

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРНАЛІТОВОГО ШЛАМУ І ТАМПОНАЖНОГО РОЗЧИНУ НА ЙОГО ОСНОВІ

Я.Б. Тарко

ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15., тел. (03422) 42195

e-mail: jart_b@ukr.net

Предложено и обосновано использование в качестве тампонажного материала карналлитового шлама. Приведены результаты исследований по изучению состава карналлитового шлама с помощью рентгенографического анализа на дифрактометре УРС-50ИМ и трилонометрическим методом. Определен гранулометрический состав шлама. Экспериментально изучены зависимости плотности, растекаемости, седиментационной устойчивости и показателя фильтрации тампонажного раствора на основании карналлитового шлама от величины водотвердого соотношения.

The use of carnallite slime as cementation material has been offered and grounded. The results of researches of the study of carnallite slime composition by X-radiographic analysis with the use of diffractometer УРС-50ИМ and trilonometric method have been given. The granularity of slime has been determined. The dependences of density, fluidity, sedimentation firmness and filtration factor of cementation slurry on the base of carnallite slime on the value of hard water ratio have been experimentally studied.

Для проведення операцій з цементування у свердловинах, як на стадії їх будівництва, так і в процесі експлуатації, використовують переважно тампонажні портландцементи. З метою розширення ресурсної бази та здешевлення тампонажних робіт нами запропоновано використовувати для їх проведення карналітовий шлам, який є відходом магнієвого виробництва. Карналітовий шлам (КШ) являє собою щільний розплав суміші різних компонентів, а в подрібненому стані має вигляд сірого порошкоподібного продукту.

З метою вивчення складу карналітового шламу проведено його рентгенографічний аналіз. Даний метод широко застосовують для діагностики речовинного складу різноманітних матеріалів і мінеральної сировини, причому останні можуть знаходитись у різних агрегатних станах [1]. Метод до певної міри є універсальним та експресним, а його точність зрівнюється з іншими аналітичними методами, в тому числі з хімічними. Кожна мінеральна фаза має власну кристалічну структуру, яка під час взаємодії з рентгенівським випромінюванням дає індивідуальну дифракційну картину, що забезпечує її якісну діагностику. У випадку суміші мінеральних фаз отримують дифракційну картину, в якій накладаються картини кожного компоненту суміші, вміст якого знаходиться в межах чутливості методу, а інтенсивність кожної фази прямо пропорційна її кількості, що дає змогу виконати кількісну оцінку речовинного складу суміші.

Дослідження проводили на дифрактомірі УРС-50ИМ з мідним випромінювачем $\text{Cu}\alpha$, який генерує хвилі довжиною $\lambda_{\text{Cu}\alpha} = 1,54178\text{Å}$ і їх інтенсивність є оптимальною для вивчення аморфних осадів. Розгортка дифрактограми складала 2 °/хв. з тривалістю 40 хв.

Для проведення досліджень карналітовий шлам попередньо подрібнювали на валковій дробарці до фракції 0,01 мм, після чого в ступці

тонкість помелу доводили до 0,005 мм. Після квартування наважку проби 10 г розчиняли в 15 мл дистильованої води за температури 18°C, фільтрували і сушили за температури 50°C. Розчин солей висушувався до кристалізації, потім проводилось повторне розчинення одержаного осаду і висушування. На дифрактограму брали наважку кристалізованої маси з розчину, що містила водорозчинні солі шламу, і висушений залишок на фільтрі, які представлені нерозчинними компонентами.

Отримані дифрактограми зображено на рис. 1. Як видно, в обох випадках спостерігаються чіткі дифракційні рефлексії і їх розшифрування з врахуванням міжплощинних відстаней мінералів дало змогу виділити чотири водорозчинні солі: NaCl , KCl , MgCl_2 і CaCl_2 . У нерозчинній частині шламу різко виражені дифракційні максимуми, які відповідають міжплощинним відстаням MgO .

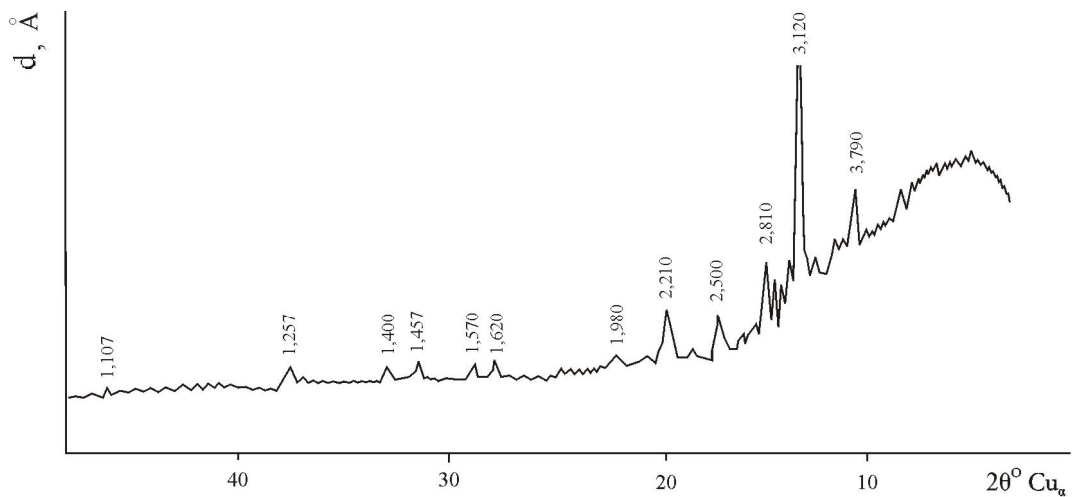
Проведення кількісного аналізу карналітового шламу за допомогою рентгенографічного аналізу вимагає проведення додаткових досліджень із застосуванням методів стандартних сумішей, методу добавок та методу внутрішнього та зовнішнього стандарту, що становить певні труднощі.

Тому, для кількісної оцінки вмісту кожного інгредієнта проведено лабораторні дослідження згідно регламенту [2]. Оцінка вмісту оксиду магнію проводилася трилонометричним методом, який базується на утворенні безколірного комплексу іонами кальцію і магнію з трилоном Б.

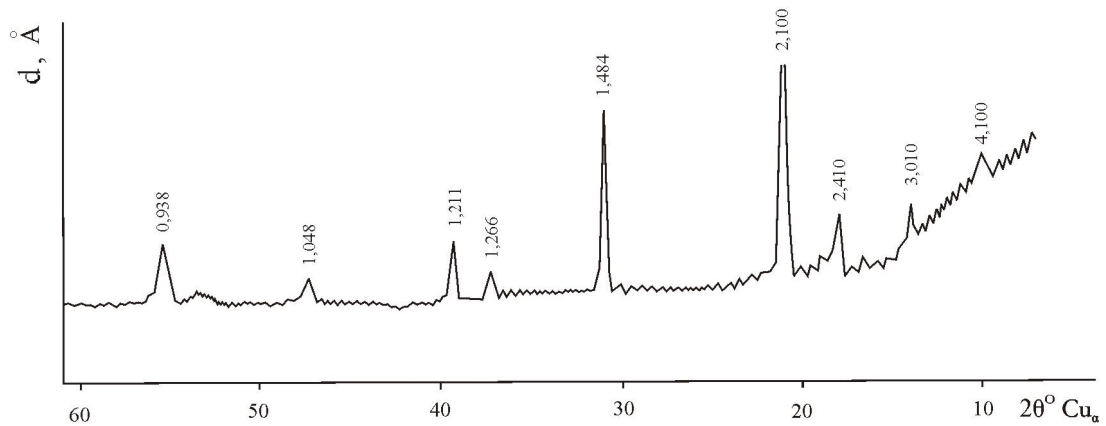
Вміст оксиду магнію у масових відсотках обчислювали за формулою

$$n_{\text{MgO}} = \frac{10,08 \cdot 10^{-4} (a - b) k V_k}{V_n H}, \quad (I)$$

де: a – об'єм трилона Б, витрачений на титрування загального магнію і кальцію; b – об'єм 0,05 Н розчину трилона Б, витраченого на тит-



а)



б)

а) водорозчинних солей; б) нерозчинного осаду; d – міжплощинні відстані, Å; $2\theta^\circ$ – кут відбиття

Рисунок 1 — Дифрактометричні криві карналітового шламу

рування водорозчинних кальцію і магнію; k – поправочний коефіцієнт до титру 0,05 Н розчину трилона Б по MgO; H – наважка; V_n – об’єм піпетки; V_k – об’єм колби; $10,08 \cdot 10^{-4}$ – титр трилона Б в перерахунку на MgO.

Визначення хлоридів магнію, кальцію, калію і натрію проводилося за відомими аналітичними методиками з дослідженням катіонного і аніонного складу. Результати досліджень з визначення хімічного складу карналітового шламу наведено у таблиці 1.

Подальші дослідження були спрямовані на визначення низки параметрів, які характеризують властивості карналітового шламу та тампонажного розчину на його основі.

Тампонажні суспензії в статичному стані повинні бути седиментаційно стійкими, а в динамічних умовах – зберігати свої фільтраційні та реологічні властивості протягом всього часу,

необхідного для транспортування розчину в заданий інтервал свердловини.

До основних характеристик тампонажних матеріалів відносяться густина, гранулометричний склад і об’ємна насипна маса сухого тампонажного порошку, а також властивості їх розчинів залежно від співвідношення твердої та рідкої складових.

Густину карналітового шламу визначали пікнометричним методом і розраховували за формулою

$$\rho_{KШ}^{20} = \frac{\rho_p \Delta P}{P_3 - P_2 + \Delta P}, \quad (2)$$

де: $\rho_{KШ}^{20}$ – густина карналітового шламу за температури 20°C , віднесена до густини води за температури 4°C ; ρ_p – густина вуглеводневої

Таблиця 1 — Хімічний склад дослідної партії карналітового шламу

Матеріал	Інградієнти, % мас.					
	MgO	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	NaCl	SO ₄ ²⁻
КШ	45,7	18,2	0,62	20,0	5,5	0,013

Таблиця 2 — Гранулометричний склад дослідної партії карналітового шламу

Розмір частинок, мм	1,0-0,2	0,2-0,175	0,175-0,149	0,149-0,125	> 0,125
Масовий вміст частинок, %	32,62	4,73	7,86	9,35	45,44

Таблиця 3 — Густина тампонажного розчину на основі КШ залежно від відношення В/Т

Параметри	Тампонажний розчин на основі карналітового шламу				
В/Т	0,35	0,40	0,45	0,50	0,60
ρ, кг/м ³	1870	1854	1802	1762	1660

Таблиця 4 — Розтічність тампонажного розчину на основі КШ залежно від співвідношення В/Т

Рідина	В/Т	Діаметр кола розтікання, см	
		мінімальний	максимальний
Вода	0,35	11	13
"-	0,40	15	17
"-	0,45	18	19
"-	0,50	21	23

рідини за температури 20°C; $\Delta P = P_1 - P_0$; P_0 – маса порожнього пікнометра; P_1 – маса пікнометра з наважкою; P_2 – маса пікнометра з наважкою та рідиною; P_3 – маса пікнометра з рідиною.

Середня густина карналітового шламу за даними проведених досліджень становить 2340 кг/м³, а об'ємна насипна маса – 1800 кг/м³.

Як видно, досліджуваний тампонажний матеріал має майже на 25% меншу густину порівняно з аналогічним показником портландцементів і приблизно рівну з ними об'ємну насипну масу.

Важливою характеристикою тампонажного матеріалу є його дисперсність, від чого залежать седиментаційні властивості розчину та швидкість реакцій гідратації. Гранулометричний склад карналітового шламу визначався за допомогою ситового аналізу і його результати наведено у таблиці 2.

З отриманих даних видно, що дисперсні частинки даної експериментальної партії карналітового шламу помітно крупніші портландцементів, в якому масова частка з розміром до 0,08 мм складає не менше 85%.

Для вивчення властивостей тампонажного розчину на основі карналітового шламу проведено комплекс стандартних досліджень, які передбачено відповідними регламентами з проведення тампонажних робіт [3, 4]. Властивості цементного розчину залежать від багатьох чинників і визначаються хіміко-мінералогічним складом, водоцементним (водотвердим) відношенням, режимом перемішування, температу-

рою, тиском та ін. Якість цементування визначається, в основному, густиною цементного розчину, його седиментаційною стійкістю, водовіддачею (показником фільтрації), рухливістю (розтічністю), а також характеристиками цементного каменю.

Густину розчину в проведених експериментах змінювали в ході його приготування, беручи різне співвідношення в суспензії рідкої та твердої фаз, тобто, в даному випадку, змінюючи водотверде відношення (В/Т). Результати вимірів густини тампонажного розчину аерометром АГ-1 представлено у таблиці 3.

Визначення рухливості (розтічності) цементного розчину проведено найпоширенішим методом, а саме дослідженнями згідно із стандартною методикою за допомогою конуса АзНИИ, за якою вважається задовільною рухливість, яка характеризується діаметром круга розтікання не менше 18 см. Зазначимо, що цей параметр в даному випадку характеризує тампонажний розчин лише в статичному стані.

Результати дослідів з визначення розтічності тампонажного розчину на основі карналітового шламу залежно від величини водотвердого співвідношення наведено у таблиці 4.

З наведених даних випливає, що нормальне розтікання розчину забезпечується за величини водотвердого відношення 0,45.

Як вже зазначалось, значний вплив на характеристики цементного каменю та якість тампонажних робіт має седиментаційна стійкість цементного розчину. Цей параметр тампонажного розчину в першу чергу залежить від ступеня дисперсності матеріалу, питомої поверхні

Таблиця 5 — Результати визначення седиментаційної стійкості тампонажного розчину на основі КШ

Кількість КШ, г	Кількість води, см ³	В/Т	Початковий об'єм розчину, см ³	Об'єм цементного розчину, що осів, см ³	Об'єм відокремленої води, см ³	Коефіцієнт водовідділення, %
450	157,5	0,35	250	247,5	2,5	1,0
400	160,0	0,40	250	225,0	25,0	10,0
325	168,7	0,45	250	205,0	45,0	18,0
300	150,0	0,50	250	195,0	55,0	24,0

Таблиця 6 — Результати дослідження по визначенню показника фільтрації тампонажного розчину на основі КШ

Кількість цементу, г	Кількість рідини, мл.	В/Т	Покази приладу ВМ-6 (см ³) після закінчення часу з моменту відкриття пробки (с)						Показник фільтрації, см ³ /30 хв.
			5	10	15	20	25	30	
210	63	0,30	9	16	21	25	29	33	251,0
200	70	0,35	12	21	28	34	39	-	305,5
200	80	0,40	17	28	40	-	-	-	349,3

порошку, фізико-хімічних властивостей мінеральної частини суспензії та водотвердого співвідношення. У початковій стадії формування цементного матеріалу, коли розчин ще не починає тужавіти і цементні зерна залишаються розрізненими, цементна маса ущільнюється в нижній частині, а вода підіймається вгору, при цьому і розподіл води по висоті в цементній масі неоднаковий.

Седиментаційну стійкість цементного розчину в статичному стані, тобто максимальну кількість води, здатну виділитися з тампонажного розчину в результаті седиментації частинок цементу, визначали стандартним методом. Приготований цементний розчин заливали в два мірні циліндри об'ємом 250 см³ кожен. Для запобігання випаровуванню циліндри накривали пластинками скла і залишали на 3 години. Після закінчення вказаного часу заміряли об'єм рідини, що виділилася зверху в циліндрі і проводили розрахунки за загальноприйнятою методикою [3, 4]. Отримані показники седиментаційної стійкості тампонажного розчину на основі карналітового шламу наведено в таблиці 5.

Здатність цементного розчину утримувати воду за наявності фільтраційного середовища та перепаду тиску характеризується водовіддачею (показником фільтрації). Дослідження фільтрації тампонажного матеріалу на основі карналітового шламу проводили на приладі ВМ-6. Швидкість фільтрації цементного розчину виражали умовною величиною – водовіддачею за 30 хв., яку отримували шляхом екстраполяції даних про кількість фільтрату, який виділився з цементного розчину за фактичні проміжки часу. Результати визначення показника фільтрації тампонажного розчину залежно від величини водотвердого співвідношення наведено в таблиці 6.

Проведені дослідження засвідчили, що седиментаційна стійкість цементного розчину на основі КШ за водотвердого співвідношення більше 0,4 є недостатньою, тому для збільшення функціональних можливостей цього матеріалу необхідно подальше покращення його рецептури. Для покращення властивостей даного тампонажного матеріалу слід провести подальші дослідження з вивчення впливу на характеристики тампонажного розчину в першу чергу збільшення тонкості помелу карналітового шламу та визначення ефективності додавання відповідних добавок, які використовуються для приготування традиційних цементних розчинів. Разом з тим, вже на цій стадії досліджень видно, що тампонажний матеріал на основі карналітового шламу і без додаткових інгредієнтів можна використовувати для проведення низки операцій з цементування у свердловинах.

Література

- 1 Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. – М, 1965. – 364 с.
- 2 Количественное определение оксидов кальция и магния в вяжущих веществах: Руководство к лабораторному практикуму по химии. – Саратов, 1977. – 10 с.
- 3 Булатов А.И., Данюшевский В.С. Тампонажные материалы. – М.: Недра, 1987. – 280 с.
- 4 Коцкулич Я.С., Кочкодан Я.М. Буріння нафтових і газових свердловин: Підручник. – Коломия: Вік, 1999. – 503 с.