

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В СОСТАВЕ ТАМПОНАЖНОГО ЦЕМЕНТА

А.А. Гувалов, С.И. Аббасова, Т.В. Кузнецова

Приводятся результаты испытания цементно-цеолитовых тампонажных растворов, полученных на основе цеолитсодержащей породы Айдагского месторождения на основе клиноптилолита. Показано, что основным преимуществом введения клиноптилолитсодержащего цеолита в тампонажный раствор, по сравнению с другими пуццоланами является не их способность к быстрому поглощению извести, а создание повышенной диффузионной активности компонентов реакции. Установлено, что после двух лет твердения при температуре 75 °С модифицированный цементно-цеолитовый тампонажный раствор имел прочность, примерно в 2 раза большую, чем цементно-глинистый состав такого же удельного веса (1,5 г/см³). Ускорение цеолитом процесса образования гидратов, улучшение их фазового состава позволяет обосновать применение для цементирования эксплуатационных колон при температурах от 20 до 1000 °С вместо цементно-песочных, сравнительно тяжелых и медленно набирающих прочность цементно-цеолитовых тампонажных растворов.

Ключевые слова: тампонажный цемент, минеральные добавки, цеолит, клиноптилолит, цементный камень, прочность, осадка конуса.

Эффективность цементирования нефтяных и газовых скважин во многом зависит от состава и качества тампонажного цемента, содержащего различные минеральные добавки, позволяющие управлять структурообразованием растворов и камней [1].

Расширение объемов бурения нефтяных скважин и широкое распространение метода цементирования оставляет по-прежнему актуальной проблему разработки облегченных пуццолановых цементов, взамен цементно-глинистых и цементно-песчаных растворов.

При изучении физико-химических, сорбционных свойств природных цеолитов выявлено, что в зависимости от содержания цеолитовой породы в составе цемента, значительно изменяется время загустевания цементного камня [2]. Выявлено, что цеолиты являются структурно активными компонентами, ускоряющий процесс гидратации вяжущего, создающим благоприятные условия для массопереноса в объеме дисперсии, понижающим контракцию цементного камня [1, 2].

Наиболее перспективными минеральными добавками являются цеолиты Айдагское месторождение с высоким содержанием клиноптилолита. Проведенными исследованиями установлено, что при обработке Айдагского цеолита растворами органических и неорганических кислот (HCl, HNO₃, CH₃COOH, C₂H₅COOH и др.) и щелочей можно целенаправленно изменить их свойства для решения по улучшению структуру цементного камня [2].

Цеолитсодержащая порода Айдагского месторождения содержит от 30 до 80% клиноптилолита. Кроме того, в составе Айдагского цеолита содержание кварца меняется от 14 до 16%, кальцита – 2,0-2,5%, биотит и хлорит – 2,0-3,0% и прочих минералов – 2,1-2,4%. Результаты химического анализа природных цеолитов Айдагского месторождения следующие: SiO₂ – 66,02%; Al₂O₃ – 12,04%; Fe₂O₃ – 1,25%; FeO – 0,25%; CaO – 5,34%; MgO – 2,12%; Na₂O – 2,84%; K₂O – 2,55%; H₂O – 6,03%.

При введении цеолитов в состав тампонажных растворов значительно активизируется их твердение и

улучшается структура цементного камня. Проведенные исследования показали, что при одинаковой с гелецементом низкой плотности ($1,5 \text{ г/см}^3$) тампонажного раствора цементно-цеолитовое вяжущее обеспечивает ускорение процесса гидратации, что обеспечивает снижение проницаемости и повышение физико-механических свойств затвердевшего материала [3]. Выявлено, что при помоле цемента, содержащего от 8 до 20 % цеолита целесообразно проводить частичное модифицирование активных центров его поверхности микродобавками (0,001%) кремнийорганических жидкостей, двучетвертичных аммонийных солей, конденсированных ароматических углеводородов и некоторых других поверхностно-активных веществ (супер- и гиперпластификаторов). Если приготовление смешанного цемента осуществляется непосредственно на буровой, можно вводить органические вещества в воду затворения. При этом ультрамикрорегерогенность поверхности модифицированного цеолита несколько изменяет энергию межчастичных взаимодействий в пространственной структуре тампонажной дисперсии, пластифицируя ее, путем уменьшения на ранних

стадиях гидратации доли фазовых и кристаллизационных контактов. В результате улучшается заполнение гидратами порового пространства, происходит образование ориентированных текстур в некоторых участках цементного камня. Следует отметить, что при введении цеолита значительно увеличивается коррозионная стойкость тампонажного цементного камня, значительно активизируется процесс твердения и улучшается структура цементного камня [2].

Известно, что чистый цементный камень имеет менее плотно упакованную структуру, т.к. гидратные новообразования в ней не вступают в фазовые контакты по большому числу активных центров [4]. На это указывают повышенные значения теплоты смачивания (Q), удельной поверхности (S) чистого цемента, чистого цеолита и цеолита, модифицированного ГКЖ-94 (гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость), и количества адсорбируемой воды (α). (табл.1). При введении 15% цеолита прочность при сжатии и изгибе увеличивается.

Таблица 1 – Прочность, теплота смачивания и адсорбционные свойства чистого цементного камня, цемента, содержащего природный цеолит и природный цеолит, модифицированный ГКЖ-94 (МПЦ)

Состав, %			Прочность, МПа		Теплота (Q) смачивания, ккал/г		S, м ² /г	P/p _s , H ₂ O	
Цемент	Цеолит	МПЦ	Изгиб	Сжатие	H ₂ O	C ₆ H ₆		2,53	0,88
100	0	0	6,0	40,0	9,24	0,16	По АРУ	α , мм/г	мм/г
100	0	0	6,0	40,0	9,24	0,16	18,85	6,4	9,7
85	15	0	6,7	44,0	9,11	0,15	16,6	6,1	8,4
85	0	15	7,2	45,0	6,97	0,13	15,3	4,2	8,2

Было установлено, что после двух лет твердения при температуре 75°C модифицированный цементно-цеолитовый тампонажный раствор имел прочность, примерно в 2 раза большую, чем цементно-глинистый состав такого же удельного веса ($1,5 \text{ г/см}^3$).

Добавка 2%-ной водной гидрофобизирующей эмульсии в состав цеолитсодержащего цемента позволяет снизить плотность тампонажного цемента до $1,3 \text{ г/см}^3$ путем микроаэрирования раствора водородом. В результате микроаэрирования на поверхности частиц вяжущего образуется полимолекулярное покрытие, блокирующее процесс гидратации и сильно замедляющее схватывание вяжущего. Было выявлено, что гидрофобизация влияет на расслоение и в то же время подвижная объемная структура тампонажной дисперсии оказывает значительно менее водопроницаемой, чем схватившийся цементный раствор, и может быть особенно полезной при цементировании зон поглощения в нагнетаемых скважинах.

Основным преимуществом введение клиноптилолитсодержащего цеолита в тампонажный раствор, по сравнению с другими пуццоланами является не их способность к быстрому поглощению извести (активность CaO), а создание повышенной диффузионной активности компонентов реакции. В процессе адсорбции новообразований на поверхности вяжущего и на частицах пуццолановой добавки этот

фактор уплотнения цементного камня в обычном смешанном цементе очень быстро перестает действовать, а в цеолитосодержащем вяжущем из-за особой структуры каркаса алюмосиликата массоперенос через каналы цеолита осуществляется длительное время, вплоть до полного превращения частицы цеолита в новые химические соединения. В зависимости от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ меняются параметры и, следовательно, размеры каналов. Эти факторы контролируют специфику химического строения и локализацию вновь образующихся гидратных фаз [5].

С этих позиций, в целях получения тампонажного цемента с низкой проницаемостью, высокой механической прочностью и регулированием временем загустевания, наиболее эффективными добавками являются клиноптилолитсодержащие породы с пластификатором ПДК (плав дикарбоновых кислот). Оптимальная добавка комплексного действия состоит из 10% клиноптилолитсодержащего цеолита и 0,7% плава дикарбоновых кислот (ПДК).

Выявлено, что переход от индукционного периода твердения к схватыванию сопровождается резким возрастанием удельной энергии связи. Сравнительные данные изготовленных образцов из чистого цемента (М-400), цемента с добавками от 5 до 20% клиноптилолитсодержащего цеолита и цемента, содержащего глину и песок, представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Время загустевания цементного теста в зависимости от содержания клиноптилолитсодержащего цеолита

	Цемент М-400 + глина+песок	Содержание цеолита, в % масс						
		5,0	7,5	10,0	12,5	15,5	17,5	20,0
Время загустевания, мин	95	130	125	126	128	131	134	137

Как видно из таблицы, добавление в состав цементного теста природного цеолита с содержанием около 45% клиноптилолита, от 5 до 20% время загустевания цементного теста на 42 минуты меньше по сравнению с глино-песочным цементом.

Таким образом, изучение природы поверхности, электрических и структурно-механических свойств природного цеолита Айдагского месторождения Азербайджанской Республики позволили выявить и объяснить более высокую его эффективность по сравнению с глинами, перлитом, карбонатами, песком и др. добавками. Это обусловлено неэквивалентностью положения обменных катионов в структуре и наличием в цеолите других центров адсорбции, а именно: протонодонорных SiOH группировок, координационно-ненасыщенных ионов алюминия и др. По этой причине в цементных растворах цеолит является стереоактивным компонентом системы, ускоряющим процесс гидратации вяжущего, создающим благоприятные стерические условия для массопереноса в объеме дисперсии, понижающим контракцию цементного камня в период схватывания и раннего твердения. Ускорение цеолитом процесса образования гидратов, улучшение их фазового состава позволяет обосновать его применение для цементирования эксплуатационных колон при температурах от 20 до

100°C вместо цементно-песочных, сравнительно тяжелых и медленно набирающих прочность тампонажных растворов.

Определение физико-механических свойств цементно-цеолитового образца размером 2x2x2 см, содержащего до 20 масс % природного цеолита, показало прочность 37 кгс/см², тогда как глино-цементный образец такого же удельного веса (1,5 г/см³) имел прочность не выше 20 кгс/см². В зависимости от содержания цеолита в цементном растворе, образцы имели разное время схватывания, проницаемости, прочности. С повышением содержания цеолита в цементном растворе до 20 % наблюдалось заметное снижение проницаемости и повышение физико-механических свойств затвердевшего цементного камня.

В настоящее время имеется реальная возможность применения цеолитсодержащих тампонажных цементов на морских месторождениях SOCAR при бурении глубоких и сверхглубоких нефтяных и газовых скважин вместо ныне применяемых песочно-цементных и глиноцементных тампонажных растворов. Причем цеолитсодержащий тампонажный цемент можно приготовить на буровой площадке или же при помолке цементного клинкера в заводских условиях.

Литература:

1. Гувалов А.А., Агаева С.И. Разработка состава облегченных цементных растворов с применением цеолита – Баку: Сборник трудов АЗИСУ, 1997, часть 1–С. 34-38.
2. Багиров Р.А., Халилов Э.Н., Гувалов А.А. Эффективность использования природного цеолита в составе тампонажного цемента // Доклады и выступления II Международного симпозиума по теме "Проблемы экологии и технологии в чрезвычайных ситуациях", 8-10 октября 2002г.– Баку, 2002.– С.405-41.
3. Свиридов В.Л. Строительные материалы и изделия на основе природных цеолитов Сибири и Дальнего Востока: диссертация ... докт. тех. наук: 05.23.05. – Барнаул, 2000. – 333 с.
4. Морозова Н.Н., Кайс Хамза Абдулмалек. О роли природного цеолита на прочность мелкозернистого бетона // Вестник Казанского технологического университета. – Казань, 2016.– С.23-29.
5. Кузнецов В.Г., Речапов Д.А. Сравнительный анализ показателей тампонажного раствора и камня с использованием природного цеолита, шлама синтетического цеолита и цеолитовой добавки // Материалы Девятой Международной научно-технической конференции (посвященной 100-летию со дня рождения Протозанова Александра Константиновича) 10–11 декабря 2014 г. Том 1 Бурение и разработка нефтяных и газовых месторождений–Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. – С.309-311.

References:

1. Guvalov A.A., Agayeva S.I. Razrabotka sostava oblegchennyh cementnyh rastvorov s primeneniem ceolita [Development of the composition of lightweight cement solutions with the use of zeolite] *Collection of works of AzISU, Baku 1997, part I. pages 34-38.*
2. Bagirov R.A., Halilov E.N., Guvalov A.A. Effektivnost' ispol'zovaniya prirodnogo ceolita v sostave tamponazhnogo cementa [Efficiency of the use of natural zeolite in the composition of cement] *Reports and introductions of the II international Symposium on "problems of ecology and technology in emergency situations, 8-10 October 2002, Baku-2002, pp. 405-41 (in Russian).*
3. Sviridov V. L. *Stroitelnye materialy i izdeliya na osnove prirodnih ceolitov Sibiri i Dalnego Vostoka: dissertaciya dokt.teh.nauk:05-23-05* [Building materials and products based on natural zeolites of Siberia and the Far East: the dissertation ... Doc. technical Sciences: 05.23.05] – Barnaul, 2000. – 333p (in Russian).
4. Morozova N.N., Kays Khamza Abdulmalek. O roli prirodnogo ceolita na prochnost melkozernistogo betona [About the role of natural zeolite on the strength of fine-grained concrete] *Kazan Bulletin of Kazan Technological University, 2016. Pp. 23-29 (in Russian).*
5. Kuznetsov V.G., Rechapov D.A. Sravnitelny analiz pokazateley tamponazhnogo rastvora i kamnya s ispol'zovaniem prirodnogo ceolita, shlama sinteticheskogo ceolita i ceolitovoy dobavki [Comparative analysis of cement mortar and stone using natural zeolite, synthetic

6. Гувалов А.А., Кузнецова Т.В. Органоминеральные добавки на основе вулканического пепла Джейранчельского месторождения// Техника и технология силикатов, 2013– №1– С.39-41.
7. Potapova E.N., Krivoborodov Y.R., Kouznetsova T.V., Samchenko S.V. Usage of zeolite and volcanic tuffs at cement production/16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference , Bulgaria, SGEM 2016.– v.II.– pp.887-894.
8. Кривобородов Ю.Р. Тампонажные цементы для скважин с особыми горногеологическими условиями// Техника и технология силикатов, 2001. – №3-4.– 38-43.
- zeolite sludge and zeolite additive] *Materials of the Ninth International Scientific and Technical Conference (dedicated to the 100th anniversary of the birth of Protozanova Alexander Konstantinovich) December 10-11, 2014 Volume 1 Drilling and development oil and gas fields* - Tyumen: TyumGNGU, 2014 . – pp. 309-311(in Russian).
6. Guvalov A.A, Kuznetsova T.V. Organomineralnye dobavki na osnove vulkanicheskogo pepa Dzheyranchelskogo mestorozhdeniya [Organo-mineral additives based on volcanic ash of the Jeyranchel deposit] *Technique and technology of silicates*, 2013. – №1– pp. 39-41(in Russian).
7. Potapova E.N., Krivoborodov Y.R., Kouznetsova T.V., Samchenko S.V. Usage of zeolite and volcanic tuffs at cement production/16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference , Bulgaria, SGEM 2016.– v.II.– pp.887-894.
8. Krivoborodov, Yu.R. [Tamponazhnye cements for wells with special mining and geological conditions] *Technique and technology of silicates*, 2001.– № 3-4. – pp. 38-43(in Russian).

Гувалов А.А., Аббасова С.И. - Азербайджанский Архитектурно-Строительный Университет, Баку, Азербайджанская Республика, (abbas.guvalov@akkord.az)

Кузнецова Т.В. - Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия