



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89101246.X

[51]Int.Cl⁵

C09K 7/04

[45]授权公告日 1994 年 4 月 13 日

[24]颁证日 93.9.5

[21]申请号 89101246.X

[22]申请日 89.3.8

[30]优先权

[32]88.3.8 [33]NO[31]881017

[73]专利权人 埃尔凯姆公司

地址 挪威奥斯陆

[72]发明人 斯维尔·安德森

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨 钢

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 四氧化三锰在钻井泥浆和油井水泥浆中的应用

[57]摘要

本发明涉及四氧化三锰颗粒作为增重材料在钻井泥浆和固封油井的水泥浆中的应用,四氧化三锰颗粒至少含有 90% (重量) 的四氧化三锰,颗粒的密度为 $4.50-4.75\text{g/cm}^3$,粒度至少 98% 低于 $10\mu\text{m}$ 。所用的四氧化三锰颗粒最好是从铁-锰熔炼中排放的废气中回收的。

权利要求书

1. 从铁—锰熔炼时放出的废气中回收的四氧化三锰颗粒作为钻井泥浆和油井水泥浆的增重材料的应用，此四氧化三锰颗粒至少含有 90% 重量的四氧化三锰，其余为氧化钙、氧化镁、氧化钾和二氧化硅，以及低于 1% 重量的元素态锰，所述材料的密度介于 $4.50-4.75\text{g/cm}^3$ 之间，粒度至少 98% 低于 $10\mu\text{m}$ 。

本发明涉及得自铁—锰合金熔炼的废弃物作为油井水泥浆和钻采油井时使用的钻井泥浆的增重材料的应用。

在钻油井过程中钻井泥浆在井中循环。为防止不可控制的井喷，钻井泥浆的主要作用是保持井中的静压，使之高于钻井时所穿过的含油和气的地层的压力。此外，钻井泥浆还用于将钻井中产生的土粒移出井外。为使钻井泥浆达到所要求的密度，必须向钻井泥浆中加入所谓增重材料。作为增重材料要使用平均密度高的惰性材料。已知的增重材料的实例有：重晶石、赤铁矿和钛铁矿。增重材料以细粒形式使用，一般粒度为低于 $75\mu\text{m}$ ，最好低于 $50\mu\text{m}$ 。

在油井固封时，把水泥浆泵送至在井芯配置的套管与井壁之间的环隙中。加水泥的目的是固封井壁与套管之间的环隙，以防止油气从该环隙泄出。在油井固封中使用的水泥浆的密度应至少相当于油井的静压力。当固封穿过高压地层所钻成的油井时，必须使用高密度的水泥浆。高密度的水泥浆要靠添加增重材料来得到。作为高密度水泥浆的增重材料，通常也使用为增加钻井泥浆密度所使用的同样材料。为满足对用于油井水泥浆的增重材料的要求，增重材料必须具备与水泥浆流变学有关的一些特性。因此，重要的是既可把所需量的增重材料加入，同时又不致于使粘度增加到造成难于泵送水泥浆至井壁与套管间的环隙中。另一重要问题是增重材料的沉降性要低。如果沉降性高，则油井中水泥的密度将随高度而变化，并将造成油井失控的危险。

本发明的目的是提供一种可用于钻井泥浆和水泥浆的增重材料，这种增重材料在钻井泥浆和水泥

浆中具有意想不到的优异性能。

据此，本发明涉及四氧化三锰材料作为钻井泥浆和油井水泥浆的增重材料的应用，这种四氧化三锰材料至少含有 90%（重量）的四氧化三锰（ Mn_3O_4 ），其余为氧化钙、氧化镁、氧化钾和二氧化硅，以及低于 1%（重量）的元素锰。这种材料的密度介于 $4.50-4.75\text{g/cm}^3$ 之间，粒度至少 98% 低于 $10\mu\text{m}$ 。

本发明所用的四氧化三锰颗粒要比通常所用的增重材料密度高。因而通过本发明所获的钻井泥浆和油井水泥浆有可能比用常规增重材料所得到的具有更高的密度。此外，还令人惊异地发现四氧化三锰颗粒减小了沉降性，因而可以得到高强度的固化水泥浆。

本发明各方面所使用的四氧化三锰颗粒，都是从铁—锰吹氧熔炼过程释放出的气体中回收的。因此这种颗粒是通常必须倾倒的废弃物。

在鼓风炉或冶金电炉中并在 1200°C 或更高的温度下生产的常规铁—锰合金可能含有达到 6% 或更高的碳。通常，在要使碳的含量减少时，例如可沿着或面对着铁—锰熔浴的表面鼓入氧或氧和空气的混合物。这一步骤在另一容器中进行，从电炉中排出新鲜的铁—锰溶液盛于此容器中，该溶液的温度一般在大约 1000°C 或更高，最好在大约 1300°C 或更高。

1967 年 2 月 21 日发表的美国专利 3, 305, 352 号描述了一种减少铁—锰熔体中碳含量的程序。在这一推荐程序中，为了得到本发明的四氧化三锰烟气从生产电炉中将温度为大约 1300°C 或更高的铁—锰溶液排入一个处理容器（如料包或炉子）中。最好撇去浮渣，然后用适宜方法向铁—锰熔浴表面顶吹氧，例如在熔浴表面上方约 2.5cm 处装置一根或多根常规的氧气吹管，在约 7.7—约 10.5kg/cm^2 压力下使一股或多股氧气流喷射到熔浴表面上。对于一个高 76cm、内径 51cm 可盛 227kg 熔浴的料包，氧气流率约为 1.8—23kg/分。上述程序可按需要放大。此程序所产生的废气含有很细分散的四氧化三锰烟气的球形颗粒，可用常规的回收设备很容易地从废气中将其回收。

如果需要，本发明的四氧化三锰烟气还可以作为在美国专利 3, 305, 352 号所描述的为降低铁锰熔浴中的碳含量的特定方法的副产品。在这种情

况下,在熔融金属中碳含量降至 1.5%之前,要对铁锰熔浴在足够高的速率下顶吹氧,以加热熔浴使其温度能达 1700℃。正如该专利所述要继续吹氧直到熔浴温度达到大约 1750℃。用常规方法从废气中回收四氧化三锰烟气。

下列数据给出根据本发明的应用,按上述规定所制得的四氧化三锰烟尘的一些一般特征:化学式:基本为 Mn_3O_4 。一般含有 96—98% (重量)的四氧化三锰,其余为包括氧化钙、氧化镁、氧化钾和氧化硅的混合物,还含有低于 1% (重量)的游离金属锰。化学分析 (重量百分比的典型数值): 65.27Mn; 2.03Fe; 0.029Al; 0.28Si; 0.17C; 0.040P; 0.045As; 0.46Ca; 1.43Mg; 0.072K; 0.023Cr 和 0.002Pb。

堆积密度: 720—1440Kg/m³

水分: 0.22% (在 107℃, 1 小时)

粒度: 98% 低于约 10μm。

形状: 球形

比重: 4.6—4.75g/cm³

热稳定性: 直到 600℃ 无作用。

现在将结合下述实例进一步描述本发明。

实例 1

制备了 3 种供固封油井用的高密度水泥浆 A、B 和 C。它们含有不同量的 Mn_3O_4 颗粒。 Mn_3O_4 颗粒的比重为 4.6g/cm³, 粒度为 98% (重量) 低于 10μm

Mn_3O_4 -颗粒的化学分析结果如下:

Mn	64.5% (= 90% Mn_3O_4)
FeO	0.5%
Fe ₂ O ₃	3.9%
CaO	2.4%
MgO	2.3%
SiO ₂	0.6%
S	0.05%
As	0.028%
Cd	0.002%

水泥浆 A、B 和 C 的组成示于表 I (表见文后)

G—水泥是挪威 Norcem A/S 生产的普通水泥。

D-31 是美国 B.J.Hughes 公司生产的一种稀料。

为进行比较也制备了三种常规的水泥浆 D、E、F, 它们的密度分别与 A、B、C 相同, 是使用重晶石作增重材料。

按照美国石油学会 (API) 技术规程 10: “用于油井固封的材料和检测的 API 规程”, 对 A—F 的水泥浆进行了制备和检测。结果见表 II。(表见文后)

* 浆液 F 太粘了, 以致无法测量粘度和流动点。

从表 II 可见, 含有 Mn_3O_4 -颗粒作为增重材料的泥浆 A—C 的粘度要低于含有重晶石作为增重材料的泥浆 D—F 的粘度。密度为 2.27g/cm³ 的泥浆 F 的粘度太大了, 它不能用于固封油井。表 II 的结果也表明 Mn_3O_4 -颗粒作增重材料的水泥浆, 要比含重晶石作增重材料的泥浆具有更好的流变学性能。

为比较固化后的抗压强度, 用泥浆 B 和 E 制成试件。试件在 20℃ 水中固化 1、7 和 14 天。结果示于表 III。(表见文后)

表 III 结果表明用含 Mn_3O_4 -颗粒的泥浆 B 制成的试件, 要比用含常规增重材料重晶石的泥浆 E 制成的试件具有较高的抗压强度。

实例 2

制备了两种钻井泥浆 A 和 B。钻井泥浆 A 含有 90% 的重晶石和 10% 的 Mn_3O_4 颗粒的混合物作为增重材料, 钻井泥浆 B 含有 75% 的重晶石和 25% 的 Mn_3O_4 颗粒的混合物作为增重材料。 Mn_3O_4 -颗粒的化学分析和比重与实例 1 所用的 Mn_3O_4 -颗粒相同。

为比较起见, 也制备了钻井泥浆 C, 它仅含重晶石作增重材料。按“钻井流体实验室检测的推荐标准实用程序” API RP1312 API 来检测钻井浆 A—C。它们的流变学特性的结果示于表 IV。(表见文后)

凝胶强度是按“钻井流体现场检测的推荐标准实用程序” API RP131 进行测量的。

表 IV 证明 Mn_3O_4 -颗粒作为增重材料可以使用较高的含量而不会对钻井泥浆的粘度和凝胶强度产生严重的影响。因此用常规增重材料和 Mn_3O_4 -颗粒的混合物, 有可能得到一种其密度比单独用重晶石或其它常规增重材料所能得到的密度要高的钻井泥浆。

按照 API RP131 规程测量旋转叶片的重量损失，以此检测了 Mn_3O_4 -颗粒和重晶石的磨蚀性。结果表明重晶石引起的重量损失为 6.8mg / 分，但当使用 Mn_3O_4 -颗粒时所引起的重量损失降低到 0.6mg / 分，可见 Mn_3O_4 -颗粒的磨蚀损耗要比重晶石颗粒低得多。

表 I

	A	B	C
	%(重)	%(重)	%(重)
G-水泥	61.1	55.1	49.8
稀料(D-31)	0.7	0.7	2.4
Mn_3O_4 -颗粒	11.7	20.4	27.4
水	26.5	23.8	20.4
密度 g / cm ³	2.04	2.16	2.27

表 II
泥 浆

流变学特性(20℃)	A	B	C	D	E	F
表观粘度,Pa · s	29×10^{-3}	40×10^{-3}	45×10^{-3}	56×10^{-3}	90×10^{-3}	*
塑性粘度,Pa · s	31×10^{-3}	33×10^{-3}	47×10^{-3}	57×10^{-3}	86×10^{-3}	*
流动性,Pa	-1.916	6.706	2.395	1.437	3.832	*

表 III
泥 浆

时间	B	E
	抗压强度,MPa	
1 天	12.2	11.4
7 天	35.5	32.1
14 天	52.7	46.1

表 IV
钻 井 泥 浆

	A	B	C
流变学特性(20℃)			
表观粘度,厘泊	52.5	105.5	47
塑性粘度,厘泊	51.0	66.0	50
流动点 Pa	1.437	37.841	1.437
凝胶强度,10 秒	0	80	1
凝胶强度,10 分	6	15	270