej. Wytrzymałości na ściskanie można wyznaczyć zgodnie z publikacją API RP 10B-2, *Recommended Practice for Testing Well Cements*, wyd. 1., lipiec 2005, przy użyciu UCA w temperaturze 60°C (140°F), utrzymując pod ciśnieniem 20,7 MPa (3000 psi).

Przykłady odpowiednich środków przyspieszających wiązanie kompozycji cementującej obejmują, lecz bez ograniczania się do wymienionych, chlorek wapnia, trietanolaminę, krzemian sodu, mrówczan cynku, octan wapnia, wodorotlenek sodu, siarczan sodu i ich kombinacje. Środek przyspieszający wiązanie powinien być dodany do kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu w ilości wystarczającej do aktywowania kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu, aby uległa ona związaniu w utwardzoną masę. Środek przyspieszający wiązanie można dodać do kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu w ilości w zakresie od około 1% do około 20% wagowych pumeksu. W określonych wykonaniach środek przyspieszający wiązanie kompozycji cementującej może być obecny w ilości mieszczącej się w zakresie między dowolną i/albo włącznie z dowolną z wartości: około 1%, około 5%, około 10%, około 15% lub około 20% wagowych pumeksu. Specjalista o przeciętnych umiejętnościach w dziedzinie, korzystając z niniejszego ujawnienia, dobierze odpowiednią do wybranego zastosowania ilość środka przyspieszającego wiązanie kompozycji cementującej.

Sposób według wynalazku, w którym stosuje się kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu według niniejszego wynalazku, można przeprowadzać w rozmaitych operacjach podziemnych, włącznie z cementowaniem podstawowym i naprawczym. Kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu wprowadza się do złoża podziemnego i pozostawia w nim do związania. Stosowane tutaj określenie „wprowadzanie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu do złoża podziemnego” obejmuje wprowadzanie do dowolnej części złoża podziemnego, w tym do odwiertu wywierconego w złożu podziemnym, przy czym odwiert ten ma temperaturę statyczną na dnie poniżej 93,33°C, lub do obszaru w pobliżu odwiertu otaczającego odwiert albo do obu.

Kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu można przechowywać, na przykład, na statku lub w odpowiednim pojemniku. Kompozycję cementującą można przechowywać przez pożądaný czas. Na przykład, kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu może być przechowywana przez czas około 1 dnia lub dłuższy. Na przykład, kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu może być przechowywana przez czas około 1 dnia, około 2 dni, około 5 dni, około 7 dni, około 10 dni, około 20 dni, około 30 dni, około 40 dni, około 50 dni, około 60 dni lub dłużej. W pewnych wykonaniach kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu może być przechowywana przez czas w przedziale od około 1 dnia do około 7 dni lub dłużej. Następnie kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu zostaje zaktywowana, korzystnie przez dodanie środka przyspieszającego wiązanie, wprowadzona do złoża podziemnego i pozostawiona w nim do związania.

Kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu, na przykład wprowadza się do przestrzeni między ścianą odwiertu a przewodem (np. ciągami rurowymi, rurami okładzinowymi) zlokalizowanym w odwiercie, przy czym odwiert wnika do złoża podziemnego. Umożliwione jest wtedy związanie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu z utworzeniem pierścieniowej osłony z utwardzonej kompozycji w przestrzeni między ścianą odwiertu a przewodem. Związana kompozycja cementująca może tworzyć, między innymi, barierę zapobiegającą migracji płynów w odwiercie. Związana kompozycja cementowa może również, na przykład, podtrzymywać przewód w odwiercie.

W przypadku cementowania naprawczego, kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu można stosować, na przykład, w operacjach cementowania pod ciśnieniem albo podczas umieszczania korków cementowych. Na przykład, kompozycja o opóźnionym wiązaniu może być umieszczona w odwiercie w celu uszczelnienia otworu, takiego jak pusta przestrzeń lub pęknięcie, w złożu, w filtrze żwirowym, w przewodzie, w osłonie cementowej i/albo mikropierścieniu, między osłoną cementową a przewodem.

W celu ułatwienia lepszego zrozumienia niniejszego wynalazku przedstawiono następujące przykłady pewnych aspektów niektórych wykonania. Poniższe przykłady nie powinny być traktowane jako ograniczające w jakikolwiek sposób lub definiujące cały zakres wynalazku.

PRZYKŁAD 1

Wykonano następującą serię testów dla oceny odporności na działanie sił dla porównawczych kompozycji cementujących zawierających pumeks i wapno hydratyzowane. Jako próbki porównawcze sporządzono trzy różne ulegające wiązaniu kompozycje oznaczone jako próbki 1–3, z użyciem pumeksu (kruszywo lekkie DS-325), wapna hydratyzowanego, środka dyspergującego Liquiment® 514L i wody, jak wskazano w tabeli poniżej. Po przygotowaniu, próbki umieszczono w UCA i utwardzano w temperaturze 60°C (140°F) i pod ciśnieniem 20,7 MPa (3000 psi) przez 24 godziny. Następnie utwardzone kompozycje cementujące wyjęto z UCA i zgnieciono, otrzymując wartości wytrzymałości na zgniatanie przedstawione w tabeli 1 poniżej.

TABELA 1
Badanie wytrzymałości na ściskanie

Próbka		1	2	3
Gęstość	kg/m ³	1,710	1,710	1,710
Stosunek wagowy pumeks:wapno		3:1	4:1	5:1
Pumeks	g	400	400	400
Wapno	g	134	103	100
Środek dyspergujący	g	12	4	13
Woda	g	196	187	220
Wytrzymałość na zgniatanie po 24h	MPa	15,4	13,5	14,7

Przykład 1 wskazuje zatem na to, że kompozycje cementujące zawierające pumeks i wapno w stosunku wagowym mieszczącym się w przedziale od 3 : 1 do 5 : 1 mogą osiągać wytrzymałości na zgniatanie odpowiednie do określonych zastosowań.

PRZYKŁAD 2

Sporządzono kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu, oznaczoną jako próbka 4, o gęstości 15,94 kg/m³ (13,3 lb/gal), zawierającą 500 gramów pumeksu (kruszywo lekkie DS-325), 100 gramów wapna hydratyzowanego, 13 gramów środka dyspergującego Liquiment® 514L, 24 gramy środka opóźniającego wiązanie cementu Micro Matrix® oraz 300 gramów wody. Właściwości reologiczne próbki zmierzono po przechowywaniu w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym przez 1 dzień oraz 6 dni. Po przygotowaniu wyznaczono właściwości reologiczne próbki w temperaturze pokojowej (np. około 27°C (80°F)) przy użyciu wiskozymetru Fann Model 35A i sprężyny nr 2, zgodnie z procedurą podaną w publikacji API RP Practice 10B-2, *Recommended Practice for Testing Well Cements*. Wyniki tego testu przedstawiono w poniższej tabeli 2.

TABELA 2
Badanie lepkości

Wiek próbki (dni)	Odczyty z wiskozymetru Fann						Granica plastyczności Pa	Lepkość plastyczna (Pa.s)
	600	300	200	100	6	3		
1	560	322	244	170	46	38	40	0,238
6	498	310	228	136	24	20	5	0,188

Przykład 2 wskazuje zatem na to, że kompozycje cementujące o opóźnionym wiązaniu zawierające pumeks, wapno hydratyzowane, środek dyspergujący, środek opóźniający wiązanie i wodę mogą pozostawać płynne po 6 dniach.

PRZYKŁAD 3

Sporządzono kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu, oznaczoną jako próbka 5, o gęstości 1,606 kg/m³ (13,4 lb/gal), zawierającą 500 gramów pumeksu (kruszywo lekkie DS-325), 100 gramów wapna hydratyzowanego, 7 gramów środka dyspergującego Liquiment® 514L, 6,3 gramów środka opóźniającego wiązanie cementu Micro Matrix® i 304 gramów wody. Właściwości reologiczne próbki

zmierzono po przechowywaniu w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym przez czas od 1 dnia do 19 dni. Pomiar właściwości reologicznych prowadzono w temperaturze pokojowej (np. około 27°C (80°F)) przy użyciu wiskozymetru Fann Model 35A i sprężyny nr 2, zgodnie z procedurą podaną w publikacji API RP Practice 10B-2, *Recommended Practice for Testing Well Cements*. Wyniki tego testu przedstawiono w poniższej tabeli.

T A B E L A 3
Badanie lepkości

Wiek próbki (dni)	Odczyty z wiskozymetru Fann				
	300	200	100	6	3
1	462	300	130	12	8
2	458	282	122	6	4
5	420	260	106	3	2
8	446	270	110	4	1
12	420	252	100	3	2
19	426	248	94	2	1

Po 7 dniach dodano chlorek wapnia w ilości wskazanej w poniższej tabeli 4 do oddzielnie przygotowanej próbki o tym samym składzie co powyżej. Próbkę umieszczono następnie w UCA i wyznaczono czas wstępnego wiązania, oznaczający czas osiągnięcia przez kompozycję wytrzymałości na ściskanie wynoszącej 345 kPa (50 psi) podczas utrzymywania pod ciśnieniem 20,7 MPa (3000 psi), zgodnie z publikacją API RP Practice 10B-2, *Recommended Practice for Testing Well Cements*. Wyznaczono również czas wstępnego wiązania próbki bez dodatku chlorku wapnia. Próbki zawierające i nie-zawierające chlorku wapnia ogrzano do temperatury 60°C (140°F) w ciągu 30 minut, a następnie utrzymywano w tej temperaturze przez cały czas badania.

T A B E L A 4
Badanie wytrzymałości na ściskanie

Wiek próbki (dni)	Temperatura badania (°C)	CaCl ₂ (% wag. pumeksu i wapna)	Czas wstępnego wiązania (h:min)
7	60	0	brak wiązania po 4 dniach
7	60	10	5:11

Przykład 3 wskazuje zatem na to, że kompozycje cementujące o opóźnionym wiązaniu zawierające pumeks, wapno hydratyzowane, środek dyspergujący, środek opóźniający wiązanie i wodę nie ulegają związaniu przez czasu wynoszący co najmniej 19 dni w temperaturze otoczenia i przez ponad 4 dni w temperaturze 60°C. Przykład 3 wskazuje ponadto na to, że kompozycje cementujące o opóźnionym wiązaniu mogą być aktywowane w pożądanym czasie przez dodanie odpowiedniego aktywatora.

P R Z Y K Ł A D 4

Sporządzono kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu, oznaczoną jako próbka 6, o gęstości 1606 kg/m³ (13,4 lb/gal), zawierającą pumeks (kruszywo lekkie DS-325), 20% wapna hydratyzowanego, 1,4% środka dyspergującego Liquiment® 514L, 1,26% środka opóźniającego wiązanie cementu Micro Matrix® i 62% wody (wszystkie wartości w przeliczeniu na masę pumeksu, określane w tabeli poniższej jako „%bwop”). Po 45 dniach przechowywania w warunkach otoczenia próbkę zmieszano z 6% chlorku wapnia. W temperaturze 60°C, próbka miała czas zagęszczania (czas do uzyskania 70 Bc) wynoszący 2 godziny i 36 minut oraz czas wstępnego wiązania (czas do uzyskania wytrzymałości na ściskanie 345 kPa (50 psi) wynoszący 9 godzin i 6 minut, zmierzony przy użyciu UCA podczas utrzymywania pod ciśnieniem 20,7 MPa (3000 psi). Po 48 godzinach próbkę rozdrobnilo przy pomocy prasy mechanicznej, uzyskując wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 15,4 MPa

(2240 psi). Zarówno czas zagęszczania jak i czas wstępnego wiązania wyznaczono zgodnie z publikacją API RP Practice 10B-2, *Recommended Practice for Testing Well Cements*. Wyniki tego testu przedstawiono w tabeli poniższej.

TABELA 5

Wiek próbki (dni)	Temperatura badania (°C)	Chlorek wapnia (% bwop)	Czas zagęszczania (h:min)	Czas wstępnego wiązania (h:min)	Wytrzymałość na zgniatanie po 48h (MPa)
45	60	6	2:36	9:36	15,4

Przykład 4 wskazuje zatem na to, że kompozycje cementujące o opóźnionym wiązaniu zawierające pumeks, wapno hydratyzowane, środek dyspergujący, środek opóźniający wiązanie i wodę nie ulegną związaniu w temperaturze otoczenia przez okres wynoszący co najmniej 45 dni. Przykład 4 wskazuje ponadto na to, że kompozycje cementujące o opóźnionym wiązaniu mogą być aktywowane w pożądanym czasie przez dodanie odpowiedniego aktywatora.

PRZYKŁAD 5

Przykład ten przeprowadzono, aby ocenić zdolność wodorotlenku sodu i siarczanu sodu do aktywacji kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu, która zawierała pumeks (kruszywo lekkie DS-325), wapno hydratyzowane, środek dyspergujący Liquiment® 514L, środek opóźniający wiązanie cementu Micro Matrix® i wodę. Przygotowano cztery próbki kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu, oznaczone jako próbki 7–10, zawierające składniki w stężeniach wskazanych w poniższej tabeli. Próbkę monitorowano za pomocą UCA. Po umieszczeniu próbek w UCA, ciśnienie zwiększono do 20,7 MPa (3000 psi), a temperaturę podwyższono do 38°C (100°F) w ciągu 15 minut i utrzymywano przez czas trwania testu. Porcję zawiesziny zachowano i wiano do plastikowego cylindra w celu monitorowania zachowania zawiesziny w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym. Procedury te powtarzano dla wszystkich próbek.

Próbkę 7 monitorowano przez 72 godziny, w którym to czasie nie osiągnięto żadnej wytrzymałości i zawieszina była nadal leżąca się po usunięciu z UCA. Podobnie porcja utrzymywana w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym była nadal leżąca się po 72 godzinach.

Próbkę 8 sporządzono przy użyciu zawiesziny o takim samym składzie jak dla próbki 7, za wyjątkiem tego, że dodano wodorotlenek sodu jako aktywator. Wodorotlenek sodu dodano w postaci stałej bezpośrednio do naczynia do mieszania zawierającego przygotowaną próbkę. Jak widać w tabeli 6, próbka 8 osiągnęła wytrzymałość na ściskanie 345 kPa (50 psi) w ciągu 16 godzin i 36 minut. Wytrzymałość rosła, osiągając maksymalną wartość 9 MPa (1300 psi) w momencie przerwania testu w 72 godzinie. Utwardzony cement usunięto z UCA i pokruszono przy pomocy prasy mechanicznej, uzyskując wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 6,7 MPa (969 psi). Porcję utrzymywaną w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym pokruszono po 7 dniach, uzyskując wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 1 MPa (143 psi).

Próbkę 9 sporządzono przy użyciu zawiesziny o takim samym składzie jak dla próbki 8, za wyjątkiem tego, że dodano siarczan sodu jako aktywator. Siarczan sodu dodano w postaci stałej bezpośrednio do naczynia do mieszania zawierającego przygotowaną zawieszinę. Próbka 9 osiągnęła wytrzymałość na ściskanie 345 kPa (50 psi) w ciągu 67 godzin i 29 minut. Wytrzymałość rosła powoli, osiągając maksymalną wartość 538 kPa (78 psi) w momencie przerwania testu w 72 godzinie. Utwardzony cement usunięto z UCA i pokruszono przy pomocy prasy mechanicznej, uzyskując wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 475 kPa (68,9 psi). Porcję utrzymywaną w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym była wciąż zbyt miękka, aby mogła być pokruszona po 7 dniach.

Próbkę 10 sporządzono przy użyciu zawiesziny o takim samym składzie jak dla próbki 8, za wyjątkiem tego, że dodano równe ilości wodorotlenku sodu jako aktywatora. Wodorotlenek sodu i siarczan sodu dodano w postaci stałej bezpośrednio do naczynia do mieszania zawierającego przygotowaną zawieszinę. Próbka 10 osiągnęła wytrzymałość na ściskanie 345 kPa (50 psi) w ciągu 22 godzin i 40 minut. Wytrzymałość rosła, osiągając maksymalną wartość 6,21 MPa (900 psi) w momencie przerwania testu w 72 godzinie. Utwardzony cement usunięto z UCA i pokruszono przy pomocy prasy mechanicznej, uzyskując wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 5,41 MPa (786 psi). Porcję utrzymaną w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym pokruszono po 7 dniach, uzyskując wytrzymałość na ściskanie wynoszącą 330 kPa (47,9 psi).

Wyniki tych testów przedstawiono w poniższej tabeli. Skrót „%bwop” odnosi się do zawartości składnika w procentach wagowych pumeksu. Skrót „m³/kg” oznacza liczbę metrów sześciennych składnika na 1-kg worek pumeksu. Skrót „RTP” dotyczy temperatury pokojowej i ciśnienia atmosferycznego.

TABELA 6

Próbka		7	8	9	10
Gęstość	kg/m ³	1,603	1,603	1,603	1,603
Woda	% bwop	61,97	63,60	64,62	64,11
Pumeks	% bwop	100	100	100	100
Wapno hydratyzowane	% bwop	20	20		
Środek dyspergujący	m ³ /kg	0,006	0,006	0,006	0,006
Środek opóźniający wiązanie	% bwop	0,06	0,06	0,06	0,06
Wodorotlenek sodu	%bwop	--	4	--	2
Siarczan sodu	%bwop	--	--	4	2
UCA					
Temp./Ciśn.	°C/ MPa	38/20,7	38/20,7	38/20,7	38/20,7
Wstępne wiązanie 345 kPa(50 psi)	h:min	>78	16:36	67:29	22:40
Końcowe wiązanie 690 kPa(100 psi)	h:min	--	21:08	--	32:44
Wytrzymałość na ściskanie po 24h	MPa	--	0,96	--	0,41
Wytrzymałość na ściskanie po 48h	MPa	--	4,90	--	2,29
Wytrzymałość na ściskanie po 72h	MPa	--	8,96	0,54	6,21
Wytrzymałość na zgniatanie po 72h (UCA)	MPa	--	6,68	0,48	5,42
Wytrzymałość na zgniatanie po 7 dniach (RTP)	MPa	--	0,99	0,00	0,33

Przykład 5 wskazuje zatem na to, że wodorotlenek sodu, siarczan sodu i kombinacje tych dwóch związków mogą aktywować kompozycje cementujące o opóźnionym wiązaniu, lecz w różnym stopniu. Badania pokazały, że zarówno wodorotlenek sodu jak i kombinacje wodorotlenku sodu z siarczanem sodu aktywowały kompozycje cementowe na akceptowalnym poziomie. W porównaniu z kompozycją nieaktywowaną siarczan sodu aktywował kompozycje cementujące, lecz znacznie słabiej niż wodorotlenek sodu lub kombinacja wodorotlenku sodu i siarcznanu sodu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób cementowania w złożu podziemnym, obejmujący:
dostarczenie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu zawierającej wodę, pumeks, wapno hydratyzowane, środek dyspergujący oraz środek opóźniający wiązanie,
aktywowanie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu, wprowadzenie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu do złoża podziemnego oraz

pozostawienie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu do związania w złożu podziemnym, **znamienny tym**, że środek dyspergujący stanowi eter polikarboksylowany, a środek opóźniający wiązanie stanowi pochodna kwasu fosfonowego; stosunek wagowy pumeksu : wapno hydratyzowane w kompozycji cementującej wynosi od 3 : 1 do 5 : 1, przy czym środek opóźniający wiązanie jest obecny w ilości od 0,01% do 2% wagowych pumeksu, i środek dyspergujący będącym eterem polikarboksylowanym jest obecny w ilości od 0,01% do 2% wagowych pumeksu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pumeks ma średnią wielkość cząstek w zakresie od 1 μm do 200 μm .
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu zawiera ponadto co najmniej jeden dodatek wybrany z grupy obejmującej środek obciążający, dodatek lekki, dodatek wytwarzający gaz, dodatek poprawiający właściwości mechaniczne, materiał zapobiegający ucieczce płuczek, dodatek kontrolujący filtrację, dodatek kontrolujący utratę płynu, środek przeciwpieniący, środek pieniący, dodatek tiksotropowy, i dowolną ich kombinację.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu pozostaje w możliwym do pompowania stanie płynnym przez czas co najmniej 7 dni przed aktywowaniem.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu pozostaje w możliwym do pompowania stanie płynnym przez czas co najmniej około 30 dni przed aktywowaniem.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywowanie obejmuje dodanie do kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu środka przyspieszającego wiązanie.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu ulega wiązaniu, uzyskując wytrzymałość na ściskanie po 24 godzinach, wynoszącą co najmniej 350 kPa, zmierzoną przy użyciu ultradźwiękowego analizatora cementu w temperaturze 60°C, podczas utrzymywania pod ciśnieniem 20,7 MPa.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu wprowadza się do odwiertu wywierconego w złożu podziemnym, przy czym odwiert ten ma temperaturę statyczną na dnie poniżej 93,33°C.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu wprowadza się do pierścienia między ścianą odwiertu a przewodem umieszczonym w odwiercie.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywowanie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu obejmuje dodanie do wspomnianej kompozycji cementującej środka przyspieszającego wiązanie, a przed aktywowaniem, przechowywanie kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu przez czas co najmniej około 1 dnia.
11. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu, zawierająca wodę, pumeks, wapno hydratyzowane, środek dyspergujący oraz środek opóźniający wiązanie, **znamienna tym**, że środek dyspergujący stanowi eter polikarboksylowany, a środek opóźniający wiązanie stanowi pochodna kwasu fosfonowego; stosunek wagowy pumeksu : wapno hydratyzowane w kompozycji cementującej o opóźnionym wiązaniu wynosi od 3 : 1 do 5 : 1, środek opóźniający wiązanie jest obecny w ilości od 0,01% do 2% wagowych pumeksu, i środek dyspergujący będącym eterem polikarboksylowanym jest obecny w ilości od 0,01% do 2% wagowych pumeksu.
12. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według zastrz. 11, **znamienna tym**, że pumeks ma średnią wielkość cząstek w zakresie od 1 μm do 200 μm .
13. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według zastrz. 11, **znamienna tym**, że zawiera ponadto co najmniej jeden dodatek wybrany z grupy obejmującej środek obciążający, dodatek lekki, dodatek wytwarzający gaz, dodatek poprawiający właściwości mechaniczne, materiał zapobiegający ucieczce płuczek, dodatek kontrolujący filtrację, dodatek kontrolujący utratę płynu, środek przeciwpieniący, środek pieniący, dodatek tiksotropowy, i dowolną ich kombinację.
14. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według zastrz. 11, **znamienna tym**, że pozostaje w możliwym do pompowania stanie płynnym przez czas co najmniej około 7 dni przed aktywowaniem.
15. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według zastrz. 11, **znamienna tym**, że pozostaje w możliwym do pompowania stanie płynnym przez czas co najmniej około 30 dni przed aktywowaniem.

16. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według zastrz. 11, **znamienna tym**, że jest aktywowana przez dodanie środka przyspieszającego wiązanie.
17. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według zastrz. 11, **znamienna tym**, że ulega wiązaniu, uzyskując wytrzymałość na ściskanie po 24 godzinach wynoszącą co najmniej 350 kPa, zmierzoną przy użyciu ultradźwiękowego analizatora cementu w temperaturze 60°C, podczas utrzymywania pod ciśnieniem 20,7 MPa.
18. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według zastrz. 11, **znamienna tym**, że jest wprowadzana do odwiertu wnikaącego do złoża podziemnego, przy czym odwiert ten ma temperaturę statyczną na dnie poniżej 93,33°C.
19. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według zastrz. 11, **znamienna tym**, że jest wprowadzana do pierścienia między ścianą odwiertu a przewodem umieszczonym w odwiercie.
20. Kompozycja cementująca o opóźnionym wiązaniu według zastrz. 11, **znamienna tym**, że jest aktywowana przez dodanie środka przyspieszającego wiązanie, a przed aktywowaniem kompozycję cementującą o opóźnionym wiązaniu można przechowywać przez czas co najmniej około 1 dnia.