

## ВЛИЯНИЕ НА ДОБАВКАТА ОТ ПРИРОДЕН ЗЕОЛИТ (КЛИНОПТИЛОЛИТ) ВЪРХУ ТЕХНОЛОГИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИ НА ОЛЕКОТЕНИ (ОБЛЕКЧЕНИ) ЦИМЕНТОВИ ТАМПОНАЖНИ РАЗТВОРИ ЗА СОНДАЖНИ ЦЕЛИ СЪС СПЕЦИАЛНО ПРЕДНАЗНАЧЕНИЕ

Славейко Цветков<sup>1</sup>, Милко Харизанов<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, E-mail: sltvetkov@mail.bg

**РЕЗЮМЕ.** В предложената статия се разглежда актуален проблем, свързан с използването на природни и модифицирани зеолити (в частност клиноптилолит) като олекотяващи добавки за циментови и тампонажни разтвори със специално предназначение. Изследването е фокусирано върху усъвършенстването и лабораторен анализ на облекчени тампонажни циментови разтвори. В лабораторни условия е изследвано влиянието на природните минерали – зеолити близки по химичен състав до клинкера на портланд циментите върху технологичните параметри на облекчените циментови разтвори (плътност, водоциментов фактор, добив, реологични параметри, филтрационни свойства, седиментационна устойчивост, обемни контракции, якости на камъка и др.). Разработването на рецептури за олекотени циментови разтвори, чрез елемент на новост в предложението за облекчаваща добавка на зеолити се прави с цел усъвършенстване на технологията при укрепване и изолиране на пластове в условията на аномално ниско пластово налягане (АНПН) – при циментиране, тампониране, изолиране и ликвидирание на сондажи. Проектирани и препоръчани са примерни технологични параметри на разтвора, за промишлено използване.

### INFLUENCE OF EXTENDER ADDITIVES – NATURAL ZEOLITES (CLINOPTILOLITE) ON DEVELOPMENT CHARACTERISTICS OF THE NEW LOW DENSITY CEMENTING SYSTEMS FOR WELL CEMENTING

Slaveyko Tzvetkov<sup>1</sup>, Milko Harizanov<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, e-mail: sltvetkov@mail.bg

**ABSTRACT.** This paper presents a review of base application the natural and modified forms of zeolites, in particular clinoptilolite. Preferred zeolites for use extender in cement composition (slurry) of the present embodiments include clinoptilolite. Information on performance and development characteristics of the new cementing systems were showed in this paper. The development and the laboratory analysis of low-density cement slurry and composition were investigated. The new zeolite-containing cement composition consist of portland and blast furnace slag sulfate resistant cement, water, accelerator, fluid-loss additive and dispersant - plasticizer. The design cement composition were laboratory tested for density, mobility (pumpability), rheological characteristics, free water, fluids loss, shrinkage, thickening times and bond compressive strength. The selection and mix property of composition ingredient projected and recommended.

### Въведение

Циментирането на сондажите (първично и ремонтно) в условията на аномално ниско пластово налягане (АНПН) и поглъщащи, слабосвързани и напукани зони от разреза на сондаж се явява сложна задача, изискваща необходимите определени технико-технологични решения (задколонен пакер, двустепенна циментация, използване на облекчени циментови разтвори, отчитане на конкретните геолого-технически условия и др.). За разрешаването на този проблем се работи главно в две направления: извършване на дву- или повече стъпални циментации или чрез намаляване плътността на циментовия разтвор. [Аризанов, В. А., С. Янакиева. 1986. *Противни течности и циментови разтвори в сондирането*. С., Техника]

Първото решение е свързано със значително усложняване на технологията на циментиране, поради което в последните години сериозно внимание се отделя на изследването и използването на т.н. облекчени (олекотени) циментови разтвори. Използването на облекчен циментов разтвор при конкретни геолого-технически

условия позволява да се съкратят разходите при укрепване и изолиране на пластове - циментиране, тампониране, изолиране и ликвидирание на сондаж, като се гарантира качество и надеждност на горепосочените технологични операции чрез необходимите структурно-механични и технологични параметри на циментовият разтвор и камъка, а също така и херметичност на извънтръбното пространство на сондажа.

За приготвяне на облекчени циментови разтвори в зависимост от изискванията на сондажната технология и условията при които се извършват циментации се използват основно следните видове сухи тампонажни цименти:

- тампонажен цимент на основата на портланд цимент;
- тампонажен цимент на основата на доменни шлаки (шлаков цимент).

За понижаване плътността на циментовите разтвори се използват различни добавки като (1) бентонит, (2) атапулгит, (3) диатомит, (4) перлит, (5) пуцоланови

добавки, (6) гилсонит, (7) пепелни, К; Na силикати, (8) различни видове микросфери, (9) нефт, (10) азот/или въздух и др.

По отношение на плътността на полученият циментов разтвор, тампонажните цименти се подразделят на следните групи:

- леки разтвори – до  $1,4 \text{ kg/dm}^3$ ;
- облекчени разтвори -  $1,4 - 1,65 \text{ kg/dm}^3$ ;
- нормални разтвори –  $1,65 - 1,95 \text{ kg/dm}^3$ ;
- утежнени разтвори –  $1,95 - 2,30 \text{ kg/dm}^3$ ;
- тежки разтвори над  $2,30 \text{ kg/dm}^3$ .

Плътността на тампонажните разтвори може да се намали технологично по няколко начина:

- чрез понижаване плътността на твърдата фаза – добавяне към цимента на леки (активни или инертни) пълнители с много по-малка плътност от свързващият материал;

- приготвяне на разтвори без добавки от свързващи материали с по голяма (отколкото нормалните циментови разтвори) относителна повърхност и водопотребност;

- чрез добавяне към цимента на свързващи водата реагенти, което позволява да се повиши водоциментовият фактор;

- чрез понижаване плътността на течната фаза – заменяне на водата с течност с по-малка плътност: нефтоемулсионни и нефтоциментови разтвори;

- приготвяне на разтвори от свързващи вещества на основата на синтетично полимери и смоли с по-малка плътност от тампонажните циментови разтвори ;

- чрез въвеждане в циментовият разтвор на голям обем газообразна фаза – азот или въздух: аерирани и пеноциментови разтвори.

Трябва да се отбележи и да се има предвид, че физико-химичните свойства, състава и съдържанието на повечето облекчаващи добавки влияят съществено върху технологичните свойства на циментовият разтвор (плътност, водоциментов фактор, разтекаемост, добив, реологични параметри, филтрационни свойства, седиментационна устойчивост, обемни контракции, срокове на свързване и др.); изолационните и якостни свойства на полученият циментов камък, а също така и на процесите на приготвяне, нагнетяване и заместване на разтворите в извънтръбното пространство на сондажа. [Лилков, В., С. Янакиева, К. Величкова. 1994. *Олекотяваща добавка за тампонажен цимент. Влияние върху физикомеханичните свойства на цимента.* 7 Международна конференция по Механика и технология на композиционните материали. С.]

Олекотяването на тампонажните циментови разтвори с помощта на леки (активни или инертни) добавки води до намаляване на количеството на цимента в единица обем от разтвора, увеличаване на добива циментов разтвор и основно до понижаване якостта и увеличаване на проникваемостта на циментовият камък. По тази причина основният принцип при проектирането на олекотени тампонажни циментови разтвори е намиране на активни добавки, с химичен състав близък до клинкерните минерали, който активно

да участва в синтеза на якостните свойства на циментовият камък при необходимите технологични параметри на разтвора по време на циментацията в сондажите. Към настоящият момент използваните посочени различни добавки и реагенти за понижаване плътността на циментовите разтвори са инертни по отношение на цимента и практически неучастват в процеса на структурообразуване. Луценко, Н. А., Н. А. Финогенов. 1965. *Облегченные цементные растворы для бурения нефтяных и газовых скважин.* Киев, Техника.

Поради проявената активна дейност при структурообразуване, ускоряване процеса на втвърдяване, наличие на ранна якост, ниска плътност, добра подвижност и седиментационна устойчивост предложението за използване на природни зеолити като добавка е ново и актуално през последните години в световната сондажна практика. На този етап няма публикувана научна или техническа информация за използването на природните зеолити, като олекотяваща добавка в циментовите и тампонажни разтвори за сондажни цели използвани в нашата сондажна практика.

Наличието на големи залежи от природни зеолити, в частност клиноптилолит, у нас - S&B Industrial Mineral S. A. - "Бентонит" АД, гр. Кърджали, обуславя икономически изгодното използване и изследване на зеолитите в качеството им на облекчаваща добавка за подобряване на някои характеристики на циментови и тампонажни разтвори със специално предназначение, използвани за сондажни цели.

Близките в структурно отношение природни зеолити и минералите на клинкера (алит, белит, целит и трикалциев алуминат), предполага активна намеса на природните минерали при концентрации от 5 до 75 wt. % в процеса на хидратация и механизма на действие включващ: адсорбция на остатъчната вода, модификация на хидросиликата C-S-H (II) gel и ниското относително тегло на добавката спрямо това на цимента. Като са налице ранното втвърдяване, висока якост, намаляване до пълно отсъствие на обемната контракция и проникваемостта на циментовият камък, както и положителното влияние върху технологичните параметри на циментовият разтвор – ниска плътност до  $1300 - 1400 \text{ kg/m}^3$ , висок добив циментов разтвор, необходима подвижност, седиментационна устойчивост, реология и филтрационни свойства.

В България клиноптилолитовите зеолити, утаечни и вулканично-утаечни минерали от олигоценевия период на образуване, са най-широко разпространени в Северо-източните Родопи, с мощност на пласта 100-120 m дълбочина и площ от няколко стотин километра. Клиноптилолитът е основния минерал, като количеството му достига до 90% от състава на скалата, а като примеси към него най-често се откриват минералите:  $\alpha$ -кварц, тридимит, кристобалит, K-Na шпат, Na-Ca шпат, биотит, хризотил. Едрината на зърната му варират от хилядни части на милиметъра до 0.05-0.08 mm. Зеолитите са изградени от  $(\text{AlO}_4)$  и  $(\text{SiO}_4)$  тетраедри, свързани по между си чрез кислородните атоми по различен начин, но обединени, така, че се образуват триизмерни комплексни

кристални структури с разположени в определен ред микрокухини и канали (пори) с диаметър от молекулен порядък.

Химичният състав на клиноптилолита се дава с обобщената формула  $(\text{Na}_2\text{O})_{0,7} (\text{CaO})_{0,1} (\text{K}_2\text{O})_{0,15} (\text{Al}_2\text{O}_3)_{8,5-10,5} (\text{SiO}_2)_{6-7} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Високата селективност на зеолитите по отношение на металните катиони с големи размери се дължи на наличието в структурата им на силициево-кислородните пръстена. Клиноптилолитът притежава следните по-важни физикохимични характеристики: добра механична якост (по Моос 3.5-4); плътност 2.16 g/cm<sup>3</sup>; йонообменач капацитет ≈ 2.16 мгeq/g.

Актуалността на проблема изисква научна обосновка и практическо решение на въпросите на избор на олекотяваща добавка и оптимизиране на технологичните параметри на облекчените циментови разтвори и полученият циментов камък.

Цел на настоящото изследване е да се изучи и определи влиянието на природните зеолити (в частност клиноптилолит и модифицираните му форми) като олекотяваща добавка върху технологичните параметри и якостните характеристики на олекотени циментови разтвори използвани в сондажната практика

## Експериментална част

Използвани са сулфатуустойчив портланд и шлаков тампонажен цимент, както следва:

- API Class G Type HRS black label (Dyckerhoff well cement);

- CEM III A-S 42,5N – SR (Девня цимент Italcementi Group)

Химико-минералогичният състав на използваните цименти и цимента за сравнение е представен в Таблица 1.

Таблица 1.

Химичен състав и компоненти на циментите

Химичен състав и компоненти, (%) съдържание	CEM I 42,5N - SR	API Class G Type HRS	CEM III A-S 42,5N - SR
SiO <sub>2</sub>	n/a	22,4	21,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n/a	3,6	4,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n/a	4,4	5,02
CaO	n/a	64,3	65,44
SO <sub>3</sub>	2,37	2,3	0,4
MgO	1,35	0,7	1,28
Общо съдържание на (Na <sub>2</sub> O) еквивалент	0,63	0,57	n/a
Cl <sup>-</sup>	0,01	-	0,01
Клинкер минерали, (%) съдържание			
C <sub>3</sub> S	61,68	54,3	63,0
C <sub>2</sub> S	16,05	n/a	15,0
C <sub>4</sub> AF	15,78	n/a	15,0
C <sub>3</sub> A	2,31	2,2	3,9
C <sub>3</sub> A+C <sub>4</sub> AF	18,09	17,7	19,0
Неразтворим остатък	0,21	0,1	0,25
Загуби при наляване	2,30	1,00	n/a

Като олекотяваща добавка е използван природен зеолит(клиноптилолит) от S&B Industrial Mineral S. A.-“Бентонит”АД, гр. Кърджали, фракция А 0–0,08 mm и киселиномодифициран зеолит (клиноптилолит) Н - форма със следните характеристики представени в таблица 2.

Изследванията са извършени в лаборатории на МГУ “Св. Ив. Рилски”, София.

Подготовката на пробите чист и олекотен циментов разтвор и изпитанията са проведени съгласно API Specification for materials and testing for well cements, API Spec 10, както следва: водоциментов фактор, относително тегло, свободна вода, реология, филтрационни свойства и др.

Сроковете на свързване са определени с иглата на Vicat съгласно стандарт и методика ASTM C191 при отлежаване на пробите във водна баня при температури 38 и 60 ± 2°C.[ Fyten G., K. Luke, C. Quinton, J. E. Griffith. 2005. *Development and use of a cost-effective, low-density cementing system for reducing (ECDs) and obtaining improved pipe/cement/ formation bonding.* SPE 96107.]

Таблица 2.

Химичен състав на използваните зеолити

Химичен състав и компоненти, (%) съдържание	Зеолит (клиноптилолит), фракция А 0–0,08 mm	
	Природен зеолит	Киселинно модифицирана форма
SiO <sub>2</sub>	67,81	73,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,34	9,93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86	0,81
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,15
CaO	3,50	1,49
K <sub>2</sub> O	3,32	3,14
MgO	0,78	0,61
Na <sub>2</sub> O	0,52	0,29
Качествени показатели, (%) съдържание		
Клиноптилолит	90	
Влага	8,47	
Съотношение Si:Al	10,06	
Относително тегло, (g/cm <sup>3</sup> )	2,16	

Изследванията са извършени в лаборатории на МГУ “Св. Ив. Рилски”, София.

Сроковете на свързване са определени с иглата на Vicat съгласно стандарт и методика ASTM C191 при отлежаване на пробите във водна баня при температури 38 и 60 ± 2°C.[ Fyten G., K. Luke, C. Quinton, J. E. Griffith. 2005. *Development and use of a cost-effective, low-density cementing system for reducing (ECDs) and obtaining improved pipe/cement/ formation bonding.* SPE 96107.]

Якостните изпитания на циментовият камък (якост на едноосов натиск и якост на опън при огъване) са проведени съгласно стандарти *API Spec 10, EN 196; ASTM C109; C348; C349* за тампонажни циментови разтвори, върху циментови призми с размери 50x50x50 mm и 40x40x160 mm, кофрирани и отлежавали във водна среда при температури 38 и 60 ± 2°C и атмосферно налягане, съответно 8 и 12 часа до възрастта на изпитването на якост.

За сравнителен анализ на технологичните параметри са приготвени в лабораторни условия 2 проби чист циментов разтвор със стандартен водоциментов фактор. Основните свойства и параметри на разтворите и формираният циментов камък са представени в Таблица 3.

Таблица 3.

*Параметри на чистите циментови разтвори и циментовият камък*

Параметри на чист циментов разтвор	Проба 1 API Class G Type HRS	Проба 2 CEM III A-S 42,5N – SR
Водо/Циментов фактор (В/Ц)	0,44	0,55
Добив циментов разтвор, (dm <sup>3</sup> /s)	-	-
Плътност, (g/cm <sup>3</sup> )	1,90	1,76
Разтекаемост по конус АзНИИ, (cm)	18	20
Свободна вода, (%) за 250 cm <sup>3</sup>	1,35	1,40
Филтрация по API - 100 PSI 20°C, (cm <sup>3</sup> /30min)	936	>1000
Реология, Fann 35 SA 38°C	184/160/15	217/126/9
Пластичен вискозитет, (cP)	78	91
ПДНР, (lb/100ft <sup>2</sup> )	28	35
Срокове на свързване по Vicat		
1.) Начало на свързване 38°C / 60±2 °C, (min)	260/170	230/110
2.) Край на свързване 38±2 °C / 60±2 °C, (min)	285/195	280/155
Якост на натиск 38±2 °C		
1.) Якост на 8 часа, (MPa)	8,93	7,45
2.) Якост на 12 часа, (MPa)	12,62	10,12
Якост на опън при огъване 38°C		
1.) Якост на 8 часа, (MPa)	0,56	0,49
2.) Якост на 24 часа, (MPa)	1,02	0,98
Якост на натиск 60±2 °C		
1.) Якост на 8 часа, (MPa)	14,18	8,60
2.) Якост на 12 часа, (MPa)	18,40	12,70
Якост на опън при огъване 60°C		
1.) Якост на 8 часа, (MPa)	-	-
2.) Якост на 24 часа, (MPa)	-	-

Разработени са рецептури облекчени циментови разтвори на основата на тампонажни портланд цимент за сондажни цели и портланд-шлаков цимент. Основните изисквания при избора на концентрацията на олекотителя са: относително тегло; подвижност (помпаемост); свободна вода (седиментационна устойчивост); срокове на свързване по малки от четири часа, за необработен разтвор и повишени якостни характеристики на камъка. Като олекотяваща добавка е използван природен зеолит(клиноптилолит) от S&B Industrial Mineral S. A. -

“Бентонит”АД, гр. Кърджали, фракция А 0–0,08 mm при концентрации от 15 до 30%. Водоциментовият фактор е в границите от 0,55 – 1,00. Получен е олекотен циментов разтвор с технологични параметри: плътност от 1700 до 1530 kg/m<sup>3</sup>; разтекаемост по конус АзНИИ от 18,5 до 21 cm; свободна вода от 1,9 до 0,3 %. Основните свойства и параметри на разтворите и формираният циментов камък са представени в Таблице 4 и 5.

Таблица 4.

Основни технологични параметри на олекотени разтвори

Състав на сухата смес и водо/циментов фактор, (%)			Резултати от изследването. Параметри на олекотените разтвори.		
Цимент	Зеолит фракция A 0–0,08 mm	В/Ц	Плътност (g/cm <sup>3</sup> )	Свободна вода, (%) за 250 dm <sup>3</sup>	Разтекаемост по конус АзНИИ, (см)
80	20	0,60	1,70	1,2	18
80	20	1,00	1,52	1,3	19
85	15	0,60	1,68	1,5	19
85	15	1,00	1,52	1,9	19,5

Таблица 5.

Основни технологични параметри на разработените рецептури олекотени разтвори

Параметри на олекотени циментови разтвор – сух портланд цимент за сондажни цели API Class G Type HRS	Проба 1 Цимент 65% Зеолит 35% Вода 69,49%	Проба 2 Цимент 50% Зеолит 50% Вода 89,81%
Водо/Циментов фактор (В/Ц)	0,67	0,89
Добив, dm <sup>3</sup> /s	-	-
Плътност, (g/cm <sup>3</sup> )	1,62	1,5
Разтекаемост по конус АзНИИ, (см)	18	20
Свободна вода, (%) за 250 cm <sup>3</sup>	1,5	1,6
Филтрация по API - 100 PSI 20°C, (cm <sup>3</sup> /30min)	612	515
Реология, Fann 35 SA 38°C	106/85/27	63/50/18
Срокове на свързване по Vicat		
1) Начало на свързване 38°C, (min)	390	520
2) Край на свързване 38±2 °C, (min)	430	570
Якост на натиск 38±2 °C		
1) Якост на 8 часа, (МПа)	12,5	8,32
2) Якост на 12 часа, (МПа)	14,3	9,06

## Заклучение

Въз основа на извършената научно – изследователска работа могат да бъдат направени следните изводи:

- направен е обзор на използваните в световната практика облекчени циментови разтвори; методите за олекотяване на разтворите и използваните химични реагенти и добавки за понижаване плътността на циментовите разтвори при циментиране на сондажи;

- разработени са рецептури облекчени циментови разтвори с природни зеолити (в частност клиноптилолит) като олекотяваща добавка при концентрации от 15 до 50 %;

- лабораторните изследвания потвърждават възможността за успешното използване на природните зеолити в частност клиноптилолит като олекотяваща добавка за циментови и тампонажни разтвори. Предложените рецептури се характеризират с необходимите технологични параметри; понижената плътност практически не се отразява на якостните показатели на формираният се циментов камък.

## Литература

- Аризанов, В. А., С. Янакиева. 1986. *Промивни течности и циментови разтвори в сондирането*. С., Техника.
- Данюшевский, В. С., И. Ф. Толстых. 1973. *Справочное руководство по тампонажным материалам*. М., Недра.
- Луценко, Н. А., Н. А. Финогенов. 1965. *Облегченные цементные растворы для бурения нефтяных и газовых скважин*. Киев, Техника.
- Лилков, В., С. Янакиева, К. Величкова. 1994. *Олекотяваща добавка за тампонажен цимент. Влияние върху физикомеханичните свойства на цимента*. 7 Международна конференция по Механика и технология на композиционните материали. С.
- Fyten G., K. Luke, C. Quinton, J. E. Griffith. 2005. *Development and use of a cost-effective, low-density cementing system for reducing (ECDs) and obtaining improved pipe/cement/ formation bonding*. SPE 96107.
- API Specification for materials and testing for well cements, Specification. .

Препоръчана за публикуване от  
Катедра "Химия", МТФ