

Cementy wiertnicze. Część 5: Zastosowanie popiołów lotnych w pracach cementacyjnych

Oilwell Cements Part 5: Applications of fly ash in well cementing

1. Wstęp

Popioły lotne są powszechnie znane w budownictwie jako składniki spoiwa cementowego. Spoiwo to może być wytwarzane poprzez wspólne mielenie lub wymieszanie popiołu z cementem portlandzkim. Popiół jest sztuczną pucolaną, która w istotny sposób poprawia odporność spoiwa na działanie siarczanów. Popioły lotne są stosowane w wiertnictwie na znacznie mniejszą skalę niż w budownictwie, pomimo różnorodnych, przydatnych dla tych zastosowań właściwości i okresowego, wzmożonego wzrostu zainteresowania nimi, jaki obserwuje się na przestrzeni lat.

Popioły lotne opisywano niegdyś w biuletynie poświęconym cementom wiertniczym, API BUL 10C (1) w sposób następujący: „Popiół lotny jest drobnoziarnistą pozostałością po procesie spalania węgla lub pyłu węglowego w ciepłowniach, unoszoną przez gazy odlotowe. Popiół lotny jest sztuczną pucolaną”. Pucolana została zdefiniowana w API BUL 10C jako „materiał krzemionkowy lub glinokrzemianowy, który nie wykazuje właściwości wiążących, ale w postaci rozdrobnionej reaguje z wodorotlenkiem wapnia w obecności wilgoci i wiąże w temperaturze pokojowej”.

Definicja powyższa nie wprowadza, niestety, rozróżnienia pomiędzy dwoma podstawowymi typami popiołów, to znaczy popiołami nisko- i wysokowapniowymi, co jest bardzo ważne w kontekście zastosowania popiołów do prac cementacyjnych.

Innym błędnym stwierdzeniem w podanej definicji jest sugestia, że źródłem pucolanowości jest jedynie reakcja materiału z wodorotlenkiem wapnia. Chociaż wodorotlenek wapnia może pojawić się jako reagent, to pucolanowość jest tu wynikiem obecności wodorotlenków alkaliów, z jonem OH⁻ jako inicjatorem, z udziałem jonów Na⁺ i/lub K⁺, jak również Ca²⁺, wspomagających tworzenie się dodatkowych ilości uwodnionych krzemianów wapnia (C-S-H), stanowiących czynnik spajający materiał i przyczyniający się do wzrostu wytrzymałości po długim okresie twardnienia.

W normie europejskiej EN 197-1 (2) odnoszącej się do cementów powszechnego użytku pucolana sztuczna (pochodzenia przemysłowego)

1. Introduction

Pulverised *fuel* ash (pfa) more commonly referred to as *fly* ash, is well known in the construction industry as a cement extender which can be interground or blended in with Portland cements as an artificial pozzolan that imparts sulphate-resisting properties to the cementitious mix. Pfa is less commonly used in oilwell cements (now more accurately and increasingly called well cements) and well cementing than in construction activity despite having a wide versatility and having actually been utilised periodically in well cement extension for many years.

Historically, pfa has been described in the former well cement bulletin API BUL 10C (1), where it states: “Fly ash is the finely divided residue that results from the combustion of ground or powdered coal in thermal generating plants and is transported from the firebox through the boiler by flue gases. Fly ash is an artificial pozzolan”. Pozzolan was defined in API BUL 10C as “siliceous or siliceous and aluminous material, which in itself possesses little or no cementitious value, but will, in finely-divided form and in the presence of moisture, chemically react with calcium hydroxide at ordinary temperatures to form compounds possessing cementitious properties”.

This definition for fly ash regrettably failed to distinguish between the two main types of pfa, high lime and high silica, which is very important in the context of well cementing.

A further ‘failure’ was to suggest that chemical reaction with calcium hydroxide is the basis of pozzolanicity. Although calcium hydroxide may appear to be the reactant the prime trigger of pozzolanicity is actually alkali hydroxide, with OH⁻ ions instigating the onset of pozzolanicity in the presence of Na⁺ and/or K⁺ ions with reaction including Ca²⁺ ions for aiding formation of additional calcium silicate hydrate (C-S-H) that produces additional binder to give longer term compressive strength development.

In the European Standard for common cements EN 197-1 (2) fly ash is defined separately from artificial (industrial) pozzolans thus:

słowego) zdefiniowana jest oddzielnie, a i popiół lotny ma odrębną definicję.

Popiół lotny może być ze swej natury glinokrzemianowy albo krzemianowo-wapniowy. Popiół glinokrzemianowy wykazuje właściwości pucolanowe, popiół krzemianowo-wapniowy może ujawniać również właściwości hydrauliczne. Straty prażenia popiołu lotnego nie powinny przekraczać 5,0% masowych. Popiół lotny jest uzyskiwany w wyniku elektrostatycznego lub mechanicznego wytrącania pyłów z gazów odlotowych z palenisk opalanych pyłem węglowym. Popiół uzyskany w inny sposób nie powinien być stosowany w cementach spełniających wymagania normy europejskiej EN 197-1 (2).

Krzemionkowy popiół lotny ma postać drobnego pyłu o cząstkach sferycznych. Materiał ten wykazuje właściwości pucolanowe. Popiół powinien składać się w zasadzie z reaktywnego SiO_2 i Al_2O_3 . Pozostałymi składnikami popiołu są inne tlenki, w tym Fe_2O_3 . Zawartość reaktywnego CaO powinna być mniejsza od 5%. Natomiast zawartość reaktywnego SiO_2 nie powinna być mniejsza niż 25% masy materiału.

Popiół lotny wapienny jest materiałem w postaci drobnego pyłu wykazującego właściwości hydrauliczne i/lub pucolanowe. Popiół powinien składać się w zasadzie z reaktywnego CaO, SiO_2 i Al_2O_3 . Pozostałymi składnikami mogą być inne tlenki, w tym Fe_2O_3 . W reaktywnym popiele o zawartość reaktywnego CaO w granicach od 5% do 15% zawartość reaktywnego SiO_2 nie powinna być mniejsza niż 25% masy materiału. Popiół zawierający powyżej 15% reaktywnego CaO powinien wykazywać wytrzymałość na ścislenie nie mniejszą niż 10 MPa po 28 dniach twardnienia (badanie według normy EN 196-1). Zmiana objętości badana według normy EN 196-3 dla mieszaniny zawierającej 70% cementu wzorcowego i 30% mielonego popiołu wapiennego powinna być mniejsza niż 10 mm.

Należy mieć na uwadze, że:

- Popiół lotny podlega mieleniu przed przeprowadzaniem testów normowych w taki sposób, aby jego mianość wyrażona jako pozostałość na sicie o boku oczka 40 μm , przy przesiewaniu na mokro, mieściła się w granicach od 10% do 30% masy próbki.
- Zaprawę sporządza się wyłącznie z popiołu jako spoiwa. Rozformowanie beleczek powinno nastąpić po 48 godzinach od zarobienia zaprawy; próbki należy przechowywać w atmosferze o wilgotności względnej nie mniejszej niż 90%.
- Jako cement wzorcowy należy zastosować wyselekcjonowany cement portlandzki typu CEM I.
- Określenie cech fizykochemicznych materiału jako pucolanowy należy przeprowadzić według odpowiednich norm, na przykład ASTM C618.

Popioły lotne zostały ujęte w specyfikacji materiałów dopuszczonych do zastosowania w charakterze składników cementów wiertniczych, podanej w dokumencie API 10, wydanie trzecie (3), w którym zamieszczono ich definicję taką samą, jak w cytowanym

Fly ash may be either silico-aluminous or silico-calcareous in nature. The former has pozzolanic properties; the latter may have, in addition, hydraulic properties. The loss on ignition of fly ash shall not exceed 5.0% by mass. Fly ash is obtained by electrostatic or mechanical precipitation of dust-like particles from the flue gases from furnaces fired with pulverised coal. Ash obtained by other methods shall not be used in cement that conforms to the European Standard EN 197-1 (2).

Siliceous fly ash occurs as a fine powder of mainly spherical particles having pozzolanic properties. It shall consist essentially of reactive SiO_2 and Al_2O_3 . The remainder contains Fe_2O_3 and other oxides. The proportion of reactive CaO shall be less than 5% by mass. The reactive SiO_2 content of siliceous fly ash conforming to this European Standard shall be not less than 25% by mass.

Calcareous fly ash is a fine powder, having hydraulic and/or pozzolanic properties. It shall consist essentially of reactive calcium oxide CaO, reactive silica SiO_2 and alumina Al_2O_3 . The remainder contains iron oxide Fe_2O_3 and other oxides. The proportion of reactive ash containing between 5% and 15% of reactive calcium oxide CaO shall contain not less than 25% by mass of reactive silica SiO_2 . Finely ground calcareous fly ash containing more than 15% of reactive calcium oxide CaO, shall have a compressive strength of at least 10 MPa at 28 days, when tested in accordance with EN 196-1 except as indicated. The expansion of calcareous fly ash shall be less than 10 mm when tested in accordance with EN 196-3 using a mixture of fly ash and cement, 30% by mass of ground fly ash and 70% by mass of the reference cement.

Note that:

- Before testing, the fly ash is ground and the fineness, expressed as the proportion by mass of the ash retained when wet sieved on a 40 μm mesh sieve shall be between 10% and 30% by mass.
- The mortar is prepared with calcareous fly ash only instead of cement. The mortar specimens are demoulded 48 hr after preparation and then cured in a moist atmosphere of relative humidity at least 90% until tested.
- Reference cement: selected brand of Portland cement of type CEM I.
- The physical and chemical characteristics of pozzolans are set out in appropriate standards like ASTM C618.

Fly ash was actually specified for use in the former well cement specification API Specification 10, 3rd Edition (3), where it was defined as in API BUL 10C (1). Physical and chemical requirements together with performance requirements for 50:50 blends in cement extension were given (see Tables 1 and 2) (3). However, in the 4th Edition of API Specification 10 (4) the definition of fly ash was amended to; "*Fly ash is the finely-divided residue that results from the combustion of ground or powdered coal*". The physical and chemical requirements together with the performance requirements, were deleted – all that survived was the method of calculating absolute volume and exemplification for a 35:65 fly ash: Portland

Tablica 1 / Table 1

POPIÓŁ LOTNY – WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE CEMENTÓW WIERTNICZYCH. PODANE WARTOŚCI LICZBOWE POCHODZĄ Z WYTYCZNYCH ZAWARTYCH W DOKUMENCIE API 10; NIE MA ICH W OBOWIĄZUJĄCEJ NORMIE ISO 10426-2: 2003

FLY ASH – PHYSICAL AND CHEMICAL REQUIREMENTS FOR WELL CEMENTS. THESE LIMITS WERE ORIGINALLY GIVEN IN THE NOW OBSOLETE API SPECIFICATION 10 AND THEY DO NOT APPEAR IN THE CURRENT STANDARD ISO 10426-2: 2003

Właściwości fizyczne – wymagania/Physical requirements		
Właściwość/oznaczenie Specified test	Sposób badania Source of test	Graniczna wartość Numerical value
Wskaźnik aktywności pucolanowej w obecności wapna Pozzolanic Activity Index with Lime	ASTM C618 i/and ASTM C311	5.5 MPa (800 psi) po min. 7 dniach minimum in 7 days
Analiza sitowa na mokro Wet Screen Analysis	Sito nr 325 w/g norm USA (45 µm) Passing U.S. Standard. No. 325 sieve (45 µm)	66% minimum
Właściwości chemiczne – wymagania/Chemical requirements		
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	ASTM C618	70.0% minimum
SO ₃	ASTM C618	5.0% maximum
Zawartość wilgoci Moisture content	ASTM C618	3.0% maximum
Straty prażenia Loss on ignition	ASTM C618	6.0% maximum
Na ₂ O _e Equivalent Na ₂ O	ASTM C618	1.5% maximum
<p>Objaśnienia:</p> <ul style="list-style-type: none"> • ASTM C618: popiół lotny i pucolana naturalna w postaci kalcynowanej lub surowej jako dodatek mineralny do betonu • ASTM C311: pobieranie próbek i badanie popiołu lotnego lub pucolany naturalnej stosowanej jako dodatek mineralny do betonu • Oznaczenie sita w/g ASTM E11 <p>Explanations:</p> <ul style="list-style-type: none"> • ASTM C618: Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete • ASTM C311: Sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in Portland cement concrete • Sieve designation as per ASTM E11: Wire-cloth sieves for testing purposes 		
<p>Uwaga:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Zawiesiny cementowe zawierające popiół lotny mogą wykazywać wzrost lepkości po 30 minutach od zarobienia wodą; zmiany konsystencji mogą przebiegać inaczej niż dla próbki kontrolnej bez popiołu; rozbieżność ta zależy od składu chemicznego popiołu <p>Caution:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Cement slurries containing some fly ashes may exhibit viscosity increases after 30 minutes of initial stirring on the consistometer which deviate significantly from the consistency curves obtained when no such fly ash is present. This may be caused by the chemical composition of the fly ash 		

już wcześniej API BUL 10C (1). Wymagania odnośnie właściwości fizykochemicznych popiołów, jak również wymagania dotyczące ich mieszanin z cementem w proporcji 50:50 są podane w tablicy 1 i 2 (3). Jednakże w czwartym wydaniu API 10 (4) definicje popiołu lotnego ograniczono do postaci: „Popiół lotny jest to materiał drobnoziarnisty otrzymywany w wyniku odpylania gazów odlotowych z palenisk opalanych pyłem węglowym”. Wszelkie wymagania odnośnie właściwości fizykochemicznych popiołów, jak również wymagania dotyczące właściwości użytkowych zostały usunięte

cement blend. This continued in the 5th edition (5), after which fly ash was deleted from API Specification 10A (6, 7).

However, fly ash reappeared in the recommended practice API RP 10B (8) and subsequently in the international standard ISO 10426-2 (9), which had been developed from API RP 10B. Fly ash has not yet reappeared in the form of a specification as a “material for well cementing” either in the well cement specification ISO 10426-1 (10) or as a separate standard in the ISO 10426 series. It is highly likely

Tablica 2 / Table 2

POPIOŁ LOTNY – BADANIE WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH (3)

SPECYFIKACJA DOTYCZĄCA WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH POPIOŁÓW ZOSTAŁA W SPOSÓB PRZEJRZYSTY ZAMIESZCZONA W TRZECIM WYDANIU WYTYCZNYCH „API SPECIFICATION 10”, ALE NIE UJĘTO W NIEJ BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCI NA ŚCISKANIE, ANI OZNACZEŃ CZASU WIĄZANIA; OZNACZENIA TE DAWNO TEMU USUNIĘTO Z WYTYCZNYCH ODNOŚZĄCYCH SIĘ DO CEMENTÓW WIERTNICZYCH. AUTOR ZAMIESZCZA JE W NINIEJSZYM OPRACOWANIU, PONIEWAŻ NIEKTÓRE LABORATORIA NADAL JE STOSUJĄ

FLY ASH – PERFORMANCE SPECIFICATIONS (3)

THESE WERE CLEARLY SET OUT IN API SPECIFICATION 10, 3RD EDITION (3), BUT THE COMPRESSIVE STRENGTH AND THICKENING TIME TESTS HAVE LONG SINCE DISAPPEARED FROM WELL CEMENT SPECIFICATIONS. THEY ARE GIVEN HERE BECAUSE SOME LABORATORIES STILL MAKE USE OF THEM

Wytrzymałość na ściskanie

(1) Sporządzić mieszaninę w proporcji 50:50 popiołu/cementu klasy H: (patrz: 'Wytyczne' poniżej) dodać 40% wody w stosunku do masy mieszaniny, wytrzymałość na ściskanie nie powinna być mniejsza niż 30% wartości wytrzymałości na ściskanie dla cementu kontrolnego klasy H z 38% wody po 24 godzinach dojrzewania; wymagania podane w wytycznych API Tablica D1 punkt 1Sg; to znaczy 35°C (95°F), 5500 kPa (800 psi)

(2) Sporządzić mieszaninę w proporcji 50:50 popiołu/cementu klasy G: (patrz: 'Wytyczne' poniżej) dodać 44% wody w stosunku do masy mieszaniny, wytrzymałość na ściskanie nie powinna być mniejsza niż 30% wartości wytrzymałości na ściskanie dla cementu kontrolnego klasy G z 44% wody po 24 godzinach dojrzewania; wymagania podane w wytycznych API Tablica D1 punkt 1Sg; to znaczy 35°C (95°F), 5500 kPa (800 psi)

Compressive strength

(1) Using 50:50 blend of fly ash/Class H cement: (see 'Guidance' below) and 40% water by weight of blend, the compressive strength shall be not less than 30% of the control Class H cement with 38% water after 24 hours curing under API Table D1 Schedule 1Sg; 35°C (95°F), 5500 kPa (800 psi)

(2) Using 50:50 blend of fly ash/Class G cement: (see 'Guidance' below) and 44% water by weight of blend, the compressive strength shall not be less than 30% of the control Class G cement with 44% water after 24 hours curing under API S 1Sg, 35°C 5500kPa/95°F, 800 psi

Czas wiązania (gęstnienia)

(1) Sporządzić mieszaninę w proporcji 50:50 popiołu/cementu klasy H (patrz: 'Wytyczne' poniżej), dodać 40% wody w stosunku do masy mieszaniny, czas wiązania (gęstnienia) powinien być zawarty w przedziale od 1,2 do 2,5 x czas wiązania dla cementu kontrolnego klasy H z 38% wody; badanie według przepisu podanego w punkcie 5 wytycznych

(2) Sporządzić mieszaninę w proporcji 50:50 popiołu/cementu klasy G: (patrz: 'Wytyczne' poniżej) dodać 44% wody w stosunku do masy mieszaniny, czas wiązania (gęstnienia) powinien być zawarty w przedziale od 1,2 do 2,5 x czas wiązania dla cementu kontrolnego klasy H z 44% wody; badanie według przepisu podanego w punkcie 5 wytycznych

Thickening time

(1) Using a 50:50 blend of fly ash/Class H cement: (see 'Guidance' below) and 40% water by weight of blend, the thickening time shall be between 1.25 and 2.5 times the control Class H cement with 38% water when tested at the Schedule 5 test.

(2) Using a 50:50 blend of fly ash/Class G cement (see 'Guidance' below) and 44% water by weight of blend, the thickening time shall be between 1.25 and 2.5 times the control Class G cement with 44% water when tested by the Schedule 5 test.

Uwaga: Opisy oznaczeń nie zawierają wyjaśnienia dlaczego zaczyny z cementu klasy H i popiołu sporządzane są przy większej o 2% zawartości wody niż próbki kontrolne (38%), podczas gdy mieszaniny z cementu G zarabiane są taką samą ilością wody jak próbka kontrolna. Zróżnicowanie ilości wody zarobowej okazało się prawdopodobnie bardziej dogodne w praktyce laboratoryjnej.

Note: In the above tests, no reason was given for the blends with Class H cement to have 2% more water than the control (38%), whereas the blends with Class G cement had the same amount of water (44%) as the control. Presumably it was a question of experimental convenience and ease of testing.

Wytyczne: Popiół lotny jest dodawany do cementu portlandzkiego w takiej ilości, aby objętość bezwzględną cementu zastąpić objętością bezwzględną popiołu. Ciężar popiołu oblicza się na podstawie następującego wzoru:

Ciężar popiołu = (ciężar cementu zastępowanego popiołem) x (ciężar właściwy popiołu/ciężar właściwy cementu)

W mieszaninie o stosunku popiołu do cementu 50:50 ekwiwalentem 94 lb (42,5 kg - worka cementu), jeżeli ciężar właściwy cementu = 3,14 i ciężar właściwy popiołu = 2,46, jest mieszanina zawierająca 47 lb (21,3 kg) cementu oraz obliczoną ilość popiołu = 47 lb (21,3 kg) x 2,46/3,14 = 37 lb (16,7 kg).

Stosunki ilościowe podane w przepisach odnoszą się do bezwzględnych objętości popiołu lotnego i cementu. Na przykład mieszanina 35:65 zawiera 35% objętościowych popiołu lotnego i 65% objętościowych cementu.

Guidance: Fly ash when used with Portland cement is normally based on absolute volume replacement of a portion of cement by an equivalent absolute volume of fly ash. The quantity of fly ash may be calculated from the following formula:

Wt of fly ash = (wt of cement replaced) x (specific gravity of fly ash/specific gravity of cement)

For a 50:50 fly ash/cement blend equivalent to a 94 lb (42.5 kg) sack of cement,

where:

Cement specific gravity = 3.14 and fly ash specific gravity = 2.46,

The weight of fly ash = 47 lb (21.3 kg) x 2.46/3.14 = 37 lb (16.7 kg).

On all ratios, the first number refers to the percentage of fly ash by absolute volume and the second to the percentage of cement by absolute volume. For example, a 35:65 blend represents 35 volume % fly ash and 65 volume % cement.

– jedyne co zostało, to metoda określania objętości całkowitej dla mieszaniny popiołu z cementem o proporcji 35:65. Piąte i szóste wydanie zawiera te same treści odnoszące się do popiołów lotnych, co wydanie czwarte; w kolejnych wydaniach API 10A popiół lotny został pominięty (6, 7).

Popiół lotny pojawił się ponownie w wytycznych API RP 10B (8) i w ślad za tym w normie ISO 10426-2 (9), która została opracowana na podstawie API RP 10B. Jednakże nie został zaklasyfikowany jako „materiał do prac cementacyjnych w wiertnictwie” ani w normie ISO 10426-1 (10), odnoszącej się do cementów wiertniczych, ani nie stał się przedmiotem żadnej innej odrębnej normy z serii ISO 10426. Jest wysoce prawdopodobne, że w niedalekiej przyszłości popiół lotny znajdzie swoje miejsce w którejś z wymienionych norm. W międzyczasie będzie się można posługiwać, stosując popiół lotny w wiertnictwie, standardami i procedurami określającymi wymagania w zakresie kontroli jakości i bezpieczeństwa w pracach cementacyjnych.

Pucolany takie jak popiół lotny są przedmiotem normy ISO 10426-2 (9), w której zdefiniowano dodatki do cementów z podziałem na klasy C, F i N (N – pucolany naturalne). Norma ta podaje metody oznaczania ciężaru nasypowego pucolany, objętości pucolany i cementu (jak dla cementu portlandzkiego popiołowego), jak również objętości mieszanek tych spoiw.

Popiół lotny ma mniejszą gęstość niż cement portlandzki; wartości liczbowe gęstości dla tych materiałów mieszczą się w przedziałach odpowiednio $2,0 \div 2,7$ i $3,1 \div 3,2$ (11). Tak więc takie same objętości zawieszin z cementu popiołowego są lżejsze od zawieszin z cementu portlandzkiego o podobnej konsystencji (12).

W prezentowanej pracy omówione zostaną różne zastosowania popiołu lotnego jako składnika cementów wiertniczych, ze wskazaniem na szerokie możliwości użycia tego materiału w pracach cementacyjnych.

2. Rodzaje popiołów lotnych

Można wskazać dwa podstawowe rodzaje popiołów lotnych: popioły otrzymywane w wyniku spalania węgla brunatnego, bogate w CaO, MgO i SO₃, o mniejszej zawartości SiO₂ i Al₂O₃ aniżeli popioły pochodzące z procesu spalania węgla kamiennego, czy antracytu, które mają więcej szklawa, SiO₂, Al₂O₃, faz krystalicznych i Fe₂O₃, ale też znacznie mniej CaO. Oznaczenia według norm ASTM, z podziałem na klasy popiołów F i C, aczkolwiek jako kryterium klasyfikacji przyjmują sumaryczną zawartość SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃, która może być większa lub mniejsza od 70%, odpowiadają w przybliżeniu popiołom odpowiednio: „niskowapniowym” i „wysokowapniowym” (według norm PN-EN 197-1 popiołom krzemionkowym i wapiennym) (Tablica 3). Popiół lotny dobrej jakości składa się w sporej części z kulistych cząstek, zbudowanych ze szklawa popiołowego, utworzonych w wyniku szybkiego chłodzenia kropelek cieczy. Puste w środku kuleczki popiołu, znane jako cenosfery, obserwuje się w otoczeniu mniejszych ziarenek zwanych plerosferami. Mniejsze cząstki przylegające do powierzchni cza-

that fly ash will appear at some future date within one of these two options. In the meantime, appropriate national cement standards should be referred to when utilising fly ash in well cementing for quality assurance/quality control procedures.

Pozzolans like fly ash are given in ISO 10426-2 (9) in respect of defining the Classes C, F and N (Class N is for natural pozzolans only). This ISO standard gives methods of obtaining bulk density for the pozzolans, the absolute volume of the pozzolan and Portland cement components (as in Portland fly ash cements), and the bulk volume of such blends.

Fly ash is lighter than Portland cement, where the respective specific gravities (depending upon the particular source) are 2.0-2.7 and 3.1-3.2 (11). As a result fly ash cement slurries are of lighter weight than slurries of similar consistency made with Portland cement (12).

In this article, various applications for pfa in oilwell cements and well cementing have been highlighted, so that the diversity of usage for pfa can be more readily appreciated.

2. Various types of fly ash

There are two basic types of fly ash. Pfa produced by burning lignite or

sub-bituminous coal is normally higher in CaO, MgO and SO₃ and lower in SiO₂ and Al₂O₃ than the pfa obtained by burning anthracitic or bituminous coals, which give ashes higher in glass, SiO₂, Al₂O₃ and crystalline phases, Fe₂O₃ and low levels of CaO. The ASTM designations of Class F and Class C fly ash, although based upon contents of SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ above and below 70% respectively, correspond approximately to low- and high-CaO fly ashes (see Table 3). Good quality pfa contains a high proportion of spherical and largely glassy particles, formed by the rapid cooling of liquid droplets. Hollow spheres, known as cenospheres, are observed along with smaller spheres called plerospheres. Smaller particles adhering to the sphere surfaces can include potassium sulphate K₂SO₄, anhydrite CaSO₄, haematite Fe₂O₃ and magnetite Fe₃O₄ as separate angular particles. Carbon, if present in sufficient quantities, produces porous particles which can be either spherical or irregular in shape (13).

Class N refers to natural pozzolans like volcanic ashes, pumices, tuffs etc and not to artificial pozzolans such as siliceous fly ash and high lime fly ash. Class N pozzolans are not widely used in well cementing (9). They are referred to here simply to avoid any possible confusion with the pfa classifications of Class C and Class F.

3. Applications of high lime fly ash

High lime fly ashes are characteristically spheroid in shape and are composed largely of a glass containing silica and alumina as the principal constituents with some other oxide components like

Tablica 3 / Table 3

WYMAGANIA ODNOŚNIE SKŁADU CHEMICZNEGO POPIOŁÓW LOTNYCH JAKO SKŁADNIKÓW CEMENTÓW WIERTNICZYCH NA PODSTAWIE NORM ASTM

ASTM LIMITS BY WEIGHT FOR FLY ASHES (USED IN WELL CEMENTING)

Graniczne zawartości składników Limit(s) for chemical analysis	Popiół klasy C (wapienny) Class C	Popiół klasy F (krzemionkowy) Class F
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	50% minimum	70% minimum
SO_3	5% maximum	5% maximum
Zawartość wilgoci Material content	3% maximum	3% maximum
Straty prażenia Loss on ignition	6% maximum	12% maximum

• Popioły klasy C (wapienne) – popioły otrzymywane w wyniku spalania węgla brunatnego, zawierają mniej krzemionki, a często więcej niż 10% CaO; wiele z nich wykazuje właściwości wiążące raczej niż pucolanowe

• Popioły klasy F (krzemionkowe) – popioły otrzymywane w wyniku spalania węgla kamiennego lub antracytu, wykazują właściwości pucolanowe

• Class C – fly ashes from burning lignite or sub-bituminous coals are less siliceous, often with more than 10% CaO, and as a result many are cementitious rather than pozzolanic

• Class F – fly ashes from burning anthracite or bituminous coals are more siliceous and pozzolanic

Uwaga:
Pucolany klasy N – naturalne nie są przedmiotem tego artykułu.

Note:
There is also a Class N pozzolan, which is a designation for a natural pozzolan and not for fly ash or other artificial pozzolans, and is therefore outside of the scope of this article.

stek większych mogą zawierać siarczan potasu K_2SO_4 , anhydryt CaSO_4 , hematyt Fe_2O_3 i magnetyt Fe_3O_4 w postaci oddzielnych wielościennych kryształów. Węgiel obecny w większej ilości tworzy porowate nieregularne lub kuliste ziarna (13).

Klasa N obejmuje pucolany naturalne, takie jak popioły wulkaniczne, pumeks, tufy i inne, ale nie pucolany sztuczne, takie jak krzemionkowy czy wapienny popiół lotny. Pucolany klasy N nie są stosowane na szerszą skalę w wiertnictwie (9). Autor odnosi się do zapisu w normie przypominając, że jest to odrębna kategoria materiałów niż popioły lotne, które przyporządkować można do klas C lub F.

3. Zastosowanie popiołów lotnych wysokowapniowych

Popioły lotne wysokowapniowe zbudowane są z cząstek kulistych, których głównym składnikiem jest szkliwo glinokrzemianowe. Pozostałe składniki to MgO, tlenek żelaza (III), CaO i alkalia. Popioły zawierają pewne ilości takich minerałów, jak kwarc SiO_2 , niezwiązany tlenek wapnia CaO, mulit $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (A_3S_2), magnetyt Fe_3O_4 , hematyt Fe_2O_3 oraz niewielkie ilości organicznej substancji palnej (~1-5%). Całkowita zawartość CaO może być większa od 10%.

Popioły lotne wysokowapniowe (typu C według ASTM) bywały sporadycznie stosowane w wiertnictwie w celu zaoszczędzenia cementu. Popioły te wykazują zarówno właściwości hydrauliczne, jak pucolanowe i powinno się je stosować z zachowaniem należytych środków ostrożności. Ich właściwości reologiczne muszą być starannie zbadane pod kątem zachowania się w warunkach

magnesia, żelaza (III) tlenek, wapien CaO i alkalis. They also contain significant levels of minerals like quartz SiO_2 , free lime CaO, mullite $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (A_3S_2), magnetite Fe_3O_4 , haematite Fe_2O_3 plus a small amount (~1-5%) of combustible organic material. The total CaO content may be 10% or more.

High lime fly ashes (ASTM Type C) have occasionally been used in well cementing for cement extension. These fly ashes are both pozzolanic and hydraulic and, if employed, should be utilised with caution. Rheological parameters must be carefully checked due to the significant quantities of lime present so that field performance is satisfactory. Also, high lime fly ashes are highly individual depending upon the particular source, so that simulated tests and special slurry preparation guidelines are needed prior to usage of each fly ash (12-14). When used in cement extension, around 2% bentonite (12, 14) can be added to the oilwell cement fly ash slurry to prevent bleeding (segregation) from taking place as well as generally to optimise the slurry properties.

Certain high lime fly ashes are sufficiently cementitious to be employed as the main component of an oilwell cement for use in shallow wells with bottom hole circulating temperatures up to ~50°C (~120°F). Here, compressive strength has frequently developed more rapidly than with conventional Portland-based cement systems of Class G or Class H. Again, simulated tests (14) on the actual fly ash to be used downhole are essential to ensure successful placement in the well annulus.

For most applications in well cementing high silica fly ashes with high glass contents are to be preferred, as discussed in the next

polowych, z uwagi na znaczącą zawartość CaO. Trzeba też mieć na uwadze, że popioły lotne wysokowapniowe wykazują, w zależności od pochodzenia, pewne cechy specyficzne i w związku z tym wymagają każdorazowo doświadczalnego sprawdzenia przydatności, jak również opracowania wytycznych odnośnie sporządzania zawiesin (12–14). Jeżeli stosuje się je jako składnik cementu wiertniczego, to do zawiesiny sporządzanej z takiego spoiwa należy wprowadzić 2% bentonitu (12, 14), aby zapobiec segregacji polegającej na wyciekaniu wody i generalnie zoptymalizować inne właściwości zawiesiny.

Niektóre popioły lotne wysokowapniowe mają wystarczająco dobre właściwości cementacyjne, aby znaleźć zastosowanie w charakterze składnika głównego cementów wiertniczych do prac w niezbyt głębokich otworach, w strefie temperatur nie przekraczających $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ($\sim 120^{\circ}\text{F}$). Narastanie wytrzymałości na ściskanie jest w tych materiałach znacznie szybsze niż w spoiwach konwencjonalnych klas G lub H na bazie cementu portlandzkiego. Zresztą, testy przeprowadzone z użyciem tych materiałów potwierdzają możliwość ich skutecznego stosowania w odwiertach (14).

Jednakże dla większości zastosowań do prac cementacyjnych w wiertnictwie materiałem preferowanym pozostaną krzemionkowe popioły lotne o wysokiej zawartości szkliska, co zostanie omówione w dalszym ciągu pracy. Popiół wysokowapniowy może okazać się nieprzydatny dla tego rodzaju zastosowań, z uwagi na warunki panujące na dużych głębokościach.

4. Zastosowanie krzemionkowych popiołów lotnych

a) Produkcja cementów klas G i H

Popiół lotny jest niekiedy stosowany jako surowiec korygujący w mieszaniu kredy i gliny lub kamienia wapiennego i łupka, zapewniający optymalny moduł krzemowy $S/(A + F)$ przy wytwarzaniu klinkieru cementowego do produkcji cementu typu G i H. W ten sposób, po zmieleniu gipsu z klinkierem, otrzymuje się dobrej jakości „bazowy” cement wiertniczy.

b) Produkcja cementów pucolanowo-wapniowych

Cementy pucolanowo-wapniowe lub krzemionkowo-wapniowe wytwarza się z mieszaniny popiołu lotnego (bogatego w krzemionkę) i wapna hydratyzowanego z niewielkim dodatkiem chlorku wapnia (12, 15, 16). Cementy te hydratyzując tworzą uwodnione krzemiany wapnia (C-S-H). W niskich temperaturach hydratacja cementu pucolanowego przebiega wolniej niż hydratacja cementu portlandzkiego, dlatego spoiwa te zaleca się stosować we wstępnych pracach cementacyjnych w temperaturach powyżej 60°C (140°F). Zaletą tych materiałów jest łatwość kontroli czasu wiązania (opóźnienie), mała gęstość, niskie koszty produkcji i stabilność właściwości wytrzymałościowych w wysokich temperaturach (12).

section. High lime fly ashes may be inappropriate for such usage, over a wide range of conditions.

4. Applications of high silica fly ash

a) In Class G and Class H cement manufacture

Fly ash is sometimes used as a supplementary raw material in a raw mix with chalk and clay, or limestone and shale, to produce an optimum silica ratio $S/A+F$ for the manufacture of Class G and Class H cement clinker. By such incorporation in the raw mix before kiln firing, a good quality basic oilwell cement can be obtained when the resultant clinker is ground with gypsum.

b) In pozzolan-lime cements

Pozzolan-lime or silica-lime cements normally consist of blends of fly ash (high silica), hydrated lime and small quantities of calcium chloride (12, 15, 16). These cements hydrate with water to produce calcium silicate hydrate (C-S-H) binders. At low temperatures their reactions are slower than similar reactions in Portland cements and are generally recommended for primary cementing at temperatures above 60°C (140°F). Their advantages include ease of retardability, light weight, economy and strength stability at high temperatures (12).

c) In pozzolanic oilwell cements

High silica pfa is often used in so-called “*pozzolanic oilwell cements*” in which 50:50 proportions by volume of pozzolan: Portland cement are commonly utilised, as an alternative to natural pozzolans. Bentonite clay in $\sim 1\text{--}5\%$ quantities (by weight of the pozzolanic oilwell cement) is either incorporated in the cement by intergrinding or interblending, or included in the cement slurry formulation. The function of the bentonite is to restrict the mobility of the water at early times, since the pozzolan (in this instance the pfa) is slow to instigate this mobility and free fluid would therefore become excessive. However, when the pozzolanic effect becomes very noticeable, after several days, a higher compressive strength and reduced permeability are observed, which are good for well durability (17).

Such cements are very effective in producing lightweight cement slurries of densities down to at least 1.44 kg/litre (12 lb/US gallon) for cementing through weak or unconsolidated formations. *Pozzolanic oilwell cements* as defined in this section have not been considered for ISO standardisation so far, even though they have been marketed and successfully employed downhole in well cementing for a good many years, but are not generally utilised as much as before for logistical reasons.

d) In standard oilwell cements

A similar Portland cement component as used in the previous investigations of slag cements in well cementing (17) was ground with a high silica pfa in the respective wt proportions 70/30 of cement to pfa (CEM II/B-V) Portland fly ash cement (2) to a surface area

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD CHEMICZNY I MINERALNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO POPIOŁOWEGO ZAWIERAJĄCEGO 70% WAGOWYCH CEMENTU PORTLANDZKIEGO I 30% WAGOWYCH POPIOŁU LOTNEGO.

CHEMICAL ANALYSIS OF PORTLAND FLY ASH CEMENT CONTAINING 70/30 WT% PORTLAND CEMENT/FLY ASH COMPONENT

Oznaczany składnik Item for chemical analysis	W cemencie portlandzkim, % wag. Cement component %wt	W popiele, % wag. Pfa component, %wt	W cemencie portlandzkim popiołowym, % wag. Portland pfa cement, %wt
SiO ₂	20.1	49.3	28.9
Części nierozpuszczalne Insoluble residue	0.5	Nie oznaczano	Nie oznaczano
Al ₂ O ₃	5.9	N.D.	N.D.
Fe ₂ O ₃	2.8	26.9	12.2
CaO	64.4	9.2	4.7
MgO	1.7	2.3	45.8
Mn ₂ O ₃	0.1	1.6	1.7
P ₂ O ₅	N.D.	0.1	0.1
TiO ₂	N.D.	0.3	N.D.
SO ₃	N.D.	1.0	N.D.
Na ₂ O	2.8	1.3	2.4
K ₂ O	0.17	1.7	0.4
Straty prażenia Loss on ignition	0.75	4.4	1.9
Niezwiązany CaO Free lime	0.9	4.9	1.7
Węgiel/Free carbon	2.1	0.01	1.7
	-	1.4	0.4
C ₃ S (ISO Bogue)	60.0		42.0
C ₂ S	12.5		8.8
C ₃ A	10.9		7.6
C ₄ AF	8.5		6.0
(2 x C ₃ A) + C ₄ AF	30.3		21.2
Szklivo/Glass		87.0	26.1
Hematyt/Haematite		1.2	0.4
Magnetyt/Magnesite		2.0	0.6
Mulit/Mullite		5.9	1.8
Kwarc/Quartz		2.2	0.7
Węgiel/Carbon		1.4	0.4

Abbreviation N.D. = Not Determined

c) Produkcja pucolanowych cementów wiertniczych

Krzemionkowy popiół lotny jest często stosowany w produkcji tak zwanych "pucolanowych cementów wiertniczych", w których popiół ten mieszany jest z cementem portlandzkim w proporcji 50:50 (proporcja objętościowa). Popiół jest tu alternatywą dla pucolany naturalnej. Dodatkowo wprowadza się bentonit w ilości ~1-5% (w stosunku do masy spoiwa) przez wspólny przemiał lub wymieszanie z cementem, względnie jako domieszkę do zawiesiny. Jego zadaniem jest ograniczenie ruchliwości zawiesiny w początkowym okresie, ponieważ pucolana (w tym przypadku popiół) upłynnia materiał i pojawić się może nadmiar cieczy. Jednakże, gdy w materiale zajdzie reakcja pucolanowa, co ma miejsce po kilku dniach, obserwuje się wzrost wytrzymałości i zmniejszenie przepuszczalności. Zjawiska te przyczyniają się do ukształtowaniu wysokiej trwałości materiału (17).

of 330 m²/kg Blaine (2). This fly ash cement was checked for conformance with the performance requirements for Class B, G and H oilwell cements by the standard ISO 10426-1 and other appropriate tests, like retardation and acceleration for the Class G and H types as undertaken earlier for a Portland blastfurnace cement (18, 19). (See Tables 1-3 for useful non-mandatory requirements for well cements and Tables 4-6 for test work undertaken on Portland fly ash cement that was tested to oilwell cement requirements).

The results obtained showed that this particular Portland pfa cement (surprisingly in some respects, since the cement utilised had not been especially prepared for downhole usage in the way that Class G and H cements are) passed all the performance tests for Class B, G and H oilwell cements – sometimes only just. Retardation with lignosulphonate and acceleration with calcium chloride were effective, indeed comparable in performance to

Tablica 6 / Table 6

OCENA CEMENTU PORTLANDZKIEGO POPIOŁOWEGO WEDŁUG NORMY ISO DLA CEMENTÓW WIERTNICZYCH KLASY G I H
 ISO CLASS G AND CLASS H CEMENTING TESTS ON THE PORTLAND PFA CEMENT

Oznaczenie Test	Dla cementu wiertniczego klasy G (44% wody) For Class G cement (44% water)	Dla cementu wiertniczego klasy H (38% wody) For Class H cement (38% water)	Graniczna wartość w/ ISO ISO limit
Czas wiązania; oznaczenie w/g pkt. 5, dla zaczynu bez dodatków (w minutach): Schedule 5 thickening time without additives (minutes):	118	90	90-120
Maksymalny rozplływ w ciągu pierwszych 15-30 minut; oznaczenie w/g pkt 5 (Bc) Maximum consistency during first 15-30 minutes of Schedule 5 test (Bc)	9	12	30 maximum
Woda wolna (ml) / Free fluid (ml)	1.4	0.5	3.5 maximum
Wytrzymałość na ściskanie pod ciśnieniem atmosferycznym (psi): Compressive strength, atm pressure (psi):			
Po 8 h; 38°C (100°F) / 8 hours 38°C (100°F)	695	740	300 minimum
Po 8 h; 60°C (140°F) / 8 hours 60°C (140°F)	2465	2545	1500 minimum
Po 24 h; 38°C (100°F) / 24 hours 38°C (100°F)	2770	2865	-
Po 24 h; 60°C (140°F) / 24 hours 60°C (140°F)	4620	4750	-
Właściwości reologiczne: / Fann type rheology:			
Lepkość plastyczna (cP) / Plastic viscosity (cP)	20	27	-
Granica płynięcia (lb/100 ft ²) / Yield point (lb/100 ft ²)	33	50	-
Naprężenie styczne po 10 s (lb/100 ft ²) Gel strength – 10 seconds (lb/100 ft ²)	12	16	-
Naprężenie styczne po 10 min. (lb/100 ft ²) Gel strength – 10 minutes (lb/100 ft ²)	20	29	-
Naprężenie styczne po 30 min. (lb/100 ft ²) Gel strength – 30 minutes (lb/100 ft ²)	29	55	-
Opóźnienie wiązania; oznaczenie w/g pkt 5: Schedule 5 retarded thickening times:			
z 0,3% lignosulfonianu (min.) with 0.3% lignosulphonate (minutes)	183	153	-
z 0,5% lignosulfonianu (min.) with 0.5% lignosulphonate (minutes)	325	296	-
Opóźnienie wiązania; oznaczenie w/g pkt 7 (5): z 0,3% lignosulfonianu (min.): Schedule 7g3 (5) retarded thickening time with 0.3%wt lignosulphonate (minutes)	121	102	-
Przyspieszenie wiązania; oznaczenie w/g pkt 5: z 2% CaCl ₂ (min.) Schedule 5 accelerated thickening time with 2% CaCl ₂ (minutes)	69	51	-

Uwaga:

Wodę wolną oznaczano przy pomocy cylindra pomiarowego metoda opisaną w pierwszym wydaniu normy ISO 10426-1:2000, cylinder ten zastąpiono w drugim wydaniu normy ISO 10426-1:2005 kolbą Erlenmayera.

Note:

Free fluid test was the measuring cylinder method given originally in ISO 10426-1:2000, 1st Edition, which has now been officially replaced by the Erlenmeyer flask method given in ISO 10426-1:2005, 2nd Edition.

Tablica 5 / Table 5

OCENA CEMENTU PORTLANDZKIEGO POPIOŁOWEGO WEDŁUG NORMY ISO DLA CEMENTU WIERTNICZEGO KLASY B
ISO CLASS B CEMENTING TESTS ON THE PORTLAND PFA CEMENT

Oznaczenie Test	Dla cementu wiertniczego klasy B (46% wody) For Class B cement (46% water)	Graniczna wartość w/g ISO ISO limit
Czas wiązania; oznaczenie w/g pkt. 4, dla zaczynu bez dodatków (w minutach): Schedule 4 thickening time, without additions (minutes):	159	90 minimum
Maksymalny rozptyw w ciągu pierwszych 15-30 min.; oznaczenie w/g pkt 4 (Bc) Maximum consistency during first 15-30 minutes of Schedule 4 test (Bc)	8	30 maximum
Wytrzymałość na ściskanie pod ciśnieniem atmosferycznym (psi): Compressive strength, atm pressure (psi):		
Po 8 h; 38°C (100°F) / 8 hours 38°C (100°F)	580	200 minimum
Po 24 h; 38°C (100°F) / 24 hours 38°C (100°F)	2655	1500 minimum
Powierzchnia właściwa w/g Blaine'a (m ² /kg) Specific surface area (m ² /kg) (Blaine method)	330	280 minimum

Pucolanowe cementy wiertnicze są bardzo przydatne do wytwarzania zawiesin cementowych o niewielkiej gęstości, zredukowanej do wartości nie większej niż 1,44 kg/litr, przeznaczonej do prac cementacyjnych w górotworze słabo zwięzłym, luźnym. Nie zostały one, jak dotychczas ujęte w standaryzacji ISO, chociaż są obecne na rynku i stosowane z powodzeniem w pracach wiertniczych od wielu lat. Nie stosuje się ich jednak na tak dużą skalę jak niegdyś, ze względów logistycznych.

d) Produkcja standardowych cementów wiertniczych

Podobne składniki, jak zastosowane w badaniach wcześniejszych, w których weryfikowano przydatność cementów hutniczych w wiertnictwie (17) mielono z krzemionkowym popiołem lotnym w proporcji 70/30 na cement portlandzki popiołowy CEM II/B-V (2) o powierzchni właściwej 330 m²/kg w/g Blaine'a. Cement ten badano na zgodność z wymaganiami dla cementów klasy B, G i H podanymi w normie ISO 10426-1 odnoszącej się do cementów wiertniczych. Przeprowadzono również badania opóźnienia i przyspieszenia wiązania, jak dla cementów klasy G i H, wykonane wcześniej dla cementu portlandzkiego żużłowego (18, 19). W Tablicach 1-3 podano zestaw obligatoryjnych testów dla cementów wiertniczych, a w Tablicach 4-6 – wyniki tych testów dla cementów portlandzkich popiołowych.

Otrzymane wyniki wykazały, że ten właśnie cement portlandzki popiołowy przeszedł pomyślnie wszystkie testy przewidziane dla cementów wiertniczych klas B, G i H, niektóre z nich z bardzo dobrym wynikiem, co jest zdumiewające, ponieważ nie został wyprodukowany z przeznaczeniem do prac cementacyjnych w wiertnictwie, jak cementy klasy G i H. Opóźnienie wiązania w obecności lignosulfonianu i przyspieszenie pod działaniem chlorku wapnia było ewidentne, porównywalne do zachowania się w tych testach cementu portlandzkiego żużłowego badanego wcześniej. Jednakże, podobnie jak w przypadku cementu portlandzkiego żużłowego, na efekt opóźnienia złożyło się też działanie stosunkowo dużej zawartości wolnego wapna. Wyniki uzyskane w tych warunkach należy uznać za bardzo zadowala-

the Portland blastfurnace cement (pbfc) previously examined. However, as with the pbfc, the relatively high free lime level of the Portland pfa cement would undoubtedly have interfered with the extent of retardation. In the circumstances the results obtained can be considered as being very satisfactory. This preliminary work suggests that if the composition of the Portland pfa cement were to be adjusted for downhole conditions, such as by lowering the free lime content of the extended cement to below 1.0% by weight and optimising the Portland cement to fly ash ratio, then a more suitable basic cement(s) akin to Class G or H cements, as well as a satisfactory equivalent to Class B sulphate-resisting oilwell cements for use in shallow wells, with satisfactory additive responses should be readily attainable. Relatively small amounts of carbon residues are always present.

It is of interest to note that, from the results shown in Tables 5 and 6, Portland pfa cement could be utilised for performance in place of Class B, G and H cements for at least some applications. Obviously, the Portland clinker and fly ash would need to be optimised for such employment in the field.

e) With Class C oilwell cement for cement slurry extension

Class C cement, unlike other ISO Classes of oilwell cement (18-21), has intrinsic rapid-hardening and high early strength properties. This permits Class C cement to be employed at higher water levels than other ISO cements like Class G or Class H, but without the commensurate segregation or bleeding of the slurry, hence its successful utilisation in various lightweight slurry designs down to at least 1.44 kg/litre (12lb/US gallon). Use of microspheres (s.g. ca. 0.65-0.85) from specially selected fly ash spheres at power stations blended with Class C cement can give rise to even greater slurry extension by permitting lightweight slurries of 0.96-1.44 kg/litre (8-12 lb/US gallon) to be achieved (16).

However, hollow microspheres are susceptible to breakage and collapse when exposed to high hydrostatic pressure, and are hence

jące. Przedstawione w pracy wstępne wyniki badań sugerują, że o ile dostosuje się skład cementu portlandzkiego popiołowego do warunków panujących w otworach wiertniczych na dużych głębokościach, chociażby poprzez zmniejszenie zawartości wolnego wapna w cemencie poniżej 1% i ustalenie optymalnych proporcji pomiędzy cementem portlandzkim i dodatkiem popiołu, możliwe będzie uzyskanie cementu wiertniczego odpowiadającego klasie G lub H, jak również spoiwa ekwiwalentnego cementowi wiertniczemu klasy B, odpornemu na działanie siarczanów, do zastosowań na niewielkich głębokościach. Zawsze obecna jest w tych materiałach niewielka pozostałość niespalonego węgla.

Warto odnotować, że cement portlandzki popiołowy może być zastosowany zamiast cementu wiertniczego klasy B, G czy H, przynajmniej do wybranych aplikacji, co wynika z danych przedstawionych w Tablicach 5 i 6.

e) Dodatek do zawieszin cementowych z cementu wiertniczego klasy C

Cement wiertniczy klasy C, podobnie jak inne cementy wiertnicze będące przedmiotem normy ISO (18-21) jest cementem szybko twardniejącym o wysokiej wytrzymałości wczesnej. Pozwala to na sporządzenie zawiesiny o większej zawartości wody, niż w przypadku cementów klas G lub H; zawiesina nie wykazuje przy tym segregacji, ani wydzielania wody. Dlatego też jest możliwe zastosowanie tego cementu do sporządzania zawieszin o małej gęstości, nie większej niż 1,44 kg/litr. Wprowadzenie mikrosfer (o ciężarze właściwym 0,65 – 0,85) wyseparowanych z popiołu lotnego i wymieszanych z cementem klasy C może przynieść wzrost objętości zawiesiny i zmniejszenie gęstości do poziomu 0,96-1,44 kg/litr (16).

Puste w środku mikrosfery są jednakże podatne na zniszczenie pod wpływem wysokiego ciśnienia hydrostatycznego i dlatego nie jest wskazane stosowanie ich na dużych głębokościach (14, 21, 22). Należy się też liczyć z rozbieżnością co do rzeczywistej i szacowanej gęstości zawiesiny sporządzonej z cementu klasy C i mikrosfer, niemożliwą do skorygowania.

f) Zapobieganie spadkom wytrzymałości

Popiół lotny jest czasem stosowany w celu zahamowania spadku wytrzymałości zawieszin sporządzonych z cementów klasy G, H, E lub F w temperaturach bliskich 110-120°C lub wyższych. Zazwyczaj stosuje się w tym celu piasek lub mączkę kwarcową (21-22). Popiół lotny można wprowadzać, gdy nie jest konieczne zastosowanie zawiesiny o dużej gęstości lub gdy potrzebny jest materiał o małej gęstości, z uwagi na możliwość przemieszczania się lub załamania górotworu. Optymalnym dodatkiem jest zazwyczaj około 53-40% SiO₂ (21, 22). Zastosowanie popiołu lotnego jest często korzystne, ale nie zawsze. Rozbieżność ta wynika z faktu, że krzemionka w popiele nie zawsze jest obecna wyłącznie w szkliwie i nie zawsze jej ilość pozwala zmaksymalizować powstawania uwodnionych krzemianów wapnia. Jeżeli krzemionka z popiołu zawarta jest w mulicie A₃S₂, wtedy nie ulega przereagowaniu podczas wiązania i twardnienia cementu wiertniczego. Destrukcja

normally unsuitable for use in deep wells (14, 21, 22). Also, it should be borne in mind that, should there have been any miscalculation of the slurry density during preparation of the cement slurry, one could not readily alter the cementing formulation with Class C cement and microspheres to correct for such a discrepancy after the slurry has been prepared.

f) Strength retrogression inhibition

Pfa is sometimes employed to prevent compressive strength retrogression in slurries containing Class G, H, E or F cement at ca. 110-120°C or above. Normally silica sand or silica flour is employed (21, 22). Fly ash can be utilised where high density slurries are not necessary, or where lower density slurries are needed to prevent lost circulation or formation breakdown. The optimal amounts are usually (21-22) around 35-40% SiO₂. Pfa has often been successful, but sometimes not so. These apparently contradictory observations appear to be due to the silica in pfa needing ideally to be in the glassy phase at the optimum level, in order to maximise formation of hydraulic calcium silicate hydrate. Where the silica is present in fused mineral phases in the pfa, such as mullite A₃S₂, such silica is not so readily available to undergo cementitious reaction within the hydrating oilwell cement. Cement degradation with fly ash extender has been reported as occurring above 232°C and is probably the result of alkaline contaminants in the fly ash. Such contaminants can slowly react and form substituted calcium silicate hydrates, notably reyerite, an alkaline variant of truscottite, Ca₇(Si₄O₁₀)(Si₈O₁₉)(OH)₄H₂O (C₇S₁₂H₃), with deleterious effects for the hardened cement (14).

If pfa is to be considered for strength retrogression inhibition, in oilwell cement slurries under hydrothermal conditions, then the pfa composition should first be checked for acceptable glass content and suitable laboratory simulations carried out prior to actual usage. It should be emphasised that strength retrogression inhibition requires the presence of sufficient silica in the pfa. For this reason high lime fly ashes should not ordinarily be employed for this particular purpose.

g) Drilling mud-to-cement conversion

Pfa has potential as an alternative to ground granulated blastfurnace slag in drilling mud to cement conversion. Ggbs together with an alkaline activator such as sodium hydroxide plus sodium carbonate (to which some lignosulphonate retarder is added to control thickening time) are added to water-based mud to produce the cementitious slag slurry. Development wells in the Gulf of Mexico and elsewhere have been successfully cemented with the slag mix, which has avoided mud-cement contamination problems and eliminated the need for expensive spacer fluids (23-26).

For such an application, high silica fly ash, which unlike ggbs (23-26), has no intrinsic hydraulicity, would need to be similarly alkaline activated and require the addition of a source of lime (including perhaps some Portland cement), so as to produce a suitable calcium silicate hydrate (C-S-H) bonded material. Alternatively, a high lime fly ash might suffice, which does have some intrinsic hydraulicity.

materiału cementowego zawierającego popiół lotny ma miejsce w temperaturach powyżej 232°C i jest prawdopodobnie efektem obecności alkaliów w popiele. Alkalia te reagują z bardzo małą szybkością i tworzą uwodnione krzemiany takie, jak rejeryt, który jest pochodną truskotyty $\text{Ca}_7(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{Si}_6\text{O}_{19})(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_7\text{S}_{12}\text{H}_3$) z alkaliami wbudowanymi w strukturę, co powoduje zniszczenie stwardniałego zaczynu (14).

Jeżeli popiół lotny jest rozważany jako dodatek powstrzymujący spadek wytrzymałości w warunkach hydrotermalnych, to jego skład powinien być w pierwszej kolejności analizowany pod kątem zawartości szkliska, jak również niezbędne są testy z symulacją warunków, w jakich będzie potencjalnie zastosowany. Należy podkreślić, że popiół, który dodaje się aby zapobiec spadkowi wytrzymałości, powinien zawierać dostatecznie dużo krzemionki. Z tego względu popioły wysokowapniowe nie mogą być w tym celu zastosowane.

g) Przejście od płuczki wiertniczej do cementu

Popiół lotny jest potencjalnie alternatywnym materiałem dla granulowanego żużla wielkopieczowego, umożliwiającym przejście od płuczki do cementu. Granulowane żużle wielkopieczowe dodaje się wraz z aktywatorem alkalicznym (wodorotlenek sodu lub węglan sodu) oraz domieszką opóźniającą wiązanie (lignosulfonian) do zawiesiny wodnej w celu nadania jej właściwości cementujących. Szyby naftowe w Zatoce Meksykańskiej czy gdzie indziej z powodzeniem cementowano przy użyciu mieszanki żużlowej, dzięki czemu uniknięto problemów z zanieczyszczeniem materiału płuczki i wyeliminowano kosztowne środki uszczelniające (23-26).

Dla tego rodzaju aplikacji popiół lotny krzemionkowy, który w przeciwieństwie do granulowanego żużla wielkopieczowego (23-26) nie wykazuje właściwości hydraulicznych, powinien zostać poddany aktywacji alkalicznej. Wymaga więc obecności wapna, na przykład pochodzącego z cementu portlandzkiego, w celu wytworzenia odpowiedniej ilości uwodnionych krzemianów wapnia (C-S-H) stanowiących czynnik spajający. Wysokowapniowy popiół lotny mógłby tu wystarczyć, ale nawet w tym przypadku konieczna byłaby domieszka aktywatora alkalicznego oraz pewien dodatek wapna (albo źródła wapna), w celu wytworzenia dostatecznej ilości C-S-H i uzyskania wytrzymałości na ściskanie umożliwiającej skuteczne zaczopowanie otworu. Podobnie jak w przypadku granulowanego żużla wielkopieczowego potrzebne są dalsze prace, w celu przezwyciężenia trudności i ograniczeń, związanych na przykład z zastosowaniem typowych dla płuczek wiertniczych urządzeń do wytwarzania, mieszania i podawania zawiesiny, następnie z oddziaływaniem płuczki na otoczenie pozbawione wody oraz z kontrolowaniem zmian właściwości mechanicznych i trwałości stwardniałego produktu w środowisku szybu. Pomimo tego, dla zastosowań popiołu lotnego w wiertnictwie można znaleźć niszę taką, jak dla granulowanego żużla wielkopieczowego, ale jego aplikacja musi być poprzedzona odpowiednimi testami i symulacjami.

Even here alkaline activation is likely to be necessary and some addition of lime (or source of lime) would also be appropriate to produce sufficient C-S-H for giving an adequate compressive strength for sealing the casing downhole.

Again here, as with ggbs, more work is required to overcome the limitations of such an approach, like the difficulties in using mud handling equipment for mixing the slurries involved, its unsuitability in non-aqueous mud systems, and the need to address the displacement mechanics and durability of the hardened product in well environments. Nevertheless pfa should find a niche here like ggbs for cementing some wells, but adequate simulated tests need to be undertaken first before utilising in the field.

h) Use in Arctic cementing

At low temperatures, particularly in the permafrost conditions found in Arctic cementing operations in Alaska, Canada and Russia, calcium aluminate cement (CAC), otherwise known as high alumina cement (HAC) can thicken (set) and harden suitably around 0°C, by the formation primarily of CAH_{10} during hydration. CAC is normally diluted for such usage by 50% by weight of pozzolan, especially pfa. This lowers the heat of hydration evolved and minimises the risk of permafrost damage when cementing surface and conductor casings in a frozen environment (27-29). Fuller details of this particular low temperature application of CAC have been given (14, 22, 24).

i) Possibilities for geothermal well cementing

For the reasons given in Section 4(f) under strength retrogression inhibition, fly ash is not recommended as an extender *per se* for Portland-based oilwell cements in geothermal wells (14).

However, hydrothermal treatment of calcium aluminate-fly ash – sodium metaphosphate cements has shown promise as a cement component in connection with the designing and formulating of lightweight calcium phosphate cement (LCPC) slurries of density 1.3 g/cm³ or less for geothermal wells (30). Class F (high silica) fly ash has a mullite phase A_3S_2 as one of its major chemical components. Furthermore its fineness of approximately 10000 cm²/g together with its inexpensive nature compared with that of ordinary Portland and calcium aluminate cements suggested its use as the cement-forming solid reactant counterpart for the sodium metaphosphate (NaPO_3)_n liquid reactant and also a blending material with calcium aluminate cement. Fly ash/calcium aluminate cement blends of 70/30 wt appeared to be the most beneficial in these experiments. The combination of a well formed analcime phase $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ and moderately grown hydroxyapatite crystals $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ gave a compressive strength of over 25 MPa and a porosity of below 40% after autoclaving for 24 hours at 300°C. Whilst systems such as this (30) show potential as geothermal cements, not very much has been published concerning the long term stability of these systems to corrosive brines, and it is considered prudent to restrict the use of ultralow density systems to applications where formation fluids are relatively clean (14).

h) Prace cementacyjne w warunkach panujących w Arktyce

W niskich temperaturach, szczególnie w warunkach wiecznej zmarzliny panujących podczas prac cementacyjnych w Arktyce, na Alasce, w Kanadzie i w Rosji wiążąc i twardnieć mogą cementy glinowe (CAC), zwane w literaturze anglojęzycznej wysokoglinowymi (HAC). W temperaturach około 0°C, tworzy się w nich, jako produkt pierwotny, uwodniony glinian wapnia CAH_{10} . Cement glinowy rozcieńcza się przez dodatek około 50% wagowych pucolany, przeważnie popiołu lotnego. W ten sposób zmniejsza się ciepło hydratacji i minimalizuje ryzyko uszkodzenia wiecznej zmarzliny podczas cementowania powierzchni i ścian obudów w zamrożonym otoczeniu (27-29). Więcej szczegółów dotyczących zastosowań cementów glinowych w niskich temperaturach podano w cytowanych pracach (14, 22, 24).

i) Możliwości zastosowań w pracach cementacyjnych w orwiertach geotermicznych

W punkcie 4f odnoszącym się do zagadnienia przeciwdziałania utracie wytrzymałości przez tworzywo otrzymane z cementu wiertniczego omówiono przyczyny, które tłumaczą nieprzydatność do tego celu popiołów lotnych jako dodatków do cementów wiertniczych bazujących na cemencie portlandzkim, przeznaczonych do prac w warunkach geotermicznych (14). Jednakże wyniki badań tworzyw składających się z glinianów wapnia, popiołów lotnych i metafosforanu sodu, poddanych obróbce hydrotermalnej wypadły tak obiecująco, że zaprojektowano i sporządzono, w oparciu o cement fosforanowy, serię zawieszin, które skierowano do prac w odwiertach geotermicznych. Zawiesziny te charakteryzowały się niewielką gęstością, około 1,3 g/cm³ lub mniej (30). Jednym z głównych składników krzemionkowego popiołu lotnego (klasy F) jest mulit A_3S_2 . Miałkość tego popiołu kształtuje się na poziomie około 10000 cm²/g, a w porównaniu z cementem portlandzkim czy cementem glinowym pozyskanie go nie wymaga nakładów finansowych. Wszystkie te cechy przemawiają za wykorzystaniem popiołu jako stałego składnika spoiwa w mieszaninie z cementem glinowym, wchodzącego w reakcję z metafosforanem sodu $(NaPO_3)_n$ obecnym w fazie ciekłej zaczynu. Mieszaniny popiołu lotnego z cementem glinowym w proporcji 70/30 okazały się w tym eksperymencie najlepsze. Połączenie doskonale wykrystalizowanej fazy analcymowej $NaAl(SiO_3)_2 \cdot H_2O$ z miernie wykształconymi kryształami hydroksyapatytu $Ca_5(PO_4)_3OH$ dało w efekcie tworzywo o wytrzymałości powyżej 25 MPa i porowatości mniejszej od 40%; materiał ten wytworzono podczas 24 – godzinnej obróbki hydrotermalnej w temperaturze 300°C. O ile mieszaniny takie jak opisana (30) mogą być potencjalnie stosowane jako cementy w warunkach geotermicznych, niewiele wiadomo na temat ich odporności na długotrwałe oddziaływanie czynników korozyjnych w postaci stężonych roztworów soli. Należy się zastanowić, czy zastosowań omawianych zawieszin o małej gęstości nie należy ograniczyć do górotworów, których wody są stosunkowo czyste (14).

5. Conclusion

From the applications described, it is clear that high silica fly ash either in an extended cement or as a component of a special well cementing composition can be successfully employed in a number of downhole situations in well cementing. High lime fly ash, however, has only limited usage in well cementing and tends to be more variable in its composition. The deletion of the actual fly ash specification from API Specifications 10 and 10A and its non appearance as yet in ISO 10426-1 is inappropriate, since the material is regularly utilised in numerous well cementing formulations of the types discussed in this article, and also because its quality is important for securing good well cementing jobs in the field.

Literatura / References

1. American Petroleum Institute: API Bulletin on Well Cement Nomenclature, API BUL 10C, 3rd Edition, April 15, 1984, Washington DC, API (1984).
2. British Standards Institution: EN 197-1: 2000 Cement – Composition, Specifications and Conformity Criteria. Part 1. Common Cements, BSI, London, (2000).
3. American Petroleum Institute: Specification for Materials and Testing for Well Cements, API Specification 10, 3rd Edition, July 1, 1986, Washington DC, API (1985).
4. American Petroleum Institute: Specification for Materials and Testing for Well Cements, API Specification, 4th Edition, August 1, 1988, Washington DC, API (1988).
5. American Petroleum Institute: Specification for Materials and Testing for Well Cements, API Specification 10, 5th Edition, July 1, 1990, Washington DC, API (1990).
6. American Petroleum Institute: Specification for Well Cements, API Specification 10A, 21st Edition, September 1, 1991, Washington DC, API (1991).
7. American Petroleum Institute: Specification for Cements and Materials for Well Cementing, API Specification for Cements and Materials for Well Cementing, API Specification 10A, 22nd Edition, January 1, 1995, Washington DC, API (1995).
8. American Petroleum Institute: Recommended Practice for the Testing of Well Cements, 23rd Edition, API RP 10B. API, Washington DC, December 1997, Addendum 1 October 1999.
9. International Organisation for Standardisation: Petroleum and National Gas Industries – Well Cements and Materials for Well Cementing – Part 2: Testing of Well Cements, ISO 10426-2, 1st Edition, ISO, Geneva, 2003.
10. International Organisation for Standardisation: Petroleum and National Gas Industries – Well Cements and Materials for Well Cementing – Part 1: Specification, ISO 10426-1, 2nd Edition, ISO, Geneva, 2005.
11. F. M. Lea: 'The Chemistry of Cement and Concrete'. Edward Arnold (Publishers) Ltd, London (1970).
12. D. K. Smith: 'Cementing'. Revised Edition, Society of Petroleum Engineers of AIME, New York (1987).
13. H. F. W. Taylor: 'Cement Chemistry'. Academic Press, London, San Diego (1990).
14. E. B. Nelson: 'Well Cementing', Schlumberger Educational Services, Houston, Texas (1990).
15. D. K. Smith: A new material for deep well cementing. Journal of Petroleum Technology No. 3, 59-63 (1956).

5. Podsumowanie

Przedstawione przykłady aplikacji krzemionkowych popiołów lotnych pokazują, że popioły te, wprowadzane jako składniki cementów lub jako składniki mieszanek spoiwowych, mogą znaleźć wiele zastosowań w wiertnictwie, w różnych rodzajach prac cementacyjnych. Wykorzystanie popiołu lotnego wysoko-wapniowego jest jednakże ograniczone, z uwagi na zmienność składu. Usunięcie popiołów z wytycznych API 10 i 10A, jak również brak, jak dotychczas, specyfikacji popiołu w normie ISO 10426-1 okazało się posunięciem niezbyt fortunnym, ponieważ materiał ten jest często stosowany w wiertnictwie jako składnik zawieszin do wielu aplikacji, co zostało omówione w prezentowanej pracy. Jakość popiołu jest z tego względu bardzo istotna dla zapewnienia właściwego przebiegu prac cementacyjnych.

16. F. E. Hooke, E. F. Morris and R. B. Rosene: Silica-lime systems for high temperature cementing applications. SPE Paper 3447, Society of Petroleum Engineers Annual Meeting, New Orleans, Louisiana (1971).
17. J. Bensted: Special oilwell cements. *World Cement* 23, No. 11, 40-45 (1992).
18. J. Bensted: Developments with oilwell cements, in 'Structure and Performance of Cements', 2nd Edition. (Ed. J. Bensted and P. Barnes), pp. 237-252. Spon Press, London and New York (2002).
19. J. Bensted: Slag cements for oilwell construction, *World Cement* 27, No. 1, 57-64 (1996).
20. J. Bensted: API Class C rapid-hardening oilwell cement. *World Cement* 22, No. 5, 38-41 (1991).
21. J. Sřrbř: 'Sementerig', (Cementing), Universitetsforlaget, Oslo (1982).
22. J. Bensted: Admixtures for oilwell cements, in 'Concrete Admixtures Handbook – Properties, Science and Technology', 2nd Edition, (Ed. V. S. Ramachandran), Chapter 18, pp 1077-1111, Noyes Publications Inc, Park Ridge, New Jersey (1995).
23. L. H. Eilers and R. L. Root: Long term effects of high temperature on strength retrogression of cements. Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 5028 (1976).
24. A. H. Hale and K. M. Cowan: Solidification of water-base muds U.S. Patent 5,058,679 (1991).
25. K. Javanmardi, K. D. Flodberg and J. J. Nahm: Mud-to-cement technology proven in offshore drilling project. *Oil & Gas Journal* 49-51, 54-57, 15th February 1993.
26. S. Bell: Mud-to-cement technology converts industry practices. *Petroleum Engineer International* 65, No 9, 51-52, 54-55 (1993).
27. J. Bensted: High alumina cement – Present state of knowledge. *Zement-Kalk-Gips* 46 (9), 560-566 (1993)
28. J. Bensted: Cementi calcii aluminosi nella cementazione dei pozzi/Calcium aluminate cements in well cementing. *L'Industria Italiana del Cemento* No. 740, 150-165 (1999).
29. R. Cather, J. Bensted, A. Croft, C. M. George, P. C. Hewlett, A. J. Majumdar, P. J. Nixon, G. J. Osborne and M. J. Walker: Concrete Society Technical Report No. 46: Calcium Aluminate Cements in Construction – A Reassessment. 63pp. The Concrete Society, Slough (1997).
30. T. Sugama: Hydrothermal treatment of calcium aluminate – fly ash – sodium metaphosphate cements. *Advances in Cement Research* 9, No. 34, 65-73 (1997).