

Cementy wiertnicze. Część 10. Cementy belitowo-krzemionkowe, obejmujące cement klasy J

Oilwell Cements. Part 10. Dicalcium Silicate-Silica Cements, including Class J Cement

1. Wprowadzenie

Cementy belitowo-krzemionkowe były okresowo stosowane jako cementy wiertnicze w tych przypadkach, gdy w otworach wiertniczych panowała wysoka temperatura i ciśnienie. Cementy tego rodzaju obejmowały cement klasy J według podziału API (Amerykański Instytut Naftowy) i były stosowane głównie w Północnej Ameryce, oraz cementy belitowo-krzemionkowe (BKC), które są czasem stosowane w Rosji i innych krajach z nią stowarzyszonych. Wzrosło ostatnio zainteresowanie cementami opartymi na krzemianie dwuwapniowym i krzemionce z uwagi na mniejsze zużycie energii w procesie produkcyjnym w porównaniu z wiertniczymi cementami portlandzkimi klas A-H, w przypadku których temperatura klinkeryzacji wynosi zwykle 1400-1500°C. Belit, produkowany w wyniku klinkeryzacji w niższych temperaturach niż w przypadku cementów portlandzkich, zostaje zmielony do odpowiedniej miאלkości i mieszany z proszkiem krzemionkowym w odpowiedniej proporcji [zwykle 2:1 (masowo)]. Dalszą zaletę stanowi brak potrzeby dodatku gipsu do tego cementu. Dodatek gipsu mógłby spowodować trudności w związku z niepożądanym przyspieszeniem hydratacji w podwyższonych temperaturach, występujących w otworach wiertniczych, gdy zaczyn z cementu wiertniczego pompuje się do przestrzeni pierścieniowej pomiędzy orurowaniem lub rurą przewodnikową a ścianą otworu wiertniczego.

Cement klasy J nie jest w sensie dosłownym cementem portlandzkim, ponieważ składa się on z krzemianu dwuwapniowego (zwykle w fazie β znanej jako belit). Nie zawiera on innych faz cementu portlandzkiego, a mianowicie, alitu, glinianu trójwapniowego i brownmillerytu. Cementy belitowo-krzemionkowe były także stosowane w Argentynie, Indiach, Indonezji i Japonii. Cement klasy J był po raz pierwszy wyprodukowany w Stanach Zjednoczonych w 1974 roku (1) i objęty normą w obecnie nie stosowanych Wymaganiach Technicznych 10, Amerykańskiego Instytutu Naftowego, której trzecie wydanie ukazało się w 1986 roku (2). Krzemionka zawarta w tym cemencie ma ważne znaczenie zapobiegające spadkowi wytrzymałości w trakcie cementowania otworu wiertniczego. Cement klasy J nie był długo stosowany w Ameryce Północnej do cementowania otworów wiertniczych i został wycofany

1. Introduction

Dicalcium silicate-silica cements have been periodically used as oilwell cements under downhole conditions of high temperature and high pressure. Such cements have included API Class J Cement, which was used primarily in North America, and belite-silica cement (BSC) that is still used periodically in Russia and the other CIS countries. Renewed interest is now being shown in dicalcium silicate-silica cements, because of their reduced energy consumption during manufacture, as compared with the Portland oilwell cements of Classes A-H where the clinkering temperatures are normally ca. 1400-1500°C. The belite produced by clinkering at lower temperatures than Portland cements is ground to an appropriate fineness and blended in with powdered silica to the desired proportions (usually around 2:1 by mass). A further advantage is that there is no normal need for the blending/grinding of gypsum for this cement. The presence of gypsum could indeed create difficulties in producing unwanted acceleration of hydration at the elevated temperatures occurring downhole, when the well cementing slurry is being pumped into position in the annular space between the casing or liner and the drilled out walls of the borehole.

Class J cement is not *per se* a Portland cement, since, although it contains dicalcium silicate (usually in the β -form known as belite C_2S). It does not, for example, contain the other Portland cement phases of alite C_3S , aluminate C_3A and ferrite C_4AF . Dicalcium silicate-silica cements have also been utilised in Argentina, India, Indonesia and Japan. Class J cement was first produced in the United States in 1974 (1) and subsequently standardised in the now defunct API Specification 10, as exemplified by the Third Edition of this standard in 1986 (2). Class J oilwell cement had also been adopted in the national standards of Argentina, India, Indonesia and Japan. The silica present in Class J cement is of course important for militating against strength retrogression during cement placement downhole. Class J cement did not last long in North American downhole well cementing operations and was discontinued in North America after 1988 (for primarily commercial reasons at the time), because it had not been employed significantly within the United States and Canada.

po roku 1988 głównie ze względów handlowych w tym okresie, gdyż był rzadko stosowany w Stanach Zjednoczonych i w Kanadzie. Jednak nie został on całkowicie wycofany i jest okresowo stosowany w niektórych krajach do cementowania otworów wiertniczych, pod nazwą cement belitowo-krzemionkowy lub cement z krzemianu dwuwapniowego i krzemionki. Cement klasy J, aczkolwiek czasem poruszany w publikacjach (3-7), nie był jednak uwzględniany w międzynarodowych pracach normalizacyjnych (ISO) po jego wycofaniu z piątego wydania Wymagań Technicznych 10 Amerykańskiego Instytutu Naftowego (API).

Ukazały się pewne uwagi krytyczne dotyczące cementu klasy J gdy był on wymieniany w Wymaganiach Technicznych 10 API, obejmujące jego znormalizowanie i nie zawarte w normie właściwości (7). Brak wymagań chemicznych był wysoce niewłaściwy i wydawał się wskazywać, że w jego opracowaniu z początkiem roku 1970, nie brali udziału naukowcy. Zagadnienie to zostanie omówione w tym artykule.

2. Wybrane dane chemiczne dotyczące cementu wiertniczego klasy J

W normie nie zawarto wymagań dotyczących składu chemicznego cementu klasy J. Skład chemiczny próbki tego cementu zawarto w artykule w II Cemento (3). Podano go w tablicy 1 wraz z oznaczonym rentgenograficznie składem fazowym, także po hydratacji, który zamieszczono w tablicy 2 oraz dodatkowo gęstość i powierzchnię właściwą (tablica 3).

Skład chemiczny cementu klasy J był zadowalający, zawartość alkaliów była mała, co także dotyczyło SO_3 (mniej niż 0,5%) i stosunku C_2S/SiO_2 wynoszącego 1,7, przy czym korzystny przedział wynosi 1,5-2,0.

Tablica 2

WYNIKI BADAŃ RENTGENOGRAFICZNYCH CEMENTU KLASY J I PO 24 GODZINACH ORAZ 7 DNIAH HYDRATACJI W WARUNKACH HYDROTERMALNYCH

Fazy znalezione przed hydratacją:	krzemian dwuwapniowy β (główna faza), krzemionka (kwarc α – wtórny) węglan wapnia (mało), wodorotlenek wapnia (ślady);
Hydraty znalezione po 24 godzinach reakcji cementu z wodą w warunkach zgodnych z programem 10S (temperatura sięgająca 177°C i ciśnienie 20,7 MPa):	Uwodniony krzemian wapnia C-S-H (II) $Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ (główna faza), tobermoryt $Ca_5H_2Si_6O_{18} \cdot 4H_2O$ (trochę);
Hydraty wykryte po 7 dniach reakcji z wodą w warunkach zgodnych z programem 10S (temperatura sięgająca 177°C i ciśnienie 20,7 MPa):	tobermoryt $Ca_5H_2Si_6O_{18} \cdot 4H_2O$ (główna faza) uwodniony krzemian wapnia C-S-H (II) $Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$ (druga faza), xonotlit $Ca_8Si_6O_{17} \cdot H_2O$ (ślady), scawtyt $Ca_7Si_6O_{18}CO_3 \cdot 2H_2O$ (ślady)

However, Class J cement did not disappear totally on a global basis for downhole zonal isolation operations, because it is still utilised periodically in some other countries under the names dicalcium silicate-silica cement or belite-silica cement. Class J cement, although still discussed from time-to-time (3-7), has not so far been actively considered for international (ISO) standardisation, since its original deletion in 1990 from the Fifth Edition of API Specification 10.

There had been some criticisms of Class J cement when it was listed in API Specification 10, which involved some of its normative and informative clauses (7). For example, the lack of chemical requirements in the Class J cement specification was highly inappropriate and seemed to show that there was little, if any, input from scientists, when the Class J cement was being developed in the early 1970s. These 'problem areas' are discussed constructively in this paper.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY, % MASOWE

CHEMICAL ANALYSIS, % MASS

CaO	40.3	Ca_2SiO_4	57
SiO_2	53.8	SiO_2 zmielony piasek flour sand	34
MgO	0.2	$CaCO_3$	6
TiO_2	0.02	stosunek Ca_2SiO_4/SiO_2 Ca_2SiO_4/SiO_2 ratio	1.7
P_2O_5	0.03		
Mn_2O_3	0.02		
Al_2O_3	0.8		
Fe_2O_3	0.7		
CO_2	2.5		
LOI minus CO_2	0.8		
SO_3	0.3		
Na_2O	0.22		
K_2O	0.30		
Wolne wapno Free Lime	0.7		

LOI – Straty prażenia / Loss on Ignition

1. Some chemical data for the class J oilwell cement

No chemical criteria had been mandated for Class J cement in the specification. Chemical analysis on the manufactured cement had been carried out on a production sample of Lehigh Unadeep Class J cement (3). This information is given in Table 1 below along with X-ray diffraction results (Table 2), plus specific gravity and surface area measurements (Table 3) that were satisfactory for the likely cement performance upon subsequent hydration for the Class J cement in deep hot wells.

The chemical composition for the Class J cement analysed was fit-for-purpose in the downhole well cement formulations utilised.

Mała zawartość xonotlitu po 7 dniach obróbki hydrotermalnej nie wpływała szkodliwie na właściwości wiążące cementu klasy J w przewidzianych warunkach hydrotermalnych.

Nie wykryto wodorotlenku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ani po 24 h ani po 7 dniach.

Mała zawartość scawtytu, znaleziona po 7 dniach, spowodowana wpływem wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia była w tym przypadku korzystna z punktu widzenia trwałości stwardniałego zaczynu cementowego.

Tablica 3

INNE WŁAŚCIWOŚCI

Gęstość	2,93
Powierzchnia właściwa	290 m ² /kg

Cement klasy J ma mniejszą gęstość niż wiertnicze cementy portlandzkie klas A-H, a także powierzchnia właściwa jest stosunkowo mała.

3. Właściwości fizyczne obejmujące także właściwości techniczne cementu wiertniczego klasy J

Normatywne badanie cementu klasy J w przypadku produkcji w przedsiębiorstwie Lehig daje następujące wyniki:

- metoda 6 badanie czasu tężenia (minimum 180 minut) – 420 minut,
- metoda 9 badanie czasu tężenia (minimum 180 minut) – 196 minut,
- maksymalna konsystencja podczas pierwszych 15-30 minut dla metody 6 (30 Bc* maksimum) – 8 Bc,
- maksymalna konsystencja podczas pierwszych 15-30 minut w przypadku metody 9 (30 Bc maksimum) – 13 Bc,
- metoda 8 S wytrzymałości na ściskanie po 12 h (3,5 MPa minimum) – 12,7 MPa,
- metoda 10S wytrzymałości na ściskanie po 24 h (7 MPa minimum) – 40 MPa,
- metoda 10S wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach (7 MPa minimum i większa od wytrzymałości po 24 h) – 57,1 MPa.

Nienormowe badanie czasu gęstnienia z dodatkami, w przypadku gdy są one stosowane:

- metoda 9 czas tężenia z dodatkiem przyspieszacza 2% CaCl_2 – 68 minut,
- metoda 9 czas tężenia z dodatkiem 0,1% węglanowodanowego opóźniacza stosowanego w przypadku wysokich temperatur – 315 minut,

* Jest to jednostka stosowana przez API, związana z lepkością zaczynu, nie mająca odpowiednika w jednostkach SI, wyraża zdolność zaczynu do pompowania w odwiercie

The alkali levels were satisfactorily low, so too was the SO_3 content (below 0.5%) and the $\text{C}_2\text{S}/\text{SiO}_2$ ratio of 1.7 was within the optimum range of 1.5-2.0.

Also, the free lime level of the cement examined was satisfactory for the downhole conditions

Table 2

X-RAY DIFFRACTION RESULTS FOR THE CLASS J CEMENT BEFORE AND AFTER 24 HOURS AND 7 DAYS HYDRATION (UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS, AS GIVEN IN API SPECIFICATION 10)

Phases detected before hydration:	β -Dicalcium silicate [<i>main phase</i>], silica (α -quartz) [<i>secondary</i>], calcium carbonate [<i>small</i>], calcium hydroxide [<i>trace</i>];
Hydrated phases detected after 24 hours under Schedule 10S conditions (reaching 177°C and 20.7 MPa):	Calcium silicate hydrate C-S-H (II) $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (main hydrated phase), tobermorite $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (some);
Hydrated phases detected after 7 days hydration under Schedule 10S conditions (reaching 177°C and 20.7 MPa):	Tobermorite $\text{Ca}_5\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (primary hydrated phase), calcium silicate hydrate C-S-H (II) $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (secondary hydrated phase), xonotlite $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (trace); scawtite $\text{Ca}_7\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot \text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (trace). The low levels of xonotlite after 7 days hydrothermal treatment were not deleterious to the binding capacity of the hydrating Class J cement under the prevailing hydrothermal conditions.

No calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was detected after 24 hours or 7 days.

The low quantities of scawtite detected after 7 days of being subjected to both high temperature and high pressure were beneficial here from the long-term durability viewpoint of the hardened cement.

Table 3

SOME OTHER TESTS (S.G. AND SURFACE AREA)

Specific gravity (s.g.)	2,93
Surface area	290 m ² /kg

Class J cement is lighter than the Portland oilwell cements of Classes A-H and the surface area is relatively low.

3. Physical data including engineering properties for the class J oilwell cement

The mandatory tests for Class J cement and laboratory results for the Lehig Unadeep Class J cement examined have been as follows:

- Schedule 6 Thickening Time test, (180 minutes minimum) – 420 + minutes,
- Schedule 9 Thickening Time test, (180 minutes minimum) – 196 minutes,
- Maximum Consistency during first 15-30 minutes for Schedule 6 examination, (30 Bc maximum) – 8 Bc,

- maksymalna konsystencja (Bc) podczas pierwszych 15-30 minut zgodnie z metodą 6 czas tężenia z przyspieszaczem – 6 Bc.
- maksymalna konsystencja (Bc) podczas pierwszych 15-30 minut zgodnie z metodą 9 czas tężenia z opóźniaczem – 4 Bc

Nie normatywne badanie metodą cylindra podczas wypływu swobodnego wody (2): 9,8 ml. Zawartość wody w zaczynie w przypadku tych wszystkich oznaczeń ustalono na 42%, w laboratoryjnych doświadczeniach tutaj opisanych.

Wszystkie te badania dały zadawalające wyniki, z wyjątkiem metody ze swobodnym wypływem wody, który znacznie przekraczał poziom 3,5 ml uznawany jako maksymalny dla cementów wiertniczych klas G i H. W przypadku zawartości wody w szlamie wynoszącej 42% swobodny jej wypływ wynoszący 9,8 ml będzie wskazywał na skłonność do wydzielania mleczka podczas pomiarów. W praktyce trzeba będzie stosować odpowiedni dodatek do zaczynu cementowego w otworze, wpływający na zmniejszenie wypływu, w celu wyeliminowania skłonności do wydzielania mleczka. Wariantowo można przyjąć mniejszą zawartość wody w zaczynie cementowym, co wystarczy do zapewnienia mieszanki o dobrej kohezji w trakcie wstępnych badań w laboratorium.

Szczegóły dotyczące temperatury i ciśnienia w tych metodach można znaleźć w normie 10 API, wydanie trzecie (2).

4. Problemy z cementem klasy J określające ich właściwości

Cement klasy J był przeznaczony do stosowania na głębokości 3600 do 4880 m w różnych warunkach temperatury i ciśnienia, bez konieczności stosowania domieszek chemicznych, lub tylko z dodatkiem przyspieszaczy lub opóźniaczy w celu objęcia dużego zakresu głębokości i temperatur w otworze. Nie stosowało się innych opóźniaczy jak siarczan wapnia lub woda lub oba w trakcie przemiału lub ich zmieszanie z klinkierem w procesie produkcji klasy J cementu wiertniczego. Cement ten zdefiniowano jako produkt zgodny z charakterystyką w wymaganiach zawartych w normie 10 API, aż do jej wycofania po 1988 roku. Trzeba podkreślić, że nie było wymagań chemicznych dla cementu klasy J w tej normie. Jest szereg zagadnień związanych z wymaganiami dla cementu klasy J, które trzeba omówić, jeżeli cement ten miałby być ponownie stosowany w przyszłości, w większej skali.

- Charakterystyka cementu klasy J jest obecnie niewystarczająca, ponieważ nie ma żadnych wymagań odnośnie do składu chemicznego. W praktyce cement klasy J składał się głównie z krzemianu dwuwapniowego Ca_2SiO_4 , zwykle w fazie β (belit). Innym głównym składnikiem jest krzemionka, dodawana albo w formie piasku krzemionkowego (grubsza frakcja krzemionki z wymiarami ziarn większych od 75 μm) lub drobniejszy piasek krzemionkowy (wymiary ziarn mniejsze od 75 μm). Mączka krzemionkowa jest zwykle korzystniejszą formą, gdyż ma ona większą reaktywność w obecności odpowiednich dodatków, w temperaturach i ciśnieniach panujących w dole otworu

- Maximum Consistency during first 15-30 minutes for Schedule 9 examination, (30 Bc maximum) – 13 Bc,
- Schedule 8S Compressive Strength for 12 hours, (3.5 MPa minimum) – 12.7 MPa,
- Schedule 10S Compressive Strength for 24 hours, (7.0 MPa minimum) – 40 MPa,
- Schedule 10S Compressive Strength for 7 days, (7.0 MPa minimum and not below 24 hours value) – 57.1 MPa.

Non-mandatory thickening time tests with additives were also undertaken thus:

- Schedule 9 Thickening Time with 2% CaCl_2 accelerator – 68 minutes,
- Schedule 9 Thickening Time with 0.1% sugar-lignin high temperature retarder – 315 minutes,
- Maximum Consistency (Bc) during first 15-30 minutes of Schedule 6 thickening time with accelerator – 6 Bc,
- Maximum Consistency (Bc) during first 15-30 minutes of Schedule 9 thickening time with retarder – 4 Bc.

Non-mandatory free fluid (free water) test by the measuring cylinder method (2): 9.8 ml

The water levels for all of these tests were set at 42.0% in the laboratory experiments undertaken here.

These tests were all satisfactory, apart from the free fluid test, which was well above the value of 3.5 ml used as a maximum for oilwell cements of Classes G and H. At 42% water the free fluid value of 9.8 ml would have had a propensity to bleed during this test. In practice a suitable fluid loss control additive would have been required in the well cement slurry to overcome any bleeding tendency. Alternatively, a lower water level than 42% for the cement slurry might have sufficed to give a cohesive mix during pre-testing in the laboratory.

Details of the relevant Temperature and Pressure Schedules have been given in API Specification 10, 3rd Edition (2).

4. Problems with the class J cement parameters for measuring performance

Class J cement was intended for use as manufactured from 3600 m to 4880 m under various conditions of temperatures and pressures without necessarily employing chemical additives, or else used with accelerators or retarders to cover a wide range of well depths and temperatures. No additions of retarders other than calcium sulphate, or water, or both should be interground or blended with the clinker during manufacture of Class J well cement. This cement was defined as *the product which conforms to performance specifications shown in the applicable physical requirements of API Specification 10*, until its demise after 1988. Surprisingly, there were no mandatory chemical requirements given for the Class J

wiertniczego. Czasem dodawano niewielką ilość dodatków do cementu, a mianowicie wodorotlenek wapnia i/lub węglan wapnia w celu zapewnienia odpowiedniego czasu tężenia w otworze wiertniczym. Ważne znaczenie ma dostosowanie reologii do otworu wiertniczego, którego cementowanie trzeba przeprowadzić, podczas badań laboratoryjnych.

- Stosunek belitu do krzemionki w cemencie klasy J powinien wynosić 1.5-2.0, lub blisko tych wartości, jako podstawowy warunek dobrego cementowania w danych warunkach w dole odwiertu, tak aby uzyskać maksymalną ilość hydratów wiążących cement w warunkach hydrotermalnych. Hydraty te zwykle zawierają amorficzny, uwodniony krzemian wapnia znany jako C-S-H (II), który ma skład zbliżony do wzoru $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tobermoryt $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i czasem także scawity $\text{Ca}_7\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot \text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz inne uwodnione krzemiany wapnia, trwałe w warunkach hydrotermalnych.
- Gips i związane z nim fazy (półwodzian $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, rozpuszczalny anhydryt $\text{CaSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x od 0 do maksymalnie 0,5 H_2O) i nierozpuszczalny anhydryt (naturalny anhydryt CaSO_4) nie powinny występować w opisie cementu klasy J, ze względu na ich działanie przyspieszające hydratację tego cementu, który nie jest cementem portlandzkim.
- Zawartość wody w zaczynie o korzystnych właściwościach została określona przez producenta na poziomie zgodnym z normą. W praktyce obejmuje ona zakres od 33% do 46%. Takie wymagania są śmieszne, ponieważ badania kontrolne powinny być niezależne od producenta i powinny zostać ustalone na stałym poziomie tak jak to jest dla portlandzkich cementów wiertniczych, co pozwala na przeprowadzenie odpowiednich, wyprzedzających badań laboratoryjnych. Te wymagania powinny wyznaczać poziom, na którym wstępne badania laboratoryjne dają odpowiednią krzywą wiązania zaczynu w czasie w określonej temperaturze i ciśnieniu zgodnym z badaniami, przepis 6 lub 9, bez tendencji do wydzielania mleczka. Domieszki przeciw tężeniu mogą być potrzebne w celu poprawy reologii zaczynu cementowego, aby zachował korzystne właściwości w dole otworu w przebiegu cementacji. Ubytek płynności powinien być odpowiedni i może wystąpić także potrzeba dodatku przeciwdziałającego jego utracie.
- Wymagania Przepisu 6 są wygórowane, ponieważ ustalają taki sam czas tężenia (180 minut maksimum) i badania reologiczne po 15-30 minutach są dla obu Przepisów 6 i 9 takie same (maksimum 30 Bc). Jeżeli cementy osiągną dobre wyniki w tych dwóch badaniach zawartych w Przepisie 9 to wówczas nie ma potrzeby przeprowadzania badań objętych Przepisem 6, gdyż wyznaczają one mniejsze wymagania niż określone w poprzednim, w związku z czym mają mniejsze znaczenie. Z tego względu wystarczy przeprowadzić tylko badania, określone w Przepisie 9, a nie trzeba ich wykonywać według Przepisu 6, jeżeli wymagania są dla obu takie same dla cementu klasy J.
- Przepis 8S, określający wytrzymałość na ściskanie pod końcowym ciśnieniem 7,0 MPa i w końcowej temperaturze 143°C

cement here. There are numerous problems associated with the specification requirements of Class J cement that would need to be addressed if this cement were to be re-introduced on a larger scale in the future.

- The definition of Class J cement nowadays would be regarded as being unsatisfactory, because there is nothing mentioned at all about what the chemical constituents of this particular cement actually are! In reality, Class J cement has been composed primarily of dicalcium silicate Ca_2SiO_4 , normally of the β -variety (belite). The other main constituent is silica SiO_2 , which can be either silica sand (the coarser variety of silica with particle sizes above ca. 75 μm) or the finer silica sand (particle sizes below ca. 75 μm). Silica flour is usually the preferred form, because of its generally more reactive nature in the presence of suitable additives at the downhole temperatures and pressures encountered. Sometimes minor additions have been included in this cement, such as calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and/or calcium carbonate CaCO_3 , for getting a suitable thickening time downhole. It is important that the rheology be suitably adjusted for the given well being cemented during pre-testing experimentation in the laboratory.
- The ratio of belite-to-silica in Class J cement should be ca. 1.5-2.0 or thereabouts as a basis for optimum well cementing under the given downhole conditions, so as to maximise the formation of the hydrates that bind the cement under the prevailing hydrothermal atmosphere. Such hydrates normally include the amorphous calcium silicate hydrate known as C-S-H (II), which has a composition approximating roughly to $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, tobermorite $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and sometimes also of scawtite $\text{Ca}_7\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot \text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and other hydrothermal calcium silicate hydrates.
- Gypsum and its derivatives (the hemihydrate $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 'soluble anhydrite' $\text{CaSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (with x = 0 to below 0.5 H_2O) and 'insoluble anhydrite'/natural anhydrite CaSO_4) should not be included in the definition or description of Class J cement, because of the propensity of the different calcium sulphates to accelerate the hydration of the Class J cement which, as aforementioned, is not a Portland cement.
- The water levels, at which the engineering properties have been set, are determined by the manufacturer, as given in the specification! In practice they have covered the range between 33.0% and 46.0%. Such a requirement is actually quite bizarre, since specification tests should be independent of the manufacturer and should be set at a defined fixed level as they are for the Portland cement-based oilwell cements, so that pre-testing in the laboratory can be suitably undertaken.
- Such a fixed requirement ought to have been set at a level where pre-testing in the laboratory gives a satisfactory thickening time curve at the defined temperature and pressure criteria for the Schedule 6 and/or Schedule 9 tests prescribed. The cement slurry should not cause any bleeding tendencies. Anti-settlement additives may be required for adjusting the

po 12 godzinach dojrzewania, nie ma tak dużego znaczenia jak w Przepisie 10S oznaczenie wytrzymałości na ściskanie po 24 h i 7 dniach. Badanie po 24 h jest trudne do przeprowadzenia w laboratorium.

- Trzeba podkreślić, że cement klasy J jest bardziej przyjazny dla środowiska niż cementy klas A-H ze względu na niższą temperaturę klinkieryzacji belitu przed jego zmieleniem i zmieszaniem z krzemionką, w cementowni.

5. Inne cementy złożone z krzemianu dwuwapniowego i krzemionki

Innym cementem złożonym z krzemianu dwuwapniowego i krzemionki jest cement belitowo-krzemionkowy, który został opracowany w byłym Związku Radzieckim do cementowania głębokich odwiertów o wysokiej temperaturze (5, 8, 9). Cement ten jest powszechnie wytwarzany przez wspólne zmielenie z piaskiem kwarcowym, produktów ubocznych, powstających w procesie produkcji glinu, sody i węgla potasowego z nefelinów. Większość szlamu nefelinowego (aż do 80% masy) składa się z belitu. Około 5-7% z nich ulega hydratacji (8). W normalnych warunkach szlamy nefelinowe bardzo wolno twardnieją. Na ich aktywność wpływają równocześnie temperatura suszenia i dodatek aktywatorów (takich jak wapno, gips a nawet cement portlandzki). Można również szlam nefelinowy i piasek kwarcowy mielić osobno, a następnie mieszać.

Tężenie (wiązanie) zaczynu z cementu belitowo-krzemionkowego i wytrzymałość stwardniałego cementu zależy od następujących czynników:

- składu zaczynu,
- powierzchni właściwej składników,
- temperatura twardnienia,
- zawartości wody w zaczynie,
- korzystnej zawartości SiO_2 , która zwykle leży w przedziale 30-50% masowych.

W temperaturach 160-220°C i pod ciśnieniem 6-70 MPa w głębokim otworze początek wiązania takiego zaczynu zachodzi po około 1,5-4,5 h od zmieszania cementu z wodą. Podczas przechowywania przez dłuższy czas, szczególnie w warunkach dużej wilgotności, cement belitowo-krzemionkowy wykazuje tendencję do zbrylania i staje się „ciastowaty” lecz w mniejszym stopniu niż portlandzkie cementy wiertnicze, w porównywalnych warunkach. Dodatek cementu portlandzkiego przyspiesza wiązanie tego zaczynu (5, 8). Cement belitowo-krzemionkowy nie został objęty normą GOST 1581-85 dla cementów wiertniczych (10).

Cement belitowo-krzemionkowy jest nie tylko produkowany ze szlamów nefelinowych, lecz także z odpowiednich surowców wapiennych i gliny prażonych w piecach obrotowych, w których warunki temperaturowe są znacznie niższe niż dla klinkieru portlandzkiego. Wyprodukowany i zmielony belit może być zmieszany z piaskiem w stosunku 1,5 do 2,0, takim samym jak w cementie klasy J.

cement slurry rheology for optimum performance downhole during the actual cementing operations. Fluid loss control also needs to be adequate and may require addition of a fluid loss controller in the well cement slurry.

- Schedule 6 requirements are actually superfluous, because the thickening times (180 minutes maximum) and the 15-30 minutes rheological tests for both Schedule 6 and Schedule 9 (30 Bc maximum) are the same. If the cements have passed these two tests for Schedule 9, then there is no need to test for the Schedule 6 requirements of the particular cement being examined, as the Schedule 6 tests are significantly less exacting than the corresponding Schedule 9 tests here and therefore not usefully meaningful. So, only Schedule 9 tests and not Schedule 6 tests need to be determined when the maximum limits are the same for both of these tests with the same Class J cement being investigated.
- The Schedule 10S compressive strength examinations at 24 hours and 7 days have been found to be useful tests. However, the Schedule 8S compressive strength testing, which has been undertaken at a final pressure of 7.0 MPa and a final temperature of 143°C for 12 hours curing has not been considered in practice to be as important as the Schedule 10S compressive strength tests at 24 hours and 7 days. A test at 12 hours can be logistically cumbersome in a working laboratory.
- It should be emphasised that Class J cement is more environmentally friendly than the Class A-H cements because of the much lower clinkering temperature of the belite component of the Class J cement, prior to comminution and blending in of the silica component in the cement manufacturing plant.

5. Other dicalcium silicate-silica cements

Another dicalcium silicate-silica cement is belite-silica cement BSC, which was developed in the former Soviet Union for the cementing of deep high temperature wells (5, 8, 9). BSC is commonly obtained by jointly grinding the waste extraction products of alumina, soda and potash from nepheline ores with quartz sand. Most of the nepheline sludge (up to 80% mass) consists of belite (β - dicalcium silicate) Ca_2SiO_4 . Around 5-7% mass of the grains have been reported to be hydrated (8). Under normal conditions, nepheline sludges harden very slowly. Their activity is influenced both by the drying temperature and the presence of activators (such as lime, gypsum or even Portland cement). Alternatively, the dried nepheline sludge and quartz sand can be ground separately and thence blended.

The thickening (setting) of BSC slurries and the mechanical strength of the hardened cement depend upon the following:

- the actual slurry composition
- the specific surface area of the constituents
- the hardening temperature
- the quantity of water in the cement slurry.

6. Pewne problemy z cementem belitowo-krzemionkowym

Podobnie jak w przypadku cementu wiertniczego klasy J opisanego wcześniej, także skład cementu belitowo-krzemionkowego powinien być zbadany i ustalony dla pożądanych warunków cementowania otworu w dole otworu, w oparciu o doświadczenia laboratoryjne. Powinno to zapewnić dobrą konsystencję zaczynu z cementu belitowo-krzemionkowego w wysokiej temperaturze i ciśnieniu w odwiercie, w którym będzie on stosowany.

Problemy te obejmują następujące zagadnienia:

- szlamy nefelinowe, jako źródło belitu, nie powinny wykazywać zmiennej składu, co może powodować także zmiany w tężeniu i wytrzymałości na ściskanie w dole otworu, szczególnie w przestrzeni pierścieniowej pomiędzy metalowym orurowaniem i zewnętrzną ścianą otworu.
- Występuje także zagadnienie obecności już zhydratyzowanych ziarn belitu, których zawartość może dochodzić do około 5-7% całej ilości belitu w cemencie.
- Nieznacznie zhydratyzowane cementy mogą być bardzo podatne na działanie wilgotnego powietrza (11-14).

7. Synteza belitu metodą stopionej soli i możliwość zmniejszenia energii tą drogą w produkcji cementów belitowo-krzemionkowych

Zastosowano technologię stopionej soli do wytwarzania belitu przez reakcję CaCO_3 z SiO_2 w stopionym NaCl przy stosunku molowym CaCO_3 - SiO_2 - NaCl wynoszącym 2:1:19,2 w przypadku 908°C oraz 2:1:20,4; 2:1:13,5; 2:1:10,3; 2:1:8,0 w 1140°C. Otrzymany produkt sprawdzono za pomocą rentgenografii, spektroskopii Ramana i elektronowej mikroskopii skaningowej. Dużym osiągnięciem tej pracy było wykazanie możliwości uzyskania β - Ca_2SiO_4 w niskiej temperaturze 908°C, która jest niższa niż w przypadku innych syntez niskotemperaturowych, opublikowanych do dnia dzisiejszego. Fazę β - Ca_2SiO_4 otrzymano bez stosowania jakichkolwiek domieszek w normalnej temperaturze i ciśnieniu, które normalnie są używane w takich przypadkach aby zapobiegać powstawaniu fazy γ - Ca_2SiO_4 (15). W przyszłości to zmniejszenie zużycia energii może uczynić produkcję cementów wiertniczych belitowo-krzemionkowych klasy J bardziej atrakcyjną niż dotychczas. Będzie to wymagało, aby cała zawartość nietrwałych chlorków została związana i nie ulegała wypłukaniu.

Jednak obecnie nietrwale chlorki w produkcji belitu mogą czasem wywoływać korozję. Może to stanowić problem w przypadku kontaktu ze stalowymi częściami wyposażenia stosowanego do badania tego cementu podczas produkcji, kontroli laboratoryjnej i transportu. Na szczęście w przyszłości całą pozostałość nietrwałych chlorków będzie związana w matrycy cementowej, w przypadku stosowania metody stopionej soli, co wykluczy możliwość występowania korozji. Są potrzebne dalsze prace w obszarze tej technologii przed jej przemysłowym wykorzystaniem.

- the optimum silica SiO_2 content being normally within the range 30-50% mass.

At temperatures of 160-220°C and pressures of 60-70 MPa downhole, the initial thickening of such a slurry takes place around 1.5-4.5 hours after mixing the BSC cement with water. When stored for a long time, especially in conditions of high humidity, BSC becomes lumpy and cakes, but to a lesser extent than Portland oilwell cements under comparable conditions. It should be noted that any introduction of Portland cement would accelerate the thickening of the belite-silica slurries (5, 8). BSC has not been covered in the traditional oilwell cement standard GOST 1581-85 (10).

BSC has not only produced from by-product nepheline sludges, but also from appropriate calcareous and argillaceous raw materials heated in suitable cement kilns, where burning conditions are much lower than for Portland clinkers. The belite produced and pulverised can be blended with silica sand to produce BSC in ratios ca. 1.5-2.0, like Class J cement has been.

6. Some possible problem areas with BSC

As with Class J oilwell cement mentioned earlier, the compositions of BSCs also need to be checked out for being fit-for-purpose in the initial laboratory pre-testing of the desired well cementing formulations for use downhole. This should ensure that there is good consistency of performance in high temperature and high pressure (HTHP) wells where BSC is a candidate cement for such usage.

Problem areas could include the following:

- Nepheline sludges as a source of belite could themselves be prone to undesirable variability in composition, and thus also variable in their thickening and compressive strength behaviour downhole, especially in the annular space between the borehole walls and the metal casing or liner.
- There is also the question of the presence of belite grains already hydrated (8), which amount to around 5-7% mass of the belite component of the cement. Such hydration could be inappropriate for usage in critical wells because of quality control issues in such an atmosphere. Pre-testing of the BSC cement would need to be carried out, in order to ascertain whether such cement would be fit-for-purpose.
- Slightly hydrated cements can be very prone to the effects of exposure or aeration through attack by moist air (11-14).

7. Synthesis of belite by molten salt technology and its potential energy saving in dicalcium silicate-silica cements

Molten salt technology has been employed to produce belite by the reaction of CaCO_3 and SiO_2 reactants in molten NaCl at CaCO_3 - SiO_2 - NaCl mole ratios of 2:1:19.2 at 908°C plus 2:1:20.4, 2:1:13.5, 2:1:10.3, 2:1:8.0 at 1140°C. The products were characterised by X-ray powder diffraction, laser Raman scattering and scanning

8. Wnioski

Podsumowano obecny stan w zakresie cementów złożonych z krzemianu dwuwapniowego i krzemionki, gdyż zwiększyło się zainteresowanie tym rodzajem wysokotemperaturowego cementu. Zalety związane z jego produkcją i stosowaniem są następujące (16):

- niższa temperatura klinkieryzacji w odpowiednich piecach,
- mniejsza jednostkowa ilość powstającego dwutlenku węgla,
- stosowanie gorszej jakości wapieni do produkcji belitu,
- stosowanie paliw o mniejszej wartości opałowej,
- zapewnienie większej trwałości zaczynu cementowego z uwagi na mniejszą zawartość wodorotlenku wapna, a większą fazy C-S-H, powstającej w trakcie hydratacji.

Krzemionka, często w formie kwarcu, jest po zmieleniu mieszana z krzemianem dwuwapniowym, który produkuje się w piecach obrotowych, co zapewnia produkcję belitowo-krzemionkowego cementu. Cement ten powinien mieć stosunkowo małą powierzchnię właściwą, aby nie wykazywał zbyt dużej reaktywności w wysokiej temperaturze i ciśnieniu w otworze wiertniczym, czego wymaga uzyskanie strefowej izolacji w dole otworu w przeprowadzonych badaniach. Jako fazy hydratów stwierdzono C-S-H (II), tobermorit i ślady ksonotlitu.

Do chwili obecnej oba cementy: cement klasy J i cement belitowo-krzemionkowy były stosowane do cementacji otworów wiertniczych. Są to cementy odporne na siarczany i jak już wspomniano, nie wymagają dodatku gipsu lub innych siarczanów wapnia. Ani klasa J ani cement belitowo-krzemionkowy nie są cementami portlandzkimi, a C_2S reaguje wolniej niż C_3S (faza alitu) w przypadku tych ostatnich. Jest ciekawostką, że germanian dwuwapniowy C_2G , który jest strukturalnie bliski krzemianowi dwuwapniowemu, ma porównywalną aktywność do C_3S , a znacznie większą niż C_2S (17).

Mniejsze zużycie energii w produkcji cementu belitowo-krzemionkowego w porównaniu do zapotrzebowania energii na produkcję cementu portlandzkiego jest podstawowym czynnikiem w ponownym wzroście zainteresowania tymi cementami.

Literatura / References

1. S. Maravilla: A hydrothermal setting cement for cementing ultradeep hot wells. *Journal of Petroleum Technology* **26**, No. 10, 1087-1094 (October 1974).
2. American Petroleum Institute: 'Specification for Materials and Testing for Well Cements'. API Specification 10, Third Edition, July 1, 1986. API Production Department, Dallas, Texas (1986).
3. J. Bensted: Studio dell'idratazione del cemento di Classe J per pozzi petroliferi. / Investigation of the hydration of Class J oilwell cement. *Il Cemento* **86** (1), 37-54 (1989).
4. G. Bell, J. Bensted and F.P. Glasser: Characterisation of hydrothermally-treated calcium silicate and oilwell cement hydration products. *Advances in Cement Research* **2**, No. 6, 61-72 (1989).

electron microscopy. An important result of the present work has been the preparation of the cement compound $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ at the low temperature of 908°C, which is lower than other molten salt synthesis temperatures published to date. Production of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ was achieved without using any doping at RTP (room temperature and pressure), which is a standard practice for stabilising $\beta\text{-C}_2\text{S}$. This technology can stabilise $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (belite) without use of any kind of additional chemical doping being required for preventing its inversion to $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (shannonite) (15, 16).

In the future it is possible that the savings in energy through molten salt technology could make dicalcium silicate-silica cements like Class J oilwell cement and BSC more attractive to produce than hitherto. However, at present this would appear to require all labile chloride to be fixed and not to exsolve, particularly during handling and laboratory testing. More experimentation needs to be undertaken in this area, where lack of oxygen downhole advantageously militates against chloride corrosion.

However, at present labile chloride in the production of belite could lead to corrosion at times. This might be a problem with contact by steel in equipment utilised for examining this cementitious material during manufacture, laboratory testing and transport. Hopefully in the future, all labile chloride residues would be able to be 'fixed' within the cementitious matrix when molten salt technology is employed, so as to avoid possible corrosion problems. More work would be needed to be carried out in this area of molten salt technology before it could be recommended for use in practice.

8. Conclusions

An up-to-date look at dicalcium silicate-silica cement has been given, because of more interest being currently generated in this special type of cement that has useful high temperature applications. Advantages for manufacture and usage would include the following (17):

- Lower clinkering temperatures in suitable kilns
- Smaller quantities of carbon dioxide being formed per tonne
- Use of lower grade limestone for producing belite in manufacture
- Use of lower calorific-value fuels
- Giving a more durable cement paste, because less calcium hydroxide and more C-S-H would be formed during the hydration process.

Silica, often in the form of quartz, is pulverised and commonly blended in with the dicalcium silicate (belite), which has been produced in a suitable cement kiln, in order to give the finished dicalcium silicate-silica cement. This cement should have an acceptably low surface area, so that it is not too reactive for the high temperature-high pressure well environments that need zonal isolation downhole. Hydrated phases present have shown evidence of C-S-H (II), tobermorite and traces of xonotlite and scawtite in experiments undertaken.

5. J. Bensted: Valutazione critica della normative del cemento di Classe J per pozzi petroliferi mediante il ricorso a tecniche microscopiche. / Critical assessment of the Class J cement specification using microscopic techniques. *Il Cemento* **89** (3), 135-148 (1992).
6. G.M.M. Bell, J. Bensted, F.P. Glasser, E.E. Lachowski, D.R. Roberts and S.A. Rodger: Instrumental investigations of hydration of Class J oilwell cement. *Advances in Cement Research* **5**, No. 19, 111-118 (1993).
7. D. Degouy and M. Martin: Characterisation of the evolution of cementing materials after ageing under severe bottom hole conditions. *Society of Petroleum Engineers Drilling & Completion* **8**, No. 1, 57-63 (March 1993).
8. A.I. Bulatov: 'Tamponazhnye materialy tekhnologiya tsementirovaniya skvazhin'. (Plugging Materials and Well Cementing Technology). Nedra Publishers, Moscow (1982).
9. N.A. Sidorov: 'Burienie i ekspluatatsiya neftyanykh i gazovykh skvazhin'. ('Drilling and Exploitation of Oil and Gas Wells'). Nedra Publishers, Moscow (1982).
10. GOST 1581-85: 'Portlandsementy Tamponazhnye – Tekhnicheskie Usloviya'. ('Portland Oilwell Cements – Technical Requirements'). Gosudarstvennyi Komitet SSSR po Standartam, Moscow (1986).
11. J. Bensted: Effect of aeration on the properties of Class G oilwell cement. *British Ceramic Proceedings* **35**, 317-337 (1984).
12. I.M. Silk, K. Bennett, J. Bensted, I.M. Geddes, S.C. Gill, A.P. Hibbert, W.A. Loe and J. McLuckie: Exposure to moisture alters well cement. *Petroleum Engineer International* No. 3, 45-49 (1986).
13. F.J. Parente Neive Santos: Efeitos do armazenamento e transporte nas propriedades do cimento Classe G para poços petrolíferos. *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Cimento, São Paulo (SP), 19 a 22 de Novembro de 1990. Vol. 2, 349-369. Associação Brasileira de Cimento Portland. São Paulo (1990).*
14. J. Bensted: The hydration of Portland cement, in 'Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing', 2nd Edition. (Ed. S.N. Ghosh), pp. 31-86. Tech Books International, New Delhi (2002).
15. G.M. Photiadis, S.J.R. Simons, J. Bensted, D. Inman, M. Tyrer and A. Maries: Low energy synthesis of the cement compound β -Ca₃SiO₄ in molten NaCl solvent. *Cement and Concrete Science Conference, Extended Abstracts*, 4 pp. University of Leeds, (7-8 September 2009).
16. G. Photiadis, A. Maries, M. Tyrer, D. Inman, J. Bensted, S. Simons and P. Barnes: Low energy synthesis of cement compounds in molten salt. *Advances in Applied Ceramics* **110**, No. 3, 137-141 (2011).
17. J.I. Bhatti, F. M. Miller and S.H. Kosmatka: 'Innovations in Portland Cement Manufacturing'. Portland Cement Association, Skokie, Illinois (2004).
18. J. Bensted: Calcium germanates and their hydraulicity. / Germaniany wapniowe i ich własności hydrauliczne. *Cement-Wapno-Beton* No. 1, 8-14 (2002).

To date, both Class J cement and BSC have been employed in high temperature-high pressure (HTHP) well cementing activities. These cements are sulphate-resisting and, as aforementioned, do not normally require added gypsum or other forms of calcium sulphate. Neither Class J nor BSC is Portland cement and the C₂S is slower to react than C₃S (the alite phase) in Portland cements. Interestingly, dicalcium germanate C₂G, which has some structural similarities to C₂S, is comparable in hydraulicity to C₃S and significantly greater than that of C₂S (18).

The lower energy consumption for the production of dicalcium silicate-silica cements compared with the energy used in Portland cement manufacture is the key factor in the renewal of interest in these types of cement.