

'94 国际石油与石油  
化工科技研讨会论文

# 用矿渣实现泥浆转变成水泥浆 ——实验方法及其性能

陈 鹏

(石油勘探开发科学研究院廊坊分院)

1994 年 9 月 北京

# 用矿渣实现泥浆转变成水泥浆

## ——实验方法及其性能

### 摘 要

一种利用钻井泥浆转变成水泥浆的新方法已被开发出来。这一新方法为提高固井质量和处理废弃泥浆提供了新的途径。泥浆转变成水泥浆(MTC)是向泥浆中加入高炉矿渣(BFS)和其它处理剂来实现的。矿渣是一种来源广、成本低,并对泥浆性能影响小的具有水硬性质的材料。

本文提出了泥浆转变成水泥浆的实验方法,讨论了影响泥浆转变成水泥浆的因素,研究了钻井泥浆转变成水泥浆的液体性能和固体性能。研究结果表明,矿渣处理的泥浆可以转变为水泥浆,并能应用于固井和处理废弃泥浆。

### 引 言

提高固井质量的关键之一是提高顶替效率。在以往的经验中,常以在套管外放置刮泥器和扶正器,以及上下活动和旋转套管等措施来提高顶替效率。这些措施虽然在一定程度上提高了顶替效率,但仍不能完全清除环空内的泥浆及附着于井壁的泥饼。泥浆转变成水泥浆的固井技术能将环空内的泥浆及井壁的泥饼转化成与水泥类似的材料,从而大大提高固井质量<sup>[1]</sup>。

泥浆转变成水泥浆具有五个独特的优点<sup>[2][3]</sup>:

第一,MTC 水泥浆与泥浆的配伍性极好,固井时可不用隔离液,它减少了常规注水泥作业中水泥浆与隔离液及泥浆接触时常发生的絮凝现象,从而显著地提高环空顶替效率;

第二,MTC 水泥浆可以使井壁的泥饼固化,从而大大提高层间封隔质量;

第三,MTC 水泥浆具有和泥浆一样低的失水性能,这对保护油层是很有意义的;

第四,把废钻井液转变成水泥浆可以降低泥浆处理费用,保护环境少受污染;

第五,矿渣是一种来源广、价格低廉的工业废料,并且对泥浆的性能影响小。

泥浆转变成水泥浆的途径有多种。概括地说,

现有的泥浆固化技术按采用的材料不同可以划分为三个大类<sup>[4]</sup>:(1)波特兰水泥或石灰基材料;(2)其它无机水泥材料;(3)有机聚合物材料。利用高炉矿渣使泥浆转变成水泥浆是本文研究的主要课题。

### 高炉矿渣的性质及其筛选

泥浆转变成水泥浆是通过加入高炉矿渣和其它处理剂来实现的。这些处理剂是用来调整矿渣泥浆的流变性和凝结时间的。高炉矿渣系指钢铁冶炼过程中的副产品,它以熔融状态从高炉中排出,温度高达 1400℃ 到 1600℃。排出的矿渣迅速进入有大量冷却水的水池,水淬使之转变成具有水硬性质的粒状的玻璃材料。矿渣的水硬性质取决于矿渣的速冷过程<sup>[5]</sup>。

化学成分大致相同的两种矿渣可能具有大不相同的水硬性质,这是由于矿渣的速冷过程及其效果不同造成的。矿渣中玻璃的含量随冷却速率的提高而增加,而水冷往往产生很高的冷却速率。在空气中冷却的矿渣由于冷却速率的变化较大,其玻璃含量的变化也会较大。较小颗粒的矿渣由于冷却较快而玻璃含量高,而较大颗粒的矿渣冷却较慢因而玻璃含量较少。

矿渣中的化学成分主要有:二氧化硅,氧化铝,氧化铁,氧化钙,氧化镁,氧化钠,氧化钾和硫。

这些成分在矿渣中是否存在及其含量的多少是随原材料及冶炼过程不同而不同的。

矿渣中的二氧化硅和氧化钙的成分占重量的60~75%，通常二者成分比例相当。这使得钙硅比约为1，这对温度高于110℃情况下的稳定性是很有利的，温度高于135℃时，要依矿渣成分酌情加入硅粉以防止强度衰退。

实验选用的矿渣是一种高玻璃含量的矿渣，它是熔融的矿渣进入有大量冷却水的水池速冷后得到的。

实验取用了三种矿渣，干燥并粉碎后做化学成分分析和粒度分析。表1列出了这三种矿渣的化学成分及物理性质数据。

表1 矿渣的化学成分及物理性质

| 成分或性质                                     | 1#矿渣  | 2#矿渣  | 3#矿渣  |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|
| 烧失量(hhh), wt%                             | 0.38  | 1.21  | 9.71  |
| 二氧化硅(SiO <sub>2</sub> ), wt%              | 23.49 | 36.44 | 25.17 |
| 氧化铝(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), wt% | 11.12 | 10.91 | 11.87 |
| 氧化铁(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), wt% | 2.11  | 2.04  | 1.16  |
| 氧化钙(CaO), wt%                             | 37.88 | 38.90 | 34.32 |
| 氧化镁(MgO), wt%                             | 12.37 | 7.74  | 8.67  |
| 中位粒径, μm                                  | 22.50 | 37.04 | 28.39 |
| BET 比表面, m <sup>2</sup> /kg               | 1632  |       |       |

前已述及，化学成分大致机同的两种矿渣可能具有大不相同的水硬性质。直接由强度试验对这三种矿渣的水硬性质作了评价。图1是这三种矿渣强度试验的结果。实验表明，有较好强度发展的矿渣是适合于泥浆转化实验的；而强度发展几乎为零的矿渣则不适用于本实验。

选择了具有良好水硬性能的矿渣后，对适合于泥浆转化实验的矿渣的细度又作了实验研究。结果表明，矿渣粉碎至中位粒径在22至37μm之间，都能有效地使泥浆转变成水泥浆；当矿渣的中位粒径在50μm以上时，难以使泥浆转变成水泥浆。

图2是普通G级水泥与实验优选的矿渣的粒径分布图，它们的粒度分布是相似的。

## 实 验 方 法

矿渣的水化反应速度远远小于油井水泥的水化反应速度。清水或泥浆中单一加入矿渣是不能

使其凝固的。通过加热和加入化学活性剂可加快矿渣泥浆的水化反应速度。

泥浆中加入矿渣使矿渣泥浆的塑性粘度和胶凝强度均上升，这比等量的水泥加入泥浆中产生的影响要小得多。许多常规的水基泥浆分散剂可以改善矿渣泥浆的流变性。普通的木质素磺酸盐泥浆分散剂对降低粘度和切力是很有效的。这些处理剂通常是强的缓凝剂，但其缓凝作用可以通过加入激活剂克服以利于矿渣的水化。在大多数情况下，增加氢氧化钠或氢氧化钾的浓度可克服木质素磺酸盐降粘剂的缓凝作用。但因氢氧化钠或氢氧化钾加入泥浆使泥浆增稠，其加量受到很大的限制。

用于调节凝固时间和硬化时间的处理剂包括：碱金属的氧化物和氢氧化物；碱金属及过渡金属的碳酸盐；硫酸盐，等等。

稠化时间和抗压强度发展是由普通碱如碱土金属的氢氧化物、盐或硅酸盐调节和控制的。氢氧化钠或氢氧化钾以及碳酸钠应用最广，因为它们普通的泥浆处理剂。增加碳酸钠浓度一般可提高早期强度。

矿渣泥浆的失水性能取决于泥浆的质量。具有良好失水控制性能的泥浆，转化后的水泥浆也具有良好的失水控制性能，无需再加降失水剂。

图3是用矿渣使泥浆转变成水泥浆的工艺流程图。在用泥浆配制水泥浆时，充分搅拌以使各组分混合均匀是非常必要的。实验证明，未经充分搅拦或某些组分未很好地分散于泥浆中时，会出现局部不凝或总体凝固时间延长的情况。

在配浆时，分散剂的加入也有一定的规律，不能在一开始配浆时就一次全部加入泥浆中，那样将引入大量的微气泡而使泥浆增稠。分散剂应与使泥浆增稠的处理剂同时加入。

## MTC 水泥浆的性能

### 1. 密度

矿渣浓度决定矿渣泥浆即MTC水泥浆的密度。矿渣加量大，MTC水泥浆密度就大。在密度为1.04g/cm<sup>3</sup>的4%的膨润土净浆中，加入45%~150%（矿渣重量/泥浆体积）的矿渣，得到的MTC水泥浆的密度为1.31~1.70g/cm<sup>3</sup>（参见表2）。如果钻井泥浆密度大，再采取高的渣浆比，则MTC水泥浆密度可能超过常规水泥浆密度。

因此,设计 MTC 水泥浆的密度,要在满足工程需 要的前提下,根据泥浆密度,确定最佳的渣浆比。

表 2 膨润土 MTC 水泥浆性能

| 矿渣加量,wt%                        | 5          | 60        | 75        | 90      | 105     | 120     | 135     | 150     |
|---------------------------------|------------|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| MTC 水泥浆密度,<br>g/cm <sup>3</sup> | 1.31       | 1.40      | 1.48      | 1.52    | 1.57    | 1.61    | 1.70    | 1.70    |
| 造浆率                             | 1.15       | 1.26      | 1.30      | 1.33    | 1.40    | 1.44    | 1.45    | 1.48    |
| 流动度,cm                          | 26         | 26        | 26        | 28      | 28      | 28      | 28      | 28      |
| 塑性粘度,mPa·s                      | 13         | 7         | 11        | 6       | 10      | 15      | 12      | 24      |
| 屈服值,Pa                          | 3.35       | 13.4      | 6.22      | 3.35    | 7.18    | 3.35    | 4.79    | 9.58    |
| 初/终凝时间,h:min                    |            |           |           |         |         |         |         |         |
| 75℃                             | 4:30/2:00  | 2:00/1:30 | 2:00/1:00 | 12:00/- | 12:00/- | 12:00/- | 14:00/- | 28:00/- |
| 60℃                             | 6:30/-     | 3:00/2:00 | 2:30/1:30 | 12:00/- | 12:00/- | 12:30/- | 28:00/- | 28:00/- |
| 45℃                             |            |           | 4:00-2:30 | 30:00/- | 36:00/- | 36:00/- | 40:00/- | 48:00/- |
| 30℃                             | 20:00/9:00 | 8:00/4:00 | 7:00/-    |         |         |         |         |         |
| 抗压强度,MPa                        |            |           |           |         |         |         |         |         |
| 75℃24h                          | 1.6        | 4.3       | 5.1       | 10.0    | 8.6     | 8.6     | 9.0     | 14.7    |
| 48h                             |            |           | 7.3       | (30h)   |         |         |         | (40h)   |
| 60℃24h                          | 2.3        | 4.6       | 5.0       | 9.3     | 7.9     | 7.1     |         | 14.3    |
| 48h                             |            |           | 5.4       | (30h)   |         |         |         | (40h)   |
| 45℃24h                          | 1.1        |           |           | 0       | 0       | 0       | 0       |         |
| 48h                             |            |           |           | 8.6     | 10.7    | 9.3     | 7.9     |         |
| 30℃24h                          | 0          | 2.6       | 1.4       |         |         |         |         |         |
| 48h                             | 1.1        |           | 5.7       |         |         |         |         |         |
| 15℃8d                           |            |           | 2.8       |         |         |         |         |         |

理论上,MTC 水泥浆密度可由下式计算:

$$\rho_{MTC} = \frac{M_{BFS} + \rho_{MUD} \cdot V_{MUD}}{V_{MUD} Y_{BFS}}$$

式中, $\rho_{MTC}$ ——MTC 水泥浆密度,g/cm<sup>3</sup>

$\rho_{MUD}$ ——泥浆密度,g/cm<sup>3</sup>

$M_{BFS}$ ——矿渣重量,g

$V_{MUD}$ ——泥浆体积,cm<sup>3</sup>

$Y_{BFS}$ ——矿渣造浆率<sup>\*\*</sup>,无因次

其中,矿渣造浆率  $Y_{BFS}$  由经验数据得到(参见表 2)。

在实验中,钻井泥浆密度为 1.12g/cm<sup>3</sup>,矿渣加量为泥浆体积的 150%,矿渣造浆率为 590/400=1.475,实测 MTC 水泥浆密度为 1.78g/cm<sup>3</sup>。

采用上式计算,

$$\begin{aligned} \rho_{MTC} &= \frac{400 \times 1.50 + 1.12 \times 400}{400 \times 1.475} \\ &= 1.775(\text{g/cm}^3) \end{aligned}$$

可见,理论计算与实际吻合率很好。

## 2. 流变性

在用膨润土净浆所做的正交实验中,MTC 水泥浆的流变性,塑性粘度在 6~24mPa·s 之间,屈服值在 3.35~9.58Pa 之间,流动性很好,流动度都在 26~28cm 之间(参见表 2)。

\* 渣浆比:泥浆中加入的矿渣重量与泥浆的体积之比。

\*\* 矿渣造浆率:泥浆中加入矿渣后,得到的 MTC 水泥浆量与泥浆的体积之比。

影响 MTC 水泥浆流变性的主要因素是泥浆中的固相含量(主要是膨润土含量)。要调整好分散剂和活化剂的用量及比例,做到既保证 MTC 水泥浆的流变性,又不致使 MTC 水泥浆的凝固时间过长。

钻井泥浆与 MTC 水泥浆的流变性能见图 4。

### 3. 稠化时间及凝固时间

影响 MTC 水泥浆凝固时间的主要因素是矿渣浓度和环境温度。实验表明,较高的矿渣浓度和/或较高的环境温度对 MTC 水泥浆的凝固都是有利的;而较低的矿渣浓度和/或较低的环境温度将大大延长 MTC 水泥浆的凝固时间(参见表 2)。

由于 MTC 水泥浆特殊的水化反应特性,其稠化曲线也呈现出缓慢发展的特征,如图 5。

考虑到 MTC 水泥浆固井与常规水泥浆固井的差别,MTC 水泥浆固井应有较长的稠化时间,一般可控制在 5 个小时或更长,以便使 MTC 水泥浆能更好地均匀地混合。

### 4. 失水性能

钻井泥浆的失水性能一般控制得很好;有良好失水控制性能的钻井泥浆配制的 MTC 水泥

浆,其失水控制性能也一样的好。也就是说,在配制 MTC 水泥浆时,无需再加降失水剂。实验取用的钻井泥浆,API 失水 5 毫升,MTC 水泥浆的 API 失水也是 5 毫升。

### 5. 抗压强度

影响 MTC 水泥浆抗压强度的主要因素是矿渣浓度和环境温度。实验表明,较高的矿渣浓度和/或较高的环境温度对 MTC 水泥浆的抗压强度的发展都是有利的;而较低的矿渣浓度和/或较低的环境温度将不利于 MTC 水泥浆抗压强度的发展(参见表 2)。

泥浆中的膨润土含量也是影响 MTC 水泥浆强度的重要原因。用不含膨润土的清水配制的 MTC 水泥浆,75℃24 小时的抗压强度只有 0.4MPa;当膨润土含量为 3%时,抗压强度为 5.1MPa;膨润土含量在 4%的 MTC 水泥浆的强度为 4.3MPa。

用现场的聚合物泥浆转化为水泥浆,在 65℃常压下养护 3 天、7 天和 28 天后的抗压强度分别是 11.5MPa、15.0MPa 和 20.0MPa。具有满意的液体和固体性能(见表 3)。

表 3 钻井泥浆及 MTC 水泥浆性能

| 性 能                   | 钻井泥浆 | 75%BFS MTC 水泥浆 | 钻井泥浆 | 150%BFS MTC 水泥浆 |
|-----------------------|------|----------------|------|-----------------|
| 密度, g/cm <sup>3</sup> | 1.49 | 1.82           | 1.12 | 1.78            |
| 塑性粘度, mPa·s           | 20   | 30             | 13   | 60              |
| 屈服值, Pa               | 7.18 | 17.72          | 7.66 | 15.32           |
| API 失水, ml            | 5    | 5              | 6    | 6               |
| pH                    | 8    | 13             | 7    | 13              |
| 抗压强度, MPa             |      | (65℃)          |      | (75℃)           |
| 3d                    |      | 11.5           |      | 15.0            |
| 7d                    |      | 15.0           |      | (5d)            |
| 28d                   |      | 20.0           |      |                 |

## 结 论 和 建 议

①利用水硬性矿渣固化泥浆技术可实现泥浆向水泥浆的转变。选择具有良好水硬性能的矿渣是非常重要的。

②矿渣粉磨至中位粒径在 22—37μm 之间,粒径分布与普通水泥相似,可以用作泥浆转化成

水泥浆的胶结物质。

③分散剂和促凝剂是实现泥浆转变成水泥浆的重要添加剂。

④来自现场的钻井泥浆转化成水泥浆,具有满意的液体和固体性能。

⑤泥浆转变成水泥浆技术可以应用于地面废弃泥浆的固化及用于井下固井作业。

⑥建议对矿渣的水化反应机理进行深入地研

究。

⑦建议开发和研制适合于矿渣水化反应的系列处理剂,以拓宽矿渣水泥浆的应用范围。

#### 参 考 文 献

- 1 吴达华,黄柏宗.可水泥化钻井泥浆技术.油田化学,1993,10(2)
- 2 W N Wilson,R B Carpenter,and R D Bradshaw. Conversion of Mud to Cement. SPE20452, 65th Annual

Technical Conference, Sept, 1990.

- 3 姚晓,王大智.外加剂对水泥浆滤液组成的影响.西南石油学院学报,1993,15(1).
- 4 K M Cowan,A H Hale,and J J Nahm. Conversion of Drilling Fluids to Cements With Blast Furnace Slag: Performance Properties and Applications for Well Cementing. SPE24575.
- 5 Hale et al. Solidification of Water Based Muds. U. S. Patent No. 5,058,679, issued Oct. 22, 1991.

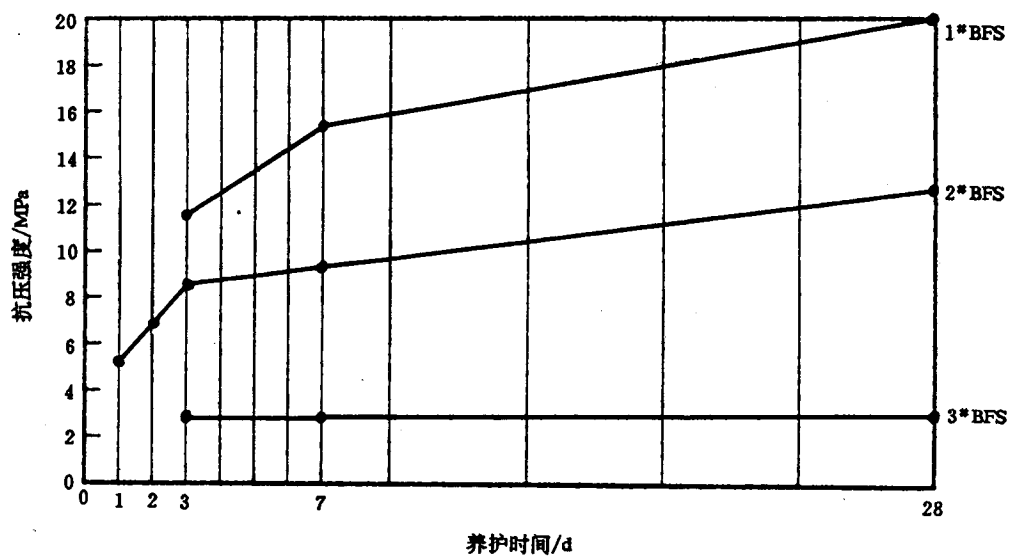


图1 三种矿渣抗压强度发展情况

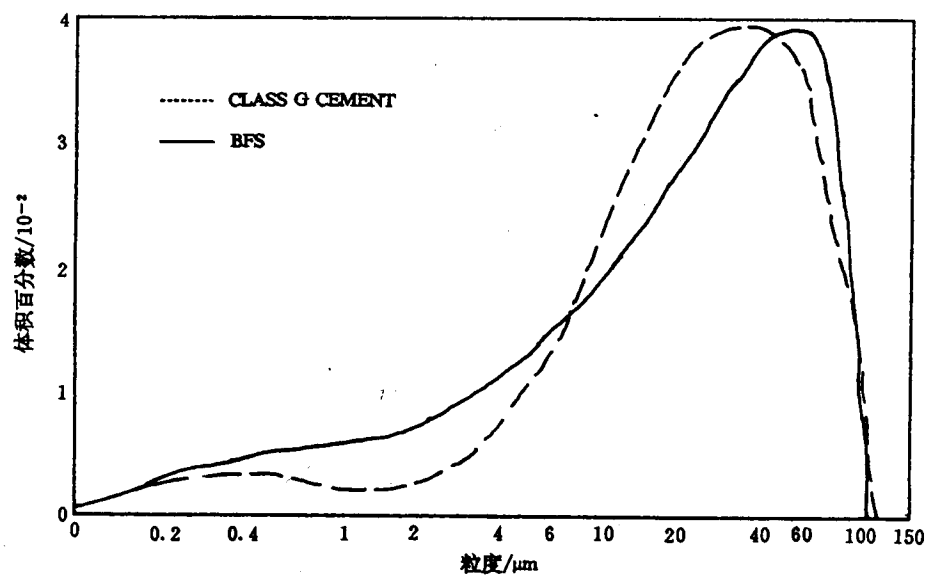


图2 实验优选的矿渣与普通G级水泥粒度分析

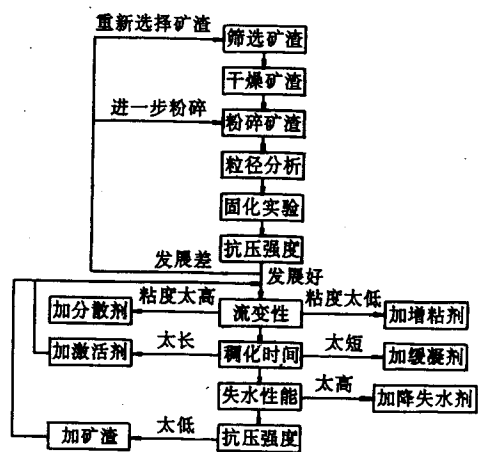


图3 用矿渣使泥浆转变成水泥浆工艺流程图

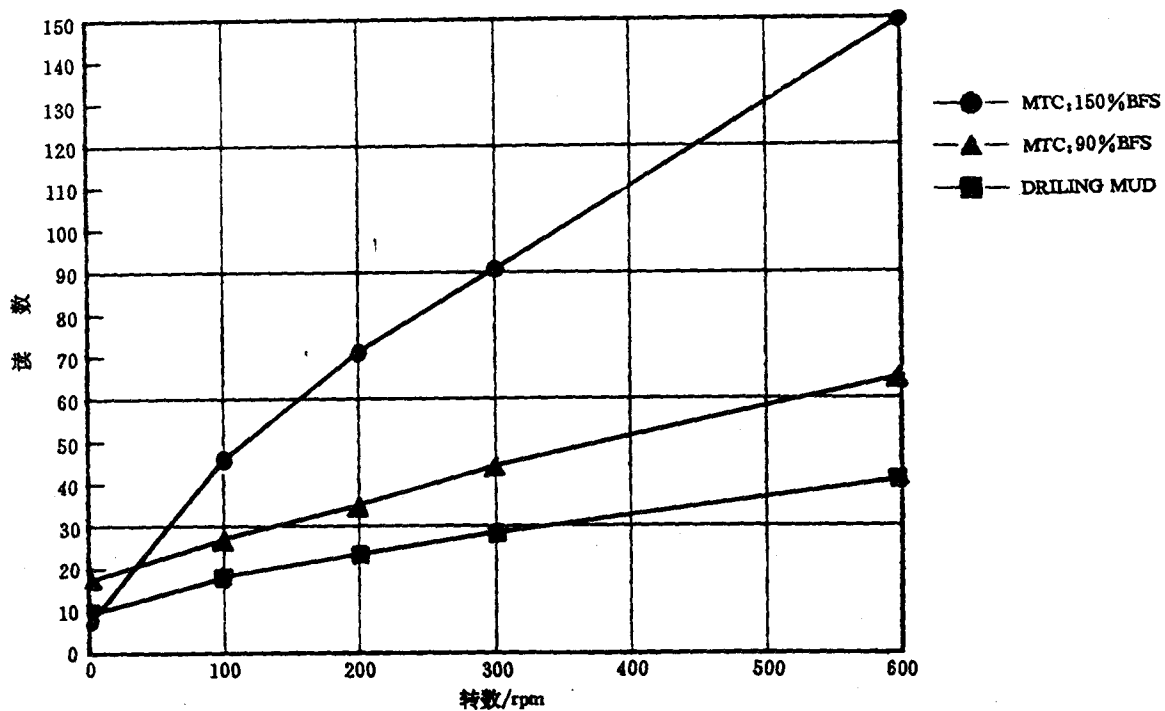


图4 钻井泥浆与MTC水泥浆的流变性能

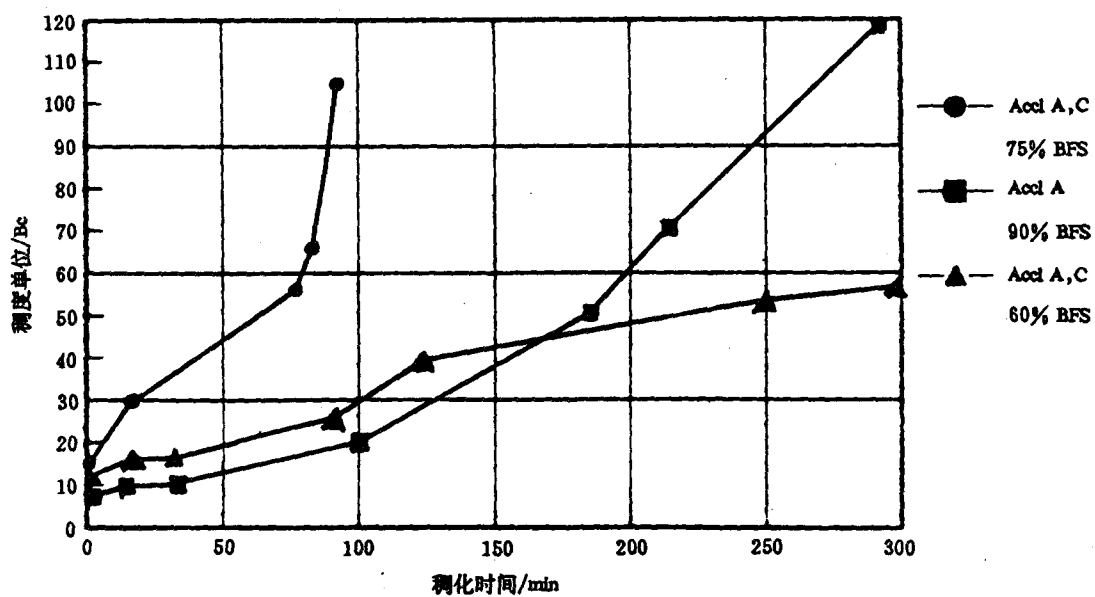


图5 MTC水泥浆的稠化时间

石油物探局制图印刷厂  
照排印刷