

Ф. А. АГЗАМОВ

Б. С. ИЗМУХАМБЕТОВ

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ
ТАМПОНАЖНОГО КАМНЯ
В КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ
СРЕДАХ

• НЕДРА •

УДК 622.245
ББК 33.131
А23

Рецензент
Заслуженный деятель науки РФ,
д-р техн. наук, проф. В. П. Овчинников

Агзамов Ф. А., Измухамбетов Б. С.

А23 Долговечность тампонажного камня в коррозионно-активных средах.— СПб.: ООО «Недра», 2005.— 318 с.
ISBN 5-94089-040-7

Приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований сероводородной и углекислотной коррозии тампонажных материалов. Обоснованы требования к тампонажным материалам для цементирования скважин в коррозионно-активных средах. Отражены вопросы прогнозирования долговечности крепи скважины при воздействии растворенного в воде сероводорода. Рассмотрены факторы, влияющие на механизм и кинетику коррозионных процессов, даны предложения по технологии цементирования скважин. Описан опыт разработки известково-кремнеземистых цементов и материалы их исследования. Приведены результаты опытно-промышленного применения коррозионно-стойких цементов.

Для инженерно-технических работников нефтегазовых отраслей промышленности и студентов вузов.

Табл. 88, ил. 73, библиограф. 108 назв.

**УДК 622.245
ББК 33.131**

ISBN 5-94089-040-7

© Ф. А. Агзамов, Б. С. Измухамбетов, 2005.
© Оформление. ООО «Недра», 2005.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
Глава 1. Анализ состояния вопроса	9
1.1. Причины нарушения герметичности крепи скважин	9
1.1.1. Влияние контракции на качество крепления скважин	34
1.1.2. Влияние седиментационной устойчивости тампонажного раствора на качество крепления скважин	36
1.1.3. Влияние термодеструктивных процессов на качество крепления высокотемпературных скважин	38
1.1.4. Влияние химической стойкости цементного камня на качество крепления скважин	40
1.1.5. Влияние технологии на качество крепления скважин	47
1.2. Тампонажные материалы, применяемые для крепления скважин в условиях повышенной агрессивности пластовых флюидов	48
1.2.1. Сероводородостойкие тампонажные материалы	49
1.2.2. Тампонажные материалы для высокотемпературных скважин	52
1.2.3. Тампонажные материалы для углекислотной среды	56
Глава 2. Исследование процессов коррозии цементного камня под действием кислых компонентов пластовых флюидов	59
2.1. Исследование влияния углеводородной среды на сероводородную коррозию цементного камня	60
2.1.1. Термодинамика процесса коррозии	60
2.1.2. Теоретическое обоснование механизма поражения цементного камня в присутствии углеводородов	62
2.1.3. Обоснование требований к тампонажному материалу ...	75
2.2. Исследование взаимодействия сероводорода с цементным камнем на ранних стадиях твердения	77
2.3. Коррозия цементного камня под действием углекислоты (углекислого газа)	82
2.3.1. Коррозия цементного камня под действием углекислого газа	83
2.3.2. Коррозия цементного камня под действием растворенной углекислоты	85
2.3.3. Исследование и разработка тампонажных материалов для углекислотной среды	91

2.4. Совместное влияние сероводорода и углекислоты на цементный камень	96
2.5. Влияние характеристик пласта на процесс коррозии цементного камня под действием растворенных кислых газов ..	101
2.5.1. Постановка задачи описания протекания коррозионных процессов цементного камня в контакте с агрессивным пластовым флюидом	102
2.5.2. Экспериментальные исследования влияния горной породы на коррозию цементного камня	116
2.5.2.1. Разработка экспериментальной установки. Методика проведения опытов	116
2.5.2.2. Результаты экспериментальных исследований ..	118

Глава 3. Требования к тампонажным материалам и технологии крепления скважин для коррозионно-активных сред и обоснование состава базового вяжущего	124
3.1. Требования к тампонажным материалам для сероводородсодержащих сред	124
3.2. Требования к тампонажным материалам для углекислотных сред	135
3.3. Требования к тампонажным материалам для высокотемпературных скважин	135
3.4. Требования к технологии крепления скважин в сложных геологических условиях при наличии агрессивных флюидов в пласте	136
3.5. Обоснование рабочей гипотезы и состава базового вяжущего ..	138

Глава 4. Разработка принципов и методики проектирования термокоррозионно-стойких тампонажных материалов	151
4.1. Теоретические предпосылки повышения термостойкости цементного камня	151
4.1.1. Пути повышения термостойкости цементного камня на основе гидросиликатов кальция	152
4.1.2. Повышение долговечности цементного камня на основе вяжущих алюминатного твердения	159
4.1.3. Возможности получения термостойких высокопрочных композиций на основе вяжущих гидрогранатного твердения	161
4.2. Обоснование критерия стадийности фазообразования при твердении вяжущих	163
4.2.1. Критерий стадийности образования низкоосновных гидросиликатов в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	163

4.2.2. Влияние стадийности образования низкоосновных гидросиликатов кальция на структурно-механические характеристики известково-кремнеземистых цементов	167
4.2.3. Использование критериев стадийности образования гидратных фаз при проектировании алюминатных вяжущих	171
4.3. Исследование влияния различных факторов на кинетику гидратации и фазовый состав продуктов твердения известково-кремнеземистых цементов	172
4.3.1. Влияние свойств известьсодержащего компонента ...	173
4.3.2. Влияние свойств кремнеземистого компонента	175
4.3.2.1. Методика определения скорости взаимодействия извести с кремнеземсодержащими компонентами	179
4.3.2.2. Определение скорости взаимодействия извести с кварцевым песком	181
4.3.2.3. Скорость взаимодействия извести с горелой породой	184
4.3.2.4. Скорость взаимодействия извести с золой-унос	186
4.3.2.5. Влияние дезинтеграторной обработки на скорость взаимодействия извести с кремнеземсодержащими компонентами	187
4.3.3. Влияние мольного отношения CaO/SiO_2 и температуры твердения на фазообразование известково-кремнеземистых цементов	193
4.4. Методика проектирования составов известково-кремнеземистых цементов	199
4.4.1. Методика проектирования составов ИКЦ для температур выше 120°C	200
4.4.2. Методика проектирования составов ИКЦ для температур ниже 120°C	205
4.5. Обоснование технологии приготовления раствора из известково-кремнеземистых цементов	207
Глава 5. Модифицированные тампонажные материалы	217
5.1. Применение ИКЦ для модификации шлаковых вяжущих .	217
5.2. Применение ИКЦ для модификации портландцементов ...	235
5.3. Тампонажный материал для крепления скважин с сероводородсодержащими флюидами при температурах $20-100^\circ\text{C}$	237

Глава 6. Разработка технологии крепления, апробация, внедрение результатов работы	256
6.1. Исследование коррозионной стойкости цементного камня .	256
6.2. Разработка способа получения облегченных седиментационно-устойчивых тампонажных растворов	277
6.3. Обоснование и разработка способов цементирования обсадных колонн, исключающих отрицательные последствия контракции	279
6.4. Обоснование и разработка способов повышения защищенности цементного камня от действия агрессивных флюидов	296
6.5. Промысловые испытания известково-кремнеземистых цементах	300
6.6. Испытание и внедрение шлакоизвестково-кремнеземистых цементах	301
6.7. Испытание и внедрение портландцементно-известково-кремнеземистых композиций	302
6.8. Испытание и внедрение портландцементно-известково-зольных композиций дезинтеграторного приготовления ...	306
6.9. Промысловые испытания технологии приготовления тампонажных растворов	310
Литература	311

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность строительства скважин неразрывно связана с повышением качества их крепления. При этом требования к качеству тампонажных материалов резко возрастают при наличии в пластовом флюиде сероводорода и уголекислоты. В то же время наиболее широко применяемые в настоящее время тампонажные портландцементы обладают низкой стойкостью при высоких температурах и в кислых газах. Цементы на шлаковой основе с повышенной коррозионной стойкостью имеют неудовлетворительные технологические свойства, связанные с низкой седиментационной устойчивостью. Решая частично рассмотренные проблемы, возможно полностью исключить последствия, вызванные гидратацией и структурообразованием входящих в состав имеющихся модификаций тех и других материалов клинкерных минералов, образующих термодинамически неустойчивые фазы при твердении цементов. Тампонажные материалы на основе органических полимеров не находят широкого применения из-за возможного деструктивного разложения структурообразующих элементов.

Работы по созданию специальных цементов для месторождений с коррозионно-активными флюидами неразрывно связаны с именами А. И. Булатова, В. С. Данюшевского, Ю. И. Петракова, Д. Ф. Новохатского, А. П. Тарнавского, А. Г. Потапова, В. М. Кравцова, Ш. М. Рахимбаева, Л. С. Запорожец и др. В исследованиях заложены принципы получения коррозионно-стойких тампонажных материалов. В результате удалось крепить скважины в сложных условиях и начать эксплуатацию ряда месторождений, в пластовых флюидах которых содержится сероводород. В то же время анализом качества крепления глубоких высокотемпературных скважин на месторождениях с повышенной агрессивностью пластовых флюидов (в том числе H_2S и CO_2) показано, что во многих случаях оно неудовлетворительно.

Настоящая работа представляет собой научное обобщение теоретических и экспериментальных работ, выполненных автора-

ми в Уфимском государственном нефтяном техническом университете (УГНТУ) в области исследования физико-химических процессов коррозии тампонажных материалов под действием агрессивных флюидов, содержащих кислые компоненты, и решения на этой основе некоторых проблем получения эффективных сероводородостойких седиментационно устойчивых цементов, пригодных для применения в широком температурном интервале.

ГЛАВА 1

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА

1.1. ПРИЧИНЫ НАРУШЕНИЯ ГЕРМЕТИЧНОСТИ КРЕПИ СКВАЖИН

К настоящему времени стало очевидным, что качество скважины как инженерного сооружения во многом определяется качеством проведения заключительных работ и, в первую очередь, качеством крепления. С открытием и вводом в эксплуатацию новых глубокозалегающих месторождений со сложными геологическими разрезами, а также с агрессивными компонентами в пластовом флюиде (H_2S , CO_2 и др.) потребовался качественно новый подход к креплению скважин. Если 15–20 лет назад содержание сероводорода не превышало 3–5 %, причем таких месторождений было несколько, то в последние годы открыты залежи нефти и газа, содержащих до 25 % H_2S и 25 % CO_2 .

Естественно, что традиционный подход к креплению должен быть пересмотрен. Крепь скважины должна работать не 30–50 лет, как считалось ранее, а сотни лет, так как неконтролируемый выход агрессивных газов на поверхность через десятки лет столь же опасен, как и через несколько месяцев.

Повышение глубин бурения привело к росту забойных температур в скважинах. Пластовые температуры на месторождениях Прикаспийской впадины, Туркмении, Узбекистана и Кавказа на глубинах 4000–5000 м превышают 120–140 °С. Например, в Восточной Туркмении геотермические градиенты составляют 2,9–4,5 °С/100 м. Еще более высокие градиенты температур отмечены на Камчатке, где на глубинах 600–1000 м температура достигает до 300 °С.

В этой связи наряду с технологическими трудностями, связанными с регулированием процесса твердения тампонажных растворов, серьезно встает вопрос обеспечения термической стойкости затвердевшего камня.

В практике строительства скважин отмечено много случаев потери скважин, связанных с проявлениями АВПД и АНПД. Уже сейчас ставятся вопросы вскрытия и крепления пластов с пластовыми давлениями, близкими к горному. Например, на Астраханском ГКМ коэффициент аномальности доходит до 1,7, на Тенгизском нефтяном — до 2,1. Поиск и разработка тампонажных материалов и технологий крепления не дали пока ощутимых результатов, поскольку на многих скважинах, пробуренных в условиях АВПД, отмечены межколонные давления и более тяжелые последствия. Не меньшую опасность представляют и аномально низкие пластовые давления, приводящие к поглощениям промывочной жидкости и тампонажного раствора и имеющие место при бурении глубоких и сверхглубоких скважин на месторождениях Поволжья, Северного Кавказа, Прикаспийской впадины и др. Комплекс имеющихся технологических приемов по облегчению тампонажных растворов на основе добавок глины, трепела, опоки, перлита и др. веществ с малой объемной массой и большой удельной поверхностью не всегда устраивает специалистов, так как существующие способы облегчения вызывают резкое ухудшение структурно-механических свойств полученного камня, повышение его уязвимости к действию пластовых флюидов и к термической деформации.

Анализ литературных материалов по качеству крепления скважин показывает, что нарушение герметичности крепи происходит как на начальных стадиях твердения тампонажных композиций, так и в более поздние сроки вследствие образования каналов либо по самому цементному камню, либо по контактными зонам цементный камень—обсадная колонна, цементный камень—порода, которые служат проводниками на дневную поверхность пластовых флюидов, в том числе и содержащих агрессивные компоненты.

Следствиями нарушений герметичности крепи скважин

в ранние сроки твердения тампонажных растворов, как правило, являются газопроявления, а в более поздние (через несколько месяцев после цементирования) — межколонные давления. Выход газов и пластовых флюидов на дневную поверхность может нанести существенный вред окружающей среде, поэтому проблема качественного крепления скважин имеет большое экологическое и природоохранное значение.

Работами исследовательских организаций (ВНИИКРнефть, ВНИИгаз, СевКавНИИГаз, УкрНИИгаз, УГНТУ и др.) выявлен комплекс причин, вызывающих газопроявления, и разработаны мероприятия по борьбе с ними. К факторам, вызывающим нарушения герметичности крепи скважин, относят геологические, технические, технологические, физико-химические, механические. Со свойствами тампонажных материалов и растворов на их основе связана группа физико-химических факторов, которая включает процессы водоотдачи, седиментационного расслоения и "зависания" растворов, трещинообразования, усадки, коррозионного поражения тампонажного камня и т. д.

По-нашему мнению, наиболее серьезным фактором, обуславливающим неудовлетворительное качество крепления скважин, при прочих равных условиях, явилось несоответствие применяемых тампонажных материалов технико-технологическим условиям крепления.

Следствием этого становится:

- поражение цементного камня под действием агрессивных компонентов пластового флюида;
- нарушение герметичности контактных зон цементного камня в результате твердения раствора в замкнутом объеме межколонного пространства;
- нарушение сплошности цементного камня в результате каналообразования в нем на ранних стадиях твердения цементоводной суспензии;
- ухудшение изоляционных свойств крепи в результате термодеструктивных процессов в цементном камне.

Влияние указанных факторов можно в значительной степени ослабить с помощью соответствующего комплекса технологиче-

ских мероприятий, однако следует признать, что применяемые в настоящее время техника и технология крепления скважин не всегда позволяют решить эту проблему.

Проиллюстрируем это на примере Астраханского ГКМ. Выбор этого месторождения связан с тем, что некачественное крепление скважин в этом регионе может привести к тяжелым последствиям, и, кроме того, на данном месторождении пробурено достаточно большое число скважин. К особенностям данного месторождения относят аномально высокие пластовые давления (коэффициент аномальности 1,5–1,7), суммарное содержание сероводорода и углекислоты в конденсате (достигает 50 %), высокие температуры (около 100 °С). Из-за сложных геолого-технических условий необходимо строить скважины с многоколонными конструкциями, для чего требуются значительные материальные и трудовые затраты.

Наиболее распространенными проявлениями нарушений герметичности крепи скважин на АГКМ являются межколонные давления, которые наблюдаются более чем на половине разведочных и эксплуатационных скважин. Часть промысловых материалов приведена в табл. 1.1.

Межколонные давления, как правило, отмечены между колоннами 244,5 и 177,8 мм, реже между колоннами 324–244,5 мм; появляются через 3–9 месяцев после цементировочных работ; величина давления колеблется в широких пределах от 1,5 до 36,5 МПа; как следствие, из межколонного пространства выделяется флюид, который может быть идентифицирован, как: 1) минерализованная вода; 2) углеводородная жидкость; 3) вода; 4) вода общей минерализации.

На основании анализа промыслового материала можно выделить несколько причин появления межколонных давлений.

1. Межколонные давления, связанные с мощной толщей вскрываемых солей и наличием в подошвенной части пластов, содержащих рапу с аномально высоким пластовым давлением. Это скважины № 64, 85, 95, 101, 115, 201, 266, 304 и др.

Здесь возможно: течение солей с обжатию обсадной колонны; влияние рапы при наличии перекрытых пластов с аномально

Таблица 1.1

**Промысловые данные по межколонным давлениям
на скважинах Астраханского ГКМ**

№ скважины	Место проявления межколонных давлений	Величина межколонных давлений	Тампонажные материалы, применяемые для крепления	Жидкость, поступающая из межколонного пространства
ПГО "Нижневолжскгеология"				
8	244,5–177,8	8,5	ПЦ, УЩЦ	—
45	244,5–177,8	Нет	ПЦ, ШПЦС	—
32	244,5–177,8	1,5	ПЦ, УЩЦ	—
17	244,5–177,8	15,0	ПЦ, ШПЦС	—
55	244,5–177,8	Нет	ПЦ, ИВС	—
72	244,5–177,8	Нет	ПЦ, ИВС	—
40	244,5–177,8	10,5	ПЦ, ШПЦС	—
37	244,5–177,8	Нет	ПЦ, ШПЦС	—
4	244,5–177,8	16,9	ПЦ, ШПЦС	—
ПО "Астраханьгазпром"				
58	244,5–177,8	15,1	ПЦ, ШПЦС	Минерализованная вода
73	244,5–177,8	21,2	ПЦ, ШПЦС, НКИ	Вода
69	244,5–177,8	22,0	ПЦ, НКИ	Угледородная жидкость
51	244,5–177,8	18,2	ПЦ, ШПЦС	То же
60	244,5–177,8	19,5	ПЦ, ШПЦС	Вода
68	244,5–177,8	7,0	ПЦ, НКИ	То же
90	244,5–177,8	18,9	ЦБС, ШПЦС	Минерализованная вода
101	244,5–177,8	Нет	ПЦ, ШПЦС	вода
101	324–244,5	6,0	ПЦ, НКИ	Вода
97	324–244,5	6,0	ПЦ, ШПЦС	То же
52	244,5–177,8	13,2	ПЦ, ШПЦС, ЦБС	»
95	244,5–177,8	36,5	ПЦ, ШПЦС	Минерализованная вода

высоким пластовым давлением и плохое качество цементированния эксплуатационной колонны.

2. Межколонные давления, связанные с наличием во вскрываемом разрезе Филипповского горизонта, содержащего нефть под

большим давлением. Это скважины № 51, 75, 90, 107. По-видимому, в процессе твердения цементного раствора пластовый флюид (нефть) образует фильтрационные каналы, по которым эта нефть поступает на устье скважины и создает давление.

3. Межколонные давления, связанные с продуктивным горизонтом — карбоном, содержащим газ и конденсат. Это скважины № 52, 56, 59, 60, 63, 66, 80 и 222. Перетоки происходят по причине плохого качества цементирования. Применение затрубных пакеров на шести из восьми скважин не дало ожидаемого результата. Можно предположить, что имеется сообщение продуктивного пласта с устьем скважины по межколонному пространству, так как составы газов из межколонного пространства, газа сепарации и смешанных потоков пластовой смеси со скважин на УППГ-1 и УППГ-2 близки между собой. Отсутствие в газе из межколонного пространства кислых компонентов объясняется их нейтрализацией тампонирующей смесью (цементом). По этим скважинам не исключена возможность увеличения каналов, возрастания дебита и в конечном случае появления кислых компонентов (H_2S и CO_2) на устье скважины со всеми вытекающими последствиями.

Анализ качества цементирования, по данным акустической цементометрии на эксплуатационных скважинах ПО "Астраханьгазпром", приведен в табл. 1.2.

На сплошной (жесткий контакт по всей поверхности) контакт цементного камня с колонной приходится всего 13 % поверхности цементного камня, на частичный контакт (т. е. на контакт на отдельных участках поверхности цементного камня с колонной, имеются каналы в цементном камне размером не более половины периметра колонны, разрывы не менее 1,5 м; отмечается чередование участков размером 0,5–1,5 м с хорошим или плохим сцеплением цементного камня с колонной) приходится 60 % поверхности цементного камня, на 27 % поверхности цементного камня контакт полностью отсутствует (колонна свободна от цементного камня или имеет место зазор на границах колонна–цементный камень). Таким образом, на основании геофизических данных можно сделать следующий вывод: каналы, служащие проводниками пластовых флюидов на дневную поверхность и приводящие

Таблица 1.2

**Промысловые данные по качеству цементирования
Астраханского ГКМ ПО "Астраханьгазпром"**

№ скважины	Диаметр колонны, мм	Глубина спуска колонны, м	Контакт цементного камня с колонной по данным АКЦ, м (%)			Глубина спуска 324 мм колонны, м
			Сплошной	Частичный	Отсутствует	
58	244,5	3824,4	890(23)	2234(58)	700(19)	1782
58	177,8	4065	1080(27)	1528(38)	1457(35)	
68	244,5	3824	507(23)	2425(63)	892(24)	2250
68	177,8	4115	—(0)	2338(57)	1777(43)	
73	244,5	3823	3033(79)	490(13)	300(8)	2200
73	177,8	4095	281(7)	2999(73)	815(20)	
76	244,5	3813	515(14)	2945(77)	353(9)	2202
76	177,8	3975	857(22)	3081(77)	37(1)	
65	244,5	3850	—(0)	2450(64)	1400(36)	2030
65	177,8	4025	—(0)	3647(91)	378(9)	
60	244,5	3820	550(14)	3270(86)	—(0)	2134
60	177,8	4054	—(0)	3676(91)	378(9)	
108	244,5	3866	376(10)	—(0)	3490(90)	1565
108	177,8	4092	101(2)	3798(93)	193(5)	
70	244,5	3305	65(2)	3240(98)	—(0)	1814
70	177,8	3897	—(0)	97(2)	3800(98)	
64	244,5	3383	—(0)	731(22)	2652(18)	3064
64	177,8	3811	12	1730(45)	2135(55)	
78	244,5	3838	43(1)	1710(45)	2085(54)	2204
78	177,8	3940	51(1)	209(5)	3680(94)	
56	244,5	3889	3713(95)	—(0)	176(5)	1494
56	177,8	3940	—(0)	3415(87)	525(13)	
57	244,5	3886	—(0)	1199(31)	2686(69)	1556
57	177,8	4018	—(0)	3888(97)	130(3)	
74	244,5	3790	2300(61)	1200(32)	290(7)	2000
74	177,8	4095	368(9)	1118(27)	2609(64)	
51	244,5	3840	922(24)	1813(47)	1105(29)	2025
51	177,8	1914	100(3)	2400(61)	1414(36)	
84	244,5	38,40	1000(26)	2840(74)	—(0)	1300
84	177,8	3979	—(0)	979(25)	3000(75)	
53	244,5	3807	—(0)	3729(98)	78(2)	2027
53	177,8	3865	274(7)	3498(91)	93(2)	
52	244,5	3844	306(8)	3538(92)	—(0)	1144
52	177,8	4092	180(4)	2645(65)	1267(31)	
67	244,5	3890	790(20)	3100(80)	—(0)	2007
67	177,8	4012	62(2)	3950(98)	—(0)	
			(13)	(60)	(27)	

к межколонным давлениям, могут быть образованы на 87 % площади контакта цементного камня с колонной. Такая же картина наблюдается по скважинам, пробуренным на стадии разведки АГКМ ПГО "Нижеволжскгеология" (рис. 1.1). Из него видно, что по геофизическим данным качество цементирования в целом оценивается как неудовлетворительное. Кроме того, в межколонном пространстве качество цементирования хуже, чем в открытом стволе.

Рассмотрим подробнее факторы, обуславливающие ухудшение качества крепи, и современные представления о процессах, происходящих в затрубном пространстве, а также применяемые тампонажные материалы.

Для этого подробнее остановимся на геолого-технических условиях строительства скважин в свете последних исследований о состоянии фонда скважин на АГКМ.

По мнению многих авторов, условия проявления межколонных давлений, как следует из табл. 1.3, связаны с особенностями горно-геологического строения АГКМ. Объектом разработки является башкирский ярус среднего карбона, пластовая смесь которого характеризуется как высокосернистая со сложным составом. Среднее содержание H_2S составляет 24 %, а углекислого газа (CO_2) — 16 %. Пластовая температура на глубине 4100 м достигает 120 °С, а начальное пластовое давление оценивается в 63 МПа [1–3]. Выше башкирского яруса самостоятельно выделяется интервал залегания сакмаро-артинских отложений, являющихся экраном для продуктивной толщи (покрышкой). Отложения сложены плотными, трудно разбуживаемыми аргиллитами, являющимися репером перед вскрытием продуктивной толщи. Толщина отложений 60–70 м. Выше залегают нефтегазонасыщенные пласты филипповской толщи, отличающиеся наличием АВПД в породах-коллекторах. Пластовое давление, замеренное на ряде скважин, составляет от 72,0 до 88,8 МПа.

Над породами филипповского горизонта залегает иреньская толща рапоносных пластов с АВПД. При строительстве скважин из рапоносных отложений были получены рапопроявления различной интенсивности (на более чем 35 скважинах). Основным

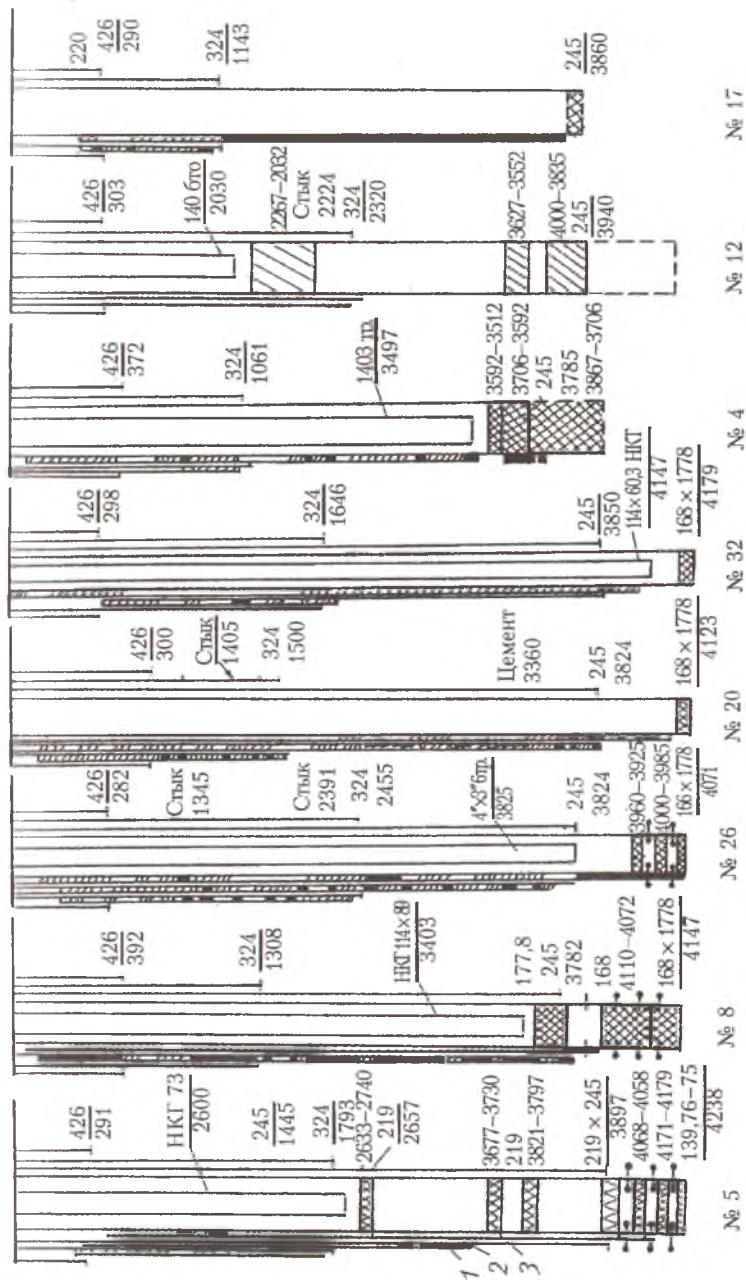


Рис. 1.1.1. Конструкция свайки и качество крепления на Астраханском ГКМ:

1 — хорошее сцепление цементного камня с обсадной колонной; 2 — удовлетворительное сцепление; 3 — сцепление отсутствует

Геологическая характеристика разреза скважин Астраханского ГКМ

Стратиграфическое подразделение	Индекс	Глубина залегания, м		Пластовое давление, МПа	Коэффициент аномальности	Пластовая температура, °C	Осложнения геологического характера
		Кровля	Подолшва				
Четвертично-неогеновая система	Q + N	0	520	6,0	1,1	40	Газопроявления, поглощение бурового раствора
Палеогеновая система	P	520	670	8,6	1,05	47	Поглощение бурового раствора, осыпи и обвалобразования горных пород
Меловая система	K	670	1250	15,0	1,05	58	То же
Юрская система	J	1250	1400	19,6	1,1	60	*
Триасовая система	T	1400	1500	22,4	1,1	66	Нефтегазопроявления, поглощение бурового раствора
Кунгурский ярус	P ₁ kg	1500	3760	70,7	До 2,15	99	Рапопроявления в сульфатно-терригенных пропластках, упруго-пластичное течение солей
Филипповский горизонт	P ₁ fl	3760	3830	74,3	1,93	103	Нефтегазопроявления с наличием H ₂ S и CO ₂
Сакмаро-артинский ярус	P ₁ s-a	3830	3900	62,4	1,6	104	Поглощение бурового раствора
Средний карбон, башкирский ярус	C ₂ b	3900	4100	63,6	1,55	110	Газопроявления с наличием H ₂ S и CO ₂ , поглощение бурового раствора, прихваты бурового инструмента

источником поступления рапы являются межсолевые сульфатно-терригенные прослои с коэффициентом аномальности до 2,15.

Газонефтенасыщенные отложения триаса надсолевого комплекса также обладают АВПД; пластовое давление в них достигает 68,0 МПа. При бурении триасовых отложений имели место газонефтепроявления, поглощение бурового раствора, прихваты бурового инструмента, затяжки из-за обильных обвалов пород.

Таким образом, на скважинах АГКМ задача создания герметичного изоляционного комплекса в значительной степени осложнена одновременным присутствием в разрезе газонефтепроявляющих отложений триаса, рапопроявляющих пропластков кунгурского яруса, нефтегазопроявляющих отложений филипповского горизонта и продуктивного башкирского горизонта.

По состоянию на 1 января 2000 г. из 166 скважин, находящихся на балансе ГПУ ООО "Астраханьгазпром", 114 скважин имели давление между 244,5 мм технической и 177,8 мм (168,3 мм) эксплуатационной колоннами (68,7 %). При этом, как видно из табл. 1.4, наибольшее число скважин с МКД отмечено в действующем фонде — 88,3 %.

Межколонные давления характеризуются высокими значениями и достигают 30 МПа и более. Стабилизированное значение МКД выше 10 МПа имеют 32 скважин, в т. ч. 11 скважин имеют МКД 25 МПа и более.

Таблица 1.4

Состояние фонда скважин АГКМ (на 1.01.2000)

Категория скважин	Число скважин	
	Всего	В т. ч. имеют МКД
Эксплуатационный фонд, в том числе:	129	98 (76,0 %)
действующий фонд	94	83 (88,3 %)
бездействующий фонд	9	4 (44,4 %)
в обустройстве и в ожидании обустройства	26	11 (42,3 %)
Прочие (наблюдательные, контрольные, технологические, консервированные)	37	14 (37,8 %)
<i>Итого</i>	<i>166</i>	<i>114 (68,7 %)</i>

Флюид из МКП представлен:

- минерализованной водой различной плотности — 61,1 % (70 скважин);
- углеводородной жидкостью — 12,3 % (14 скважин);
- углеводородным газом — 5,3 % (шесть скважин);
- разное — 21,1 % (24 скважины — буровой раствор, фильтрат бурового раствора, нефтяная фаза бурового раствора, дизельное топливо, ингибитор коррозии, метанол, газ с H_2S).

Анализируя динамику возникновения и развития межколонных давлений на скважинах эксплуатационного фонда АГКМ, приведенную в табл. 1.5, необходимо отметить неуклонное повышение числа скважин с МКД во времени — с 46,5 % в 1991 г. до 76,0 % на 01.01.2000, причем эта тенденция распространяется на все группы скважин, вне зависимости от технических и технологических особенностей цементирования эксплуатационных колонн. Особую тревогу вызывает ежегодный рост числа скважин с наличием в МКП сероводорода (с одной скважины в 1991 г. до 16 скважин в 1999 г.).

Строительство скважин на АГКМ осуществляют по шести групповым техническим проектам — исходя из мощности хемогенной толщи кунгурских отложений. К первой группе относят скважины, которые вскрывают хемогенную толщу на глубине 1000 м, ко второй — на глубине 1500 м, третьей — 2000 м, четвертой — 2500 м, пятой — 3000 м и шестой — 3500 м.

Таблица 1.5

Динамика развития межколонных давлений на скважинах АГКМ

Фонд скважин	Число скважин, в т. ч. с МКД			
	на 01.91	на 01.93	на 01.96	на 01.2000
Действующий	30/14 (46,7 %)	32/20 (62,5 %)	60/41 (68,3 %)	95/83 (88,8 %)
Бездействующий	10/7 (70,0 %)	15/10 (66,7 %)	12/8 (66,7 %)	9/4 (44,4 %)
В обустройстве	61/26 (42,6 %)	74/37 (50,0 %)	51/23 (45,0 %)	26/11 (42,3 %)
Всего по эксплуатационному фонду	101/47 (46,5 %)	121/67 (55,4 %)	123/72 (58,5 %)	129/98 (76,0 %)

Согласно всем типам проектов до вскрытия продуктивного горизонта скважина должна быть обсажена обсадными колоннами, перекрывающими мезозойские и кунгурские (хемогенную толщу) отложения. С учетом отечественного и зарубежного опыта для строительства скважин на АГКМ была принята следующая конструкция:

1. Направление диаметром 720 мм — 20–30 м.

2. Кондуктор диаметром 426 мм — 300–400 м.

3. Техническая колонна диаметром 324 мм — перекрывает высокопористые песчаники отложений мела, юры и триаса, а также неустойчивые глины палеогена. Башмак устанавливают в плотных аргиллитах верхнепермских отложений или ангидритах (по кровле кунгурского яруса).

4. Техническая колонна диаметром 244,5 мм — перекрывает интервалы текучих солей и рапопроявляющих горизонтов с АВПД хемогенной толщи, отложений филипповского горизонта с АВПД с установкой башмака в сакмаро-артинских отложениях во избежание смятия эксплуатационной колонны.

5. Эксплуатационная колонна диаметром 177,8 или 168,3 мм перекрывает сакмаро-артинский комплекс пород и входит в продуктивную толщу башкирских отложений с АВПД с установкой башмака на 15–20 м выше ГВК.

Однако в связи со случаями нефтепроявлений из филипповского горизонта конструкция была пересмотрена и 244,5 мм техническую колонну стали спускать до кровли филипповского горизонта. Вскрытие продуктивного горизонта стали проводить при открытом филипповском горизонте, пластовое давление которого приближалось к горному. Кроме вышеуказанного, 28 скважин (19,9 %) имеют конструкцию с открытым забоем.

Что касается тампонажных материалов, то первую техническую колонну диаметром 324 мм цементируют облегченными тампонажными растворами с плотностью 1500–1600 кг/м³ на основе облегченного тампонажного портландцемента (ГОСТ 1581–91) или смеси тампонажного портландцемента (ГОСТ 1581–91) и природного цеолита (ТУ 113-1298–85) в соотношении от 3 : 1 до 4 : 1.

Вторую техническую колонну диаметром 244,5 мм в интервале 0–3000 м цементируют тампонажным портландцементом для умеренных температур (ГОСТ 1581–91) или смесью его с баритовым утяжелителем (ОСТ 39-128–82) в соотношении от 9 : 1 до 3 : 1.

В связи с разбуриванием из-под 244,5 мм технической колонны продуктивных отложений, содержащих агрессивный флюид, нижнюю ее часть, от 3000 м до башмака, цементируют сероводородостойкими тампонажными материалами: сероводородостойким тампонажным цементом НКИ (ТУ 21-20-64–85), шлакопесчаным тампонажным цементом совместного помола ШПЦС-120 (ОСТ 39-017–80) или смесями этих цементов с баритовым утяжелителем в соотношении от 9 : 1 до 3 : 1 [4, 5].

Эксплуатационную колонну в интервале 0–3000 м цементируют тампонажным портландцементом для умеренных температур (ГОСТ 1581–91), а ниже 3000 м — сероводородостойкими тампонажными материалами для высоких температур на основе цементов НКИ или ШПЦС-120 с добавками портландцемента, баритового утяжелителя, регулируемыми физико-химические и физико-механические свойства цементного камня [5, 6].

Таким образом, цементирование скважин производят тампонажными материалами, предназначенными для применения в условиях умеренных и высоких температур, коррозионно-активных сред [7]. Кроме того, для улучшения качества цементирования и предупреждения МКД широко применяют пластифицированные тампонажные системы с малыми усадочными деформациями, расширяющиеся тампонажные материалы с высокой сероводородостойкостью.

Несмотря на постоянное совершенствование технологии строительства скважин на АГКМ, межколонные перетоки и флюидопроявления на устье все еще остаются распространенным видом осложнений. Поскольку причины возникновения МКД на АГКМ и на других месторождениях могут быть общими, рассмотрим их подробнее.

Авторы работ [8–12] подразделяют МКД на две группы. К первой группе относят межколонные проявления, обусловленные непосредственным поступлением газа из продуктивных гори-

зонтов через цементное кольцо, зазоры между цементным кольцом и стенками скважины, между цементным камнем и обсадными колоннами. Ко второй — флюидопроявления, возникающие в связи с негерметичностью или разгерметизацией обсадных колонн в процессе освоения и эксплуатации скважин. Авторы работ [9–12] основными путями газопроявлений через заколонное пространство считают каналы в контактной зоне, возникающие при низком качестве цементирования колонны и наличии толстой глинистой корки, а также каналы в цементном камне, образовавшиеся вследствие отделения воды при затвердевании тампонажного раствора.

По мнению исследователей [13–19], сразу же после продавливания тампонажного раствора в заколонное пространство находящиеся во взвешенном состоянии твердые частицы цемента начинают оседать, а вытесняемая из тампонажной системы свободная жидкость затворения образует в поровом пространстве фильтрационные потоки. В системе образуется ряд участков с повышенной пористостью, соединенных каналами различного диаметра, протяженности и конфигурации. В то же время цементный камень забирает воду из глинистой корки. При этом в обезвоженной корке образуется сеть объемно-контактных каналов, по которым в первую очередь и происходят перетоки. Автор работы [20] также считает, что седиментационная неустойчивость тампонажных суспензий, высокая проницаемость их структурной решетки и образующегося затем цементного камня могут стать основными причинами межколонных проявлений и даже выбросов.

А. И. Булатов [8] отмечает, что межколонные газопроявления могут возникать даже при соблюдении всех, выработанных практикой требований к тампонажным материалам и процессу цементирования.

По мнению авторов работ [21, 22], появление межколонных газопроявлений может быть связано со снижением давления на пласт в процессе твердения тампонажного раствора. Развивая эту гипотезу на примере месторождений с АВПД, А. А. Гайворонский и А. А. Цыбин [23] одной из основных причин появления МКД в период ожидания затвердевания цемента (ОЗЦ) считают сни-

жение "активного" давления столба цементного раствора на стенки скважины в процессе его твердения, а также фильтрацию в пласт излишков воды затворения.

В. Д. Малеванский считает, что каналы в цементном растворе образуются в результате его насыщения газом из продуктивного пласта. В случае повышенной проницаемости сформированного цементного камня газ может проникать через него и при отсутствии каналов [24].

Исследователи [25–29] одну из главных причин нарушения крепи скважин связывают с контракцией. При твердении в условиях замкнутого объема, каким является МКП скважин или пространство против плотных и непроницаемых пород, контракция может привести к возникновению вакуума внутри твердеющего камня, усадочным деформациям в нем, нарушению герметичности контактных зон или росту проницаемости цементного камня.

По мнению А. И. Крейтера [30], межколонные проявления на газовых и газоконденсатных месторождениях могут возникать в результате действия следующих факторов: смешение глинистого и цементного растворов (особенно при малой разнице их плотностей), высокая проницаемость цементного камня и глинистой корки, недостаточное давление столба глинистого раствора на газовый пласт вследствие значительной высоты подъема цементного раствора, большие зазоры между фактическим стволом скважины и обсадной колонной, высокая водоотдача бурового раствора и связанное с этим снижение диаметра ствола скважины. Кроме того, избыточное количество воды, по мнению автора [31], способствует образованию сквозных каналов, резко повышающих его проницаемость. Наличие таких каналов, а также снижение давления на пласт при "зависании" цементного раствора во время его твердения является основной причиной МКД при строительстве скважин с АВПД.

По мнению других исследователей, возникновение каналов происходит, скорее всего, непосредственно в тампонажном растворе в начальный период ОЗЦ. В более поздний период каналы могут появиться в глинистой корке, потерявшей целостность и сплошность, и в остатках невытесненного бурового раствора [32].

По мнению авторов работы [33], пути прорыва газа по МКП формируются как на начальных стадиях твердения тампонажного раствора, так и на наиболее поздних стадиях, когда флюидопроводящие каналы образуются в зоне контакта цементного камня с обсадной колонной и горными породами. Положение усугубляется при наличии на стенках скважины глинистой корки, образующейся в результате фильтрации бурового раствора (БР).

Причинами межколонных проявлений [34, 35] могут быть также различные технологические операции, проводимые в скважине: опрессовка и перфорация обсадных колонн, разбуривание цементного стакана, углубление ствола скважины и т. д.

Таким образом, анализ научно-технической литературы позволяет выделить основные факторы, которые считаются наиболее обоснованными в объяснении причин появления МКД:

1. Технологические факторы — обусловлены проникновением флюида в цементный раствор в результате снижения активного давления на пласт, образованием каналов между цементным кольцом и колонной при снижении давления в ней в процессе ожидания затвердевания цемента, низкой степенью вытеснения бурового раствора из МКП.

2. Физико-химические факторы, обусловленные изменением микро- и макроструктуры тампонажного раствора при его твердении, особенно в контакте с "защемленным" буровым раствором или глинистой коркой в условиях высоких температур и давлений.

3. Технические факторы, связанные с образованием канала между цементным кольцом и обсадными трубами за счет их деформации при опрессовке обсадной колонны и других технологических операциях.

В связи с особенностями геологического строения и технологии строительства скважин применительно к АГКМ различными исследователями были также выдвинуты различные гипотезы при объяснении данного явления. Основными факторами, обусловившими неудовлетворительное качество крепления скважин, считаются:

- 1) низкий уровень техники и технологии крепления скважин [29];

2) снижение активного давления на пласт с АВПД при твердении тампонажного раствора [37];

3) неудовлетворительные технологические свойства тампонажного раствора, и в первую очередь, плохая седиментационная устойчивость, приводящая к образованию каналов в самом цементном камне [29, 38];

4) усадочные деформации цементного камня на ранних стадиях твердения, в том числе и за счет контракции при отсутствии контакта с окружающей средой (пластовыми водами), приводящие к нарушению герметичности контактных зон цементного камня [13, 29, 36];

5) термодеструкционные процессы, происходящие в изоляционном комплексе при высоких температурах и давлениях [13, 29, 37];

6) уязвимость цементного камня при воздействии кислых компонентов пластового флюида [13, 29, 37];

7) низкая степень вытеснения бурового раствора из заколонного пространства [38];

8) образование канала между цементным кольцом и обсадными трубами за счет их деформации при опрессовке обсадной колонны [13].

В соответствии с выдвинутыми причинами на стадии разведки и разбуривания АГКМ при креплении скважин применен комплекс технических и технологических мероприятий по предотвращению возникновения межколонных давлений. Описание основных мероприятий, проведенных при первичном цементировании эксплуатационных колонн для предупреждения МКД, и их эффективность приведены ниже.

В отечественной и мировой практике существует множество методов, направленных на предупреждение перетоков флюида в МКП скважин. Разработаны также мероприятия, направленные на крепление глубоких высокотемпературных газовых и газоконденсатных скважин в коррозионно-активных средах с АВПД. Новейшие достижения, направленные на качественную изоляцию пластов, включают применение коррозионно-стойких, расширяющихся тампонажных составов и составов с малыми усадочными деформациями; уменьшение фильтрации и снижение содержания

свободной воды в цементном растворе; улучшение его реологических свойств, сокращение сроков схватывания и применение специального цементного раствора типа Gasblock, образующего непроницаемые барьеры; создание избыточного давления в заколонном пространстве в период ОЗЦ с устья; установку герметизирующих пакеров на обсадной колонне; применение ступенчатого цементирования с разрывом во времени; применение мероприятий по созданию однородного цементного кольца, мероприятий для наиболее полного вытеснения бурового раствора тампонажным; регулирование процессов структурообразования тампонажного раствора (камня); уменьшение столба цементного раствора за обсадной колонной [39, 40].

Большинство из вышеуказанных методов было использовано и при цементировании скважин на АГКМ, поэтому рассмотрим их подробнее.

Для качественного разобщения разноманомренных горизонтов широко применяют заколонные гидравлические пакеры, обеспечивающие изоляцию пластов за счет плотного прилегания резиноканавового рукава к стенкам скважины или обсадной колонны [40–43]. Однако заколонные гидравлические пакеры отечественного производства (например, распространенные пакеры ППГ конструкции ВНИИБТ) надежно работают на глубинах до 2000 м (Татарстан, Башкортостан, Западная Сибирь). На больших глубинах наблюдается резкое падение надежности используемых пакеров из-за возрастающих сложностей в гидравлическом управлении процессом зарядки пакеров, а также в связи с повышением температур и давлений, способствующих быстрому выходу их из строя. Аналогичные результаты получены в США, где эффективность применения наружных обсадных пакеров (НОП) "LYNES" фирмы "BAKER" и фирмы "Доуэл" определяется глубинами порядка 2400 м [44]. Практика применения НОП на эксплуатационных колоннах АГКМ также показывает их низкую эффективность. Так, НОП фирмы "BAKER" были включены в компоновку эксплуатационных колонн на 69 скважинах. На 43 скважинах спускаемое пакерное оборудование было распаковано. В этом случае 38 скважин (88,4 %) имеют межколонные давления.

Известно, что в процессе твердения тампонажного раствора в определенный момент схватывания давление на пласт определяется только гидростатическим давлением столба воды затворения. В связи с этим при аномалии градиентов давления зачастую возникают перетоки пластовых флюидов через каналы, образующиеся в схватывающемся тампонажном растворе и в глинистой фильтрационной корке [45]. Исходя из этого многие отечественные и зарубежные исследователи предлагают ряд мер, направленных на создание в зоне разوناпорных горизонтов постоянного давления, превышающего АВПД в указанном интервале [46–48]. Одним из этих методов является снижение высоты столба цементного раствора за обсадной колонной с таким расчетом, чтобы после его схватывания гидростатическое давление составного столба жидкости над цементным раствором и воды затворения в интервале цементирования превышало давление проявляющего пласта. Этот метод ограничения высоты подъема тампонажного раствора широко применяется при цементировании нефтяных и газовых скважин в США и Канаде [19], довольно редко — в России и странах СНГ, что объясняется отсутствием специально разработанных "надцементных" жидкостей с высокой плотностью, седиментационной и термической устойчивостью и долговечностью, которые бы обеспечивали постоянное противодействие на потенциально проявляющие пласты на протяжении всего срока службы скважины.

Как показала практика цементирования скважин на АГКМ, оставленный над столбом тампонажного раствора после его затвердевания буровой раствор не обеспечивает достаточного противодействия. 15 скважин из 16-ти с "незапланированным" недоподъемом тампонажного раствора имеют МКД. В связи с этим была применена технология, в которой было предусмотрено прямое одноступенчатое цементирование эксплуатационной колонны в интервале "башмак–3000 м" с размещением выше цементного кольца в МКП бурового раствора повышенной плотности с высокой седиментационной, реологической и коррозионной стойкостью. По данной технологии были зацементированы эксплуатационные скважины на трех скважинах.

В качестве тампонажных материалов были использованы цемент НКИ, смесь портландцемента ПЦТ-Д0-100 и цемента ШПЦС-120 в соотношении 35 : 65 с пластификатором ГКЖ-10. По данным ОЦК, верхняя граница цементного кольца составила — 2795–3030 м. В качестве консервационной жидкости использовался БР, утяжеленный баритом с добавлением 4 % ВФПМ, 5 % ЖС-7 и 14 % Т-80. Повышенная плотность консервационной жидкости обеспечила постоянное противодавление на пласт, поскольку даже после затвердевания тампонажного раствора суммарное гидростатическое давление столба консервационной жидкости и жидкости затворения превышало величину давления, создаваемого столбом бурового раствора в процессе бурения скважины.

Наблюдения за скважинами также показали появление на них МКД, что свидетельствует о недолговечности БР в качестве "надцементной жидкости".

Более сложным методом, также направленным на создание постоянного противодавления на потенциально проявляющий пласт в процессе цементирования, является двухступенчатое цементирование [43]. Этот метод получил на АГКМ довольно широкое применение — 35 (24,8 %) эксплуатационных колонн зацементированы в две ступени. Однако число скважин с МКД при этом составляет 71,4 %.

Исследованиями, проведенными в "АНИПИгаз", установлено, что в процессе затвердевания рекомендованных для скважин АГКМ тампонажных растворов на основе цемента ШПЦС-120 и НКИ происходят заметные усадочные седиментационно-контракционные явления, которые в значительной степени снижают сцепление цементного кольца со стенками скважины и обсадной колонной [49–50]. Исходя из этого, с учетом особой специфики АГКМ (высокие температуры, АВПД, наличие мощных рапопроявляющих горизонтов и сероводородно-углекислотной агрессии) были разработаны и внедрены пластифицированные тампонажные системы с малыми усадочными деформациями. Указанная технология включала в себя применение композиционных тампонажных смесей высокой сероводородостойкости и введение в них комплексных пластифицирующих добавок на основе этилсилико-

ната натрия (ГКЖ-10), нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ), позволяющих снизить водоцементный фактор до 0,35–0,42 без ухудшения реологических и прочностных свойств. С использованием тампонажных систем, пластифицированных ГКЖ-10 и НТФ, зацементированы эксплуатационные колонны на 30 скважинах, но 80 % из них (24 скважины) имеют МКД.

Для предотвращения негативных последствий контракции были применены технологии цементирования институтов Сев-КавНИИгаз, ВНИКРнефть и ВНИИгаз, в которых предусматривали использование пластификатора Ппр на основе модифицированных поливиниловых спиртов, пластификатора на основе отходов Мп, пластификатора ПК, суперпластификатора "С-3". С применением данных пластификаторов зацементированы эксплуатационные колонны на семи скважинах, которые также имеют МКД.

Дальнейшее развитие исследований по разработке безусадочных тампонажных систем привело к созданию и внедрению в практику крепления скважин АГКМ расширяющихся тампонажных материалов (РТМ); РТМ с высокой сероводородостойкостью на основе цемента ШПЦС-120 и высококальцевой золы горючих сланцев твердеет с увеличением в объеме (коэффициент линейного расширения 6,6 %) и превосходит стандартные тампонажные материалы по прочностным параметрам, особенно по прочности сцепления с обсадной колонной (в 6 раз выше, чем у шлаковых цементов). Способность к самоуплотнению и отсутствие усадочных деформаций у РТМ позволяют получить в условиях замкнутого заколонного пространства скважины прочное и непроницаемое для флюида цементное кольцо [51, 52].

Данным тампонажным составом зацементированы эксплуатационные колонны на семи скважинах, на трех из которых зарегистрировано МКД. Кроме того, на двух скважинах обнаружены заколонные перетоки методом радиоизотопного метода контроля (скважина № 1-РФ — движение кунгурской рапы через башмак 244,5 мм технической колонны в МКП, скважина № 617 — движение флюида с филипповского горизонта). Необходимо также отметить, что скважины без МКД (№ 719, 919) в эксплуатации не находились.

Исследованиями, проведенными в "АНИПИгаз", установлено, что твердение цемента в замкнутом объеме ускоряет образование прочной структуры матрицы цементного камня, однако при этом резко снижается прочность его связи с металлом. Прорыв газа на образцах цементного раствора, твердевших без доступа влаги во вмещающем цилиндре, происходит при малых давлениях и осуществляется по зазору между цементным камнем и металлом, иногда вплоть до выдавливания цемента при быстрой подаче давления на торец цилиндра. При доступе жидкофазного флюида, компенсирующего контракционный дефицит объема, прочность камня растет медленнее, но зона контакта упрочняется в 3–4 раза, особенно если инфильтруется не водный раствор, а кремнезоль. При этом давление прорыва газа возрастало в несколько раз при подсосе воды и на два порядка — при твердении в контакте с кремнезолем [49].

Кремнезоль, состоящий из диэтиленгликольаэросила, затворенного водным раствором ГКЖ-10 с добавками ПАВ, по данным рентгеноструктурного анализа, постепенно превращается при контакте с цементным пастой-камнем в Na–Ca гидросиликат [53, 54].

Эти исследования обусловили рекомендацию таких технологических приемов, как использование подпитки золем твердеющего цементного камня в сочетании с поддержанием противодействия на устье скважины, которые были выполнены на нескольких скважинах. К сожалению, применение подкачек кремнезоля в объем цементного столба не дало положительного результата, МКД через разное время появилось на всех скважинах.

Одним из методов предупреждения МКД является увеличение зазора в кольцевом пространстве, хотя до настоящего времени нет единого мнения в отношении величины кольцевого зазора при спуске обсадных колонн в скважины. В [55] приведены величины фактических кольцевых зазоров между стенками скважины и обсадными колоннами в США. Для муфтовых обсадных труб диаметром 168–194 мм предел изменения зазоров составляет 10–38 мм, для 219–245 мм труб — 21–46 мм.

На скважинах АГКМ увеличение межколонного зазора осуществлялось применением эксплуатационной колонны меньшего

Таблица 1.6

Эффективность основных технико-технологических мероприятий
по предупреждению межколонных проявлений на скважинах Астраханского ГКМ

Технологические особенности цементирования	Объем внедрения		Скважины с МКД	
	Число скважин	% скважин	Число скважин	% скважин
1.1. Одноступенчатое цементирование	101	71,6	86	83,1
1.2. Двухступенчатое цементирование	35	24,8	25	71,4
1.3. Обратное цементирование	5	3,6	5	100
1.4. С ограничением высоты подъема цементного раствора	19	13,5	18	94,7
2.1. С применением обычных тампонажных растворов	91	64,6	76	83,5
2.2. С применением расширяющегося тампонажного материала	7	4,9	5	71,4
2.3. С применением пластифицированных тампонажных систем (В/Ц = 0,40—0,42)	37	26,2	31	83,8
3.1. С установкой наружного обсадного пакера	69	48,9	61	88,4
4.1. С применением эксплуатационной колонны обычного диаметра (177,8 мм)	102	72,3	85	83,3
4.2. С применением эксплуатационной колонны меньшего диаметра (168,3 мм)	39	27,7	31	79,5

диаметра. Эксплуатационная колонна уменьшенного диаметра (168,3 мм) спущена на 39 скважинах. Доля скважин с МКД в этом случае на 3,8 % меньше, чем аналогичный показатель при использовании эксплуатационной колонны диаметром 177,8 мм (79,5 и 83,3 % соответственно).

В сложных геолого-технических условиях для предупреждения последующих осложнений применялся также обратный способ цементирования [56]. На скважинах АГКМ обратным способом зацементированы эксплуатационные колонны на пяти скважинах. Наблюдения показали, что на всех скважинах появилось МКД.

Кроме вышеуказанных, при креплении эксплуатационных скважин применен ряд мероприятий, включающих совершенствование технологической оснастки обсадных колонн, улучшение гидравлических параметров цементирования, дифференцирование сроков схватывания верхней и нижней порций тампонажного раствора, расхаживание эксплуатационной колонны при цементировании, применение буферных систем с улучшенными технологическими свойствами, плавное повышение давления в заколонном пространстве во время ОЗЦ за счет создания избыточного давления на устье, снятие заводского смазочного покрытия с поверхности обсадных труб. Наблюдения показали, что эти мероприятия также не способствовали предупреждению МКД.

Таким образом, применяемые методы, направленные на качественную изоляцию пластов и предупреждение МКД, имеют низкую эффективность [57]. Несмотря на большой объем внедрения, как видно из табл. 1.6, проведением вышеуказанных технико-технологических мероприятий проблему создания герметичной крепи в скважинах АГКМ не решили.

Результаты, приведенные в табл. 1.6, показывают также, что при использовании всех указанных выше цементов отмечается нарушение герметичности крепи. Следовательно, причина состоит в недостатках, присущих всем этим цементам. Рассмотрим их подробнее.

1.1.1. ВЛИЯНИЕ КОНТРАКЦИИ НА КАЧЕСТВО КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН

Процесс твердения большинства минеральных вяжущих веществ неизбежно сопровождается контракцией, обусловленной физическими и химическими процессами, протекающими при гидратации. Суть ее состоит в уменьшении суммарного объема продуктов твердения по сравнению с суммарным объемом исходных продуктов. В. С. Данюшевский [57] разделяет контракцию на молекулярную и физическую. Первая связана с тем, что вода, входящая в состав новообразований, занимает в их кристаллической решетке меньший объем, чем в свободном состоянии, а расстояние между другими элементами кристаллической структуры не меняется или изменяется незначительно. Физическая контракция связана с межмолекулярным воздействием в жидкой фазе и на поверхности раздела фаз. Она сопровождает адсорбцию, сольватацию и зависит от удельной поверхности продуктов гидратации. С увеличением температуры доля физической контракции уменьшается. Согласно расчетам В. С. Данюшевского, суммарная величина контракции при гидратации важнейших клинкерных минералов может составлять от 6 до 20 %. Проведенные нами расчеты контракции для цементов, использованных на АГКМ, показали, что она достигает 4–8 %.

При твердении в условиях замкнутого объема, каким является межколонное пространство скважин или пространство против плотных и непроницаемых пород, контракция может привести к возникновению вакуума внутри твердеющего камня, усадочным деформациям в нем, нарушению герметичности контактных зон или росту проницаемости цементного камня. Величина усадочных деформаций портландцемента в подобных условиях может достигать 2–4 %. При твердении цементного камня в контакте с агрессивным пластовым флюидом контракция приведет к всасыванию его внутрь камня на ранней стадии твердения. Если флюид содержит агрессивные ионы, например Mg^{2+} , или кислые газы H_2S или CO_2 , то процессы коррозии цементного камня начнутся еще на стадии его формирования. При этом коррозия изнут-

ри более опасна, чем поверхностная, так как при этом может поражаться больший объем цементного камня. В конструкции скважин на АГКМ (см. рис. 1.1) предусмотрено твердение около 70 % тампонажного раствора, использованного для крепления скважин, и практически всего раствора между 244,5 и 177,8 мм колоннами (большинство случаев проявления давлений наблюдается именно между этими колоннами) без доступа воды из окружающей среды. Именно поэтому мы полагаем, что контракция и ее последствия являются одной из главных причин нарушения крепи скважин на АГКМ.

Контракция наиболее активно проходит на ранних стадиях твердения вяжущих, так как в этот период интенсивно проходят процессы гидратации. Поскольку структура камня в это время рыхлая, представлена крупными каналами, то имеется возможность проникновения флюида на большую глубину. Скорость проникновения пропорциональна контракции и определяется скоростью твердения. На начальных этапах, когда процесс твердения лимитируется растворением твердой фазы, он может описываться уравнением вида

$$\left(\frac{1}{1-\theta} \right)^{n-1} = 1 + (n-1)\chi\tau, \quad (1.1)$$

где $\chi = \mu \Delta C S_0 K_0 e^{-E/RT}$.

Таким образом, скорость гидратации и, следовательно, контракции, определяется составом образовавшихся продуктов твердения, выраженным через разность растворимостей исходного вяжущего и продуктов твердения (ΔC), удельной поверхностью вяжущего S_0 , термодинамическими условиями твердения (T), энергией активации процесса растворения (E). Параметр " n " характеризует интенсивность уменьшения поверхности вяжущего, как за счет растворения, так и вследствие блокировки зерна продуктами гидратации. Для полидисперсных вяжущих веществ $n = 2 \div 3$. Поскольку в глубоких скважинах твердение тампонажного раствора по высоте протекает неравномерно (внизу — быстрее из-за повышенной температуры), то при таком твердении снизу вверх

всегда сохраняется возможность поэтапного "транспортирования" пластового флюида от забоя к устью в случае использования тампонажных растворов, имеющих большую контракцию. При поступлении газа внутрь твердеющего раствора происходит замедление процесса гидратации, а в случае проникновения внутрь камня агрессивных компонентов флюида развивается процесс коррозии тампонажного камня, причем он происходит тогда, когда камень не набрал необходимую структурную прочность.

1.1.2. ВЛИЯНИЕ СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ТАМПОНАЖНОГО РАСТВОРА НА КАЧЕСТВО КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН

Низкая концентрация твердой фазы в цементно-водной суспензии и ее небольшая удельная поверхность, сохраняющаяся длительное время, приводят к пониженной концентрации новообразований в начальный период и, как следствие, к низкой прочности коагуляционной структуры. Указанное является причиной седиментационного оседания частиц твердой фазы с образованием зон различного водосодержания, а также появления крупных вертикальных каналов, которые не зарастают даже при максимальной степени гидратации, т. е. на любом этапе существования цементный камень сохраняет высокую проницаемость.

Изучение рецептур некоторых тампонажных растворов, использованных на АГКМ, показало, что, как правило, они имели большое водоотделение, величина которого достигала 8–12 %, в зависимости от плотности раствора (рис. 1.2).

Повышение седиментационной устойчивости раствора возможно несколькими путями, реализуемыми на практике.

Первый — использование высокодисперсных добавок (глина, мел и др.) в тампонажный раствор. Благодаря высокой удельной поверхности вводимые добавки адсорбируют большое количество воды, переводя ее в псевдосвязанное состояние. Недостатком такого способа является понижение прочности получаемого камня за счет разбавления кристаллогидратной связки инертными добавками.

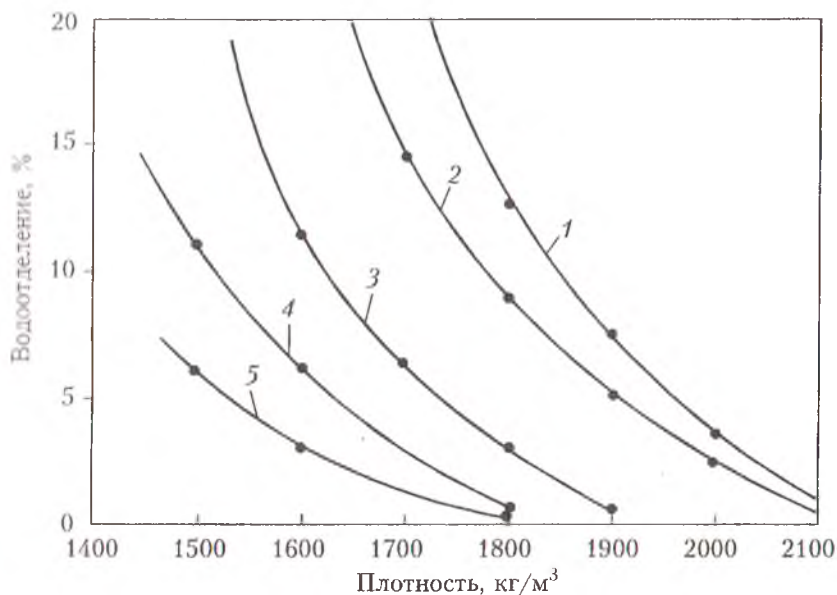


Рис. 1.2. Водоотделение цементных растворов, использованных на АГКМ:

1 — ПЦГ + УЩЦ (1 : 1) декстрин — 0,05 %, Т-66 — 9,6 %, сульфано — 0,6 %;
 2 — ПЦГ + УЩЦ + ШПЦС (40 : 30 : 30), декстрин — 0,35 %, сульфано — 0,7 %, Т-66 — 3,6 %; 3 — ПЦГ + ШПЦС (1 : 1), декстрин — 0,15 %, сульфано — 0,18 %, хромпик — 0,18, Т-66 — 7,3 %; 4 — ПЦГ + ШПЦС + ИВС (45 : 30 : 25), декстрин — 0,4 %; 5 — ПЦГ + ИВС (80 : 20), декстрин — 0,19 %

Другой путь повышения седиментационной устойчивости суспензий — загущение дисперсной среды с тем, чтобы замедлить скорость оседания твердой фазы. Этот путь применяется реже, так как приводит к общему загущению раствора, а также снижению прочности камня.

Более перспективным представляется путь повышения устойчивости раствора за счет некоторого количества мельчайших частиц (коллоидной степени дисперсности), причем эти

частицы могут быть образованы при гидратации цемента, либо введены в раствор при его приготовлении, либо образованы в результате взаимодействия растворимых солей.

1.1.3. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ НА КАЧЕСТВО КРЕПЛЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СКВАЖИН

Твердение цементного камня в гидротермальных условиях глубоких скважин неизбежно ведет к снижению его прочности и росту проницаемости. Впервые на возможные отрицательные последствия указанных явлений, обусловленных термической деструкцией, было указано в работах А. А. Строгицкого и Е. К. Мачинского [58, 59], изучавших влияние гидротермального твердения на прочность портландцементного камня и показавших значительное падение прочности камня при температурах выше 100 °С. Позднее Е. Л. Ланцевичская, А. И. Булатов [60, 61], исследовав поведение тампонажного цемента в условиях высоких температур, показали, что ухудшение физико-механических свойств камня может быть и при меньших температурах (порядка 70 °С). Большой комплекс исследований был проведен В. С. Данюшевским [62]. Исследовав работу цементного камня из портландцемента в диапазоне температур 30–300 °С, он показал, что в течение года снижение прочности образцов было отмечено у всех образцов, твердевших при температурах выше 60 °С. Повышение температуры ускоряло сроки начала снижения прочности. Если при температуре 60 °С снижение прочности камня началось через 6 мес., то при температуре 75 °С это наступило через 3 мес., а для температур 90, 120, 160–210, 300 °С падение прочности наступило через 1 мес., 24 ч, 12 ч и 6 ч соответственно. При уменьшении температуры твердения максимум прочности сдвигается в сторону увеличения температуры твердения. С ростом температуры уменьшается и абсолютная величина максимума прочности.

Большинство исследователей, изучавших вопросы гидротермальной коррозии цементного камня, отмечали влияние фазового состава продуктов твердения на физико-механические свойства

камня. Действительно, если при твердении растворов из портланд-цемента в нормальных условиях структура затвердевшего камня представлена в основном гидросиликатами с различной основностью и гидроалюминатом C_3AH_6 , способствующими формированию прочного и непроницаемого камня, то продуктом высокотемпературного твердения портландцементного теста является двухкальциевый гидросиликат (α -гидрат C_2S) по номенклатуре Тейлора или $C_2SH(A)$ по номенклатуре Богга. $C_2SH(A)$ отличается весьма низкими прочностными показателями и является инертным компонентом в смысле образования вяжущего вещества, вызывает снижение прочности камня и повышение газо- и водопроницаемости (табл. 1.7).

В основе термической деструкции цементного камня лежат процессы гидротермальной перекристаллизации, особенно активизирующиеся для портландских цементов при температурах более 110–120 °С. Для некоторых видов алюминатных цементов перекристаллизационные процессы весьма активны уже при температурах 20–30 °С. Различают две разновидности процессов гидротермальной перекристаллизации: внутрифазовую и межфазовую. При внутрифазовой перекристаллизации идет самопроизвольный процесс сокращения удельной поверхности твердой фазы за счет растворения термодинамически неустойчивых мелких кристаллов и за счет этого рост крупных. Указанные процессы протекают в пределах одной фазы, т. е. идет собирательная рекристаллизация или изотермическая перегонка. Наибольшей склонностью к этому обладают гидросиликаты $CSH(B)$, $C_2SH(A)$, $C_2SH(C)$.

Таблица 1.7

Прочностные свойства гидросиликатов кальция (по данным [63])

Наименование	Условия синтеза		Прочность, МПа	
	Температура, °С	Время, сут	на сжатие	на изгиб
$CSH(B)$	175	1	32,5	3,2
Тоберморит	200	5	16,5	3,0
Ксонотлит	250	7	12,5	7,5
$C_2SH(A)$	200	4	2,9	0,15
$C_2SH(C)$	250	10	1,8	2,5
C_3SH_2	300	10	14,0	10,0

При этом, несмотря на их достаточную устойчивость при температурах 120–130 °С (390–400 К), резко повышается проницаемость и снижается прочность цементного камня, средний размер пор в камне возрастает [61–63].

Движущей силой внутрифазовой перекристаллизации является наличие градиентов химических потенциалов, связанных с различием кривизны поверхности частиц разного размера, а механизм обусловлен диффузным переносом веществ от мелких частиц к крупным.

Межфазовая перекристаллизация ведет к исчезновению одной и возникновению иной (новой) кристаллической структуры. Процесс этот, как правило, протекает в два этапа. Сначала образуются высокоосновные гидросиликаты кальция, которые по мере связывания гидросиликатом кальция свободного кремнезема переходят в гидросиликаты пониженной основности. Согласно [62, 63], термически наиболее устойчивыми фазами являются тоберморит и ксонотлит.

Следует отметить, что явление термической деструкции характерно не только для систем гидросиликатного твердения. Вяжущие алюминатного твердения, например глиноземистый цемент, резко снижают свою прочность в термовлажностных условиях уже с температур 30–40 °С. При этом также наблюдаются явления межфазовой и внутрифазовой перекристаллизации. Это является одной из основных причин невозможности применения глиноземистых цементов при креплении скважин.

Из литературы [64] известно также, что процесс образования гидрогроссуляров протекает с формированием на начальных стадиях промежуточных метастабильных фаз, а вид и физико-механические свойства образовавшихся продуктов твердения существенно зависят от числа промежуточных этапов.

1.1.4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА КАЧЕСТВО КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН

В большинстве пластовых флюидов содержатся активные по отношению к цементному камню компоненты. Их спектр весьма

широк как по составу, так и по концентрации, причем происхождение их может быть тоже различным от природного до техногенного, а агрегатное состояние агрессора — от газообразного до растворенного в жидкости. Естественно, что такое многообразие требует дифференцированного подхода к выбору состава тампонирующей смеси. Однако следует признать, что до настоящего времени данному вопросу не уделялось достаточного внимания. Примером того могут быть некоторые характерные факты.

Анализ фонда скважин на месторождениях Башкортостана и Татарстана показал, что на долю нагнетательных скважин приходится основное количество капитальных ремонтов. Увеличение давлений закачки выше первоначального вызвало восходящую миграцию пластовых вод, привело к интенсивному загрязнению пресноводных источников нефтепромысловыми стоками, использованными для поддержания пластового давления. Особенно это характерно для Шкаповского, Туймазинского и др. нефтяных районов Башкортостана. В последние годы площадь распространения загрязнения вод значительно расширилась и вышла за пределы контура нефтеносности. Содержание хлора в этих водах, величина их минерализации и жесткости значительно превысили ПДК для питьевых вод ($\text{Na}^+ - 0,35 \text{ мг/л}$, $\text{Mg}^{2+} - 1 \text{ г/л}$, жесткость — 7 мг-экв.).

Если до начала применения сточных вод с целью поддержания пластового давления средняя минерализация реки Ик составила 0,7 ‰, то в 1975 г. минерализация достигла 1,2–1,7 г/л. Вода приобрела хлоридный и сульфатно-хлоридный состав.

Целым рядом исследований [65, 66] установлено, что основной причиной потери разобщенности пластов и герметичности обсадных колонн в процессе эксплуатации является коррозионное разрушение цементного камня и обсадных колонн. Например, за период с 1972 по 1980 гг. в нефтегазодобывающих управлениях (НГДУ) объединения "Башнефть" проведено 1464 ремонта по ликвидации нарушений цементного камня и обсадной колонны. В последние годы наблюдается рост числа выявленных нарушений как в нагнетательных, так и в эксплуатационных скважинах, который отражен в табл. 1.8.

Таблица 1.8

**Количество выявленных нарушений качества крепи
в ПО "Башнефть" (в процентах по отношению к общему фонду)**

Тип скважины	Годы							
	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980
В нагнетательных скважинах, принимающих сточную воду	3,3	2,9	4,8	6,2	7,8	4,8	5,0	5,1
В эксплуатационных скважинах	0,25	0,28	0,24	0,26	0,32	0,28	0,34	0,38

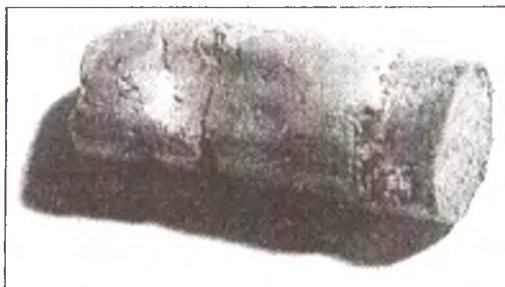
Как видно, количество выявленных нарушений в нагнетательных скважинах более чем на порядок превышает аналогичные показатели по эксплуатационным колоннам.

Промысловые данные по работам, связанным с ликвидацией негерметичности нагнетательных скважин Арланского месторождения, подтвердили нарушения колонн из-за коррозии поверхности труб с уменьшением толщины металла в виде локальных глубоких язв. Внешний осмотр поднятой для замены части обсадной колонны показал, что разрушение наружной поверхности труб происходит лишь от места нарушения герметичности колонны до поглощающего горизонта, т. е. на участке отсутствия цементного камня и движения закачиваемых сточных вод.

Данные факты приведены для того, чтобы показать, что даже при воздействии пресной или слабоминерализованной воды на цементный камень наблюдается его интенсивное поражение за счет коррозии выщелачивания и даже такой относительно безобидный флюид способен существенно снизить долговечность крепи. Еще одним доказательством этого могут служить результаты исследования состояния цементного камня в заколонном пространстве эксплуатационных скважин, проведенные нами совместно с А. К. Зариновым на Арланском и Туймазинском месторождениях путем отбора образцов колонны и цементного камня при помощи бокового сверлящего керноотборника СКО-8-9. На Алек-

сандровской площади Туймазинского месторождения работы по отбору образцов проводили на скважине № 714, которая подлежала ликвидации. Скважина была пробурена в 1953 г. и обсажена колонной диаметром 168 мм, крепление производили портландцементом Стерлитамакского завода с добавлением 2 % CaCl_2 . Для работы с керноотборником были определены зоны, в которых по показаниям АКЦ, проведенного перед отбором образцов, отмечалось хорошее сцепление цементного камня с колонной. Образцы были отобраны на глубине от 1664–1226 м, т. е. практически по всему интервалу подъема цемента. Из поднятых 14 образцов в шести был заколонный материал, представленный в основном пластичной массой темно-серого цвета, а отдельные пробы были представлены трещиноватым твердым материалом, разнородным по цвету (некоторые из них приведены на рис. 1.3).

а



б



Рис. 1.3. Заколонный материал, поднятый из затрубного пространства скважины № 714 с глубины:

а — 1664 м; *б* — 1607 м

В связи с тем что поднятые образцы по внешнему виду и физическим свойствам нельзя было однозначно идентифицировать как цементный камень, были исследованы шлифы, описание которых приведено в табл. 1.9.

Результаты исследования поднятого заколонного материала из нагнетательной скважины № 714 дают основание полагать, что за обсадной колонной цементный камень отсутствует или претерпел существенные изменения за время эксплуатации скважины, о чем говорит наличие в определенных интервалах пастообразной массы карбоната кальция в количестве до 50 %, которая не может служить защитным слоем для обсадной колонны и ограничивать межпластовые перетоки.

Дальнейшие работы по оценке состояния заколонного цементного камня были продолжены в скважине № 3659 Ново-Хазинской площади Арланского месторождения, пробуренной в 1964 г. и в 1967 г. переведенной в нагнетательный фонд. После проведения геофизических исследований и определения точек отбора образцов было сделано 10 рейсов керноотборником. При этом с интервала от 500 до 1000 м удалось поднять только образцы самой колонны. Повторные попытки забуривания керноотборником также не дали заколонный материал, что свидетельствует об отсутствии в нагнетательной скважине № 3659 цементного камня за колонной.

Для оценки состояния крепи в добывающих скважинах проведены работы по отбору заколонного цементного камня из четырех скважин (табл. 1.10).

Результаты химического и рентгеноструктурного анализа показали, что поднятый из добывающих скважин заколонный цементный камень по составу близок к исходному, получаемому в лабораторных условиях из портландцемента Стерлитамакского завода. Установлено также, что лучшее сцепление цементного камня наблюдается со стенкой скважины. Анализы показали, что процесс коррозии цементного камня в зоне продуктивных пластов добывающих скважин идет не так интенсивно, и даже через 17–25 лет цементный камень находится в удовлетворительном состоянии.

Процессы разрушения цементного камня интенсифицируют-

Характеристика шлифов кернового материала по скважине № 714

№ образцов	Глубина отбора, м	Описание шлифов
1	1664	Вязкая пастообразная масса (рис. 1.3а) по петрографическому составу может соответствовать мергелю. Состоит из пелитоморфных (менее 0,01 мм) глинистых частиц и зерен карбоната кальция. Среди глинисто-карбонатной массы рассеяны слабоокатанные зерна кварца, кальцита, аргиллита, слюды и черных минералов. Примесь обломочного материала не превышает 5–6 %. Определение растворимого осадка показало, что его содержится 49 %, а карбоната кальция — 51 %.
2	1607	По петрографическому составу представляет собой мергель (рис. 1.3б). Состоит из пелитоморфных глинистых частиц размером 0,01 м и зерен карбоната кальция размером 0,01–0,07 мм. Среди глинисто-карбонатной массы рассеяны мелкие (0,01–0,08 мм) и углеватые зерна кварца, кальцита, черных рудных минералов и чешуйки слюды. Определение нерастворимого осадка показало, что глинистый компонент составляет 49 %, а карбонат кальция — 51 %.
3	1533	Аргиллит пелитоморфный — слабоалевритистый. Алевритовая часть представлена зернами кварца и сильно измененными обломками пород или минералов размером 0,05–0,12 мм. Среди основной глинистой массы отмечаются прожилковидные обособления, часто с неясными контурами хлорида, пренита, мусколита и гидрослюд (до 20 %). Отмечаются рудные минералы. В 10 %-ной соляной кислоте порода не разрушается, т. е. кальцита нет в образце.
4	1406,9	Аргиллит пелитоморфный алевритистый, в основном аналогичен образцу с глубины 1533 м, но здесь в большом количестве (до 1 %) отмечаются рудные минералы. С соляной кислотой образец не реагирует.
5	1354,7	Мергель, соответствует описанию образцов с глубины 1664 и 1607 м.
6	1303,9	Известковая брекча (возможно брекчированный известняк) состоит из обломков известняка размером от 0,5 до 1,5 мм в диаметре, сцементированных кальцитом. Обломки состоят из мелких зерен кальцита. Известняк участками слабоглинистый с рассеянными мелкими органическими остатками типа фораминифер. Обломки сцементированы пелитоморфным карбонатом кальция, который составляет 15–18 %.

Характеристика исследуемых скважин

№ скважины	Площадь	Дата ввода в эксплуатацию	Суммарный объем добычи нефти, т	Срок эксплуатации, лет
4	Арланская	22.06.1956	43404	25
289	То же	11.06.1964	64267	17
4556	Ново-Хазинская	27.01.1966	40413	16
93	Березовская	22.03.1968	59133	14

ся при наличии в составе пластовых вод ионов Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , H_2S и др. и, как следствие этого, отмечается интенсивный вывод скважины из строя. М. М. Загиров [67], проведя большой комплекс исследований по месторождениям Татарии, показал, что большинство пластовых вод агрессивно по отношению к крепи скважины и только наличие надежного цементного кольца удлиняет срок службы скважины. О роли цемента в защите металла свидетельствуют результаты исследований, проведенных по защите промысловых коммуникаций [68].

Особенно остро проблема долговечности тампонажного камня в глубоких скважинах стоит в случае сероводородной коррозии. Сероводород, являющийся коррозионно-активным кислым газом, оказывает интенсивное разрушающее действие не только на металлические конструктивные материалы (трубы, оборудование и т. д.), но и на многочисленные неметаллические материалы, к которым относят тампонажные цементы. Это создает серьезную опасность для окружающей среды на поверхности (ввиду высокой токсичности сероводорода), а также экологическому равновесию как на поверхности, так и в недрах.

В настоящее время значительно увеличивается доля нефти и газа, добываемых на месторождениях, пластовые флюиды которых содержат значительное количество сероводорода. Для оборудования скважин на сероводородсодержащих месторождениях нефти и газа применяются специальные марки сталей, в основном

закупленные по импорту. Тампонажные материалы для этих условий не закупаются, информация о сероводородостойких тампонажных материалах в мировой технической литературе не публиковалась, поэтому путем обеспечения надежной работы скважин и их долговечности являлась разработка отечественных сероводородостойких тампонажных материалов.

Исследованиями, проведенными МИНГ им. И. М. Губкина, ВУНИПИгаз, показано, что обычные тампонажные цементы в пластовых условиях Оренбургского ГКМ при содержании сероводорода менее 2 % полностью разрушились в течение 3 месяцев. Еще более интенсивная коррозия тампонажных цементов ожидается на месторождениях с более высоким содержанием сероводорода — Карачаганакском, Тепловском, Краснокутском, Жанажол, среднеазиатских месторождениях (до 7 %), а также Тенгизском нефтяном и Астраханском ГКМ (до 25 %), что делает невозможным применение на этих месторождениях традиционных тампонажных материалов.

1.1.5. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НА КАЧЕСТВО КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН

Применяемые техника и технология крепления скважин должны в максимальной степени компенсировать недостатки применяемых тампонажных материалов, их несоответствие геолого-техническим условиям. В настоящее время обоснован, разработан и рекомендован к широкому внедрению комплекс технологических мероприятий, направленных на улучшение степени замещения глинистого раствора тампонажным, центрирование обсадных колонн, удаление фильтрационной корки и др. Однако, несмотря на все это, качество крепления остается неудовлетворительным. Более того, в скважинах "Астраханьгазпром", где над продуктивным пластом на обсадной колонне проектом предусмотрена установка заколонных пакеров, часты межколонные давления, т. е. пакер не выполняет своей роли. Полностью отсутствуют технологические приемы, направленные на защиту цементного камня от действия агрессивных пластовых флюидов. В этом плане есть

только первые попытки применения ингибиторов коррозии цемента и металла.

Следует признать, что современный уровень техники и технологии не удовлетворяет предъявляемым требованиям, особенно это касается разведочного бурения, где удаленность от баз, отсутствие необходимого количества техники не позволяют реализовать даже имеющиеся и апробированные приемы.

1.2. ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ АГРЕССИВНОСТИ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ

Работы отечественных и зарубежных исследователей дали возможность рекомендовать определенные виды цементов для крепления скважин в специфических условиях агрессивных пластовых флюидов. Основным критерием выбора тампонажного материала является его химическая стойкость, обеспечиваемая фазовым составом и устойчивостью продуктов твердения в данных термодинамических условиях. В частности, для условий магниезиальной агрессии предлагается использование цементов магниезиального твердения, ибо все цементы на силикатной основе быстро разрушаются под действием ионов Mg^{2+} . К недостаткам магниезиальных цементов относят их низкую водостойкость, обусловленную высокой растворимостью $MgCl_2$, входящих в состав гидрооксихлоридов кальция, которые являются основными структурообразующими элементами камня.

Для условий сульфатной коррозии наиболее предпочтительными являются цементы с пониженным содержанием алюмината кальция и гидроксида кальция. Таковыми являются сульфатостойкий цемент, пуццолановые цементы, цементы с активными минеральными добавками.

Начало разработки месторождений сероводородсодержащих флюидов поставило перед исследователями серьезную проблему разработки сероводородостойкого цемента. Многочисленные ис-

следования позволили рекомендовать для этих условий несколько видов цемента.

1.2.1. СЕРОВОДОРОДОСТОЙКИЕ ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В условиях невысоких температур наибольшей сероводородостойкостью обладает глиноземистый цемент. Отсутствие в нем легкорастворимого, обладающего высокой реакционной способностью гидроксида кальция, наличие малорастворимого алюминия, а также плотноупакованных образований низкоосновных гидроалюминатов кальция придают цементному камню высокую коррозионную стойкость против сероводородной агрессии.

Экспериментально установлено, что глиноземистый, а также гипсоглиноземистый цементы отличаются сравнительно большей коррозионной стойкостью и менее химически активны по отношению к сероводородсодержащему природному газу по сравнению с широко применяемыми тампонажными порландцементами.

В табл. 1.11 приведены данные В. С. Данюшевского и А. П. Тарнавского [69] об изменении коэффициента стойкости (KC) исследованных цемента в период от одного месяца до года хранения (KC_{1-12}). Коэффициент стойкости (индекс — число месяцев выдерживания) представляет собой отношение пределов прочности на сжатие цементных образцов, выдержанных в сероводородсодержащем газе и хранившихся в водопроводной воде.

Глиноземистый цемент был рекомендован для цементирования эксплуатационных колонн в скважинах Оренбургского и других месторождений, пластовая температура в которых не превышает 40–50 °C.

Высокую стойкость в сероводородной среде показал цемент на основе водорастворимых силикатов щелочных металлов, содержащих в качестве наполнителя кислые металлургические шлаки, полученные в восстановительной среде [70]. Они пригодны для приготовления тампонажных растворов с плотностью 1700–1900 кг/м³, эффективно работающих при температуре в скважинах до 70 °C.

Стойкость цемента в сероводородной среде (газ Оренбургского ГКМ)

Вид цемента	Коэффициент стойкости при числе месяцев выдерживания					
	1	2	3	6	9	12
Тампонажный портландцемент для холодных скважин	0,88	0,37	0,05	—	—	—
Тампонажный портландцемент для горячих скважин	0,47	0,20	0,07	—	—	—
Гипсоглиноземистый цемент	0,94	0,45	0,30	0,27	0,25	—
Глиноземистый цемент	0,99	0,85	0,75	0,71	0,70	0,71

Основные свойства силикатно-шлакового тампонажного материала, раствора и камня на его основе приведены в табл. 1.12.

На основании обширного комплекса научно-исследовательских работ, проведенных в УГНТУ, были получены сероводородостойкие тампонажные материалы для высоких температур (выше 120 °С). В основе процессов твердения этих вяжущих лежат процессы взаимодействия в системах $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{S-CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, а в качестве одного из сырьевых компонентов использованы твердые остатки отходов содового производства.

Хорошую перспективу имеют разработанные СевКавНИИгаз и ДИСИ цементы НКИ и НП, рекомендованные для сероводородсодержащих сред значительных концентраций (до 30 л/г). При этом коэффициент стойкости этих вяжущих после 6 месяцев выдерживания в агрессивной среде составлял 0,99 для НКИ и 0,9 для НП, в то время как для обычно используемых ПЦГ — 0,43; ШПЦ-120 — 0,72 и ШПЦС-200 — 0,88. Исследованиями установлено, что камень из цемента на основе никелевых шлаков на всем протяжении испытаний (до 180 сут) непрерывно набирает прочность, тогда как в образцах из портландцемента после 28 сут твердения наблюдается спад прочности. Тампонажные материалы

Таблица 1.12

Состав и свойства силикатно-шлакового тампонажного раствора и камня

Компонентный состав, % мас.			Плотность раствора, кг/м ³	Растекае- мость, см	Сроки схватывания при T = 20 °C, ч/мин		Прочность через 2 сут, МПа, на	
Ферромо- либденовый шлак	Кремнефто- ристый натрий	Жидкое стекло			Начало	Конец	изгиб	сжатие
100	150	75	1900	19,2	3-15	3-35	36	10,3
100	11	75	1900	20,0	5-35	1-45	34	8,2
100	11	85	1920	10,0	4-15	1-25	3,2	7,9
100	11	100	1940	20,5	5-40	1-10	3,3	8,5

НКИ и НП были рекомендованы разработчиками для крепления скважин при температурах 75–150 и 120–200 °С соответственно.

Большой объем исследований по использованию шлаковых вяжущих для крепления скважин в сероводородсодержащей среде проведен учеными ВНИИКРнефти. Ими предложены цементы типа ЦТУК, получаемые путем совместного помола кислого доменного гранулированного шлака, песка и утяжелителей. Рекомендуемая область применения — скважины с полиминеральной и сероводородной агрессией при температурах 100–150 °С.

Работами АО КазНИГРИ была показана высокая стойкость в сероводородсодержащих средах вяжущих гидрогранатного твердения. Предпосылкой их химической инертности к H_2S является высокая термодинамическая устойчивость продуктов твердения, отсутствие в их составе свободного гидроксида кальция и железосодержащих фаз. Несмотря на достаточно широкую гамму рецептур коррозионно-стойких цементов, они в большинстве своем не обеспечивают надлежащего качества крепления скважин. Это обусловлено наличием у них целого ряда существенных недостатков. К таковым относят: низкую стойкость к термической деструкции (глиноземистый и гипсоглиноземистый цементы); сложность регулирования реологических параметров раствора (растворы на основе жидкого стекла), плотности; низкую седиментационную устойчивость (шлаковые вяжущие); наличие клинкерной части в составе цемента (НКИ); контракцию при твердении и т. д.

Все это говорит о необходимости получения коррозионно-стойкого тампонажного материала, которому не были бы присущи указанные недостатки.

1.2.2. ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СКВАЖИН

Для цементирования скважин в области температур 120–200 °С эффективны тампонажные композиции, в основе твердения которых лежат процессы физико-химического взаимодействия в системах $CaO-SiO_2-H_2O$, $\beta C_2S-CaO-SiO_2-H_2O$. К чис-

ду таких композиций относят цементно-песчаные, известково-песчаные и нефелино-песчаные.

Работы К. Б. Мачинского, А. И. Булатова, А. Н. Липовецкого, В. С. Данюшевского и др. свидетельствовали о сохранении механической прочности камня или ее повышении при введении в цементные растворы молотого кварцевого песка. К. Е. Мачинским, А. И. Булатовым предложены для цементирования высокотемпературных скважин смеси портландцемента с кварцевым песком в соотношениях от 2 : 1 до 4 : 1. В 1958 г. Е. К. Мачинским, А. И. Булатовым, А. Н. Стафикопуло был предложен первый отечественный состав термостойкого шлакопесчаного цемента, преимуществом которого перед цементо-песчаным является замедленное схватывание раствора.

При разработке термостойких тампонажных цементов многие специалисты пошли по пути использования малоактивных вяжущих материалов. Например, П. П. Будниковым, А. М. Дмитриевым в 1961 г. предложено использовать в качестве термостойкого тампонажного материала смесь нефелинового шлама (включающего до 80–90 % $\beta\text{C}_2\text{S}$) с молотым кварцевым песком. Н. Г. Толочковой и Г. П. Герасимовой предложена композиция на основе смеси саморассыпающегося шлака СРШ (включающего $\gamma\text{C}_2\text{S}$) и молотого песка.

За рубежом, в частности в США, практически единственным термостойким тампонажным материалом долгие годы оставалась цементо-песчаная смесь. В начале 1970-х годов в США также был разработан цемент класса HTS, состоящий из $\beta\text{C}_2\text{S}$, отвечающий требованиям АНИ к цементам класса J.

Высокие прочностные характеристики и низкая проницаемость камня на основе нефелино-песчаных цементов объясняются наличием в составе продуктов твердения низкоосновных гидросиликатов кальция. Стабильность состава и свойств, благоприятная реакция на химическую обработку делают нефелино-песчаное вяжущее одним из лучших цементов для высокотемпературных скважин.

Разновидностью нефелино-песчаного цемента является смесь кремнезема с саморассыпающимися шлаками (СРШ) рафиниро-

ванного флюсового феррохрома. Удельная поверхность СРШ составляет 0,3–0,4 м²/г, что позволяет применять его без дополнительного диспергирования.

Недостатком рассмотренных тампонажных композиций является их низкая седиментационная устойчивость, высокая водоотдача растворов.

Самым распространенным классом высокотемпературных цемента для крепления глубоких скважин являются цементы на основе доменных шлаков и кварцевого песка.

Наиболее полно результаты исследования пригодности шлаков для цементирования нефтяных и газовых скважин представлены в работах А. И. Булатова и Д. Ф. Новохатского [71] по изучению тампонажных материалов на основе литейных и передельных шлаков Донбасса. Выявлено, что нижняя температура применимости шлаков при атмосферном давлении составляет 75 °С, при этом прочность незначительна, а водопроницаемость достигает $1,85 \cdot 10^{-13}$ м². Прочность камня из передельных шлаков после 2 сут твердения ниже, чем из литейных, что объясняется замедленными реакциями гидролиза и гидратации в них. Водопроницаемость камня из передельных шлаков также не превышает величины $1,85 \cdot 10^{-13}$ м². Для цементного камня на шлаковой основе характерен медленный рост прочности в температурном интервале 75–150 °С. Резкая интенсификация процессов твердения шлаков при температурах более 150 °С приводит к образованию в составе продуктов твердения камня низкоосновных гидросиликатов кальция, обеспечивающих его высокие физико-механические характеристики (прочность, проницаемость и т. д.). Неблагоприятными условиями для твердения литейных и передельных шлаков являются температуры 125–150 °С, так как здесь наблюдаются "сбросы прочности" камня, сопровождающиеся катастрофическим ростом проницаемости образцов вследствие появления сообщающихся трещин. Авторы связывают механизм данного явления с процессами перекристаллизации и собирательной рекристаллизации.

С увеличением температуры выше 120 °С кремнезем начинает активно связывать известь, высвобождающуюся в процессе

гидролиза и гидратации шлаковых минералов. Этот факт послужил основанием для создания шлакопесчаных тампонажных цементов. С увеличением дисперсности кремнезема величина дообазки, обеспечивающая максимальную прочность камня, уменьшается.

На фоне явных преимуществ тампонажных материалов на шлаковой основе (термостабильность, коррозионная стойкость и др.) у них имеются и серьезные недостатки. Свойства шлаков определяет ряд факторов: вид сырья и выплавляемого чугуна, его химический состав, технология производства и грануляция шлаков. Это все обуславливает нестабильность свойств, а следовательно, и тампонажных цементов на их основе, выпускаемых различными заводами.

К недостаткам тампонажных растворов на основе шлаковых цементов относят и низкую водоудерживающую способность, и высокую проницаемость камня по сравнению с другими видами вяжущих (белитокремнеземистых, портландцементных и др.). Водоотдача чистых шлаковых растворов при температурах 120–200 °С через 1 мин составляет более 80 %. Снижение водошлакового отношения ведет к интенсивному загустеванию раствора, ухудшению его прокачиваемости, тогда как в зонах с повышенным водошлаковым отношением образуется рыхлый камень с высокой проницаемостью. Вышеизложенные недостатки шлаковых цементов ограничивают их применение в области крепления нефтяных и газовых скважин.

Большая работа по разработке высокотемпературных цементов на основе промышленных отходов выполнена в Актыбинском отделении КазНИГРИ. Был предложен целый ряд тампонажных цементов: облегченные цементно-зольно-шлаковые, бесклинкерные облегченные, утяжеленные с добавкой хромитовой руды, утяжеленные с добавкой хромитовой руды, утяжеленные на основе шлака алюмотермического производства и портландцемента, на основе отхода производства ферротитана, отхода производства рафинированного феррохрома, жидкого стекла и т. д.

1.2.3. ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ СРЕДЫ

Вопросы коррозии тампонажного камня под действием агрессивной углекислоты стали изучать сравнительно недавно, хотя первые упоминания о некоторых проявлениях влияния этого вида агрессии на тампонажные материалы относят к 1929 г. Позднее, примерно с 1934 г., появляются более крупные публикации исследовательского характера, ставившие перед собой цели изучения причин углекислотной коррозии, ее особенностей, способов борьбы с ней. Долго существовало мнение о неагрессивности ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} по сравнению с ионами Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- и т. д. Это связано с тем, что при исследованиях эксперименты проводили при нормальных условиях и малых концентрациях углекислоты. Высокие пластовые давления в скважинах со средними температурами (до 40 °С) превращают химически малоактивную углекислоту, относящуюся к разряду слабых кислот, в реагент, способный разрушить цементный камень, привести к нарушению герметичности крепи и вывести скважины из строя.

Считалось, что наиболее стойким в углекислотной среде является глиноземистый цемент, на втором месте — пуццолановый цемент и на последнем — портландцемент. Результаты исследований, проведенных В. В. Киндом [72], дали обратный результат. Коррозия пуццоланового и шлакового портландцемента под действием углекислоты протекала несколько быстрее, чем коррозия портландцемента без добавок, несмотря на то, что при действии кислот на пуццолановый и шлаковый портландцементы положительным фактором в пользу коррозионной стойкости является образование коллоидных продуктов разложения цементного камня кислотой (кремниевые кислоты, гидроксид алюминия), затрудняющих диффузию агрессивных ионов вглубь цементного камня и к поверхности клинкерных зерен и кристаллов новообразований. По мнению авторов [78], продукты гидратации глиноземистого цемента менее устойчивы к карбонизации, чем продукты твердения портландцемента.

По данным У. Д. Мамаджанова [73], наиболее стойкими ока-

зались образцы чистого портландцемента, фосфорного шлака и кислого доменного шлака, а образцы из цемента-бентонитовых смесей и вольского облёгченного цемента не показали стойкости при испытаниях.

В литературе опубликован ряд работ, хотя и немногочисленных, по применению специальных цементов для этих условий. К ним относят исследования [74] по применению лигнина в качестве добавки к портландцементу. Тампонажную композицию с 15 %-ной добавкой лигнина испытывали в агрессивных водах сеномана. Промысловыми исследованиями показано, что при добавлении лигнина к портландцементу и глиноземистому цементу существенно повышается долговечность крепи скважин, для которых характерна углекислотная агрессия.

В связи с разработкой способа закачки CO_2 в пласты для интенсификации процесса нефтеотдачи в последние годы интерес к углекислотной коррозии цементов возрос. Для крепления скважин на Абдрахмановской площади, где создавался опытный участок по закачке CO_2 в пласт, в институте БашНИПИнефть предложено использовать сульфатостойкий цемент. Мы полагали, что в этих условиях неплохо могли показать себя цемента-меловые растворы. Это согласовывалось с результатами экспериментальных исследований и данными других авторов.

Таким образом, анализ состояния вопроса позволяет сделать следующие выводы:

1. Нарушение герметичности крепи глубоких скважин, сопровождающееся возникновением межпластовых перетоков, межколонных давлений, появлением пластовых флюидов на поверхности, обусловлено:

- поражением цементного камня агрессивными компонентами пластовых флюидов;
- нарушением герметичности контактных зон цементного камня;
- нарушением сплошности цементного камня в затрубном пространстве скважины;
- ухудшением изоляционных свойств камня за счет термодеструктивных процессов.

2. Особенности состава и свойств применяемых тампонажных материалов и связанные с ними специфические физико-химические особенности процессов гидратации и твердения обуславливают принципиальную невозможность решения проблемы качественного крепления высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах применением традиционных тампонажных материалов.

ГЛАВА 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ

Ранее проведенные исследования позволили выявить продукты твердения, наиболее устойчивые в газообразном сероводороде [37, 78], а для жидкостной коррозии получить уравнения, определяющие кинетику поражения при непосредственном контактировании цементного камня с пластовой водой, содержащей растворенный сероводород. Показано, что в условиях газовой сероводородной агрессии механизм поражения носит объемный характер, разрушение сопровождается объемными изменениями камня. Наиболее уязвимы высокоосновные гидросиликаты кальция, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидроалюминаты кальция, соединения, содержащие оксиды железа. Наличие кислорода усиливает процесс поражения благодаря образованию гипса и гидросульфалюминатов в порах цементного камня.

При контакте цементного камня с растворенным в воде сероводородом разрушение цементного камня носит послойный характер, с наличием нескольких зон, ширина которых зависит от концентрации агрессивных ионов, реакционной емкости цементного камня, его структурных характеристик. Определяющим фактором скорости коррозии является диффузия агрессивных ионов внутрь камня и выщелачивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сопровождающееся гидролизом и растворением твердой фазы.

2.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЫ НА СЕРОВОДОРОДНУЮ КОРРОЗИЮ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Анализ литературных материалов, связанных с сероводородной коррозией, свидетельствует о практически полном отсутствии данных о влиянии углеводородной среды на процессы коррозии цементного камня в H_2S . Одной из немногих работ, касающихся данного вопроса, является публикация Е. О. Барбакадзе и О. И. Грачевой [75], в которой приведены результаты испытания коррозионной стойкости ряда портландцементных клинкеров в различных агрессивных средах. На основании экспериментальных данных в [78] сделан вывод о том, что наиболее агрессивной оказалась среда, имитирующая нефтяной газ. После пребывания образцов в такой среде их прочность значительно снижалась. Коэффициент стойкости после пятимесячного хранения в нефтяном газе (KC_5) был на 10–15 % ниже, чем у образцов, хранившихся в среде влажного сероводорода.

Можно заключить, что углеводородная среда оказывает заметное влияние на процессы сероводородной коррозии. Каковы же причины, механизм этого воздействия углеводородов на устойчивость цементного камня в сероводородной агрессии? Для решения этих вопросов были проведены специальные теоретические и экспериментальные исследования. В качестве углеводородной среды были выбраны пары конденсата, так как на многих газовых месторождениях страны, где встречается сероводород, одновременно отмечается высокое содержание конденсата в пластовых флюидах (на Карачаганакском ГКМ — 300–400 г/м³, на Астраханском — до 400 г/м³ и др.).

2.1.1. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ

Прежде всего, расчетным путем была определена термодинамическая устойчивость к сероводороду основных гидратных фаз цементного камня в присутствии углеводородов. При этом опре-

Таблица 2.1

Результаты расчетов реакций коррозии продуктов твердения цемента с сероводородом в присутствии метана

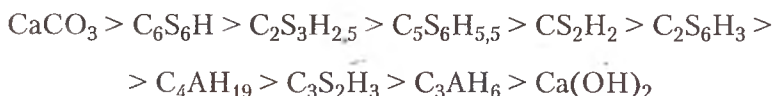
Уравнение реакции коррозии	ΔZ^0 298, кДж/моль	Равновесное парциальное давление H_2S , МПа
$1,3CaCO_{3(тв)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(тв)} + 1,3CO_{2(тв)} + H_2O_{(ж)}$	68,905	$p_{H_2S} = 10,728 p_{CO_2}$
$0,65(2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O)_{(тв)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(тв)} + 1,95SiO_{2(тв)} + 2,925H_2O_{(ж)}$	12,558	$10^{0,882}$
$0,26(5CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O)_{(тв)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(тв)} + 1,56SiO_{2(тв)} + 2,73H_2O_{(ж)}$	6,921	$10^{-0,021}$
$0,217(6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O)_{(тв)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(тв)} + 1,56SiO_{2(тв)} + 2,73H_2O_{(ж)}$	-2,894	$10^{-1,702}$
$0,325(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O)_{(тв)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(тв)} + 0,43Al(OH)_{3(тв)} + 6,5H_2O_{(ж)}$	-19,984	$10^{-4,788}$
$0,43(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O)_{(тв)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(тв)} + 0,86Al(OH)_{3(тв)} +$ $+ 1,3CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(тв)} + 10,83H_2O_{(ж)}$	-23,860	$10^{-5,46}$
$1,3Ca(OH)_{2(тв)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(тв)} + 2,6H_2O_{(ж)}$	-28,720	$10^{-6,313}$
$0,43(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O)_{(тв)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(тв)} + 0,86Al(OH)_{3(тв)} + 2,6H_2O_{(ж)}$	-32,340	$10^{-6,945}$
$0,65(2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O)_{(тв)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(тв)} + 1,3Al(OH)_{3(тв)} + 4,55H_2O_{(ж)}$	-36,172	$10^{-7,614}$
$1,3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O + 3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(тв)} + 2,63Al(OH)_{3(тв)} + 10,4H_2O_{(ж)}$	-53,127	$10^{-10,573}$

деляли изменения изобарно-изотермического потенциала процессов взаимодействия гидратных фаз с сероводородом и величин произведений парциальных давлений сероводорода и метана — одного из основных компонентов конденсата (табл. 2.1).

Сравнивая полученные данные с результатами предыдущих расчетов [37], можно сделать вывод о том, что в присутствии CH_4 величины изобарно-изотермических потенциалов протекания реакций существенно изменяются в сторону увеличения их абсолютных значений. Произведения равновесных парциальных давлений H_2S и CH_4 , при которых составляющие цементного камня становятся термодинамически неустойчивыми, также существенно снижаются при воздействии сероводорода в смеси с метаном.

Все это указывает на усиление агрессивного воздействия сероводорода по отношению к гидратным фазам в присутствии углеводородных паров. Наибольшей стойкостью обладают карбонат кальция, низкоосновные гидросиликаты кальция $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$; $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2,5}$; $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{5,5}$; CS_2H_2 .

Наиболее реакционноспособным компонентом цементного камня является гидроксид кальция. По степени устойчивости все соединения располагают в следующий ряд:



2.1.2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОРАЖЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

В качестве малорастворимых продуктов химических реакций, вызывающих объемное разрушение камня, названы сульфиды кальция, железа, а также кристаллогидраты сульфида кальция. Нами был проведен расчет изменения объемов исходных фаз продуктов твердения после их взаимодействия с сероводородом (табл. 2.2).

Из таблицы видно, что только при образовании CaS по реакции ксонотлита с H_2S и сульфида железа по реакции оксида желе-

**Изменение объема продуктов твердения цемента (%)
при сероводородной коррозии**

Продукты твердения	Условия реакции	
	Без кислорода	В присутствии кислорода
CaCO_3	-28	101
$\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2,5}$	-14	61
$\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{5,5}$	-11	75
$\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$	12	—
C_4AH_{19}	-45	-2
C_3AH_6	-4	98
C_2AH_8	-36	17
CAH_{10}	-47	-20
$\text{C}_3\text{ACSH}_{31}$	-48	—
C_3FH_6	-31	83
Ca(OH)_2	-20	123
Fe_2O_3	224	176
FeO	—	280

за с сероводородом объем продуктов реакции больше объема исходных веществ, вступивших в реакцию.

Однако, если сравнить его с общим объемом пор в цементном камне, то легко показать, что даже в камне с максимальной степенью гидратации объем пор всегда больше, чем объем возникших продуктов коррозии. Очевидно, что при сероводородной коррозии продукты коррозии накапливаются не во всех порах, а только в порах определенного размера. Поскольку поры в цементном камне имеют переменный размер, то более вероятно накопление продуктов коррозии в порах с большим капиллярным потенциалом, т. е. в порах меньшего размера. Если размер поры меньше, чем фиксированный размер образующегося продукта коррозии, то в ней нет условий для осадкообразования. Очевидно, для каждого вида продукта коррозии существует определенная зона размеров пор (очевидно, не очень широкая), в которых накапливаются нерастворимые компоненты реакции, и их накопление приводит к возникновению внутренних напряжений в этих порах и раз-

рушению камня. Косвенным доказательством этого служат наблюдавшиеся нами особенности протекания коррозии продуктов гидратации мономинеральных вяжущих в сероводородном газе. На рис. 2.1 представлены рентгенограммы разрушенного цементного камня. Фотографии образцов показаны на рис. 2.2, 2.3. Из рентгенограмм видно, что фазовый состав цемента после коррозии по основным фазам остается неизменным по сравнению с исходным, термограммы показали практически одинаковые количественные соотношения фаз (до и после коррозии). Исследованиями показано, что в химическую реакцию, приведшую к объемному разрушению камня, вступила незначительная (3–10 %) часть продуктов твердения. Причем согласно табл. 2.2 объем большинства твердых продуктов коррозии меньше объема исходных веществ. Неизменность исходного состава продуктов твердения подтверждается постоянством pH водных вытяжек (рис. 2.4).

Рассмотрим подробнее возможный механизм данного процесса.

Представим пору цементного камня в виде капилляра с переменным сечением (рис. 2.5). Согласно уравнению Томсона (Кельвина) существует зависимость между радиусом кривизны жидкости в капиллярах и относительным давлением пара над мениском, которая выражается формулой

$$\ln \alpha_1 = \frac{2V_m \sigma}{RT r^*}, \quad (2.1)$$

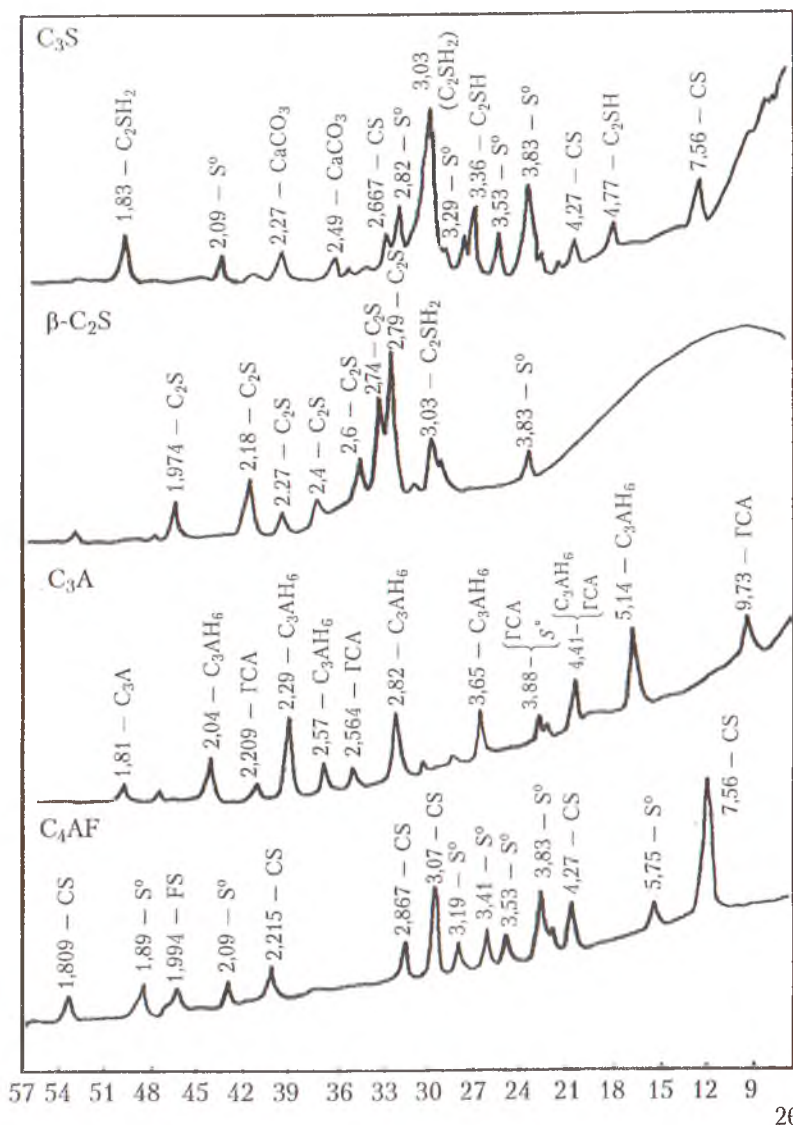
где $\alpha_1 = \frac{p}{p_0}$ — относительное давление пара над мениском;

V_m — мольный объем жидкости;

σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз;

r^* — радиус мениска.

Если поровое пространство состоит из капилляров разных размеров, то в зависимости от влажности окружающей среды изменяется степень заполнения камня влагой. Для любой конкретной влажности существует определенный размер пор (r), при котором все поры меньше этого размера будут заполнены влагой за счет самопроизвольной конденсации (рис. 2.5). При этом газ, проникая по открытым порам вглубь камня, достигает перемычки (поровой жидкости) и начинает растворяться в ней. В соответ-



20

Рис. 2.1. Рентгенограммы мономинерального цементного камня после пребывания в агрессивной среде в течение:

гидратов C_3S — 5 сут; гидратов $\beta-C_2S$ — 5 мес.; гидратов C_3A — 21 сут; гидратов C_4AF — 5 сут

a



б



Рис. 2.2. Образцы, изготовленные из C_3S , после газовой сероводородной коррозии при $T_{TB} = 22\text{ }^{\circ}C$; $\tau = 2$ сут и времени пребывания в сероводороде:

a — 5 сут; *б* — 90 сут

a



б



Рис. 2.3. Образцы цементного камня после газовой сероводородной коррозии:

a — на основе C_3A после 21 сут пребывания в сероводороде; *б* — на основе C_4AF после 5 сут пребывания в сероводороде

ствии с законом Генри при постоянной температуре растворимость газа прямо пропорциональна парциальному давлению газа над раствором. Поровая жидкость содержит определенное количество $Ca(OH)_2$ (0,06–1,2 г/л) в зависимости от основности продуктов твердения. Растворяясь, H_2S диссоциирует, в результате чего в растворе появляются ионы H^+ , HS^- , S^{2-} . Причем концентрация S^{2-} максимальна там, где рН наибольший. В свою очередь,

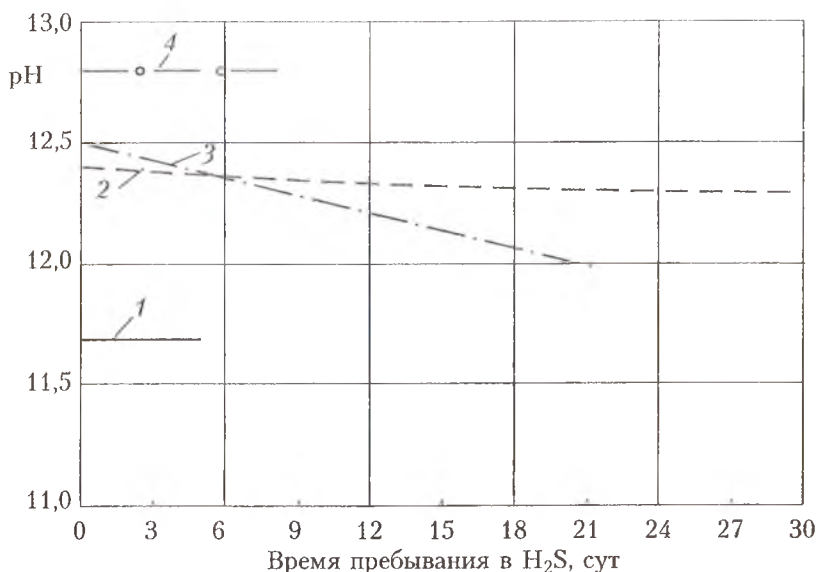
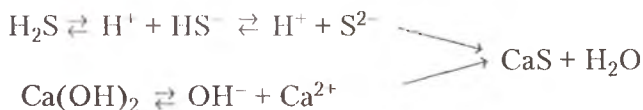


Рис. 2.4. Изменение pH водных вытяжек цементного камня на основе мономинералов в процессе сероводородной коррозии:

1 — C₄AF; 2 — βC₂S; 3 — C₃A; 4 — C₃S

гидроксид кальция в поровой жидкости находится в диссоциированном (на ионы Ca²⁺ и OH⁻) состоянии, с максимальной концентрацией вблизи твердой фазы, с которой они находятся в равновесии. В результате химической реакции между ионом S²⁻ и Ca²⁺ образуется CaS, но поскольку для его кристаллизации (выпадение в осадок) необходим определенный размер поры, то CaS будет образовываться только в этом месте, а в остальном объеме поры CaS будет находиться в диссоциированном виде. Убыль Ca²⁺ и S²⁻ в результате реакции смещает химическое равновесие между газом и жидкостью и твердой фазой.



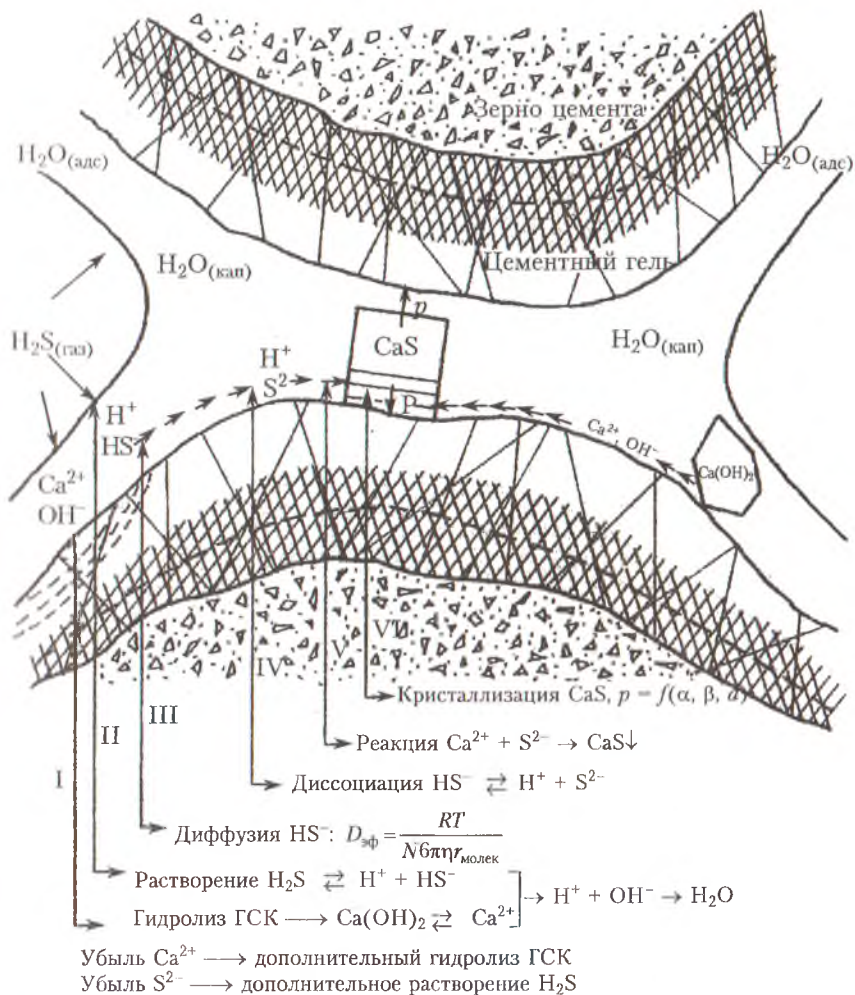


Рис. 2.5. Механизм сероводородной коррозии цементного камня

Следствием этого является растворение в жидкости новых порций сероводорода и гидролиз твердой фазы. Поскольку диффузия сероводорода замедляется с увеличением вязкости жидкости, а она, в свою очередь, растет с уменьшением размера пор, то можно предполагать, что диффузия ионов HS^- и S^{2-} будет про-

исходить только в капиллярных (более 500 Å) и части промежуточных (100–500 Å) пор [88]. В гелевых порах и промежуточных порах, где вода находится в адсорбционно-связанном состоянии, не будет условий для образования CaS. В этой связи можно предполагать, что при отсутствии влаги в капиллярных и промежуточных порах (при влажности 30 %) коррозии не будет.

Ускорение описанных процессов в присутствии углеводородов объясняется повышенной растворимостью сероводорода в конденсате углеводородов по сравнению с его растворимостью в воде. С увеличением температуры растворимость газа в воде уменьшается и становится равной 0 при температуре 104 °С, в то время как растворимость сероводорода в нефти (углеводородной среде) при этой температуре еще довольно высокая и почти не снижается с дальнейшим повышением температуры (рис. 2.6).

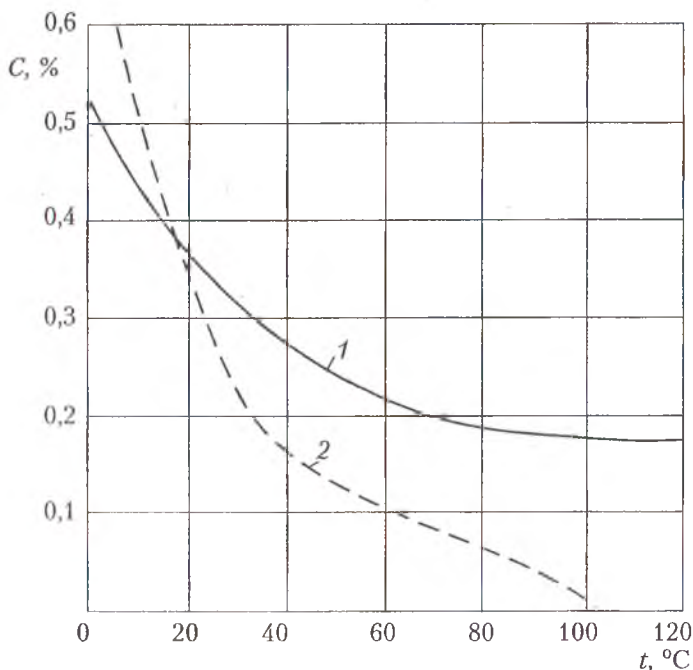


Рис. 2.6. Зависимость растворимости сероводорода от температуры (при атмосферном давлении):

1 — в нефти; 2 — в воде

В порах цементного камня оседают микроскопические капельки конденсата, содержащие в себе растворенный сероводород, причем концентрация его здесь выше, чем в водном растворе при таких же условиях. Вследствие более высокой концентрации сероводорода повышается степень пересыщения по отношению к продуктам реакции коррозии (CaS), вероятность их образования возрастает, а критический устойчивый радиус новообразований уменьшается. В случае роста кристаллов новообразований (в данном случае CaS) в направлении стенки поры цементного камня наступает момент, когда растущая грань кристалла достигает поверхности препятствия и стенки пор начинают испытывать кристаллизационное давление, приводящее к разрушению камня.

Согласно исследованиям А. Ф. Полака [76], величина кристаллизационного давления определяется следующим выражением:

$$p = \frac{RT \ln \alpha}{V_0} + \frac{2\sigma}{\delta_0} (1 - 0,5\chi) - \frac{4\sigma}{a}, \quad (2.2)$$

где p — предельно возможное давление кристаллизации, МПа;
 V_0 — объем одной молекулы данного кристалла, м^3 ;
 a — равновесный размер зародыша кристалла, мономолекулярного по высоте, м.

Коэффициент физико-химической неоднородности растущего кристалла и препятствия (χ) характеризует степень сродства между веществом новообразования и его подложкой и определяется, в общем случае, согласно выражению

$$\chi = \frac{\sigma_2 + \sigma_{12} - \sigma_1}{\sigma_2}, \quad (2.3)$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_{12}$ — удельная поверхностная энергия соответственно подложки, новообразования и сохраняющаяся в области контакта зародыша и подложки, Дж/см².

Если между подложкой и новообразованием образуется полная химико-минералогическая конгруэнтность, тогда $\sigma_1 = \sigma_2$ и $\sigma_{12} = 0$ и, следовательно, $\chi = 0$. Если же между фазами 1 и 2 ника-

кие связи не возникают, т. е. эти фазы лиофобны, тогда межфазная энергия состоит из суммы поверхностных энергий подложки и зародыша в месте контакта, т. е. $\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2$ и, следовательно, $\chi = 2$, т. е. $0 < \chi < 2$.

Формула для расчета кристаллизационного давления довольно полно учитывает многообразие условий его развития при росте кристалла в сторону препятствия. Она отражает влияние вида материала (χ), размера грани кристалла — "перемычки" в зазоре между растущим кристаллом и препятствием (a) и степени насыщения раствора (α) на абсолютные значения кристаллизационного давления.

Если величина " a ", а следовательно, и площадь контакта между новообразованием и препятствием малы, то и давление незначительно, так как при $a \approx 10^{-8}$ м имеем:

$$\frac{KT \ln \alpha}{V_0} \approx \frac{4\sigma}{a}. \quad (2.4)$$

Если сродство между кристаллами новообразования и препятствия отсутствует, тогда $\chi \rightarrow 2$ и из (2.2) получаем минимальное давление

$$p_{\min} = \frac{KT \ln \alpha}{V_0} - \frac{4\sigma}{a}, \quad (2.5)$$

максимальное же давление будет тогда, когда $a > 10^{-6}$ м, $\chi \rightarrow 0$:

$$p_{\max} = \frac{KT \ln \alpha}{V_0} + \frac{2\sigma}{\delta_0}. \quad (2.6)$$

В присутствии углеводов в порах камня снижается величина коэффициента неоднородности растущего кристалла и препятствия, так как кристаллы сульфида кальция обладают большей степенью химического сродства к поверхности, покрытой пленкой углеводов, чем к собственно составляющим цементного камня. Отсюда неизбежно повышается давление кристаллизации продуктов коррозии на стенки пор камня. Кроме того, в данных условиях увеличивается вероятность выпадения устой-

чивых новообразований из пересыщенного раствора, так как уменьшается величина работы зародышеобразования в присутствии капелек конденсата в поровой жидкости, органической пленки на поверхности камня, играющих роль подложки в процессе формирования зародышей новой фазы. Скорость роста кристаллов возрастает также за счет высокой концентрации сероводорода в объеме камня при наличии углеводородной фазы, составляющей H_2S из внешней среды в глубину камня.

Справедливость этих выводов была проверена экспериментально. Методика испытаний состояла в следующем. Одинаково приготовленные образцы помещали в эксикаторы, один из которых наполняли чистым сероводородом, а в другом присутствовали пары конденсата и H_2S . В качестве материалов для исследований использовали портландцемент и мономинералы C_3S , βC_2S , C_3A . Образцы готовили в нормальных условиях, кроме βC_2S , твердение которого осуществляли в условиях пропаривания в течение 1 сут, а затем — в нормальных условиях. После трехсуточного твердения и снятия исходных характеристик камня (прочность на изгиб, pH водной вытяжки, фазовый состав) образцы помещали в агрессивные среды.

В процессе эксперимента проводили визуальное наблюдение за состоянием цементного камня, периодически измеряли прочностные характеристики. Полное разрушение образцов C_3S , C_3A и портландцемента, находившихся в эксикаторе со смешанным газом, произошло уже через 2 сут пребывания в агрессивной среде. Эти же образцы, хранившиеся в среде чистого H_2S , обладали еще некоторой прочностью к этому сроку, совсем разрушались они только через 5 сут. В том и другом случае разрушение происходило в результате увеличения объема растрескивания образцов (рис. 2.7). Продукты твердения C_2S проявили более высокую стойкость в обеих средах по сравнению с C_3S и C_3A , однако образцы, находившиеся в смешанном агрессивном газе, показали меньшую стойкость по сравнению с образцами, находившимися в чистом сероводороде. Под влиянием конденсатных паров намного быстрее происходит снижение прочности цементного камня, раньше происходит растекание и полное его разрушение.

a*б*

Рис. 2.7. Влияние среды на разрушение портландцементного камня:
a — H_2S ; *б* — H_2S + конденсат

На основании вышеизложенных соображений можно сделать вывод о возрастании вероятности образования кристаллов и повышения величины кристаллизационного давления продуктов коррозии на стенки пор цементного камня в присутствии углеводородов. Следовательно, даже небольшое количество продуктов коррозии, накопленное в порах или перегибах пор, вызывает резкое падение прочности и разрушение цементного камня в результате развития высоких кристаллизационных давлений и появления очагов разрушения в наиболее слабых местах камня. Разрушение наступает, когда в химическое взаимодействие с агрессором вступила только небольшая часть продуктов твердения материала, в первую очередь, часть гидроксида кальция — наиболее активного по отношению к сероводороду. То есть достаточно прореагировать небольшому количеству гидроксида кальция, чтобы

камень претерпел необратимые изменения своих структурно-механических характеристик.

Таким образом, основной причиной разрушения камня в условиях газовой сероводородной агрессии является развитие кристаллизационных давлений в отдельных точках камня (перегибах пор), играющих роль очагов поражения. Увеличение скорости разрушения камня под влиянием углеводородов объясняется ростом величины кристаллизационного давления в этих условиях.

2.1.3. ОБОСНОВАНИЕ ТРЕБОВАНИЙ К ТАМПОНАЖНОМУ МАТЕРИАЛУ

В общем случае продукты твердения должны обладать химической стойкостью к H_2S . Исходя из полученных результатов, свидетельствующих об увеличении опасности сероводорода в присутствии углеводородов, необходимо предъявлять повышенные требования к тампонажным материалам, предназначенным для цементирования сероводородсодержащих газоконденсатных скважин. Цементный камень должен содержать в своем составе преимущественно низкоосновные гидросиликаты кальция, необходимо строго ограничивать присутствие алюминатных и ферритных фаз, а также свободного гидроксида кальция. Однако для формирования цементного камня с рН поровой жидкости меньше 11 не всегда имеются необходимые условия, в большинстве случаев это возможно только при высоких температурах. Поэтому необходимо проанализировать еще один способ повышения коррозионной стойкости — создание камня с малопроницаемой мелкопористой структурой. Это может быть весьма эффективно, так как позволит ослабить, а может быть, и устранить полностью опасность лавинообразного развития коррозионных процессов. Каковы же должны быть параметры поровой структуры цементного камня, чтобы можно было обеспечить минимальную степень развития коррозионных процессов или устранить их совсем.

Отложение солей раствора и их накопление возможны только в том случае, когда формируются устойчивые новообразования определенного размера, называемые зародышами кристаллов.

В стадии возникновения зародыш находится в равновесии с окружающей средой, поэтому равновесный размер и может быть определен, как предлагается в работе [76], по формуле Томсона–Кельвина. Зародыш кубической формы (трехмерный зародыш) имеет сторону a_3 длиной

$$a_3 = \frac{G}{KT} \cdot \frac{2\delta_0}{\ln \alpha}, \quad (2.7)$$

где $G = 2\sigma\delta_0^2$ — условная энергия отрыва одной молекулы с поверхности кристалла, Дж.

Для двухмерного зародыша Фольмера квадратной формы мономолекулярного по высоте

$$a_2 = \frac{G}{KT} \cdot \frac{\delta_0}{\ln \alpha} = 0,5a_3, \quad (2.8)$$

где a_2 — длина стороны Фольмеровского зародыша.

Поскольку работа образования двухмерных зародышей в виде мономолекулярных пленок на поверхности подложек значительно меньше, чем у трехмерных зародышей, более вероятным является образование первых. Продукты коррозии (зародыши новой фазы) имеют фиксированное значение своего размера, и, следовательно, образование и рост кристаллов новой фазы возможны только в тех порах цементного камня, диаметр которых больше, чем диаметр зародыша. Очевидно, что для повышения долговечности камня необходимо стремиться к формированию структуры, содержащей преимущественно поры диаметром меньше равновесного диаметра зародыша кристаллического продукта коррозии. Поэтому, исходя из значений и порядка расчетной величины зародышей продуктов сероводородной коррозии, определяем условие коррозионной стойкости цементного камня при газовой сероводородной агрессии: диаметр большинства пор цементного камня должен быть меньше 10^{-7} м или 1000 Å. При проектировании коррозионно-стойких тампонажных материалов, приготовлении растворов и твердении камня нужно создавать условия для образования такой микропоровой структуры камня,

где в общем объеме пор основной процент составляли бы поры гелевых размеров (20–100 Å) и промежуточные поры (100–500 Å). Допустимо небольшое содержание капиллярных пор размером не более 5000 Å.

Таким образом, на основе анализа механизма газовой сероводородной коррозии, усугубленной влиянием углеводов, а также основных факторов, влияющих на скорость коррозии, можно сделать вывод относительно одного из важнейших условий коррозионной стойкости цементного камня в данной агрессивной среде, а именно требование к микроструктуре камня.

2.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРОВОДОРОДА С ЦЕМЕНТНЫМ КАМНЕМ НА РАННИХ СТАДИЯХ ТВЕРДЕНИЯ

Анализ работ, посвященных экспериментальному изучению процесса сероводородной коррозии цементного камня, показывает, что все они страдают большим методическим недостатком — не моделируются реальные условия твердения цементного раствора. Во всех экспериментах сначала изготавливают образцы из различных видов тампонажных материалов, твердеющие определенное время в заданных условиях (температура, давление, влажность), затем их устанавливают в агрессивную среду (газ, жидкость) и по ним изучают процесс коррозии цементного камня, т. е. в коррозионно-активную среду устанавливают готовое изделие. Отличие цементного камня, находящегося в скважине, состоит в том, что в скважине цементный раствор твердеет в контакте с агрессивным флюидом, начиная с первых минут после его транспортировки в скважину. Проведенные исследования показали, что пренебрегать этим нельзя.

Рассмотрим процесс твердения портландцемента. В результате взаимодействия вяжущего с водой образуются новые фазы, причем объем новой фазы меньше суммарного объема вяжущего и воды за счет перехода части воды в химически связанное состояние и изменения своей плотности, т. е. наблюдается контракция.

Возникший дефект объема обуславливает появление вакуума в структуре твердеющего раствора, что, в свою очередь, приводит к всасыванию контактирующего с цементным камнем флюида.

Для изучения влияния контракции на процесс коррозии цементного камня были проведены специальные опыты.

В опыте с портландцементом ($B/C = 0,4$) образец № 1 в пробирке устанавливали в среду сероводорода практически сразу после затворения (в течение 1 ч). Сразу после установки проб началось интенсивное поглощение сероводорода (рис. 2.8). Поверхность раствора через 15–20 мин потемнела, через 1,0–1,5 ч почернел слой раствора толщиной 1 мм, через 1 сут толщина темной зоны составила 3,0–4,5 мм, через 2 сут вся проба раствора (камня) толщиной 15 мм была черная. При этом характерно интенсивное

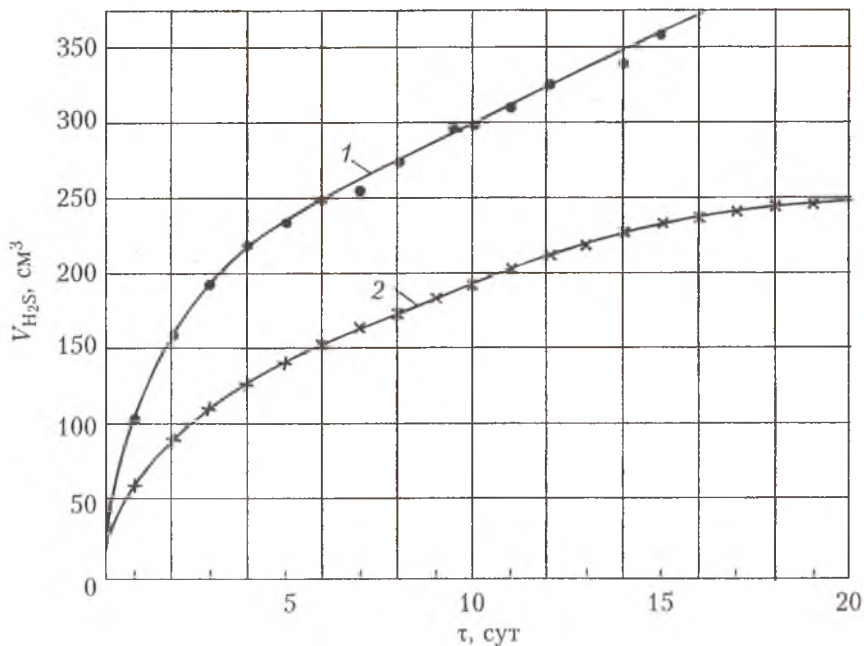


Рис. 2.8. Объем поглощенного сероводорода в процессе коррозии портландцементного камня ($B/C = 0,4$):

1 — твердение в контакте с H_2S ; 2 — образец установлен в H_2S после 1 сут твердения

поглощение в первые 3 сут с последующим снижением и стабилизацией. Образец № 2, полученный из той же пробы раствора, залитый в такую же пробирку, после твердения в воздушно-влажных условиях (влажность 100 %) в течение 1 сут, устанавливали в среду сероводорода. Как видно из графика 2 (рис. 2.8), объем поглощенного сероводорода, а также темп его поглощения значительно ниже, чем на кривой 1. Скорость потемнения образцов мало отличалась. Полное их потемнение наступило также через 2 сут. Данный опыт наглядно показал несовершенство применяемых методик исследования коррозии цементов, не учитывающих контракцию цементов при их твердении.

Подобный опыт был проведен с мономинеральным цементом C_3S , причем наблюдалось практически полное совпадение результатов, полученных на портландцементе.

На рис. 2.9 приведены результаты изучения коррозии алюмоферритного цемента. Примечательным оказалось то, что в течение первых 3–4 сут количество поглощенного сероводорода для цементного раствора и камней одно- и двухсуточного возраста оказалось практически одинаковым. Более того, образец № 1 (раствор, поставленный в среду H_2S) почернел через 1 сут на глубину 1,0–1,5 мм, и в дальнейшем потемнение образца шло со скоростью 0,5 мм в сут, т. е. значительно медленнее, чем в опыте с портландцементом. Скорость почернения образцов суточного и двухсуточного твердения была близкой к скорости почернения раствора, и к 5 сут во всех трех пробах можно было наблюдать четкую границу, отделяющую черную корродированную часть камня от коричневой некорродированной.

Мы видим в этом следующие причины. Первое — продуктом коррозии являются вещества, имеющие большой объем по сравнению с исходной твердой фазой, уплотняющие структуру камня и ограничивающие доступ сероводорода вглубь камня. Второе — скорость реакции сероводорода с гидроферритами кальция и уплотнения структуры выше, чем скорость твердения раствора и развития контракции. Уплотненный слой продуктов коррозии привел к разрушению стеклянных цилиндров (рис. 2.9, кривые 1, 2), которое сопровождалось резким увеличением объема поглощен-

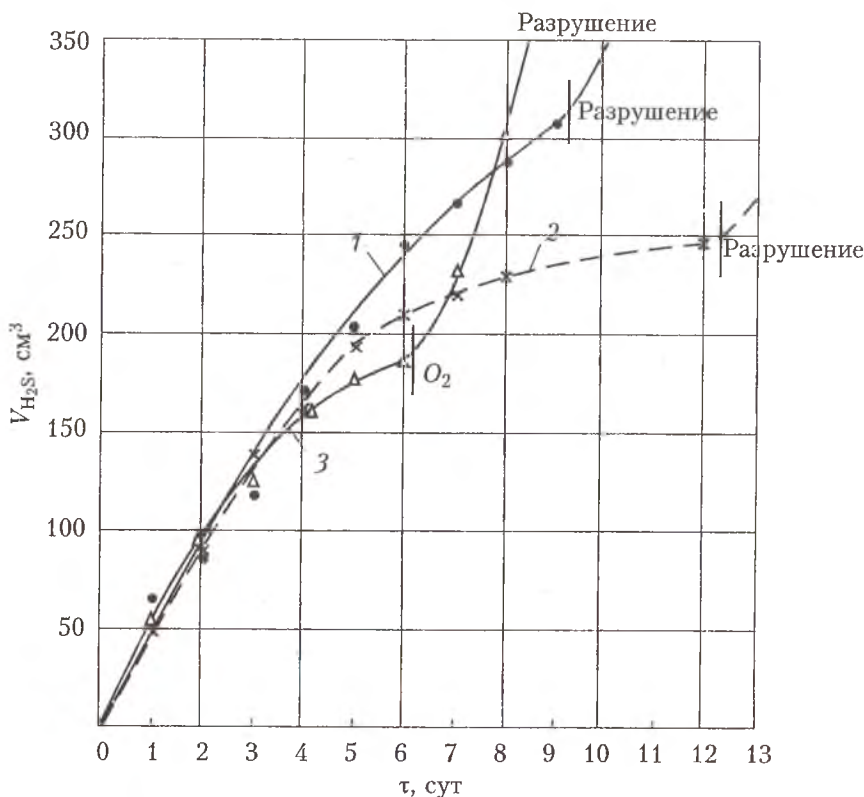


Рис. 2.9. Объем поглощенного сероводорода в процессе коррозии камня на основе C_4AF ($B/Ц = 0,5$):

1 — твердение в контакте с H_2S ; 2 — образец установлен в H_2S после 1 сут твердения; 3 — образец установлен в H_2S после 2 сут твердения

ного сероводорода и почернением камня по всему объему. Следует указать, что образец № 1 разрушался раньше, чем № 3, и количество поглощенного H_2S было при этом больше.

При проведении данного эксперимента было оценено влияние кислорода на процесс сероводородной коррозии. Для этого через 6 сут пребывания в сероводороде образца двухсуточного твердения в эксикатор с сероводородом был пущен воздух. Сразу

после этого количество поглощенного сероводорода резко возросло, и через 2 сут цилиндр с камнем был разрушен. Данный результат подтверждает тезис об отягощающей роли кислорода в сероводородной коррозии цемента [37]. Увеличение объема поглощенного сероводорода, очевидно, обусловлено образованием сети трещин в камне при переходе сероводородной коррозии в сульфатную и увеличением глубины проникновения сероводорода внутрь камня. Подобное наблюдалось при испытании проб аллюминатного цемента (C_3A ; $B/T = 0,75$), (рис. 2.10, кривая 1). Характерным в данном опыте было совпадение кривых поглощения сероводорода для пробы раствора и камня суточного твердения. У этих проб

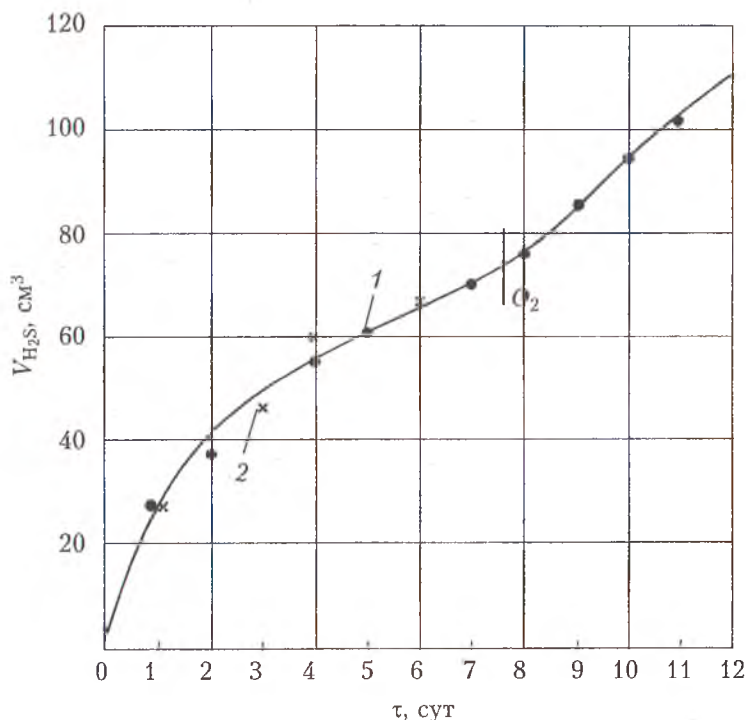


Рис. 2.10. Объем поглощенного сероводорода в процессе коррозии камня на основе C_3A ($B/T = 0,75$):

1 — твердение в контакте с H_2S ; 2 — образец установлен после 1 сут твердения

не отличалась и скорость изменения цвета от белого к темно-зеленому по глубине образца. Причина этих явлений заключается в том, что C_3A обладает высокой скоростью гидратации, и за период от затворения до установки пробы в агрессивную среду раствор превращался в камень, причем процесс шел с большим выделением тепла. Таким образом, основная доля вяжущего успевала прогидратировать, и, следовательно, основные процессы контракции проходили вне агрессивной среды.

Таким образом, проведенные эксперименты подтверждают отрицательную роль контракции в коррозионной стойкости цементного камня и обуславливают необходимость разработки тампонажных материалов с минимальной контракцией, а также технологических мероприятий, направленных на защиту цементного камня от агрессивных флюидов на ранних стадиях его твердения.

2.3. КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УГЛЕКИСЛОТЫ (УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА)

Анализ промыслового материала дает основание считать, что в ряде случаев разрушение камня и обсадных колонн в скважинах происходит в результате углекислотной коррозии.

Углекислый газ, растворяясь в пластовой жидкости, образует угольную кислоту, рН которой может достигать 3,7.

Расчетами, приведенными в [78], показано, что все составные части цементного камня нестойки по отношению к CO_2 уже при парциальном давлении более 10^{-7} атм. Поскольку парциальное давление CO_2 в воздухе при нормальных условиях составляет $10^{-3,5}$ атм, становится очевидным, что все продукты твердения портландцемента уже при обычных условиях будут карбонизироваться. Для пластовых условий вероятность протекания реакций коррозии еще более возрастает, так как парциальные давления при этом значительно больше.

Одним из наиболее уязвимых соединений является гидроксид кальция, для которого равновесное значение p_{CO_2} равно $10^{-14,1}$ МПа. По величине равновесного давления CO_2 , минималь-

но необходимого для начала реакции, составные части цементного камня располагают в следующий ряд:



где ГКАК — гидрокарбоалюминаты кальция;

ГСАК — гидросульфоалюминаты кальция.

Увеличение содержания алюминатов в цементе приводит к уменьшению устойчивости цементного камня по отношению к углекислоте. Устойчивыми структурами являются низкоосновные гидросиликаты кальция.

Очевидно, что цементный камень в затрубном пространстве скважин может подвергаться воздействию углекислого газа, находящегося либо в растворенном виде, либо в газообразном состоянии. Поскольку механизм поражения цементного камня под действием агрессора, находящегося в разном состоянии, неодинаков, целесообразно рассмотреть их отдельно.

2.3.1. КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

В. И. Москвин относит CO_2 к первой группе газов, образующих нерастворимые и малорастворимые соединения кальция [77]. Повреждение цементного камня наступает вследствие нейтрализации защитного слоя. Углекислый газ, проникая в поры цементного камня на некоторую глубину, растворяется в поровой жидкости и вступает в химическую реакцию с Са(ОН)_2 , в результате которой образуется СаСО_3 , выпадающий в осадок.

Контактирование углекислого газа с цементом надо рассматривать как гетерогенный физико-химический процесс взаимодействия газа и пористого тела с образованием отработанного вещества. Весь процесс газовой углекислотной коррозии можно разделить на следующие стадии:

— диффузия CO_2 в заполненные воздухом поры и капилляры цементного камня;

— растворение газа в жидкой фазе цемента с образованием кислоты, которая диссоциирует на ионы H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} в зави-

симости от pH поровой жидкости;

— растворение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, диссоциирующего на ионы Ca^{2+} и OH^- ;

— диффузия в жидкой фазе образовавшихся ионов;

— химическое взаимодействие ионов Ca^{2+} с гидрокарбонат- и карбонат-ионами с образованием бикарбоната кальция;

— кристаллизация CaCO_3 .

Процесс карбонизации в целом ограничивается скоростью диффузии CO_2 в порах камня. В результате данного процесса образуется фронт отработанного материала (CaCO_3) на границе цементный камень—среда. Этот фронт постепенно перемещается вглубь цементного камня, и по мере роста его толщины увеличивается сопротивление диффузии, т. е. происходит самоторможение коррозионного процесса за счет кольтматации пор цементного камня, образующихся с увеличением объема CaCO_3 (табл. 2.3).

В связи с тем что объемное увеличение образующихся фаз (табл. 2.3) незначительное, объемное разрушение тампонажного камня за счет внутреннего напряжения, создаваемого фазой (CaCO_3), можно исключить. Об этом свидетельствует и тот факт, что в литературе нет сведений о разрушении цементного камня за счет воздействия углекислого газа. Приведены лишь данные исследований скорости прохождения карбонизации цементов

Таблица 2.3

**Изменение объема составных частей цементного камня
при взаимодействии с углекислым газом**

Уравнение реакции	Изменение объема, %
$1/2(2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 3/2\text{SiO}_2 + 5/4\text{H}_2\text{O}$	9
$1/5(5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 6/5\text{SiO}_2 + 1/1\text{H}_2\text{O}$	13
$1/6(6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + 1/6\text{H}_2\text{O}$	44
$1/4(4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 1/2\text{Al}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2\text{O}$	-42
$1/3(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 2/3\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	21
$1/2(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 + 2,5\text{H}_2\text{O}$	-24
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 7\text{H}_2\text{O}$	-41
$1/3(3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 2/3\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$	12
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	11

и бетонов, разработаны количественная теория процесса, методика оценки сроков службы по диффузионной проницаемости газа [77].

2.3.2. КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРЕННОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

Углекислый газ, растворяясь в воде, образует слабодиссоциированную двухосновную угольную кислоту (углекислоту), диссоциация которой идет по двум ступеням с образованием ионов H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Равновесие в системе зависит от количества ионов H^+ в окружающей среде. При $\text{pH} > 4,5$ преобладает недиссоциированная H_2CO_3 , при $\text{pH} > 6$ — HCO_3^- , а CO_3^{2-} преобладает в сильнощелочных растворах ($\text{pH} > 10$). Особенностью углекислотной коррозии цементного камня является то, что ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} находятся в химическом равновесии с продуктами коррозии цемента, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Часть карбонатных пород или закарбонизированного слоя цемента растворяется свободной углекислотой раствора



При достижении определенных концентраций HCO_3^- в системе создается химическое равновесие, скорости прямой и обратной реакции становятся одинаковыми. Количество углекислоты, находящейся в равновесии с соответствующими концентрациями CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, называется равновесным. Последующее растворение карбонатов возможно в случае отвода продуктов взаимодействия из зоны реакции или при поступлении дополнительного количества свободной углекислоты. В замкнутых объемах раствора коррозия цемента будет ограничиваться образованием карбонизированного слоя, а при значительном превышении объема агрессивной жидкости над объемом цементного камня возможно постепенное разрушение последнего агрессивной углекислотой раствора. Процесс коррозии при постоянном обновлении агрессивной среды протекает до полного разрушения камня.

В кинетике процесса коррозии можно выделить стадии:

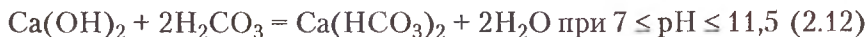
1. Проникновение агрессивной углекислоты вглубь цементного камня. Процесс описывается уравнением Фика:

$$\frac{dc}{d\tau} = PD \frac{\partial^2 c}{\partial \tau^2}, \quad (2.9)$$

где P — пористость;

D — эффективный коэффициент диффузии.

2. Химическая реакция между агрессивной углекислотой и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, растворенным в поровой жидкости



3. Гидролиз и растворение структурных элементов цементного камня вследствие убыли гидроксида кальция

$$\frac{dc}{d\tau} = KS(C_\infty - C). \quad (2.10)$$

4. Вынос в окружающую среду продуктов химической реакции.

Лимитирующей стадией всего процесса коррозии при невысоких давлениях и, следовательно, низкой концентрации H_2CO_3 является диффузия агрессивного вещества вглубь цементного камня, поэтому скорость коррозии будет определяться скоростью выщелачивания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из состава цементного камня. При высоких концентрациях H_2CO_3 механизм коррозионного поражения цементного камня несколько иной. Угольная кислота, диффундируя вглубь цементного камня, вступает во взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поровой жидкости. По мере убыли $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нарушается равновесие между жидкой фазой и продуктами гидратации, которые гидролизуются с выделением $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по всему фронту проникновения H_2CO_3 вглубь цементного камня. В этом случае процесс коррозионного поражения носит двухфронтальный характер, и лимитирующей стадией будет являться гидролиз твердой фазы. Передний фронт характеризует границу, отделяющую полностью поврежденный слой от цементного камня. В зоне,

ограниченной фронтами, протекают процессы гидролиза и, соответственно, частичное разрушение твердой фазы.

Характер процесса коррозии во многом зависит от природы вяжущего материала. При рассмотрении реакций между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поровой жидкости и H_2CO_3 окружающей среды принципиально важное значение будет иметь pH поровой жидкости, который определяется фазовым составом вяжущего материала. Если камень представлен низкоосновными гидросиликатами, реакция будет протекать с образованием растворимого соединения бикарбоната кальция. При $\text{pH} > 11,5$ реакция идет преимущественно с образованием малорастворимого соединения CaCO_3 , который, в отличие от бикарбоната кальция, накапливается в зоне протекания реакции. Рассмотрим несколько вариантов "поведения" цементного камня в условиях высокого давления закачки углекислоты, достигающего 15–20 МПа:

а) тампонажный материал представлен низкоосновными гидроалюминатами кальция, равновесный pH которых менее 11. В результате химических реакций угольной кислоты с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} поступают вглубь цементного камня, в то время как ионы Ca^{2+} выносятся из камня в окружающую среду. Убыль ионов кальция нарушит термодинамическое равновесие продуктов твердения, приводя к их растворению и гидролизу. Прочность камня в зоне отвода ионов Ca^{2+} снижается в результате разрушения структурного каркаса цементного камня.

б) тампонажный камень из портландцемента, фазовый состав продуктов твердения представлен высокоосновными гидросиликатами и гидроалюминатами и свободным $\text{Ca}(\text{OH})_2$, равновесный pH камня больше 12,5. Основным продуктом взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поровой жидкости с углекислотой является малорастворимый CaCO_3 , выпадающий в осадок и накапливающийся в порах, уплотняя структуру камня. При этом уменьшается как суммарная пористость камня, так и эффективный коэффициент диффузии. Это уменьшает скорость потока H_2CO_3 вглубь цементного камня и вынос растворенного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в окружающую среду и в целом замедляет процесс коррозионного поражения. Однако

в дальнейшем новые порции углекислоты частично взаимодействуют с CaCO_3 , образуя $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Через некоторое время, когда образуется достаточное количество CaCO_3 , наступает новое химическое равновесие в системе, и процесс гидролиза твердой фазы остановится, если нет отвода $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в окружающую среду. В результате реакции гидроалюминатов кальция с CaCO_3 образуются гидрокарбоалюминаты. Однако на их получение будет расходоваться CaCO_3 , образовавшийся ранее. Поэтому равновесие в системе нарушается и будет оставаться нарушенным до тех пор, пока не израсходуется алюминатная фаза и не образуется достаточное количество CaCO_3 для восстановления равновесия.

Образующийся в начальной стадии CaCO_3 выполняет роль буферного слоя, замедляющего процесс проникновения H_2CO_3 вглубь цементного камня. Вполне естественно, что чем плотнее эта зона, тем выше коррозионная стойкость. Введение же в состав вяжущего CaCO_3 будет способствовать повышению коррозионной стойкости цемента за счет более раннего возникновения равновесия между продуктом коррозии, растворенной и агрессивной углекислотой.

Для изучения механизма коррозии цементного камня моно- и полиминерального состава под действием газообразного и растворенного CO_2 были изготовлены экспериментальные установки, позволяющие исследовать углекислотную коррозию тампонажного камня как при высоких (до 5 МПа), так и нормальных (0,1 МПа) давлениях.

Методика проведения экспериментов и обработка результатов включала следующие этапы:

1. Приготовление образцов. Образцы исследуемых вяжущих материалов готовили размером $1 \times 1 \times 4$ см и выдерживали в формах 2 сут в камере воздушно-влажного твердения, затем расформовывали. Часть образцов помещали на длительное твердение в воду ($p = 0,1$ МПа) — контрольная партия, другая — в условиях экспериментальных установок. Сроки выдерживания: 7, 14, 28 сут, 3, 6, 12 мес.

2. Определение начальных параметров цементного камня после 2-суточного твердения в воздушно-влажной среде:

— фазовый состав цементного камня (метод рентгеноструктурного анализа);

— рН водных вытяжек из сухого порошка исследуемого вяжущего материала (рН-метр);

— прочность при изгибе, МПа.

3. Сравнительный анализ образцов, хранившихся в агрессивной среде (углекислота, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5\text{ МПа}$; CO_2 , $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 0,1\text{ МПа}$; переменная обработка углекислотой и CO_2 при $p = 5,0\text{ МПа}$) с образцами контрольной партии (вода, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 0,1\text{ МПа}$);

— определение коэффициента стойкости ($KС$) по отношению предела прочности при изгибе образцов, хранившихся в агрессивной среде ($\sigma_{из,а}$), к пределу прочности образцов такого же возраста, но твердевших в воде ($\sigma_{из,к}$):

$$KС = \sigma_{из,а} / \sigma_{из,к}; \quad (2.11)$$

— рентгеноструктурный анализ (послойно);

— рН-метрия послойно;

— визуальная оценка состояния образцов, их описание.

Изменение рН продуктов гидратации мономинералов во времени в процессе коррозии приведено в табл. 2.4.

Анализ исходного фазового состава камня на основе C_4AF показывает, что он представлен гидроалюминатами и гидроалюмоферритами кальция. После пребывания в углекислой воде на рентгенограммах отмечено уменьшение интенсивности ионов,

Таблица 2.4

Изменение рН продуктов твердения мономинеральных цементов при углекислотной коррозии

Вяжущее	рН исходный	Время испытания		
		через 1 неделю	через 2 недели	через 3 недели
C_4AF	11,25	10,9	11,8	11,12
C_3S	12,85	—	12,5	12,01
C_2S	11,20	9,2	9,16	9,51

принадлежащих CaH_{10} , C_4AH_{13} , C_4AH_{19} . В то же время, несмотря на высокий pH поровой жидкости, на рентгенограммах в течение недели не обнаруживается CaCO_3 . Однако, уже начиная с первой недели, отмечается нарастание гидрокарбоалюминатов кальция. Интересно также отметить постоянство пиков, принадлежащих C_3AH_6 .

Образцы на основе C_3S представлены $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_2SH_2 , $\text{C}_5\text{S}_3\text{H}_2$ и негидратированным C_3S . В процессе хранения в углекислой среде наблюдается уменьшение пиков, принадлежащих указанным кристаллогидратам при одновременном росте пиков CaCO_3 . Внешний вид образцов на основе C_3S также изменился, их верхний слой стал рыхлым, края обрушились, на изломе фиксируется граница, характеризующая послойность поражения. Опыты показали, что ни один из исследованных мономинеральных цементов не образовал фазы, устойчивой к воздействию растворенного CO_2 . Процесс поражения всех цементов носит послойный характер. В камне на основе C_3S выделяются три зоны:

- "здоровый" цементный камень;
- зона накопления CaCO_3 ;
- прокорродированный слой.

Граница разрушенной зоны перемещается от края вглубь камня.

В камне на основе гидроалюминатов и низкоосновных гидросиликатов процесс поражения также носит послойный характер, но уплотненной зоны из CaCO_3 не обнаруживается. Снижение концентрации углекислоты в растворе изменяет место протекания химической реакции между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_2CO_3 . Опыт, проведенный с портландцементом при давлении 1,0 МПа, показал, что за 5 недель камень снизил свою прочность по сравнению с контрольным, хранившимся в водопроводной воде ($K_C = 0,84$). На поверхности образцов появилась белая пленка карбоната кальция, но на изломе не отмечен послойный характер поражения.

Проведенные исследования показывают, что цементный камень подвергается интенсивному коррозионному поражению под действием углекислого газа, растворенного в пластовой воде уже при давлении порядка 5 МПа. Механизм и скорость коррозионного поражения определяются концентрацией угольной кислоты

и минералогическим составом тампонажного камня. Если в пограничной области (тампонажный камень—среда) величина потока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ превышает поток агрессора, то процесс коррозии носит послойный характер, а фронт коррозионного поражения сосредоточен в узкой области, составляющей доли миллиметра. Если величина потока угольной кислоты превышает количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то имеет место размытие коррозионного фронта, т. е. процесс взаимодействия кислоты с гидроксидом кальция протекает как на границе, так и в пограничных слоях цементного камня.

2.3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ СРЕДЫ

Рассмотрение механизма коррозии показало одно из направлений повышения стойкости цементного камня, а именно уменьшение агрессивности угольной кислоты более ранним достижением равновесия между $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 и CO_2 за счет ввода карбоната кальция в цемент. Введение карбоната кальция способствует улучшению структуры пористого пространства, сокращая общий объем пор, что резко уменьшает скорость диффузии агрессора вглубь цементного камня. Этому же способствует формирование гидрокарбоалюмината кальция, кристаллизующегося с увеличением объема. Исследование микроструктуры камня из цементно-меловой композиции показало, что кристаллы портландида нарастают на известняк, гелеобразная масса сплошь пронизана кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, равномерно распределенными в массе образца. На известняке хорошо кристаллизуется вторичный кальцит. Кристаллы кальцита упрочняют контакт цементного камня с карбонатным заполнителем, и их закономерное расположение указывает на то, что они формируются на более поздних этапах твердения при пересыщении жидкой фазы. На контакте с известняком образуется гидрокарбоалюминат кальция. Эти данные доказывают возможность создания высокопрочной структуры цементного камня с малым объемом порового пространства.

При разработке рецептур цементного камня с добавлением CaCO_3 исходили из того, чтобы прочность цементного камня не

была ниже показателя ГОСТ (2,7 МПа) в двухсуточном возрасте. С этой целью изучали влияние добавки CaCO_3 в составе цемента на прочность камня на изгиб. Результаты оптимизации состава цементно-меловых растворов приведены ниже:

Концентрация CaCO_3 в составе цементного камня, %	5	10	15	20	25	30
Прочность при изгибе, МПа	3,2	2,9	2,7	2,5	2,3	2,2

Следовательно, концентрация CaCO_3 составила 15 %.

Цементно-меловые растворы (ЦМТР) успешно прошли лабораторные испытания. По аналогии с технологией получения гелецементных растворов прорабатывали две схемы приготовления цементно-мелового тампонажного раствора: затворением сухой смеси на воде (ЦМТР-1) и затворением цемента на меловой пульпе (ЦМТР-2). Свойства полученных растворов и камня приведены в табл. 2.5.

Из табл. видно, что независимо от способа приготовления растворы обладают повышенной седиментационной устойчивостью, а камень — хорошими физико-химическими характеристиками. Первое объясняется способностью высокодисперсных частиц карбоната кальция структурировать значительные объемы свободной воды, находящейся в растворе на ранних стадиях его "жизни". Этим эффектом обусловлено и снижение водоотдачи цементно-меловых растворов. Высокая прочность камня обусловлена возникновением в цементном камне гидрокарбоалюминатов кальция, наличие которых подтверждено данными рентгеноструктурного анализа, где наряду с хорошо выраженной фазой CaCO_3 ($d/n = 3,03; 2,49; 2,29; 2,09; 1,912; 1,874 \text{ \AA}$) фиксируются пики гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК) с основной линией $d/n = 7,6 \text{ \AA}$ уже на ранних стадиях твердения (рис. 2.11–2.12). Экспериментально также показано, что цементно-меловые растворы в меньшей мере подвержены усадочным деформациям по сравнению с чистым портландцементом, а при твердении их в водной среде обнаружено расширение в пределах 0,2–0,7 %. Коэффициент про-

Физико-механические свойства цементно-меловых тампонажных растворов

Тампонажный материал				Плотность, кг/м ³	Растекание, см	Водоотделение, %	Водоотдача, см ³ /30 мин	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность на изгиб, МПа, через сут			
Цемент	% к цементу		Начало					Конец	2	7	28	90	
	мела	ММЦ-БТР											
СуГПЦ = 0,5													
100	—	—	—	1840	23,5	0	142	9-00	9-50	3,86	7,98	10,4	12,2
100	5	—	—	1860	22,3	0	126	8-40	3-35	4,25	8,46	11,0	12,9
100	10	—	—	1880	20,5	0	104	8-30	9-20	4,50	8,90	11,4	13,6
100	15	—	—	1900	19,9	0	95	8-20	9-05	4,85	9,26	12,2	14,4
СуГПЦ = 0,5													
100	—	—	—	1840	23,5	0	190	7-50	8-45	4,22	8,84	10,5	11,3
100	10	0,1	—	1780	23,3	0	88,5	8-25	9-15	3,45	6,78	8,72	9,36
100	10	0,15	—	1760	23,0	0	56,8	8-50	9-35	3,62	6,95	8,92	10,5
100	15	0,1	—	1770	22,5	0	63,2	9-15	9-55	3,67	6,25	8,73	9,4
100	15	0,15	—	1760	22,0	0	34,7	9-35	10-25	3,78	6,64	9,02	3,60

СуГПЦ — Сухоложский тампонажный портландцемент для "холодных" скважин.

1. Затворение цементно-меловой смеси на воде при В/Т = 0,5 (ЦМТР-1).

2. Затворение цемента на меловой пудле В/Т = 0,5 (ЦМТР-2).

В растворы введен активистениватель БА, 0,01 % к объему воды затворения смеси.

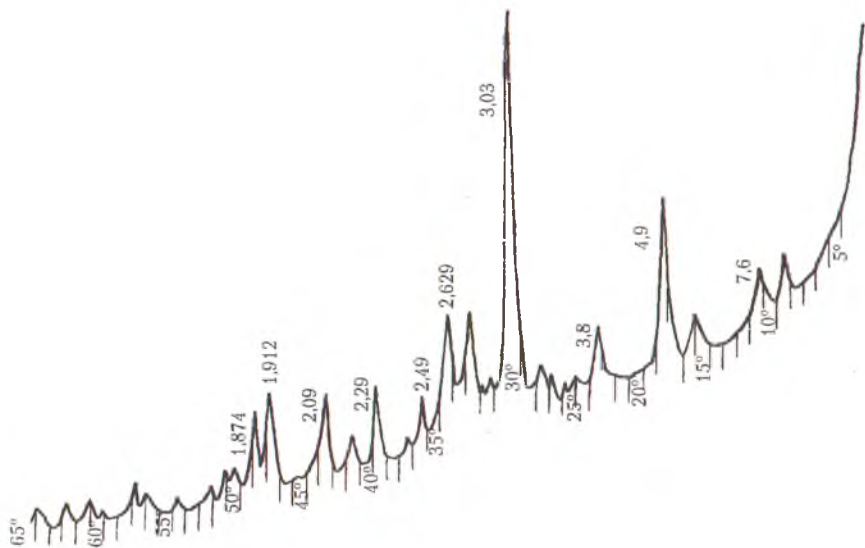


Рис. 2.11. Рентгенограмма внутреннего слоя образца ЦМТР-1 после 7 сут углекислотной агрессии

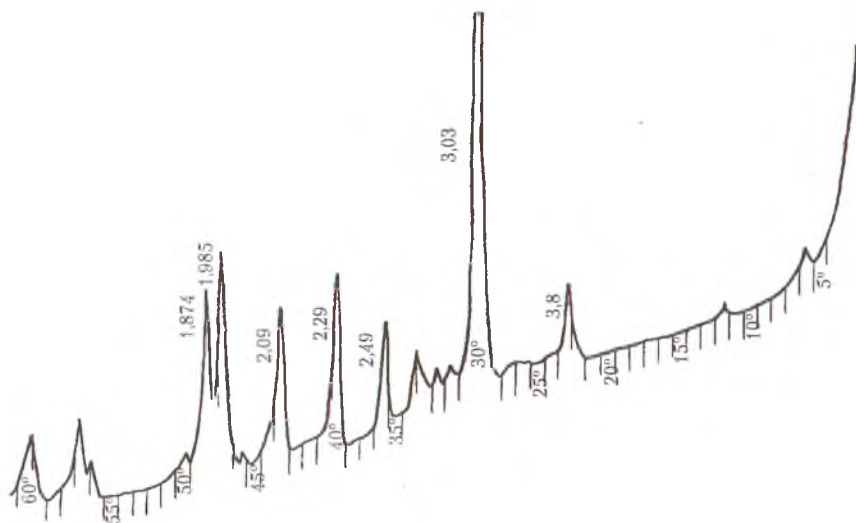


Рис. 2.12. Рентгенограмма внешнего слоя образцов ЦМТР-1 после 21 сут углекислотной агрессии

Таблица 2.6

Проницаемость камня из цементных и цементно-меловых растворов

Состав цемента, %		Коэффициент проницаемости после твердения ($T = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$), мД		
Портланд- цемент	Карбонат кальция	2 сут	7 сут	20 сут
100	—	20,62	4,124	0,1025
100	15	9,666	1,92	0,0727

Таблица 2.7

**Коррозионная стойкость цементно-меловых растворов
в растворенной углекислоте ($p = 5\text{ МПа}$, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)**

№ опыта	Состав раствора, %			Способ приготов- ления раствора	Предел прочности, МПа через (сут)		
	Цемент Сухоложского завода	Мел	В/Т		2	7	26
1 контр.	100	—	0,50	—	3,7	8,7	12,9
1 испыт.	100	—	0,50	—	—	8,9	8,8
2 контр.	100	1,5	0,50	ЦМТР-1	3,5	7,85	7,62
2 испыт.	100	15	0,50	ЦМТР-1	—	10,9	9,9
3 контр.	100	15	0,50	ЦМТР-2	4,8	7,74	11,1
3 испыт.	100	15	0,50	ЦМТР-2	—	8,70	11,7

ницаемости при добавке карбоната кальция резко снижается (табл. 2.6).

Результаты испытаний ЦМТР-1, ЦМТР-2 в среде углекислоты в сравнении с портландцементом сведены в табл. 2.7.

По результатам испытаний портландцемент показывает падение прочности при изгибе по сравнению с контрольными образцами, в то время как этот же показатель у образцов цементно-меловых растворов значительно выше.

2.4. СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ СЕРОВОДОРОДА И УГЛЕКИСЛОТЫ НА ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ

Механизм воздействия сероводорода и углекислоты по отдельности рассмотрен выше. Там же рассмотрены и термодинамика, и кинетика процессов. Напомним, что согласно термодинамическим расчетам в газообразном CO_2 все составляющие цементного камня являются нестойкими, тогда как в H_2S устойчивы гиролит, тоберморит (при нормальных условиях в отсутствие кислорода). Абсолютно устойчив в среде чистого H_2S карбонат кальция. Это значит, что сероводород не способен вытеснить CO_2 из его соединения, т. е. CO_2 более активный газ, чем H_2S . Это следует также из того, что термодинамическое взаимодействие с одними и теми же гидратными фазами цементного камня в случае CO_2 является более предпочтительным, нежели в случае H_2S .

В табл. 2.8 приведены термодинамические характеристики реакций составляющих цементного камня с составным газом ($\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$). Как видно, цементный камень менее стоек к действию комбинации газов, чем к воздействию каждого газа в отдельности.

В то же время существует некоторое расхождение между полученными термодинамическими и практическими результатами. Согласно утверждению [78], сероводородная кислота способна воздействовать на карбонатные породы, растворяя их, образуя легкорастворимые гидросульфиды по реакции



Однако такая реакция является термодинамически невыгодной ($\Delta Z > 0$). Возможно, что взаимодействие сероводородной кислоты с карбонатом кальция идет по реакции



Оно обусловлено тем, что H_2S понижает щелочность среды, окружающей карбонат, а также тем, что ион CO_3^{2-} устойчив лишь

Таблица 2.8
Результаты расчетов реакций коррозии составляющих цементного камня со смешанным газом $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$

Уравнение реакции коррозии	ΔZ_{298} , кДж/моль	Произведение равновесных парциальных давлений H_2S и CO_2 , МПа
$(2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O})_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaS}_{(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + 3,5\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-35,769	$10^{-7,21}$
$2/5(5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O})_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaS}_{(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + 2,4\text{SiO}_{2(к)} + 3,2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-40,844	$10^{-8,16}$
$2(\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaS}_{(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + 4\text{SiO}_{2(к)} + 5\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-46,794	$10^{-9,20}$
$1/3(6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O})_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaS}_{(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + 2\text{SiO}_{2(к)} + 4,3\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-56,446	$10^{-10,89}$
$1/2(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O})_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaS}_{(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + \text{Al}(\text{OH})_{3(ам)} + 9\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-73,822	$10^{-13,94}$
$2/3(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaS}_{(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + 4/3\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-94,701	$10^{-17,59}$
$2/3(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaS}_{(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + 4/3\text{Al}(\text{OH})_{3(ам)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-95,412	$10^{-17,72}$
$2\text{Ca}(\text{OH})_{2(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaS}_{(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-95,998	$10^{-17,82}$
$(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O})_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaS}_{(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + 2\text{Al}(\text{OH})_{3(ам)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-98,215	$10^{-18,21}$
$2(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CaS}_{(к)} + \text{CaCO}_{3(к)} + 4\text{Al}(\text{OH})_{3(ам)} + 15\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-114,993	$10^{-21,15}$

при $pH > 11$. Учитывая это, можно полагать, что $CaCO_3$ начнет растворяться за счет перехода иона CO_3^{2-} в HCO_3^- , который обладает достаточно высокой растворимостью. Кроме того, H_2S в отличие от CO_2 активно взаимодействует с железосодержащими фазами камня.

Вероятно, также сероводород обладает большой проникающей способностью, поэтому его активность выше, чем у CO_2 . Таким образом, сущность коррозионного воздействия смеси газов ($H_2S + CO_2$) заключается в обеспечении условий, вызывающих термодинамическую неустойчивость продуктов твердения с образованием в результате реакций коррозии малорастворимых веществ, способных вызывать внутренние напряжения. Продукты взаимодействия составляющих цементного камня с сероводородом более опасны для цемента по сравнению с углекислым газом.

При воздействии на цементный камень растворенных в жидкости газов процесс идет иначе. При этом важно, какой газ оказывает наиболее интенсивное агрессивное взаимодействие на тампонажный камень: H_2S или CO_2 . Для решения этого вопроса рассмотрим модель коррозии цементного камня, подвергающегося воздействию двух агрессивных компонентов, находящихся в пласте и имеющих концентрацию $C_{1\infty}$ и $C_{2\infty}$ соответственно. Пусть к некоторому моменту времени фронт коррозии продвинулся вглубь цементного камня на величину $b(\tau)$ (рис. 2.13), причем агрессивная среда в пласте, прошедшая на процесс коррозии, израсходована, соответственно, в областях $a'(\tau)$, $a''(\tau)$. Текущие концентрации агрессивных веществ на границе 0 в некоторый момент времени обозначены через C_1 и C_2 , пористости породы, прокорродированного камня и некорродированного, соответственно, равны Π_3 , Π_1 , Π_2 , а коэффициенты диффузии в них D_3 , D_1 , D_2 . Рассмотрим поток вещества (I) слева и справа от границы 0 в некоторый момент времени. Они равны между собой

$$\frac{C_{1\infty} - C_1}{a} \Pi_3 D_3 = \frac{C_1}{b} \Pi_1 D_1. \quad (2.12)$$

Отсюда:

$$C_1 = \frac{C_{1\infty}}{1 + \frac{a}{b} \cdot \frac{\Pi_1 D_1}{\Pi_3 D_3}}, \quad (2.13)$$

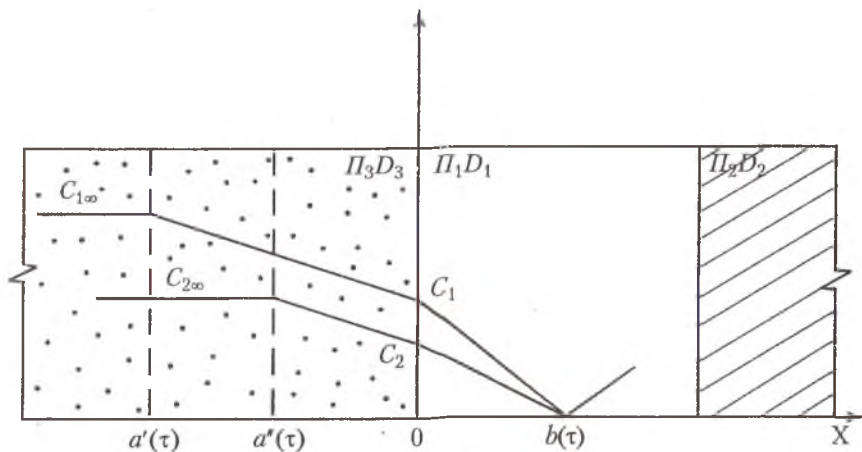


Рис. 2.13. Схема коррозии цементного камня при воздействии двух растворенных кислых газов (H_2S и CO_2)

$$C_{1\infty} - C_1 = C_{1\infty} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{a}{b} \frac{\Pi_1 D_1}{\Pi_3 D_3}} \right) \quad (2.14)$$

Запишем уравнение продвижения границы $a(\tau)$ влево:

$$m_{01} da = \frac{\Pi_3 D_3}{a} (c_{1\infty} - c_1) d\tau = \frac{\Pi_3 D_3 C_{1\infty}}{a} \cdot 1 - \left(\frac{1}{1 + \frac{a}{b} \frac{\Pi_1 D_1}{\Pi_3 D_3}} \right) d\tau \quad (2.15)$$

или, преобразуя (2.15), получим:

$$(b \Pi_3 D_3 + a \Pi_1 D_1) da = \frac{\Pi_1 D_1 \Pi_3 D_3 C_{1\infty}}{m_{01}} d\tau. \quad (2.16)$$

Решая уравнение (2.16) относительно a , получим:

$$a = \sqrt{\left(\frac{b \Pi_3 D_3}{\Pi_1 D_1} \right)^2 + \frac{2 \Pi_3 D_3 C_{1\infty}}{m_{01}} \tau} - \frac{b \Pi_3 D_3}{\Pi_1 D_1}. \quad (2.17)$$

Заменим

$$\frac{b\Pi_3}{\Pi_1} = A, \quad 2\Pi_3\tau = B, \quad D_1 = D_{1/1}, \quad D_3 = D_{3/1}$$

коэффициенты диффузии вещества 1 в средах 1 и 2 и получим:

$$a = \sqrt{A \left(\frac{D_{1/3}}{D_{1/1}} \right)^2 + B \left(\frac{D_{1/3} C_{1\infty}}{m_{01}} \right)} - A \left(\frac{D_{1/3}}{D_{1/1}} \right). \quad (2.18)$$

Количество вещества 1, израсходованное к моменту времени (τ) на процесс коррозии, можно записать в виде

$$\begin{aligned} M_1 &= \mu_1 m_{01} a_1 = \mu_1 m_{01} A \frac{D_{3/1}}{D_{1/1}} \sqrt{1 + \left(\frac{D_{1/1}}{D_{3/1}} \right)^2 B \frac{D_{3/1} C_{1\infty}}{m_{01}}} - 1 = \\ &= \mu_1 m_{01} \sqrt{B \frac{D_{3/1} C_{1\infty}}{m_{01}}} = \mu_1 \sqrt{B D_{3/1} C_{1\infty} m_{01}}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Проведя аналогичные рассуждения для вещества 2, получим:

$$M_2 = \mu_2 \sqrt{B D_{3/2} C_{2\infty} m_{02}}. \quad (2.20)$$

Соотношение агрессивностей двух агрессивных компонентов к цементному камню будет пропорционально соотношению количеств прореагировавших веществ M_1 и M_2 :

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\mu_1 \sqrt{B D_{3/1} C_{1\infty} m_{01}}}{\mu_2 \sqrt{B D_{3/2} C_{2\infty} m_{02}}}. \quad (2.21)$$

Коэффициент диффузии для случая диффузии вещества в жидкости определяется по формуле

$$D_3 = \frac{RT}{Nf}, \quad (2.22)$$

где f — сила трения, противодействующая переносу вещества (по закону Стокса $f = 6\pi\eta r$, где η — коэффициент вязкости окружающей среды; r — радиус частицы);

N — число Авогадро ($N = 6,85 \cdot 10^{23}$).

Соотношение коэффициентов диффузии компонентов 1 и 2 будет равно

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{RT}{N6\pi\eta r_1} \cdot \frac{N6\pi\eta r_2}{RT} = \frac{r_2}{r_1} \quad (2.23)$$

Подставляя 2.28 в 2.26, окончательно будем иметь:

$$Q_a = \frac{M_1}{M_2} = \sqrt{\frac{\mu_1^2 r_2 C_{1\infty} m_{01}}{\mu_2^2 r_1 C_{2\infty} m_{02}}} \quad (2.24)$$

где Q_a — отношение агрессивностей двух веществ, оказывающих коррозионное воздействие на цементный камень.

Таким образом, при действии двух растворенных кислот на цементный камень скорость его выщелачивания определяется наиболее сильной кислотой.

2.5. ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАСТА НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРЕННЫХ КИСЛЫХ ГАЗОВ

Большинство исследователей, занимающихся вопросами коррозии тампонажного камня в агрессивных средах, не обращали внимания на тот факт, что агрессивный флюид находится в пористой среде. Такой подход пришел от строителей, изучавших поведение строительных конструкций и сооружений, омываемых морскими водами, или при фильтрации жидкости через плотины. Условия работы крепи глубокой скважины принципиально отличаются от работы любых строительных конструкций.

Специфика агрессивного агента, воздействующего на цементный камень в условиях скважины, заключается в том, что он находится в таком же капиллярно-пористом теле (породе), как и цементный камень, причем пористость породы не только соизмерима с пористостью цементного камня, но даже меньше ее (15–25 % < 30–40 %). Это накладывает существенные изменения на модель коррозии цементного камня. С учетом падения концентрации агрессивного агента на границе контакта тампонажного

камня с породой, расхождения агрессора в приграничной зоне, характеризующейся определенными (L, D) (см. рис. 2.13), агрессивный компонент будет подводиться к цементному камню через слой породы, в котором агрессор частично нейтрализовался CaO , и прокорродированную зону цементного камня. С учетом сказанного, в математической модели процесса коррозии цементного (тампонажного) камня получим наиболее реальный результат, который точнее будет отражать глубину коррозионного поражения камня в агрессивных кислых средах. Осуществляя прогнозную оценку согласно ранее полученным математическим моделям [79, 80], мы будем иметь заниженный результат коррозионной стойкости цементного камня.

Одной из причин повышенного интереса к влиянию пористой среды на процесс коррозии цементного камня является тот факт, что согласно расчетам раздела 2.4 скорость коррозии определяется диффузией агрессивного компонента через пористый слой продуктов коррозии. В случае инертности по отношению к сероводороду прокорродированного слоя его можно уже рассматривать как пористую среду, содержащую сероводород. Вопрос привлекателен и с тех позиций, что в настоящее время разработаны достаточно эффективные способы управления пористостью пристволенной зоны проницаемых пластов.

2.5.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ОПИСАНИЯ ПРОТЕКАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В КОНТАКТЕ С АГРЕССИВНЫМ ПЛАСТОВЫМ ФЛЮИДОМ

Рассмотрим взаимодействия, протекающие между цементным камнем и пластовым флюидом, содержащим в своем составе сероводородную (H_2S) и угольную (H_2CO_3) кислоты.

Процессы протекают в объеме цементного камня с площадью поперечного сечения $S = 1$ и длиной, равной толщине цементного кольца (δ) (рис. 2.14) вдоль оси X , направленной нормально (к поверхности корродирующего элементарного стержня). Примем следующие допущения:

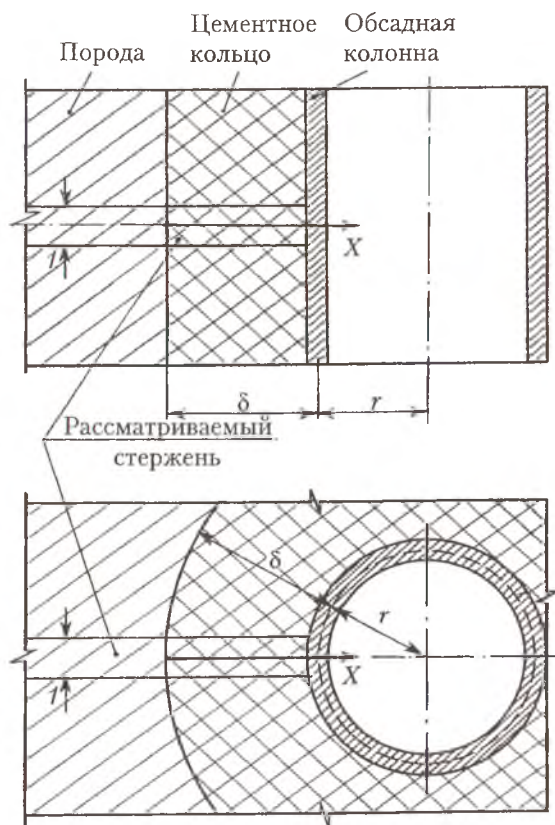


Рис. 2.14. Схема коррозии цементного камня в скважине

— камень представляет собой капиллярно-пористый, однородный, искусственный материал с одинаковыми свойствами по всему объему (изотропность свойств);

— порода, с которой контактирует цементный камень, также представляет собой капиллярно-пористый, однородный материал с одинаковыми свойствами по всему объему (изотропность свойств);

— под показателями свойств как тампонажного камня, так и породы принимаем некоторое среднестатистическое их значение;

— исходная твердая фаза цементного камня состоит из двух компонентов, один из них подвергается растворению (т. е. коррозии выщелачивания);

— прокорродированный слой цементного камня сохраняет некоторую прочность, внешние габариты, образует буферную зону между породой и некорродированной частью цементного камня, состоит из нерастворимых фаз цементного камня;

— пренебрегаем радиальностью расположения цементного кольца относительно оси скважины (так как $\delta < r + \delta/2$);

— принимаем комплексные величины произведений пористости на эффективные коэффициенты диффузии:

$P_2 D_2$ — для исходной твердой фазы тампонажного камня;

$P_1 D_1$ — для прокорродированного слоя тампонажного камня;

$P_3 D_3$ — для породы, контактирующей с цементным камнем;

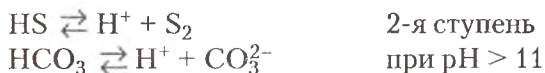
— реакционная емкость породы (количество агрессивной среды в единице объема) равна m_{01} , реакционная емкость цементного камня (количество растворимой фазы в единице объема тампонажного камня) равна m_{03} ;

— растворимость агрессивной среды в пластовом флюиде и растворимой фазы в порах цементного камня соответственно равна $C_{1\infty}$ и $C_{2\infty}$.

В процессе коррозии будут наблюдаться два встречных потока: агрессор — с одной стороны, CaO — с другой, встречаясь, они взаимно уничтожают друг друга. Место встречи данных потоков может быть как внутри цементного камня, так и за его пределами.

Суть процесса коррозии, однако, не меняется и заключается в деструкции цементного камня за счет выноса из него CaO , не сопровождающегося осложнениями в виде образования кристаллических продуктов коррозии. В случае если в цементном камне не происходит образования труднорастворимых продуктов взаимодействия агрессивной среды и Ca(OH)_2 поровой жидкости, следует уточнить вопрос о том, между какими составляющими происходит непосредственное взаимодействие, а какие являются инертными по отношению друг к другу.

Известно, что кислоты H_2S и CO_2 диссоциируют по первой либо по второй ступени:



В зависимости от вида продуктов твердения цементного камня, которые определяют щелочность его поровой жидкости, состав продуктов коррозии и химизм процесса будут различными.

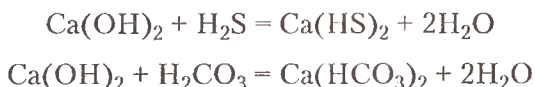
Исходя из этого, следует различать коррозию в средах H_2S и H_2CO_3 для:

а) цементов, продукты твердения которых состоят из высокоосновных гидросиликатов кальция (портландцементы, $\text{pH} > 12,5$);

б) цементов, продукты твердения которых состоят из низкоосновных гидросиликатов кальция (ШПЦС, ИКЦ, $\text{pH} = 10,5-11,0$).

Коррозия высокоосновных гидросиликатов кальция в средах H_2S и H_2CO_3 вызывает диссоциацию кислот как по первой, так и по второй ступени с образованием малорастворимых CaS и CaCO_3 , которые могут уплотнять структуру порового пространства, но с продвижением фронта коррозии pH поровой жидкости снижается, что приведет к их растворению. В этих условиях ни один из ионов системы не будет проникать за фронт коррозии.

При контакте с низкоосновными гидросиликатами кальция H_2S и H_2CO_3 диссоциируют лишь по 1-й ступени и реагируют с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием легкорастворимых продуктов:



или в сокращенном ионном виде:



Ионы Ca^{2+} остаются инертными по отношению к ионам HS^- и HCO_3^- , и в связи с этим последние, не встречая препятствий, могут диффундировать вглубь цементного камня, не поврежденного коррозией, образуя зону продиффундировавших ионов,

не оказывающих на цементный камень отрицательного воздействия.

Можно сказать, что в условиях жидкой коррозии следует рассматривать два случая коррозионного поражения, первый — с образованием легкорастворимых продуктов коррозии, второй — с образованием труднорастворимых продуктов. Если учитывать диффузионный подвод агрессивной среды из породы, то образование как легкорастворимых продуктов коррозии, так и труднорастворимых может протекать как в порах прокорродированной части цементного камня, так и в порах породы. Образование труднорастворимых продуктов может уплотнять структуру прокорродированной части цементного камня, замедляя процесс коррозионного поражения.

Однако продвижение фронта коррозии вглубь цементного камня приводит к понижению щелочности в зоне, где имеются кристаллические CaS и CaCO_3 , вызывая их переход в легкорастворимые гидросульфиды и гидрокарбонаты.

Таким образом, образование труднорастворимых продуктов коррозии существенным образом не влияет на механизм течения коррозионных процессов и его можно не учитывать.

Что касается скоростей химических взаимодействий H_2S и H_2CO_3 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то их можно рассматривать мгновенными.

Рассмотрим коррозию высокоосновных гидросиликатов кальция.

Выше было указано, что возможны два местоположения химической реакции:

- а) внутри цементного камня;
- б) вне цементного камня.

Схемы данных случаев приведены на рис. 2.15. На некотором расстоянии от внешней поверхности цементного камня $g(\tau)$ процессы коррозии полностью завершились. В области $0 < x < g(\tau)$ пористость прокорродировавшего цементного камня равна:

$$P_1 = P_2 + m_{02}/\rho_{11} \quad (2.25)$$

где m_{02} — количество растворимой фазы цементного камня, плотностью ρ_{11} в единице объема (реакционная емкость), г/см³.

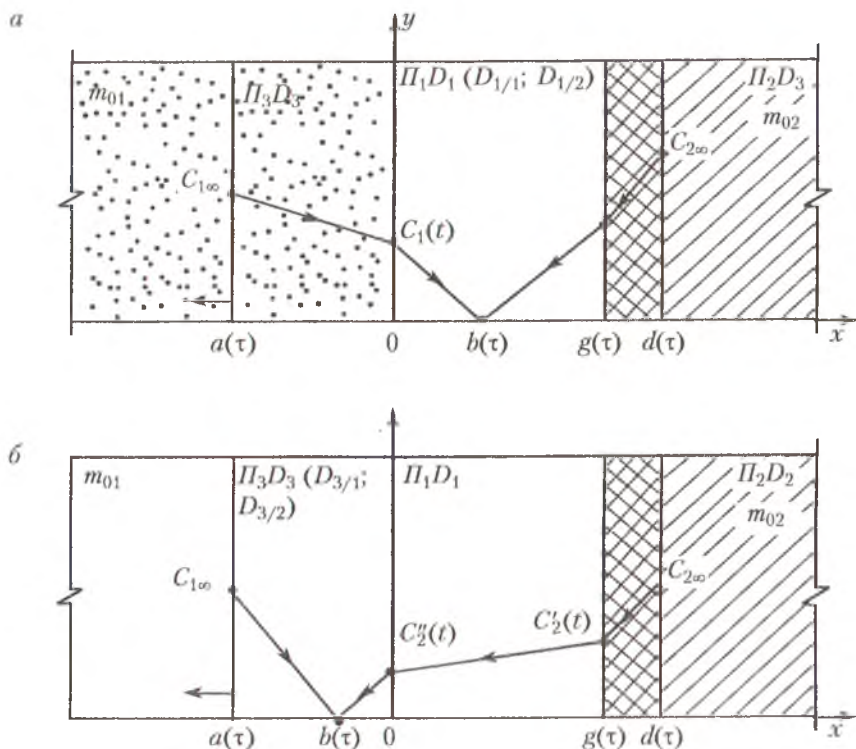


Рис. 2.15. Схемы взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ цементного камня с H_2S или H_2CO_3 агрессивной внешней среды:

а — взаимодействие агрессора внутри цементного камня с $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б — взаимодействие агрессора вне цементного камня с $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Зона $g(\tau) < x < d(\tau)$ является переходной для цементного камня, т. е. в ней осуществляются процессы гидролиза растворимой фазы цементного камня с последующим выносом ее в зону $[0; g(\tau)]$. В данной зоне пористость меняется от Π_2 на границе $d(\tau)$ до Π_1 на границе $g(\tau)$, концентрация растворимой фазы меняется от $C_{2\infty}$ на границе $d(\tau)$ до $C_2(\tau)$ на границе $g(\tau)$.

Плоскость $b(\tau)$ представляет собой место встречи двух потоков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с одной стороны и H_2S и H_2CO_3 с другой; $b(\tau)$ может

находиться как внутри отрезка $[0; g(\tau)]$, т. е. внутри прокорродированной зоны цементного камня, так и внутри отрезка $[0; a(\tau)]$, т. е. в породе.

Зона $0 < x < a(\tau)$ представляет собой объем породы, из которого агрессивная среда расходовалась на нейтрализацию растворимой фазы цементного камня из зоны $0 < x < g(\tau)$. Ввиду незначительных размеров зон $[0; a(\tau)]$, $[0; g(\tau)]$, $[g(\tau); d(\tau)]$, а также с целью упрощения представим законы распределения концентраций веществ (агрессивной среды и $\text{Ca}(\text{OH})_2$) в них линейными.

Сущность процессов, протекающих в переходной зоне $g(\tau) < x < d(\tau)$, состоит в том, что благодаря имеющемуся градиенту концентраций $\text{Ca}(\text{OH})_2$, определяющих равновесие кристаллогидратных фаз $C_{2\infty}$ в плоскости $d(\tau)$, и концентрации $C_2(\tau)$ в плоскости $g(\tau)$, имеет место поток растворенного вещества из объема $L = [d(\tau) - g(\tau)]$ навстречу подводимому агрессору (где L — ширина переходной зоны). В произвольном сечении поры масса вещества складывается из двух потоков, один из которых (радиальный) направлен от стенок поры к ее центру и обусловлен процессом растворения гидратных фаз цементного камня, другой (осевой поток) направлен от границы $d(\tau)_k$ к границе $g(\tau)_k$ и выносит вещество из поры, которое поступило в нее в результате радиального потока.

Для радиального потока можно записать:

$$j_r = -D_r \frac{dc}{dr}, \quad (2.26)$$

для осевого потока можно записать:

$$j_x = -D_x = -D_x \frac{dS}{dK}. \quad (2.27)$$

Исходя из условия баланса масс, все то вещество, которое растворится, будет вынесено из поры ($j_r = j_x$).

Для данного процесса схема показана на рис. 2.16.

Суммарный радиальный поток по всему объему $1L$ растворяющейся фазы равен:

$$j_r = -K^* S^* \frac{C_\infty - C(\tau)}{2}, \quad (2.28)$$

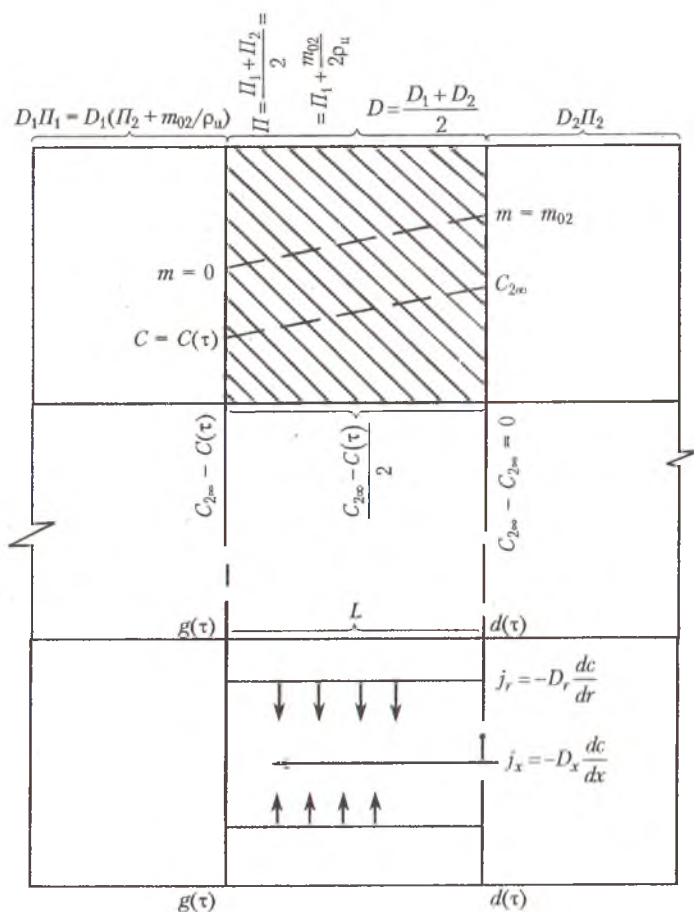


Рис. 2.16. Схема переходной зоны

где $K^* = \frac{2K \frac{D}{\delta}}{K + D/\delta}$ — суммарная константа скорости растворения;

δ — условная толщина молекулярного слоя диффузии;

$S^* = S_0 L \frac{m_{02}}{2}$ — суммарная поверхность растворяющейся фазы цементного камня, см^2 .

Подставляя выражения для K^* и S^* в уравнение (2.26), получим:

$$j_r = -\frac{2K \frac{D}{\delta}}{K + D/\delta} S_0 L \frac{m_{02}}{2} \cdot \frac{C_{2\infty} - C_2(\tau)}{2} \quad (2.29)$$

или, не раскрывая K^* , будем иметь:

$$j_r = -\frac{1}{4} K^* S_0 L m_{02} [C_{2\infty} - C_2(\tau)]. \quad (2.30)$$

Для выражения суммарного значения осевого потока можно записать:

$$j_x = -\Pi D \frac{dC_x}{dx} = -\Pi D \frac{C_{2\infty} - C_2(\tau)}{L}, \quad (2.31)$$

где $\Pi = (\Pi_1 + \Pi_2)/2$ — усредненный коэффициент пористости, где $\Pi_1 = \Pi_2 + m_{02}/\rho_u$; $\Pi_1 = \Pi_2 + m_{02}/\rho_u$ согласно (2.25). Тогда

$$\Pi = \frac{\Pi_1 + \Pi_2}{2} = \frac{\Pi_1 + m_{02}/\rho_u + \Pi_2}{2} = \Pi_2 + \frac{m_{02}}{2\rho_u}. \quad (2.32)$$

$D = (D_1 + D_2)/2$ — усредненный коэффициент диффузии в переходной зоне. Выражение суммарного значения осевого потока:

$$j_x = -\left(\Pi_2 + \frac{m_{02}}{2\rho_u} \right) \frac{D_1 + D_2}{2} \cdot \frac{C_{2\infty} - C_2(\tau)}{L}. \quad (2.33)$$

Приравняв (2.30) и (2.33), получим

$$-\frac{1}{4} K^* S^* L m_{02} [C_{2\infty} - C_2(\tau)] = -\left(\Pi_2 + \frac{m_{02}}{2\rho_u} \right) \frac{D_1 + D_2}{2} \cdot \frac{C_{2\infty} - C_2(\tau)}{L}. \quad (2.34)$$

Откуда можно выразить значение глубины переходной зоны:

$$L = \sqrt{\frac{(2\Pi_2 + m_{02}/\rho_u)(D_1 + D_2)}{K^* S^* m_{02}}}. \quad (2.35)$$

Как видно из выражения, глубина переходной зоны не зависит от времени τ , а определяется лишь видом тампонажного камня (K^* , S^* , m_0 , $\rho_{\text{ц}}$, m_{02}) и его структурными характеристиками (Π и D). Чем лучше структурные характеристики цементного камня (меньше Π и D), тем меньше L .

Оценим порядок величины L для цементного камня ($\Pi_2 \approx 0,5$): $\rho_{\text{ц}} = 3 \text{ г/см}^3$, $m_{02} = 0,75 \text{ г/см}^3$, $D_1 \approx D_2 \approx 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $S^* = 10^5 \text{ см}^2/\text{г}$, $K^* = -10^{-6} \text{ см/с}$. Подставив данные в (2.44), получим

$$L \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ см} \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ см.}$$

Данный результат согласуется с результатами, полученными при аналогичных вычислениях в [76].

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

а) ширина переходной зоны L не зависит от времени для конкретного вида вяжущего и остается постоянной на протяжении всего процесса коррозии. Поэтому $d(\tau) = L + g(\tau)$;

б) величина переходной зоны достаточно мала ($10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}$), и ее можно принять за плоскость. В дальнейшем нас будет интересовать значение концентрации растворенной фазы $C_2(\tau)$ на плоскости $g(\tau)$ переходной зоны;

в) в случае воздействия на цементный камень агрессивных жидких сред, вызывающих гидролиз кристаллогидратных фаз, процесс деструкции тампонажных (цементных) материалов носит фронтальный характер.

Согласно схемам рис. 2.15 основное содержание коррозионных процессов заключается в наличии двух встречных потоков, один из которых существует в области $[a(\tau); b(\tau)]$, другой — $[b(\tau); d(\tau)]$. В плоскости $b(\tau)$ эти потоки взаимно уничтожаются. Эти два потока количественно связаны между собой через стехиометрический коэффициент μ . Напишем уравнения баланса для случая (a), учитывая, что количество агрессивного вещества, выходящего из плоскости $a(\tau)$ к плоскости (0), будет эквивалентно продвижению границы $a(\tau)$ в противоположную сторону. Количество агрессивного вещества, подходящего к границе 0 слева, равно количеству вещества, выходящего из данной плоскости (0) справа к плоскости встречи потоков $b(\tau)$. В плоскости $b(\tau)$ происходит

встреча двух потоков (их взаимоуничтожение), их приравнивают друг к другу с учетом стехиометрического коэффициента μ . Для плоскости $g(\tau)$ величины потоков растворяющегося вещества справа и слева от плоскости равны. Количество вещества, выходящего слева от плоскости $d(\tau)$, эквивалентно продвижению данной плоскости в противоположном направлении. Согласно данным рассуждениям составим балансовую цепочку табл. 2.9а. В данной цепочке мы вправе записать $d(\tau)$ вместо $g(\tau)$, так как они движутся параллельно с одинаковыми скоростями.

Решая данную цепочку, получим уравнения для границ $d(\tau)$ и $g(\tau)$:

$$g(\tau) = \frac{L\Pi_1 D_{1/2}}{\Pi^* D^* \left(\frac{\Pi_3 D_3}{\Pi_1 D_{1/2}} + \frac{m_{02}}{\mu m_{01}} \right)} \times \left[\sqrt{\left(\frac{\Pi_3 D_3}{\Pi_1 D_{1/2}} \right)^2 + \frac{2 \left(\frac{\Pi^* D^*}{\Pi_1 D_{1/2}} \right)^2 \frac{D_{1/1}}{D_{1/2}} \cdot \frac{\Pi_3 D_3}{\Pi_1 D_{1/3}} \cdot \frac{\Pi_3 D_3}{\Pi_1 D_{1/3}} \cdot \frac{m_{02}}{\mu m_{01}} \left(\frac{D_{1/1} C_{1\infty} \mu}{D_{1/2}} + C_{2\infty} \right)} - \frac{\Pi_3 D_3}{\Pi_1 D_{1/2}}} \right] \quad (2.36)$$

$$d(\tau) = -\frac{m_{02}}{\mu m_{01}} g(\tau).$$

Знак "—" в уравнении (2.36) говорит о том, что $a(\tau)$ и $g(\tau)$ продвигаются в противоположные стороны. В уравнении обозначение $\Pi^* D^*$ представляет собой произведение усредненных величин пористости Π^* и эффективного коэффициента диффузии переходной зоны L .

Рассматривая случай, когда встреча двух потоков происходит в породе (рис. 2.15б), аналогично составим балансовую цепочку (табл. 2.9б) и определим уравнения движения границ $a(\tau)$ и $g(\tau)$

$$a(\tau) = \frac{1}{\left(1 - \frac{\mu m_{01} \Pi_3 D_{3/2}}{m_{02} \Pi_1 D_1} \right)} \times \left[\sqrt{\left(\frac{L\Pi_3 D_{3/2}}{\Pi^* D^*} \right)^2 + \frac{D_{3/2}}{D_{3/1}} \left(1 - \frac{\mu m_{01} \Pi_3 D_{3/2}}{m_{02} \Pi_1 D_1} \right) \frac{\Pi_3 D_{3/2} (C_{2\infty} - \mu C_{1\infty})}{\mu m_{01} D_{3/1} / D_{3/2}}} - \frac{L\Pi_3 D_{3/2}}{\Pi^* D^*} \right] \quad (2.37)$$

Баланс масс к рис. 2.15

<i>a</i>					
Плоскость	$a(\tau)$	0	$b(\tau)$	$g(\tau)$	$d(\tau)$
Баланс масс	$\mu m_0 da = -\Pi_3 D_3 \mu \frac{C_{1\infty} - C_1}{a} d\tau = -\mu \Pi_1 D_{1/1} \frac{C_1}{b} d\tau = \Pi_1 D_{1/2} \frac{C_2}{g-b} d\tau = \frac{\Pi^* D^*}{L} (C_{2\infty} - C_2) d\tau = -m_0 dg$				
<i>б</i>					
Плоскость	$a(\tau)$	$b(\tau)$	0	$g(\tau)$	$d(\tau)$
Баланс масс	$\mu m_0 da = -\mu \Pi_3 D_{3/1} \frac{C_{1\infty}}{a-b} d\tau = \Pi_3 D_{3/2} \frac{C_2''}{b} d\tau = \Pi_1 D_1 \frac{C_2' - C_2''}{g} d\tau = \Pi^* D^* \frac{C_{2\infty} - C_2'}{L} d\tau = -m_0 dg$				

$$g(\tau) = -\frac{\mu m_{01}}{m_{02}} a(\tau).$$

При наличии данных двух случаев нахождения плоскости нейтрализации $b(\tau)$ встает вопрос об условии, при котором будет иметь место тот или иной случай. Этот критерий можно определить, рассматривая сущность выражения $a(\tau)$ при следующих условиях:

$$\text{множитель уравнения (2.37)} \left(1 - \frac{\mu m_{01}}{m_{02}} \cdot \frac{\Pi_3 D_{3/2}}{\Pi_1 D_1} \right) \text{ должен быть } > 0;$$

так как подкоренное выражение, содержащее τ , должно быть

$$\text{положительным, то } C_{2\infty} - \mu C_{1\infty} \frac{D_{3/1}}{D_{3/2}} > 0.$$

Из этих выражений вытекают необходимые условия протекания процессов коррозии по случаю b (см. рис. 2.15).

$$m_{02} \Pi_1 D_1 > \mu m_{01} \Pi_3 D_{3/2}, \quad (2.38)$$

$$D_{3/2} C_{2\infty} > \mu C_{1\infty} D_{3/1}. \quad (2.39)$$

Смысл выражений (2.38) и (2.39) заключается в том, что плоскость встречи потоков $b(\tau)$ смещается в сторону зоны с меньшей проводимостью $\Pi_3 D_{3/2}$ и меньшей реакционной ($\mu C_{1\infty} D_{3/1}$) емкостями.

Критериями случая a (см. рис. 2.15) будут соответственно:

$$1) m_{02} \Pi_1 D_{1/2} < \mu m_{01} \Pi_3 D_3; D_{1/2} C_{2\infty} < \mu C_{1\infty} D_{1/1}; \quad (2.40)$$

$$2) m_{02} \Pi_1 D_{1/2} > \mu m_{01} \Pi_3 D_3; D_{1/2} C_{2\infty} < \mu C_{1\infty} D_{1/1}; \quad (2.41)$$

$$3) m_{02} \Pi_1 D_{1/2} < \mu m_{01} \Pi_3 D_3; D_{1/2} C_{2\infty} > \mu C_{1\infty} D_{1/1}. \quad (2.42)$$

Делая вывод из вышесказанного, можно отметить:

1) процесс коррозии цементного камня в условиях скважины под действием агрессивных кислых сред (H_2S и CO_2 и др.) может протекать при встрече потока агрессора с потоками растворимой фазы как в пределах прокорродированной части цементного камня, так и в пределах породы;

2) критериями данных случаев (а и б) являются соотношения между величинами $m_{02}P_1D_1$; $\mu m_{01}P_3D_3$ и $D_2C_{2\infty}$, $\mu C_{1\infty}D_1$, определяемые согласно (2.38–2.42);

3) сделана постановка задачи для описания продвижения фронтов коррозионного поражения цементных (тампонажных) материалов в средах, содержащих растворимый H_2S и CO_2 ;

4) определены законы продвижения фронтов коррозии вглубь некорродированной части цементного камня.

С точки зрения долговечности крепи более предпочтительной является встреча потока агрессора и гидроксида кальция за пределами цементного камня, так как при этом внутрь камня не поступают ионы агрессивного флюида, не происходит депассивация металла обсадной колонны за счет сульфидов, гидросульфидов и гидрокарбонатов, а также исключается накопление в порах камня нерастворимых продуктов коррозии, обуславливающих возникновение внутренних напряжений в цементном камне и его объемное разрушение.

Практически все из этих величин являются управляемыми с помощью тех или иных технологических приемов, в частности:

m_{02} — концентрация $Ca(OH)_2$ в цементном камне — регулируется составом продуктов твердения;

m_{01} — концентрация H_2S в приствольной части пласта — может быть снижена за счет замены части агрессивного флюида на инертный по отношению к цементному камню;

P_1 — пористость цементного камня — можно регулировать начальным водосодержанием или технологией приготовления тампонажного раствора;

P_3 — пористость пласта в приствольной зоне — управляется кольматацией.

Таким образом, используя соотношения (2.38 и 2.39), можно для любого вида цемента с учетом термодинамических условий его твердения в затрубном пространстве скважины определить комплекс технологических приемов, которые будут обеспечивать процесс коррозии в режиме выщелачивания.

2.5.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГОРНОЙ ПОРОДЫ НА КОРРОЗИЮ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

2.5.2.1. Разработка экспериментальной установки. Методика проведения опытов

Для экспериментального изучения процессов коррозии цементного камня, контактирующего с горной породой, насыщен- ной агрессивным флюидом, была разработана методика и изгото- влена экспериментальная установка. Суть состоит в том, что у испытуемого образца нерабочие поверхности изолируют, а це- ментный камень формируют в контакте с моделью горной поро- ды, причем проницаемости модели и горной породы должны быть равны. В качестве модели горной породы используют искусствен- ный песчаник кольцевой формы (рис. 2.17). Цементный раствор заливают в центральную полость керна, после затвердевания ра- створа торцы керна изолируют и всю систему керна–цементный камень помещают в агрессивную среду. При этом агрессивный флюид подходит к цементному камню только через слой песчани- ка. Особенностью данной установки является то, что возможно максимально приблизить условия твердения цементного раствора к реальным. Для этого перед заливкой цементного раствора в полость керна последний пропитывают жидкостью, насыщен- ной сероводородом.

Впоследствии установка была модернизирована. Мы полага- ли, что согласно расчетам раздела 2.5.1 вполне допустимо плоско- радиальную схему подвода агрессивного флюида заменить пло- скопараллельной. Это позволило без искажения истинных результатов процесса облегчить обработку результатов экспери- мента и повысить его наглядность. В этой установке искусствен- ный песчаник формировался и твердел в стеклянной трубке диа- метром 22 мм. Цементный раствор заливали в эту трубку над пес- чаником. Прозрачность стекла позволяла визуально контролиро- вать проникновение агрессора внутрь цементного камня. Кроме того, цилиндрические керны позволили осуществлять их искусст- венную кольматацию на специальной установке, изготовленной

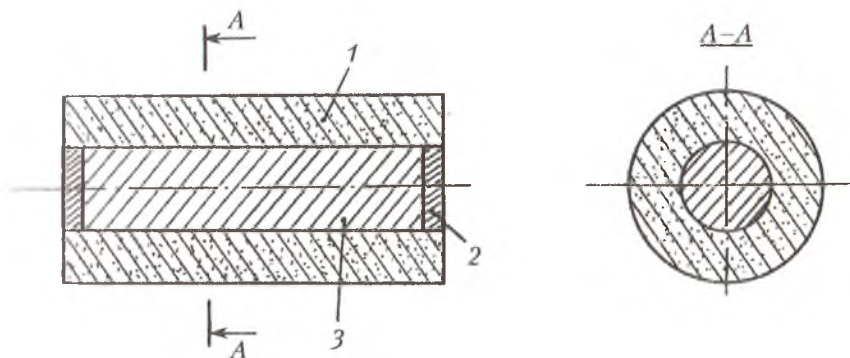


Рис. 2.17. Схема экспериментальной установки (фрагмент):

1 — песчаный керн; 2 — эпоксидная смола; 3 — образец цементного камня

и УГНТУ, при различных режимах воздействия [81]. Основной целью, достигаемой при этом, является смена лимитирующей стадии процесса коррозии — с тем, чтобы этой стадией всегда был подвод агрессора.

Таким образом, экспериментальная установка позволяет проводить следующие эксперименты:

1. Оценить влияние горной породы на скорость коррозии цементного камня при воздействии растворенного и газообразного сероводорода;

2. Исследовать влияние проницаемости горной породы, контактирующей с цементным камнем, на скорость его поражения;

3. Исследовать влияние колюматации горной породы на коррозию цементного камня;

4. Определить влияние горной породы и ее свойств на кинетику поглощения сероводорода при воздействии газообразного агрессивного флюида на любом этапе твердения цементного раствора;

5. Все эксперименты по п. 1–4 можно проводить с углекислым газом или со смесью газов при любых концентрациях.

2.5.2.2. Результаты экспериментальных исследований

В первом эксперименте исследовали процесс коррозии цементного камня под действием 0,1н. раствора HCl . Данный выбор был обусловлен тем, что процесс коррозии в этом случае не осложнен осадкообразованием в порах камня и может моделировать, в определенной степени, углекислотную и сероводородную коррозию цементного камня, представленного низкоосновными гидросиликатами кальция. Цементный камень формировали из портландцемента ($\text{В/Ц} = 0,45$). Время предварительного твердения 7 сут при нормальных условиях. Пористость керна около 10 %. Результаты испытания представлены на рис. 2.18.

Зона коррозии представляла собой белый рыхлый слой ($\text{pH} \sim 6,3$). Щелочность цементного камня в слое, прилегающем к зоне коррозии — 11,8–11,9, а дальше увеличивалась до 12,5.

В дальнейшем проводили опыты по коррозии цементного камня под действием растворенного сероводорода (концентрация

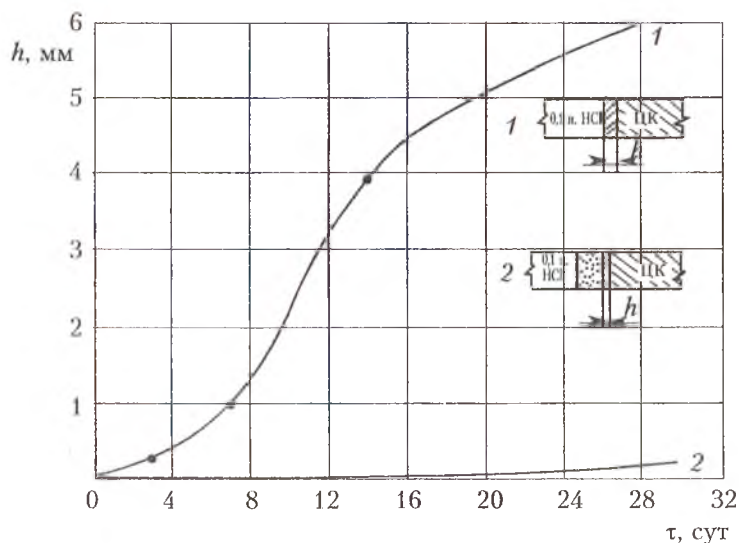


Рис. 2.18. Схема и кинетика процесса кислотной коррозии цементного камня

H_2S в воде 2 г/л, $\text{pH} = 5,3$). Причем в опытах использовали керны с различной пористостью (4 и 25%), а также меняли пористость портландцементного камня ($\text{В/Ц} = 0,45$ и $0,6$). Результаты опыта представлены в табл. 2.10 и на рис. 2.19.

Трехмесячный эксперимент с использованием в качестве горной породы уплотненного кольматированного и некольматированного песка показал аналогичные результаты (рис. 2.20).

Анализ результатов всех опытов по коррозии цементного камня, контактирующего с горной породой, насыщенной агрессивным флюидом, показал, что коррозия носит двухфронтальный характер, т. е. присутствует зона потемнения, определяемая проникновением HS^- , S^{2-} , и зона коррозии — зона разрушенного в результате выщелачивания цементного камня. При отсутствии керна, т. е. при непосредственном контакте цементного камня с сероводородной водой глубина продвижения обоих фронтов мало отличалась, несмотря на отличие в водоцементном отношении. В образцах, где агрессивный флюид поступал через пористую породу, скорость коррозии и диффузии ионов HS^- и S^{2-} значительно ниже, чем при прямом контакте. С уменьшением пористости керна скорость коррозии снижается. Снижение проницаемости породы даже в слое незначительной толщины (несколько мм)кратно снижает скорость жидкостной сероводородной коррозии цементного кольца. Кольматация породы резко снижает количество поглощаемого сероводорода при твердении в контакте с агрессивным флюидом.

Таблица 2.10

Кинетика сероводородной коррозии цементного камня

Контакт с цементным камнем	Пори- стость, %	В/Ц	Толщина зоны коррозии (зоны + зоны проникновения мм, через сут)			
			60	120	180	360
Через керн	4	0,45	-/-	—	-/-	-/0,1
	4	0,60	-/-	—	-/-	-/0,1
	25	0,45	—		0,1–0,2/0,5	0,2–0,5
Прямой, без керна	—	0,45	—	1,0/0,25	до 2/1	до 2,5/ до 1,5

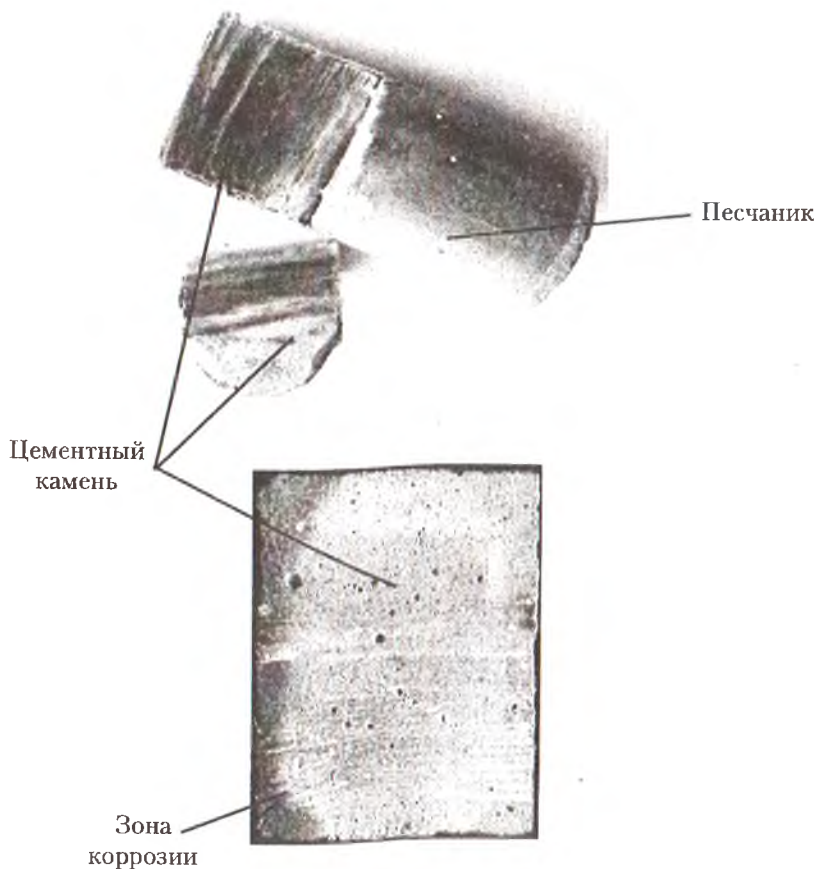


Рис. 2.19. Схема коррозионного испытания цементного камня

Таким образом, доказано, что управляемая кольматация может обеспечить повышение долговечности крепи скважины при воздействии газообразного и растворенного сероводорода. Мы считаем, что данный вывод можно распространить на большинство других агрессивных флюидов, для которых скорость коррозионного поражения цемента контролируется диффузией или фильтрацией.

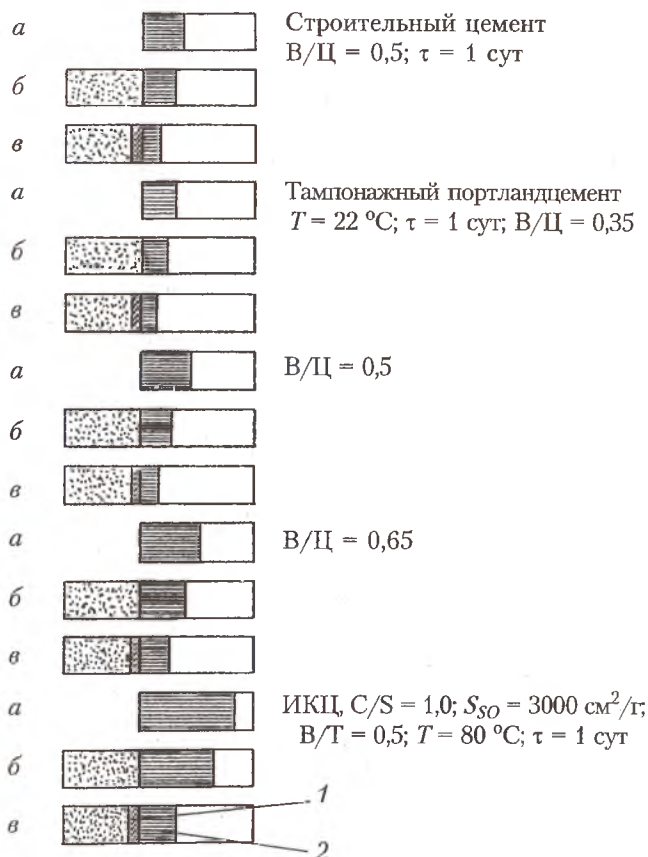


Рис. 2.20. Влияние свойств цементного камня и породы на глубину проникновения сульфид-ионов:

а — прямой контакт с сероводородной водой; *б* — контакт через песчаник; *в* — контакт через кольматированный песчаник; *1* — зона кольматации; *2* — зона потемнения цементного камня

Исходя из вышеизложенного в данной главе, можно сделать следующие выводы:

1. Углеводородный компонент пластового флюида интенсифицирует процесс газовой сероводородной коррозии цементного камня за счет повышения скорости образования нерастворимых

продуктов коррозии и повышения кристаллизационного давления продуктов коррозии в порах камня.

2. Для газовой сероводородной коррозии существует интервал размеров пор, в которых могут накапливаться нерастворимые продукты коррозии, что позволяет подойти к вопросу повышения коррозионной стойкости цементного камня с позиции оптимизации структуры порового пространства камня. Микроструктура цементного камня должна быть представлена гелевыми и промежуточными порами (20–100 Å, 100–500 Å) при минимальном содержании капиллярных размеров более 500–1000 Å.

3. Контракция цементного раствора, твердеющего в контакте с флюидами, содержащими агрессивные компоненты (в частности, сероводород), активизирует процесс коррозионного поражения камня на ранних стадиях твердения по всей глубине проникновения коррозионного агента. Этому способствует высокая пористость и проницаемость цементного камня, имеющего к этому моменту только открытые, сообщающиеся между собой поры.

4. Для устранения отрицательных последствий контракций необходимо при креплении скважин, вскрывающих сероводород-содержащие пласты, применять вяжущие, не обладающие контракцией или имеющие ее минимальное значение. Необходимо применение технологических приемов, предотвращающих или ограничивающих непосредственный контакт твердеющего цементного раствора (каменя) с агрессивным флюидом, особенно на ранних стадиях твердения.

5. Углекислотная коррозия цементного камня приводит к его карбонизации, не вызывая объемного разрушения в случае воздействия газа, и послойному разрушению камня за счет выщелачивания при воздействии растворенной углекислоты. Скорость коррозии определяется структурой цементного камня, фазовым составом продуктов твердения.

6. Высокой стойкостью к воздействию растворенной в воде углекислоты обладают портландцементы с добавкой карбоната кальция (до 15 %).

7. Сероводород более агрессивен, чем углекислый газ по отношению к портландцементному камню благодаря способности вза-

и взаимодействовать в окислительно-восстановительных реакциях, а также благодаря своей проникающей способности.

8. При воздействии на цементный камень сероводорода и углекислоты, находящихся в растворенном в воде состоянии, кинетика поражения определяется скоростью коррозии цементного камня под действием более агрессивной среды, в данном случае H_2S .

9. Снижение пористости и проницаемости пласта в пристволенной зоне скважины позволяет резко замедлить скорость коррозии цементного камня, находящегося в контакте с пластом, содержащим агрессивные кислые флюиды. Управляемая кольматация проницаемых пластов, перед цементированием обсадных колонн, позволит резко повысить долговечность цементного камня, сохранить его защитные свойства по отношению к обсадной колонне.

10. Сделана постановка задачи и определены законы продвижения фронтов коррозии при поражении цементного камня кислым агрессивным флюидом, находящимся в пористой среде, контактирующей с цементным камнем.

ГЛАВА 3

ТРЕБОВАНИЯ К ТАМПОНАЖНЫМ МАТЕРИАЛАМ И ТЕХНОЛОГИИ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН ДЛЯ КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕД И ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА БАЗОВОГО ВЯЖУЩЕГО

3.1. ТРЕБОВАНИЯ К ТАМПОНАЖНЫМ МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕД

Анализируя работы различных авторов, посвященных повышению долговечности крепи скважин в условиях сероводородной агрессии, следует отметить, что значительная часть полученных результатов совпадает, что может говорить о правильном отражении сути происходящих процессов, а также об одинаковых принципах, положенных в основу выбора тампонажного материала. Несомненно и то, что каждый исследователь внес свой вклад в эту проблему, обогатив общий уровень знаний. В результате проведенных работ за последние несколько лет выработался комплекс критериев, которыми следует руководствоваться при выборе тампонажных материалов. Мы убеждены, что при выборе тампонажных материалов необходимо учитывать агрегатное состояние сероводорода (газообразный или растворенный), так как механизм поражения камня при этом будет различен.

Опираясь на результаты ранее проведенных исследований, на комплекс знаний о процессах коррозии цементов в сероводородной среде, полученных различными исследователями, в т. ч. и нашими, мы полагаем, что требования могут быть сформулированы в следующем виде (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Требования к составу и свойствам цементов
для условий сероводородной агрессии**

Показатель	Агрегатное состояние	
	Растворенный	Газообразный
Реакционная емкость цементного камня	Максимальная	Не ограничивается
Равновесная рН продуктов твердения	Не ограничивается	11
Скорость гидролиза структурных элементов цементного камня	Минимальная	
Структура камня	Обеспечивающая минимальную проницаемость	Поры размером < 0,5 мкм, не более 30 %
Содержание оксида железа	Не ограничивается	Менее 10 %
Содержание оксида алюминия	Не ограничивается	$C_3A < 5\%$
Контракция при твердении	Минимальная	
Объемные изменения камня	Расширение при твердении	
Седиментационная устойчивость раствора	Водоотделение не более 2 %	
Внутрипоровое ингибирование	Желательно	
Наличие ингибиторов коррозии металла	То же	

Остановимся кратко на обосновании данных критериев.

1. Реакционная емкость цементного камня. Данное требование необходимо учитывать для цементов, работающих в контакте с растворенным сероводородом. В цементном камне основным компонентом, способным к химическому взаимодействию с H_2S , является гидроксид кальция, находящийся в поровой жидкости. Поскольку его убыль компенсируется за счет гидролиза и разложения кристаллогидратов, то под реакционной емкостью понимают весь оксид кальция, способный поступить в раствор и в последующем нейтрализоваться. В таком случае наибольшей реакционной емкостью обладает портландцемент, содержание CaO в котором достигает 70 %. Следует, однако, отметить, что пределы изменения этого показателя не столь значительны, чтобы существенно повлиять на скорость процесса. Возможен дополнительный ввод

добавок в вяжущие с целью увеличения реакционной емкости, т. е. для нейтрализации сероводорода внутри камня без разрушения структурообразующих элементов. Подобный путь предлагали сотрудники ВолгоградНИПИнефть, рекомендовавшие ввод реагента Т-66 в тампонажный раствор. На этом принципе основано предложение В. С. Данюшевского по вводу буферного вещества в цементные растворы. Указанные идеи, несомненно, имеют реальную основу для существования, однако любая добавка приводит к снижению содержания гидросиликатной связки в единице объема и, как следствие, к ухудшению физико-механических свойств камня. При вводе добавок в количествах, не изменяющих свойства раствора и камня, практически не увеличивается реакционная емкость.

Для газовой сероводородной коррозии данный показатель не имеет принципиального значения, поскольку разрушение камня происходит при взаимодействии с сероводородом незначительного количества продуктов твердения цементного камня.

2. Равновесный рН продуктов твердения. Это требование вытекает из механизма процесса газовой коррозии, рассмотренного ранее. При этом рН должен быть ниже 11, тогда образующиеся продукты коррозии являются легкорастворимыми, что делает возможным наступление равновесия в реакции и прекращение процесса коррозии.

Для случая взаимодействия цементного камня с растворенным сероводородом этот показатель не лимитируется. Более того, желательно его увеличение, так как для большинства цементов это ведет к увеличению их реакционной емкости за счет повышения доли CaO в составе вяжущего. К продуктам гидратации, имеющим равновесный рН ниже 11, относят низкоосновные гидросиликаты, гидрогранаты, двуводный гипс и др.

3. Скорость гидролиза структурных элементов цементного камня. Процесс коррозии цемента в жидкой агрессивной среде можно свести к коррозии выщелачивания. Наличие каких-либо ионов может активизировать или замедлять выщелачивание. Скорость поражения камня будет определяться скоростью выноса ионов Ca^{2+} из цементного камня. Если поступление ионов Ca^{2+}

в раствор будет идти медленнее, чем их отвод, возможно изменение лимитирующей стадии процесса. В то же время цементный камень перестанет выполнять свои функции (потеряет прочность, увеличится его проницаемость), если из него будет вынесено уже 20 % CaO. Рассмотрим два образца цементного камня, имеющих одинаковую пористость и проницаемость, но отличающихся основностью продуктов твердения, первый имеет $pH < 11$ и представлен низкоосновными гидросиликатами кальция (НОГСК), второй имеет $pH = 12,6$ и представлен высокоосновным гидросиликатом кальция (ВОГСК). Скорости растворения НОГСК и ВОГСК, равные $dC_1/d\tau$ и $dC_2/d\tau$, определим формулами:

$$dC_1/d\tau = K_1 S_1 (C_1 - C_{1\infty}); \quad (3.1)$$

$$dC_2/d\tau = K_2 S_2 (C_2 - C_{2\infty}). \quad (3.2)$$

При этом $S_1 = S_2$, $C_1 = 0,06$ г/л, $C_2 = 1,2$ г/л, $K_1 < K_2$.

Если принять, что в окружающей среде концентрация CaO равна 0, т. е. $C_1 = C_2$, то можно увидеть, что по абсолютной величине $dC_1/d\tau < dC_2/d\tau$. Даже с учетом того, что количество CaO в ВОГСК больше, чем в НОГСК, легко показать, что данное неравенство всегда выполняется, т. е. НОГСК дольше сохраняют в своем составе CaO.

Это было показано нами и экспериментально. Были изготовлены образцы камня из известково-кремнеземистого цемента (ИКЦ) с $C/S = 0,5$ и портландцемента. Первый твердел 1 сут при $T = 150$ °С, второй 90 сут — при нормальных условиях. Начальное водоцементное отношение обоих растворов было равно 0,5. По данным рентгенофазового и дифференциально-термического анализов камень на основе ИКЦ представлен низкоосновными гидросиликатами кальция типа $C_5S_6H_5$ ($d/n = 5,6; 3,7; 1,83; 1,67$ Å, эндоэффект при 230–290 °С и экзоэффект при 800–850 °С), $CSH(V)$ ($d/n = 3,04; 2,815; 1,816$ Å, экзоэффект при 820–880 °С), ксонотлитом C_6S_6H ($d/n = 3,89; 2,989; 2,815$ Å, экзоэффект при 770–800 °С) и др. При этом в камне отсутствовал $Ca(OH)_2$. Фазовый состав продуктов твердения на основе портландцемента представлен высокоосновными гидросиликатами кальция и $Ca(OH)_2$. Из полученных образцов готовили порошки

с одинаковой удельной поверхностью ($S_{уд} = 4000 \text{ см}^2/\text{г}$). Навески порошка (по 1,5 г) заливали дистиллированной водой (50 мл) и рН-метром фиксировали изменение рН раствора во времени. Результаты, показанные на рис. 3.1, свидетельствуют о существенно меньшей скорости гидролиза низкоосновных гидросиликатов. Сравнение полученных результатов с данными по скорости выщелачивания СаО из неразрушенного камня на образцах тех же составов показало, что при испытании порошкообразных продуктов твердения темп изменения рН более быстрый (табл. 3.2). Указанное может свидетельствовать о том, что для низкоосновных гидросиликатов кальция лимитирующей стадией

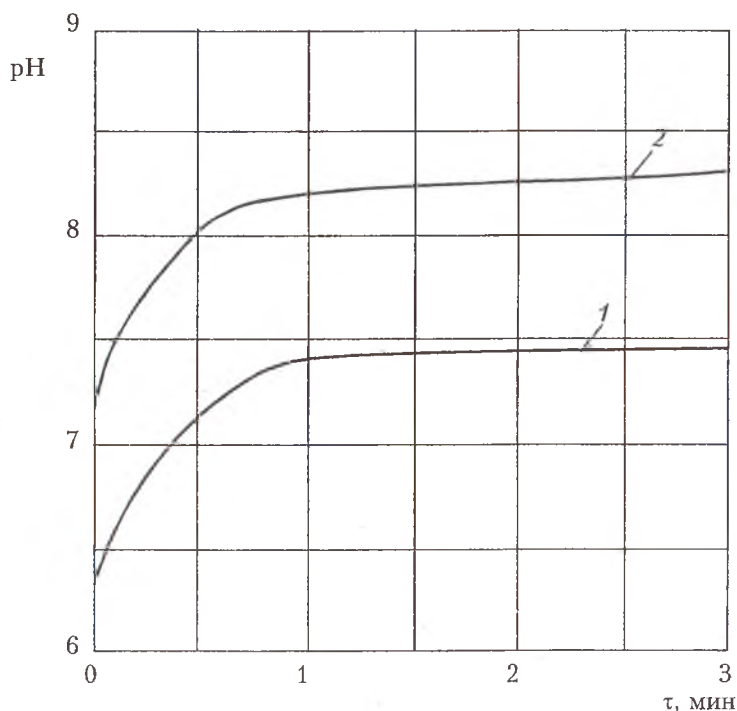


Рис. 3.1. Изменение значений рН порошков тампонажных материалов при растворении в дистиллированной воде:

1 — ИКЦ; 2 — портландцемент

**Изменение pH дистиллированной воды
при хранении образцов цементного камня**

Вид цемента	Время хранения, сут			
	8	15	22	30
Известково-кремне-земистое вяжущее	10,12	10,72	10,84	10,83
Портландцемент	12,34	12,42	12,55	12,52

процесса выщелачивания при омывании их пресной водой является гидроксид и растворение кристаллогидратов. Следовательно, требования к замедлению скорости гидролиза продуктов твердения и понижению основности продуктов твердения для коррозионно-стойких тампонажных материалов, работающих в жидких агрессивных средах, вполне обоснованы.

4. Структура цементного камня. Необходимость данного требования обусловлена тем, что, как показано ранее, процессы коррозии цементного камня под действием растворенного сероводорода чаще всего лимитируются диффузией, скорость которой существенно зависит от размеров флюидопроводящих каналов. По В. М. Москвину [77], эффективный коэффициент диффузии щелочи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в плотных, повышенной плотности и особо плотных бетонах равен соответственно $1 \cdot 10^{-4}$; $0,2 \cdot 10^{-4}$ и $0,04 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$. Есть немало других работ, показывающих, что снижении пористости и, как следствие, проницаемости цементного камня, повышается его долговечность в агрессивных средах.

При рассмотрении процесса сероводородной коррозии в присутствии углеводов было также показано, что с уменьшением среднего размера пор и рационализацией структуры порового пространства повышается его стойкость к газовой сероводородной коррозии, что позволило обосновать требования к структурным характеристикам камня. Таким образом, обоснованность данного требования к коррозионно-стойким цементам не вызывает сомнений.

5. Содержание оксида железа. Необходимость этого требования обусловлена тем, что сероводород, являясь сильным восста-

новителем, способен вступить в химическую реакцию с оксидом железа по формуле



Поскольку оксид железа в вяжущих входит в состав минералов, а в камне — в состав структурообразующих элементов, обеспечивающих прочность, то разрушение любого из них неизбежно ведет к частичному или полному разрушению камня. Поэтому при наличии большого количества оксидов железа в тампонажном материале следует ожидать развития деструктивных процессов, приводящих к его разрушению. В. С. Данюшевский считает, что опасным является только оксид трехвалентного железа. По его мнению, причина в том, что взаимодействие H_2S с высоководными твердыми растворами гидроалюминатов и гидроферритов кальция, входящих в состав твердой фазы тампонажного камня, характеризуется прежде всего окислительно-восстановительными взаимодействиями с ионом Fe^{3+} , занимающим определенную часть октаэдрических позиций в структуре этих соединений. Переход этого иона из трехвалентного в двухвалентный вызывает нарушение электростатического равновесия всего кристалла и его быстрое объемное разрушение. В процессе взаимодействия возникают кристаллогидраты сульфидов Ca, Al, Fe, образуются сульфат-ионы, которые диффундируют вглубь порового пространства затвердевшего тампонажного материала впереди фронта проникновения сероводорода, которое сдерживается отложившимися в порах труднорастворимыми сульфидами. В результате этого впереди собственно сероводородной коррозии при температурах менее 80–90 °С могут наблюдаться процессы классической сульфатной коррозии с образованием вторичного гидросульфалюмината. Появление микротрещин в результате сульфатной коррозии ускоряет проникновение сероводорода вглубь цементного камня. Зона отложения труднорастворимых сульфидов, обладающих коллоидной дисперсностью, образует полупроницаемую перегородку, способствующую возникновению осмотических перетоков и осмотических давлений, которые приводят к возникновению дополнительных напряжений в цементном камне [69].

В то же время термодинамические расчеты показывают возможность реакции H_2S с оксидом двухвалентного железа. И хотя оно не входит в состав структурообразующих кристаллогидратов, наличие соединений двухвалентного железа необходимо ограничить.

Эксперименты, проведенные на сероводородостойких вяжущих (известково-кремнеземистый цемент и гипс) с добавкой Fe_2O_3 и FeO , дали основание считать содержание этих оксидов, равное 10 %, предельным в составе цементов. Подробно эти эксперименты описаны в работе [37]. При этом не отмечено существенной разницы при использовании оксида двух- и трехвалентного железа.

При воздействии растворенного в воде сероводорода на камень из чистого C_4AF наблюдался процесс послойного разрушения камня, характерного для всех других цементов, причем скорость поражения была сравнима со скоростью поражения камня из других клинкерных материалов.

6. Содержание оксида алюминия. Проведенные эксперименты и исследования показывают, что камень, полученный из мономинерала C_3A , легко разрушается при воздействии газообразного сероводорода. В то же время В. С. Данюшевский и А. П. Тарнавский [83] указывают на высокую стойкость в этой среде глиноземистых цементов. Оба этих вяжущих содержат значительное количество (35–50 %) Al_2O_3 . Кажущееся противоречие результатов можно объяснить следующим. Трехкальциевый алюминат обеспечивает образование гидроалюмината C_3AH_6 , который в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ взаимодействует с гипсом, образуя эттрингит, приводящий к разрушению камня (сульфатная коррозия). Глиноземистые цементы содержат главным образом C_2A , CA , C_{12}A_7 и гидратируют с образованием гидроалюминатов с пониженным содержанием CaO . Продуктом гидратации также является гель гидроксида алюминия, колюматизирующей поры камня. Очевидно, в цементе необходимо идти на ограничение фазы C_3A , а также предотвратить возможность образования эттрингита за счет снижения щелочности поровой жидкости (ограничение количества CaO), т. е. принимать аналогом сульфатостойкий цемент, более высокая стойкость которого в H_2S была показана ранее.

Эксперименты, проведенные при воздействии растворенного сероводорода на камень из мономинерала C_3A , показали кислотный характер разрушения, поэтому мы считаем, что при этом виде коррозии ограничение по оксиду алюминия нецелесообразно.

7. Контракция при твердении. С точки зрения долговечности крепи скважины опасность контракции состоит в том, что при твердении цементного раствора, находящегося против пластов, содержащих агрессивные компоненты, может происходить его всасывание внутрь камня на ранних стадиях твердения, что приведет к поражению наибольших объемов камня. Если агрессивный флюид — газ, то может наступать и замедление, и прекращение реакций гидратации, т. е. пораженные участки камня не будут "залечиваться" за счет вновь образующихся продуктов твердения. Роль контракции в коррозии цементного камня была детально рассмотрена, и ее снижение в плане повышения долговечности камня при любом виде коррозии не нуждается в дополнительной аргументации.

8. Объемные изменения камня при твердении. В работах многих исследователей было показано, что твердение тампонажного материала в условиях ограниченного доступа воды сопровождается усадкой, которая приводит к возникновению микрозазора на контакте камень—колонна, цементный камень—горная порода. Указанное чревато тяжелыми последствиями при любом виде коррозии. Примером могут служить межколонные давления на АГКМ, анализ причин которых приведен ранее. Поэтому одним из важных требований к цементам должно быть их расширение или хотя бы безусадочность.

9. Седиментационная устойчивость цементного раствора. Это требование может быть более важным для газовой коррозии. Если в условиях коррозии камня под действием растворенного сероводорода опасность представляет движение агрессора от стенки скважины к колонне, то в условиях газовой коррозии следует считаться с возможностью миграции газа вдоль ствола скважины по тампонажному раствору на стадии его перехода из жидкого состояния в твердое. Движущей силой является перепад давления меж-

ду пластом и скважиной, постепенно возрастающий по мере затвердевания и зависания раствора. Противодействующая сила — прочность структуры твердеющего раствора. Соотношение этих сил и определяет возможность движения газа. О том, что такое движение возможно, свидетельствуют многочисленные случаи проявлений и фонтанов, возникающих на различных месторождениях в период ОЗЦ. Каналами для движения флюида могут быть капиллярные поры, образовавшиеся в процессе твердения, а также сквозные поры преимущественно вертикального направления, образовавшиеся в результате седиментационного расслоения раствора. Механизм возникновения газопроявлений в период ОЗЦ и роль седиментационных процессов в цементном растворе при этом достаточно полно рассмотрены в работах А. И. Булатова, А. К. Куксова и др. [18, 19], поэтому требование высокой седиментационной и суффозионной устойчивости растворов является важным для систем, работающих в агрессивных условиях.

10. Внутрипоровое ингибирование. Это требование было предложено В. С. Данюшевским, считавшим, что отсутствие прямого контакта продуктов твердения с H_2S обеспечит и их защиту. Идея заключается в повышении химического потенциала поровой жидкости по отношению к сероводороду по сравнению с химическим потенциалом твердого скелета цементного камня по отношению к сероводороду. Желательно, чтобы максимальное количество сероводорода было нейтрализовано веществами, растворенными в поровой жидкости, и это не должно вызывать разрушения кристаллического скелета, находящегося с ней в равновесии. Это требование сродни требованию о повышении реакционной емкости цементного камня (1), только реагирующее вещество находится не в скелете, а в порах. На этом пути открывается возможность ингибирования скелета разнообразных тампонажных материалов путем ввода определенных водорастворимых веществ в поровую жидкость тампонажных растворов. Сущность метода заключается в том, что при приготовлении тампонажных растворов в жидкой фазе растворяются вещества, которые по своей химической природе более активны по отношению к сероводороду, чем вещества, попадающие в поровую жидкость в результате гид-

ролиза твердой фазы цементного камня. При этом необходимо, чтобы сульфидная сера переходила в состав нерастворимых соединений или окислялась до элементарной серы. В этом случае поровое пространство тампонажного камня в зоне реакции будет занято инертным по отношению к веществу цементного камня материалом и будет препятствовать диффузионному проникновению сероводорода вглубь камня. Значительное повышение сероводородостойкости тампонажного камня было достигнуто путем добавки в жидкую фазу отработанного расплава титановых хлоратов (ОРТХ). Содержащиеся в добавке соединения железа, марганца и других поливалентных металлов эффективно связывают сероводород, а выделяющиеся при этом гидроксиды повышают седиментационную и суффозионную устойчивость против других растворов. Высокой ингибирующей способностью обладают соли железа, особенно трехвалентного, и сульфиды меди. Почти подобный принцип использован во ВНИИКРнефти при разработке цемента ЦТУК, включающего гидрофобизатор — парафин, защищающий внутриводное пространство цементного камня за счет адсорбции углеводородов на поверхности структурообразующих элементов.

11. Наличие ингибиторов коррозии металла. Важным способом повышения долговечности крепи является понижение коррозионной активности металла к агрессору за счет ввода ингибиторов коррозии металла. Данный принцип был успешно реализован Ю. М. Петраковым и А. А. Перейма и описан в работе [84]. В качестве ингибиторов коррозии использовали ингибитор "Высокипящие фракции производства морфолина (ВФПМ)" при концентрации от 1,3 до 2,2 %. Мы считаем, что ввод ингибиторов желателен при любом виде коррозии.

Рассмотренные требования могут быть дополнены, уточнены, возможно, они не охватывают некоторых специфических особенностей процесса коррозии. Поэтому некоторые из критериев (см. табл. 3.1) сформулированы в виде пожелания. Для других — широко апробированных — даны численные значения показателей качества цемента, раствора камня. В любом случае обобщение результатов исследований в области коррозии должно продви-

нуть вперед проблему создания коррозионно-стойких тампонажных материалов.

3.2. ТРЕБОВАНИЯ К ТАМПОНАЖНЫМ МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНЫХ СРЕД

Рассмотрение механизма и кинетики процесса коррозии цементного камня при действии газообразного и растворенного CO_2 показало, что существует много общего между углекислотной и сероводородной агрессией. Это обусловлено большим сходством этих двух агрессивных компонентов. Кинетика коррозии под действием угольной кислоты на цементный камень определяется теми же факторами, что и при воздействии сероводородной кислотой, а именно реакционной емкостью цемента, структурой порового пространства цементного камня, пористого слоя продуктов коррозии и контактирующей среды и т. д. Процесс карбонизации цементного камня газообразным CO_2 определяется основностью продуктов твердения, структурой цементного камня, скоростью диффузии агрессивного газа и т. д. При этом в среде углекислого газа устойчивы железосодержащие фазы.

Таким образом, для обеспечения устойчивости цементного камня в углекислой среде необходимо выполнение тех же требований, которые предъявляются к нему для обеспечения устойчивости в среде H_2S , за исключением ограничения железосодержащих фаз.

3.3. ТРЕБОВАНИЯ К ТАМПОНАЖНЫМ МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СКВАЖИН

Результаты рассмотрения термической коррозии цементов показали, что для обеспечения долговечности крепи скважин необходимо выполнение следующих условий:

— наличие в составе продуктов твердения термодинамически устойчивых фаз;

— образование этих фаз в условиях высоких пересыщений, обеспечивающих высокую дисперсность структурообразующих элементов;

— образование конечных продуктов твердения с минимальным числом промежуточных стадий. Особенно важно исключение фазы $C_2SH(A)$;

— обеспечение завершенности фазовых переходов на ранних стадиях твердения цемента.

Кроме того, тампонажные материалы должны обеспечивать получение раствора требуемой плотности с необходимыми сроками загустевания и твердения. Важными факторами являются также и кинетическая устойчивость растворов, прочность и проницаемость полученного камня.

3.4. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНОЛОГИИ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН В СЛОЖНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРИ НАЛИЧИИ АГРЕССИВНЫХ ФЛЮИДОВ В ПЛАСТЕ

Технология проведения работ должна обеспечивать качественное крепление скважины при всех негативных последствиях, обусловленных физико-химической природой вяжущих. О том, что применяемые в настоящее время цементы не отвечают предъявляемым требованиям, ранее уже говорилось. Мы полагаем, что при определении требований к технологии необходимо исходить из следующего.

Цементный раствор в затрубном пространстве находится в постоянной гидродинамической связи с окружающими горными породами, в контакте с флюидом, насыщающим эти породы. Ясно, что такие условия не являются оптимальными для твердения цементного раствора из-за возможности отфильтровывания жидкой фазы в пласт или поступления пластового флюида в скважину. В последнем случае может происходить разбавление цементного раствора жидким пластовым флюидом и, как следствие, ухудшение условий формирования структуры. В случае газообразных агрессивных флюидов (H_2S , CO_2) возможна коррозия цементного

камня на ранних стадиях твердения. Задача состоит в том, чтобы обеспечить оптимальные условия для твердения цементного раствора вне контакта с агрессивными флюидами и без замедления процесса гидратации. В то же время ясно и то, что исключение гидродинамической связи между пластом и цементным раствором в скважине неблагоприятно отражается на свойствах сформировавшегося камня. Основная причина при этом заключается в контракции. Поэтому технология цементирования должна компенсировать или нейтрализовать отрицательные последствия контракции — неизбежного явления при твердении цемента в замкнутом объеме. С этих позиций требование подъема цементного раствора до устья в скважинах с многоколонной конструкцией видится не полностью обоснованным.

Проведенные и описанные опыты убедительно показывают роль контракционных эффектов в стойкости цементного камня на ранних стадиях его твердения. Вывод представляется нам весьма важным, так как открывает перспективы разработки технологических приемов, позволяющих повысить долговечность крепи. Основные предпосылки при этом должны быть следующими:

1. Применение вяжущих с минимальной или "отрицательной" контракцией.

2. В случае невозможности применения вяжущих, отвечающих п. 1, необходимо максимально ограничить скорость поступления пластового флюида внутрь камня.

3. В случае невозможности выполнения п. 1 и 2 необходимо заменить часть агрессивного пластового флюида жидкостью, не оказывающей отрицательного воздействия на твердеющий цементный камень.

Указанные принципы были обоснованы, экспериментально проверены и легли в основу разработки технологических приемов, защищенных рядом авторских свидетельств и патентов.

Технология цементирования также должна нейтрализовать отрицательные последствия, обусловленные низким качеством цемента или несоответствием его геолого-техническим условиям крепления, а именно должна позволять регулировать плотность

растворов в широких пределах, расширить температурный интервал применения, улучшить структуру цементного камня и др.

Известно, что период ОЗЦ является одним из наиболее ответственных, а именно в этот период чаще всего возникают неконтролируемые противодействия на пласт столбом цементного раствора. Устранение этих явлений также должно лежать на технологии цементирования.

3.5. ОБОСНОВАНИЕ РАБОЧЕЙ ГИПОТЕЗЫ И СОСТАВА БАЗОВОГО ВЯЖУЩЕГО

Анализируя гамму тампонажных материалов, применяемых в настоящее время для крепления высокотемпературных скважин, в продукции которых имеются агрессивные компоненты, можно утверждать, что практически все они не удовлетворяют предъявляемым требованиям и не могут, в принципе, обеспечить качественного разобщения пластов. Основными факторами, ограничивающими их применение, являются: вяжущая основа цементов, т. е. наличие клинкерных минералов, приводящее к повышенной основности продуктов твердения; невозможность регулирования процесса фазообразования; уязвимость продуктов твердения к агрессивным средам; плохая организация структуры камня.

Таким образом, становится ясно, что ни один из имеющихся цементов не отвечает всему комплексу требований в полной мере для обеспечения термической и коррозионной стойкости полученного цементного камня.

Практически единственным видом вяжущих, лишенным рассмотренных выше недостатков, являются известково-кремнеземистые цементы (ИКЦ).

Отличительной особенностью известково-кремнеземистых цементов является отсутствие в них оксидов железа и алюминия, так как ИКЦ получают смешением раздельно или совместно помолотых известкового и кремнеземистого компонентов. Естественно, что в продуктах твердения будут отсутствовать фазы

(структурообразующие элементы), которые содержат железо и алюминий, наиболее уязвимые к действию сероводорода. При этом легко достигается необходимая основность продуктов твердения — гидросиликатов кальция. Полученный цементный камень, представленный низкоосновными гидросиликатами кальция должен иметь высокую термическую стойкость. Низкие равновесные рН продуктов твердения обеспечивают устойчивость в углекислотной и сероводородной средах. Следовательно, по коррозионной стойкости ИКЦ должен иметь показатели не ниже, чем шлакопесчаные и подобные им цементы.

Важно, что известково-кремнеземистые цементы обладают быстрым темпом набора прочности. Например, рост прочности известково-песчаных цементов заканчивается в течение 5–15 ч в зависимости от температуры.

Другой особенностью ИКЦ является принципиальное отличие процесса твердения. Для портландцемента и других минеральных вяжущих процессы гидратации, т. е. химического связывания воды, и процессы структурообразования и твердения практически совпадают по времени и протекают после того, как цементный раствор доставлен в затрубное пространство. В результате химической реакции минералов цемента и воды, за счет перехода части жидкости в химически и физически связанное состояние и увеличения ее плотности появляется дефект объема — контракция со всеми вытекающими отсюда последствиями.

При затворении известково-кремнеземистых цементов водой сначала идет реакция гидратации извести $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$, которая, в силу больших значений константы скорости растворения, протекает очень быстро (в течение 5–30 мин даже при нормальных температурах). Затем идет реакция образования гидросиликатов кальция из гидроксида кальция и кремнезема



Из уравнения видно, что соотношение стехиометрических коэффициентов при этом равно 1, дополнительное количество воды в химическую реакцию не вступает, т. е. исключается основа появления контракции на этом этапе. Поскольку процессы гидра-

тации извести и образования гидросиликатной структуры разведены по времени (первые происходят при транспортировке цемента по трубам, а вторые — в затрубном пространстве), то при твердении будут отсутствовать любые отрицательные последствия контракции. Более того, по данным [7], при образовании некоторых соединений в системе $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ возможна "отрицательная" контракция, связанная с отторжением части воды из кристаллогидрата в свободное состояние. Это характерно для ксонотлита, гиrolита:



При этом величина отрицательной контракции доходит до 6 %. Очевидно, отторгаемая вода может оказать положительное влияние на качество крепи за счет упрочнения контактных зон цементного камня, особенно, в замкнутых объемах межколонного пространства.

При образовании некоторых гидросиликатов в системе $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ возможен дополнительный переход воды в химически связанное состояние, однако величины контракции при этом значительно ниже, чем при гидратации других цементов, и составляют 0,48–2,29 %.

Именно снижение величины контракции или "отрицательная контракция" является альтернативой отрицательным последствиям, обусловленным физико-химией процесса твердения. Этой цели можно достичь регулированием фазового состава продуктов твердения таким образом, чтобы он был представлен тоберморитом и ксонотлитом. В наибольшей степени этому требованию удовлетворяют известково-кремнеземистые цементы, поскольку состав продуктов твердения при постоянных термодинамических условиях определяется составом вяжущего, его C/S , дисперсностью и активностью компонентов. Разрыв между гидратацией и твердением известково-кремнеземистых цементов и возможность искусственного получения "отрицательной" контракции открывают перспективы для применения известково-кремнеземистых цементов при ликвидации осложнений (поглощений и проявлений), при бурении скважин путем раздельной закачки компонентов в изолируемые пласты. При этом полностью исключаются

проблемы, связанные с регулированием сроков твердения.

Известково-кремнеземистые тампонажные смеси можно готовить смешением сырьевых компонентов в сухом виде с последующим затворением водой. Путем несложных расчетов легко показать, что объем твердой фазы в процессе твердения практически не изменяется, т. е. суммарные объемы пор раствора и камня также будут близки. С другой стороны, пористость цементного раствора представлена только капиллярными порами, тогда как камень включает как капиллярные, так и гелевые поры, т. е. в процессе твердения меняется организация порового пространства за счет перехода части капиллярных пор в гелевые. Доказательство того, что CaO с H_2O взаимодействуют на стадии приготовления растворов, а остальные виды вяжущих взаимодействуют с H_2O в процессе твердения, проводилось путем определения количества химически связанной воды для твердеющих систем на основе: 1) портландцемента ПЦТ-Д20-50; 2) мономинерального вяжущего C_3A ; 3) ИКЦ ($\text{CaO} + \text{SiO}_2$), $S_{\text{вл. SiO}_2} = 480 \text{ м}^2/\text{кг}$ при $\text{C/S} = 0,8$). Твердение систем (в целях ускорения процесса) проводили при температуре 160°C . Экспериментальные данные по определению количества связанной воды в различные сроки твердения приведены в табл. 3.3.

Из табл. видно, что для растворов ПЦТ и C_3A химическое связывание воды происходит как на стадии приготовления растворов, так и на стадии твердения, обуславливая контракцию и усадку цементного камня. Для известково-кремнеземистой композиции химическое связывание воды происходит только в момент приготовления раствора, т. е. в процессе гашения извести, а в процессе твердения наблюдается уменьшение доли связанной

Таблица 3.3

Количество химически связанной воды, % ($T = 160^\circ\text{C}$)

Состав цемента	Сухая смесь	Раствор в момент приготовления	Время твердения, ч				
			12	26	50	75	96
ПЦТ-Д20-50	1,11	3,35	13,77	13,61	13,52	14,21	14,41
C_3A	1,52	11,67	22,90	27,66	27,21	27,40	27,88
$\text{CaO} + \text{SiO}_2$	1,45	13,83	12,50	12,03	13,59	9,7	9,53

воды (процесс отрицательной контракции). Таким образом, отсутствие химического связывания воды в процессе твердения известково-кремнеземистых тампонажных цементов определяет безусадочность камня на их основе.

Ранее отмечалось, что процесс образования гидросиликатов протекает, как правило, в несколько этапов. Сначала образуются высокоосновные гидросиликаты кальция, которые переходят в низкоосновные по мере дальнейшего связывания кремнезема. Величина сброса прочности затвердевшего цементного камня определяется скоростью фазовых превращений и их последовательностью. При применении традиционных тампонажных материалов, как правило, не удастся избежать отрицательных последствий термодеструктивных явлений, которые всегда являются вероятной причиной нарушения герметичности крепи скважины.

Поскольку скорость фазовых превращений влияет на глубину сбросов прочности, то одним из путей повышения прочности является их ускорение, с тем, чтобы они протекали на ранних стадиях твердения, когда структура цементного камня еще не успела сформироваться и является достаточно эластичной.

Другая возможность избежать отрицательных явлений термической деструкции состоит в исключении из цепи фазовых перетоков фазы, вносящей наибольший вклад в потерю прочности $C_2SH(A)$. Б. Н. Виноградов [85] показал, что имеется возможность протекания синтеза высокоосновных гидросиликатов кальция по другой схеме: так называемый одностадийный процесс $CaO + SiO_2 + H_2O \rightarrow C_2SH_2 \rightarrow CSH(B) \rightarrow$ тоберморит $\rightarrow$ ксонотлит.

Доказательством этого служат приведенные на рис. 3.2 результаты экспериментов с известково-кремнеземистыми цементами с содержанием активного оксида кальция в известьсодержащем компоненте 40,5; 35,5 %. Температура твердения 175 °С; давление 35,0 МПа; время твердения — от 1 до 7 сут.

Из графиков видно, что с увеличением мольного соотношения CaO/SiO_2 в смеси прочность растет до определенного уровня, после чего довольно резко падает. Так, максимальная прочность для цемента, приготовленного из извести с активностью 40,5 %, лежит в пределах 30,6–35,6 МПа и соответствует отношению

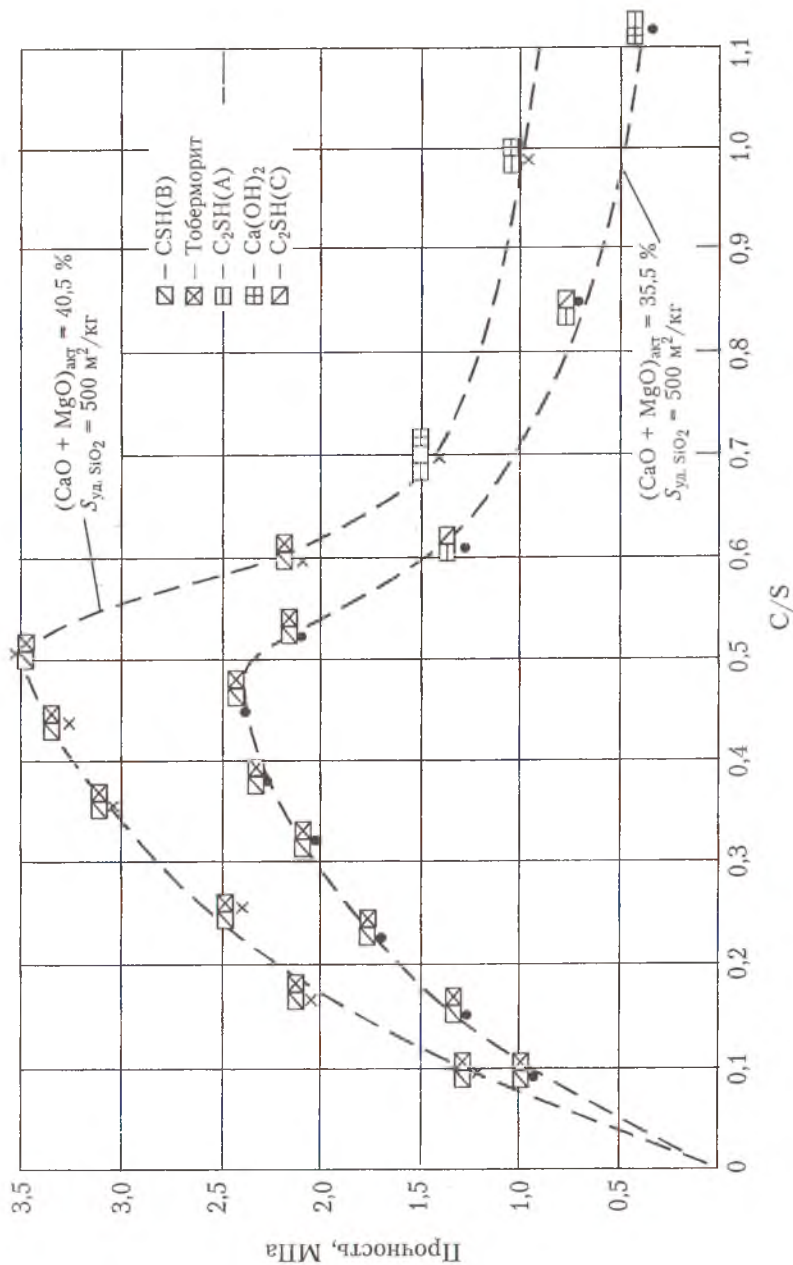


Рис. 3.2. Влияние соотношения CaO/SiO_2 на прочность и фазовый состав камня

$\text{CaO/SiO}_2 = 0,36-0,51$. Увеличение C/S выше 0,51 приводит к снижению прочности. На рис. 3.3 показаны кривые дифференциально-термического анализа продуктов твердения рассматриваемых композиций. На кривой 1, характеризующей состав цемента с соотношением $\text{C/S} = 0,1$, зафиксированы три тепловых эффекта: эндотермический эффект при 575–600 °С, экзотермический эффект при 800–865 °С и эндотермический эффект — при 210–260 °С, который может быть отнесен к тобермориту. При увеличении содержания извести в смеси величины экзотермического эффекта при 800–865 °С и эндотермического при 210–260 °С возрастают (кривые 1–6). У образцов с максимальной прочностью эти эффекты достигают максимальной величины (кривая 6), после чего наблюдается тенденция к их затуханию (кривые 7, 8), на кривых 9–10 данные эффекты исчезают совсем. В то же время появляются эндотермические эффекты при $T = 400-440$ °С и при $T = 480-500$ °С, относящиеся к высокоосновным гидросиликатам кальция типа $\text{C}_2\text{SH(A)}$. По мере увеличения основности смеси величина эффектов возрастает, а в образцах из вяжущего, имеющего $\text{C/S} = 0,98$, кроме двухосновных гидросиликатов кальция, фиксируется и свободный Ca(OH)_2 (кривая 9). Таким образом, сопоставление прочностных показателей с данными фазового состава продуктов твердения дает основание считать, что высокая прочность камня обеспечивается структурными элементами на основе низкоосновных гидросиликатов кальция типа тоберморита.

Что касается состава цемента, полученного на основе известкового компонента с активностью 35,5 %, то его максимальная прочность лежит в пределах 22,8–24,3 МПа (см. рис. 3.2). Такие прочностные показатели получены на составах с мольным соотношением $\text{CaO/SiO}_2 = 0,38-0,52$. Максимальная прочность камня достигается при соотношении $\text{C/S} = 0,5$. Данные ДТА приведены на рис. 3.4. Анализ полученных кривых показывает, что фазовый состав продуктов твердения из цементов с мольным отношением вплоть до $\text{C/S} = 0,5$ представлен низкоосновными гидросиликатами кальция типа CSH(B) и тоберморита (экзоэффект 790–840 °С, эндоэффект 230–240 °С (кривые 1–6). Тенденция увеличения количества двухосновных гидросиликатов кальция по мере уве-

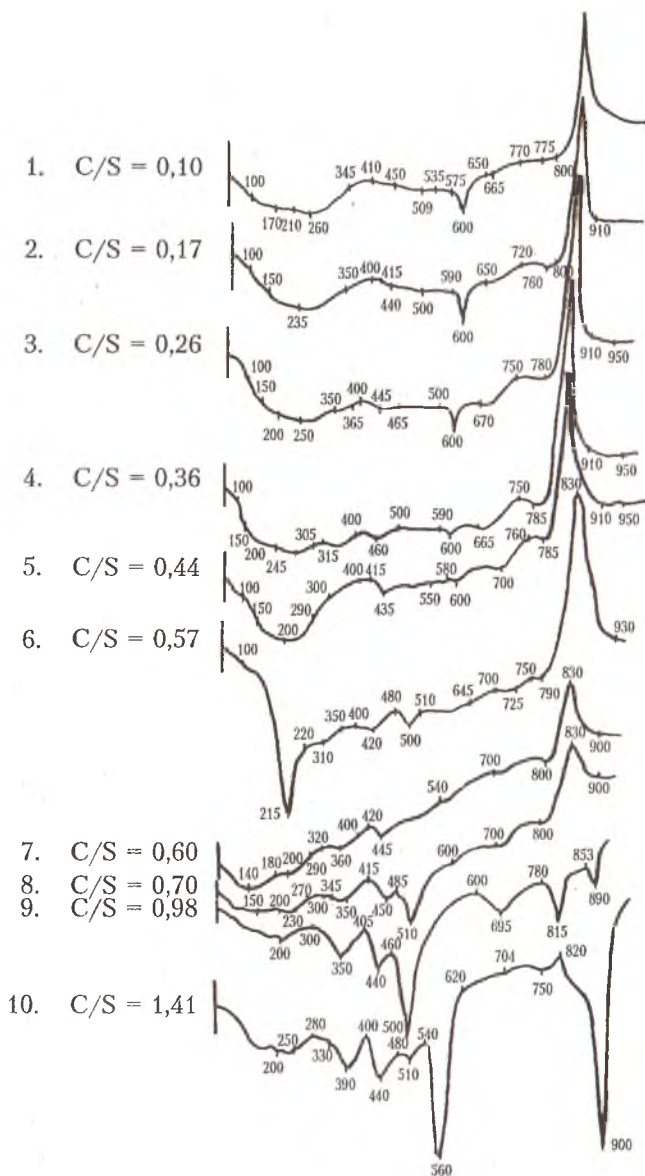


Рис. 3.3. ДТА продуктов автоклавирования на основе известково-кремнеземистого вяжущего $(CaO + MgO)_{акт} = 40,5 \%$; $S_{уд. SiO_2} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$

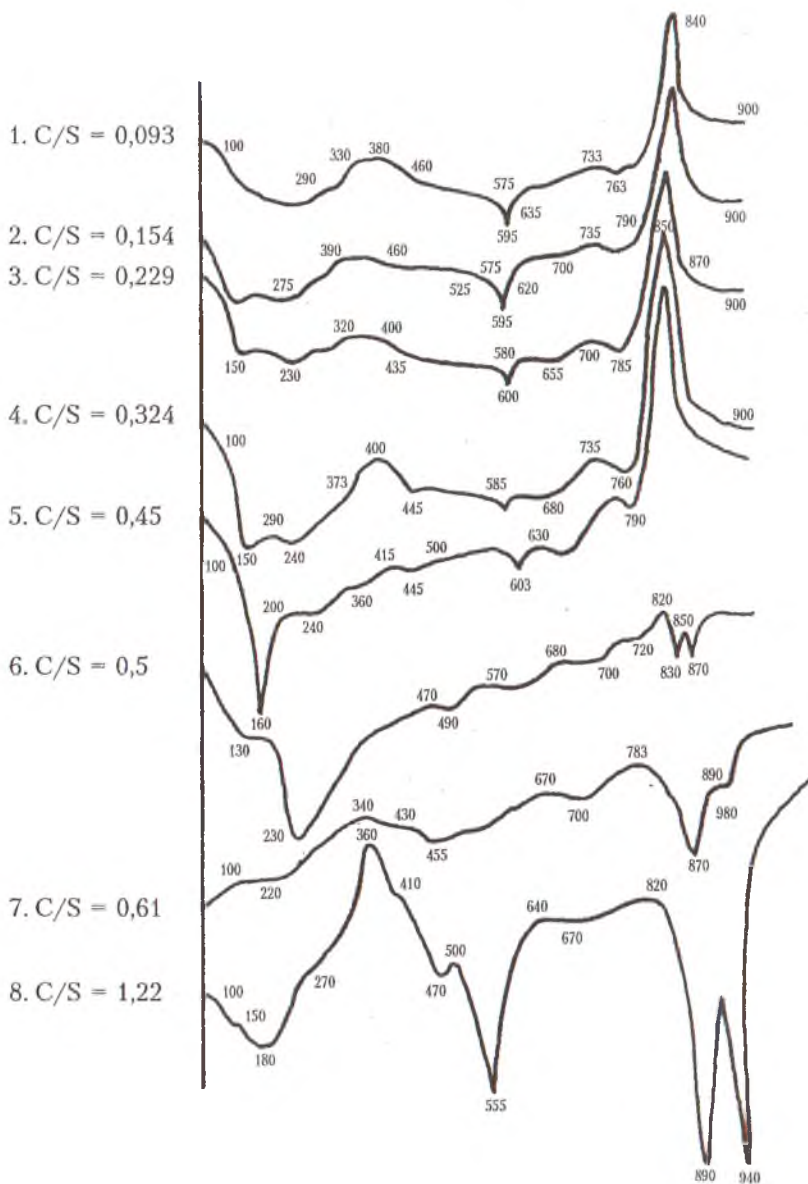


Рис. 3.4. Кривые ДТА продуктов твердения известково-кремнеземистого вяжущего $(CaO + MgO)_{акт} = 35,5 \%$; $S_{уд.SiO_2} = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$

личения C/S выше 0,5 сохраняется. Так, образец с $C/S = 0,61$ (кривая 7) представлен двухосновными гидросиликатами кальция, а образец состава $C/S = 1,22$ содержит большое количество непрореагировавшего $Ca(OH)_2$. Снижение прочности образцов из ИКЦ, приготовленных на известковых компонентах с различной активностью, объясняется увеличением доли балласта в составе продуктов твердения при уменьшении количества CaO . Следует обратить внимание на то, что максимальная прочность достигается не при максимальном содержании низкоосновных гидросиликатов в продукте твердения ($C/S = 0,5-0,6$), а при несколько меньших значениях (см. рис. 3.2). Именно это подтверждает роль стадийности фазообразования в синтезе прочности структурообразующих элементов цемента.

Известково-кремнеземистые цементы выгодно отличаются от других вяжущих своей высокой седиментационной устойчивостью благодаря тому, что продукты гидратации извести, образуясь в виде коллоидов, структурируют свободную, избыточную жидкость затворения. При этом прочность образующейся структуры достаточна для удержания во взвешенном состоянии частиц песка или другого наполнителя (утяжелителя или облегчающей добавки).

Равномерное распределение структурообразующей фазы и увеличение ее количества в единице объема неизбежно должно привести к улучшению структуры порового пространства затвердевшего камня, что выразится в уменьшении среднего размера пор, отсутствии крупных пор и капилляров. Повышение седиментационной устойчивости предотвратит образование крупных вертикальных каналов. Все вместе обеспечит локализацию пор в объеме камня, т. е. формирование структуры с так называемой "замкнутой" или условно замкнутой пористостью и повышение коррозионной стойкости цементного камня к действию практически всех агрессивных сред.

Известь и кремнезем способны взаимодействовать друг с другом уже при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, образуя гидросиликаты кальция неопределенного состава: $xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$. Однако процесс взаимодействия CaO и SiO_2 протекает медленно, поскольку при данной температуре кремнезем является химически малоактив-

ным соединением. С ростом температуры химическая активность кремнезема повышается. Кристаллический кремнезем становится реакционноспособным при температуре выше 120 °С. В то же время в литературе указывается, что имеется возможность получения искусственного камня в рассматриваемой системе при меньших температурах. Например, В. С. Данюшевский [63] указывает нижний предел применимости ИКЦ до 60 °С. Мы согласны с этим мнением и считаем, что расширение температурного интервала применения ИКЦ возможно несколькими путями. Первый — использование кремнеземсодержащих компонентов с высокой константой скорости растворения (K). Это главным образом аморфизированные модификации кремнезема (диатомит, трепел, горелые породы и др.). Увеличения величины K , очевидно, можно достичь и искусственно, повышая степень дефектности структуры.

В этом плане значительного повышения активности кремнезема можно ожидать при использовании современных перспективных методов диспергации, а именно дезинтеграторной, при которой помимо измельчения осуществляется активация поверхности кремнезема. Второй путь понижения температуры применения ИКЦ — увеличение удельной поверхности кремнезема ($S_{уд. SiO_2}$). С увеличением удельной поверхности кремнезема его растворимость возрастает, так как зависимость растворенности кристаллического образца кремнезема от размеров частиц описывается уравнением Р. К. Айлера [87]:

$$\ln \frac{C_r}{C} = \frac{2EV}{RT\tau}, \quad (3.3)$$

где C_r , C — растворимость частицы размером r и крупной частицы (соответственно).

Это подтверждается и экспериментальными данными различных авторов. В то же время получение кремнезема с удельной поверхностью более 7–8 тыс. см²/г сопряжено со значительными трудностями.

Третий путь снижения температурного интервала применения кремнезема — изменение энергии активации процесса растворения (E) введением в жидкость затворения химических добавок

(например, фторидов Na, K). На скорость растворения кремнезема существенное влияние также оказывает щелочность среды. В нейтральной и очень кислой среде растворимость кремнезема минимальна, при $\text{pH} = 2-3$ незначительно увеличивается, а в щелочной среде резко возрастает. Это справедливо не только для аморфного SiO_2 , но и для кристаллических разновидностей. При повышенных температурах щелочность среды также существенно увеличивает растворимость кремнезема.

Используя специальные технологические приемы, можно в значительной степени расширить температурный интервал применения ИКЦ, что является преимуществом последнего в сравнении с другими цементами.

Одним из важных преимуществ ИКЦ является распространенность и доступность сырьевых компонентов.

Рассмотренные выше достоинства ИКЦ дают наглядное представление о его преимуществах перед другими цементами. Однако ИКЦ имеют настолько большой "запас качества", что могут быть использованы в виде добавок ко многим вяжущим для улучшения их свойств. Рассмотрим несколько возможных аспектов применения ИКЦ в качестве модификаторов.

Из большинства вяжущих получается цементный камень, обладающий повышенной хрупкостью. Это приводит к нарушению его целостности в затрубном пространстве при ударных или других динамических нагрузках. Одним из путей повышения деформативных свойств камня является его армирование. В качестве армирующего компонента предложено использование волокнистых веществ (асбест, стеклянное и базальтовое волокно, нитевидные отходы и др.) [25]. В. В. Тимашевым была высказана возможность самоармирования цементных структур длиноволокнистыми кристаллогидратами низкоосновных гидросиликатов кальция. При этом самоармирование повышает прочность камня в 2–3 раза.

Хорошие результаты армирование низкоосновными гидросиликатами кальция должно дать в алюминатах и особенно в гидрогранатных структурах, обладающих высокой индивидуальной прочностью кристаллогидратов, повышенной стойкостью к агрессивным средам.

Другой аспект применения ИКЦ — активация твердения малоактивных вяжущих. Главным образом это относится к шлакам. Известно, что в большинстве своем шлаки не способны к самостоятельному твердению при температурах ниже 100 °С за счет пониженного содержания в них оксида кальция и с меньшей, чем у клинкерных минералов, основностью. Для повышения гидратационной активности шлаков при их практическом применении в них вводят щелочи, портландцемент, сульфаты. За счет этого удается понизить температурный порог применения шлаковых вяжущих. Например, минимальную температуру применения ШПЦС-200 за счет ввода 10 % цемента удалось понизить со 160 до 80 °С. При этом основную активирующую роль выполняет оксид кальция, образующийся при гидратации C_3S . Такого же или даже лучшего результата можно ожидать при добавке к шлакам ИКЦ.

Третий аспект — уменьшение контракции тампонажной композиции при добавке ИКЦ. Поскольку ИКЦ является практически бесконтракционным вяжущим, ввод его в любой другой цемент должен снизить суммарную величину молекулярной концентрации в смеси. Более того, при высоких температурах "отрицательная" контракция ИКЦ может в определенной степени компенсировать контракцию при твердении основного вяжущего.

Поскольку одним из последствий контракции является усадка цементного камня, то естественно, что снижение контракции повлечет уменьшение усадки. Таким образом, появляется возможность превращения усадочных цементов в безусадочные путем ввода в них ИКЦ. Более того, есть возможность получения даже расширяющихся цементов на основе использования оксидного расширения. Для этого следует использовать в качестве известкового компонента высокообожженные виды извести [88].

И еще одно замечание в пользу применения ИКЦ в качестве добавок к цементам. Выше обосновывались причины повышенной седиментационной устойчивости ИКЦ. В этой связи такой же повышенной устойчивостью должны обладать и смеси обычных цементов с ИКЦ.

Поскольку известково-кремнеземистые цементы обладают большой водопотребностью, то это открывает возможность получить облегченные тампонажные растворы на основе традиционных цементов с добавкой ИКЦ.

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПОВ И МЕТОДИКИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕРМОКОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Ранее было показано, что еще на стадии проектирования и получения тампонажного материала необходимо учитывать условия, в которых будет работать крепь скважины.

При температуре выше 100 °С наиболее устойчивы гидрогранаты и низкоосновные гидросиликаты кальция типа тоберморита, ксонотлита. По данным [89], тоберморит образуется в процессе твердения цементов при соотношении $C/S = 1$ и температуре выше 120 °С. Для получения ксонотлита необходимы температура выше 170 °С и соотношение $C/S \leq 1$.

Практическая реализация принципа — понижение основности продуктов твердения для повышения термостойкости — не представляет серьезных сложностей и может быть решена добавкой кремнеземсодержащих компонентов к цементу. Однако этот путь не всегда обеспечивает максимальные физико-механические свойства камня. Дело в том, что добавляемый кремнезем обладает различной удельной поверхностью, активностью и т. д. Поэтому данные разных авторов несколько отличаются. В. С. Данюшевский считает оптимальной добавку 40 % песка к цементу, причем рекомендует применение глубокодисперсного

песка. Тейлор [90] для получения низкоосновных гидросиликатов кальция предлагает рассчитывать количество песка по формуле $C/S < 0,14 - 0,00009 S_{SO}$, где S_{SO} — удельная поверхность песка.

По нашему мнению, для получения высокопрочного термостойкого цементного камня важен учет предыстории образования термостабильных продуктов твердения. На первой стадии твердения большинства вяжущих (портландцемента, шлаковых вяжущих и др.) более вероятно образование высокоосновных продуктов твердения. В дальнейшем по мере взаимодействия свободного гидроксида кальция со свободным кремнеземом понижается основность ранее образовавшихся фаз, отщепляющих избыточный оксид кальция. Таким образом, образованию термостабильных низкоосновных гидросиликатов кальция всегда предшествует появление высокоосновных. Эти явления неизбежно сопровождаются потерей или снижением прочностных характеристик камня. Длительные эксперименты, проведенные В. С. Данюшевским [63], подтвердили указанный факт. Поскольку цепь фазовых превращений является неизбежной, исключить их опасные последствия можно ускорением фазовых переходов с тем, чтобы они проходили в наиболее ранние сроки твердения, когда структура камня еще эластичная и в меньшей степени "реагирует" на возникновение новой структуры.

4.1.1. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Сущность процессов гидратации известково-кремнеземистых тампонажных материалов состоит во взаимодействии кремнезема и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием гидросиликатов кальция. Кремнеземистый компонент является труднорастворимым и его растворение лимитируется межфазовым переходом твердого вещества в раствор, известковый же легкорастворим и процесс его растворения лимитируется диффузией растворенного вещества в объеме растворителя. Это означает, что песок, растворяясь, переходит в раствор, в котором всегда содержится известь. Взаимодействие между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 идет непосредственно на поверхности кремне-

зема с образованием (в условиях высоких концентраций CaO) соединений, богатых известью, а именно слабозакристаллизованного тоберморитового геля, по составу аналогичного C_2SH_2 . Суммарный процесс гидратации включает в себя стадию подвода извести к поверхности растворяющегося кремнезема и стадию их взаимодействия. Скорость взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 имеет определенную величину и неизменна во времени (линия a , рис. 4.1). В начальный момент времени скорость подвода извести имеет бесконечно большую величину. На данном этапе суммарный процесс гидратации контролируется процессом взаимодействия извести и кремнезема (см. рис. 4.1, участок I), так как его скорость меньше скорости диффузии. С течением времени частицы кремнезема покрываются слоем ("шубой") продуктов твердения и процесс твердения начинает контролироваться диффузией ионов Ca^{2+} из межзернового пространства к поверхности кремнезема (см. рис. 4.1, участок II).

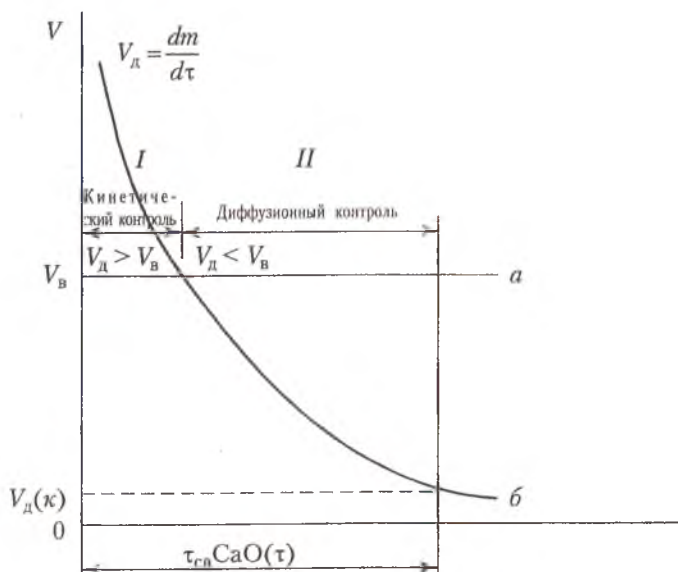


Рис. 4.1. Изменение скоростей диффузии извести в реакции взаимодействия ее с кремнеземом во времени

Смена лимитирующей стадии обусловлена постоянным уменьшением скорости диффузии ионов Ca^{2+} (рис. 4.1, кривая *б*) при неизменной скорости взаимодействия CaO и SiO_2 (рис. 4.1, кривая *а*) вследствие увеличения толщины слоя продуктов гидратации на частицах кремнезема и уменьшения эффективного коэффициента диффузии ионов Ca^{2+} при возрастании вязкости поровой жидкости по мере роста удельной поверхности твердой фазы в процессе гидратации (с 10^3 до 10^6 $\text{см}^2/\text{г}$), структурирующей поровую жидкость.

Запишем уравнение баланса масс первого этапа данного процесса:

$$PD_C \frac{C_\infty - C_C}{\delta} = \mu K_S C_{S_\infty}, \quad (4.1)$$

где C_∞ — растворимость компонентов;

C — текущая концентрация компонентов в растворе;
индексы C и S относятся к CaO и SiO_2 соответственно.

По мере увеличения толщины слоя продуктов гидратации (δ) на частицах SiO_2 наступает смена лимитирующей стадии процесса фазообразования. Уравнение баланса масс для данного момента запишется в виде:

$$PD_C \frac{C_{C_\infty}}{\delta} = \mu K_S C_{S_\infty}, \quad (4.2)$$

т. е. в момент смены лимитирующей стадии $C_C = 0$ (текущая концентрация извести на поверхности SiO_2 становится равной нулю). Дальнейшие процессы гидратации лимитируются диффузией известкового компонента в зону реакции (к поверхности SiO_2) через слой продуктов гидратации пористостью P , и уравнение изменения размеров растворяющейся частицы будет представлять собой уравнение Яндера [92]:

$$-\frac{dr}{dr} = PD_C \frac{C_{C_\infty}}{\delta}. \quad (4.3)$$

В этом случае уравнение баланса масс примет вид

$$PD_C \frac{C_{C_\infty}}{\delta} = K_S (C_{S_\infty} - C_S). \quad (4.4)$$

Теперь у поверхности растворяющейся частицы кремнезема будут накапливаться молекулы SiO_2 и $C_S \neq 0$, а $C_C = 0$.

Таким образом, общим условием изменения лимитирующей стадии твердения известково-кремнеземистых тампонажных материалов будет неравенство:

$$PD \frac{C_{C\infty}}{\delta} \geq \mu K_S C_{S\infty}. \quad (4.5)$$

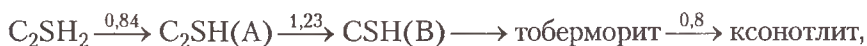
Если знак "больше", то процесс лимитируется растворением кремнеземистого компонента, если "меньше", то диффузией известкового компонента через слой продуктов гидратации к поверхности кремнезема.

Постоянное уменьшение количества подводимой извести в единицу времени к поверхности кремнезема по мере роста толщины "шубы" на нем и объясняет тот экспериментальный факт, что наружные слои гидрата на частицах SiO_2 образуют более основные гидросиликаты кальция, чем внутренние, а слой, образовавшийся за время кинетического контроля (в условиях избытка извести при $V_{\text{д}(\text{CaO})} > V_{\text{в}}$), состоит из высокоосновных гидросиликатов кальция C_2SH_2 . Соединение C_2SH_2 термодинамически неустойчиво и в дальнейшем может переходить в более стабильные фазы: $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ и $\text{CSH}(\text{B})$.

При наличии в системе свободной извести гидросиликаты кальция типа C_2SH_2 по истечении времени их устойчивого существования начнут перекристаллизовываться в другую, богатую известью фазу $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$. Двухосновные гидросиликаты $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ представляют собой призматические пластинки, группирующиеся в процессе твердения в звездчатые агрегаты, обладающие слабой структурообразующей способностью, низкой удельной поверхностью с малым числом контактов срастания. Это приводит к тому, что переход системы в $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ сопровождается значительным сбросом прочности. Фаза $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ в дальнейшем может переходить в $\text{CSH}(\text{B})$.

При низких значениях C/S системы реакция образования C_2SH_2 будет идти до тех пор, пока не израсходуется известь, а далее начнутся процессы взаимодействия C_2SH_2 с кремнеземом, что приведет к понижению основности продуктов твердения и образованию низкоосновных гидросиликатов кальция $\text{CSH}(\text{B})$, фор-

мирующихся также, как и высокоосновные $C_2SH(A)$ на базе гидросиликата кальция C_2SH_2 , однако переход C_2SH_2 в $CSH(B)$ сопровождается незначительным сбросом прочности из-за того, что они имеют сходное строение. Цементный камень на основе $CSH(B)$ имеет высокую прочность благодаря высокоразвитой поверхности гидрата и большому числу контактов срастания (табл. 1.3). Фазовые переходы сопровождаются изменениями объема твердой фазы от ступени к ступени:



где над стрелками показаны значения отношений объемов последующей фазы к предыдущей. Из данной цепочки видно, что межфазовые переходы $C_2SH_2 \rightarrow C_2SH(A)$ и тоберморит $\rightarrow$ ксонотлит сопровождаются значительным уменьшением объема твердой фазы, приводящим к возникновению внутренних напряжений в камне и увеличению его пористости при неизменном внешнем объеме камня. Кроме того, каждая последующая фаза, за исключением $CSH(B)$, представлена более крупными кристаллами с меньшим числом контактов срастания между собой. Рассмотренные фазовые переходы представляют собой результат термической коррозии, а эффекты, сопровождающие их, приводят к деструкции тампонажного камня.

Существует несколько путей образования термодинамически устойчивых гидросиликатных структур, состоящих из $CSH(B)$:

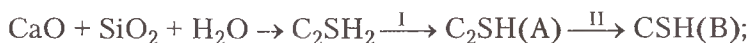
1) бесстадийный (непосредственно из извести и кремнезема в условиях диффузионного контроля):



2) одностадийный (в результате понижения основности гидрата C_2SH_2):



3) двухстадийный (в результате понижения основности гидрата $C_2SH(A)$):



Чем больше стадий получения конечной фазы, тем ниже прочность структуры, поэтому необходимо обеспечить направленность твердения системы на бесстадийный синтез CSH(B). Однако на начальной стадии твердения будут образовываться высокоосновные гидросиликаты кальция C_2SH_2 , отсюда часть гидросиликатов кальция типа CSH(B) может быть получена либо в одну, либо в две стадии. Поэтому следует стремиться к более быстрой смене лимитирующей стадии процесса гидратации с целью получения как можно меньшего количества гидратов CSH(B) в результате одной, двух стадий. Исключение из цепочки превращений фазы $C_2SH(A)$, приводящей к знакопеременным изменениям объема твердой фазы камня, "распатывающей" его структуру и к тому же обладающей низкой прочностью (см. табл. 1.3), позволяет улучшить физико-механические свойства камня. Следовательно, следует задать такие параметры твердеющей системе, для конкретной температуры, чтобы она избежала перекристаллизации в $C_2SH(A)$.

Толщина слоя продуктов твердения на поверхности SiO_2 в виде C_2SH_2 , при которой происходит смена лимитирующей стадии процесса твердения, определяется из выражения (4.5):

$$\delta = \frac{\mu D}{\mu} \cdot \frac{C_{C\infty}}{K_S C_{S\infty}}. \quad (4.6)$$

Из (4.6) очевидно, что гидрата C_2SH_2 в системе будет тем меньше, чем:

- ниже растворимость известкового компонента;
- выше растворимость кремнеземистого компонента;
- выше константа скорости растворения кремнеземистого компонента.

Из рассмотрения кинетики фазообразования следует, что при проектировании составов известково-кремнеземистых цементов необходимо подобрать такое соотношение C/S (при определенных удельных поверхностях компонентов и температурах твердения), чтобы время полного связывания извести было меньше времени устойчивого существования C_2SH_2 . В отсутствие извести C_2SH_2 начнет переходить в CSH(B), минуя $C_2SH(A)$. Суммарная

скорость связывания извести в системе, соответствующая моменту ее полного связывания, определяется

$$v_{D(K)} = -\frac{dm}{d\tau} = S_{SO} X_{SO} \frac{C_C}{\delta} D_C, \quad (4.7)$$

где C_C — перепад концентрации ионов Ca^{2+} в слое продуктов гидратации (фактически равен концентрации ионов в межзерновом пространстве).

Вся известь при полном ее связывании содержится в слое δ , поэтому с точностью до коэффициента пропорциональности B_1 можно записать $B_1 X_{CO} = \delta$, и выражение (4.7) примет вид

$$v_{D(K)} = S_{SO} X_{SO} \frac{C_C}{B_1 X_{CO}} D_C \quad (4.8)$$

или

$$\frac{X_{CO}}{X_{SO}} = \frac{S_{SO} C_C D_C}{B_1 v_{D(K)}}. \quad (4.9)$$

Учитывая зависимости C_C , D_C , v_{DK} от температуры T , окончательно выражение (4.9) можно записать в виде

$$\frac{X_{CO}}{X_{SO}}(T) = \frac{S_{SO}}{B_1} \cdot \frac{C_C(T)(D_C(T, t = \tau))}{v_{D(K)}}. \quad (4.10)$$

Выражение (4.10) представляет условие проектирования составов известково-кремнеземистой тампонажной композиции для температуры твердения (T) при удельной поверхности кремнезема (S_{SO}) с учетом физико-химических процессов, протекающих при их твердении. Время $t = \tau$ есть время устойчивого существования гидрата C_2SH_2 до перекристаллизации в $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$.

Рассмотренные процессы фазообразования известково-кремнеземистых цементов позволяют выявить сущность процесса термической коррозии, связанную с образованием гидратов $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$, наметить пути регулирования фазообразования для того, чтобы полностью избежать термической коррозии, либо свести до минимума ее отрицательные последствия для цементного камня путем рационального проектирования составов ИКЦ.

4.1.2. ПОВЫШЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩИХ АЛЮМИНАТНОГО ТВЕРДЕНИЯ

Вяжущие гидроалюминатного твердения имеют ряд преимуществ перед традиционно применяемыми при креплении скважин вяжущими гидросиликатного твердения, а именно высокий темп набора прочности, раннее образование замкнутой пористости, высокую стойкость цементного камня ко многим агрессивным агентам, присутствующим в составе пластовых флюидов и т. д. Однако вопрос о долговечности камня на основе данного вида вяжущих и их пригодности в гидротермальных условиях не решен.

Ухудшение свойств цементного камня, полученного на основе вяжущих гидроалюминатного твердения, связывают с процессом образования в составе камня трехкальциевого гидроалюмината — C_3AH_6 , который является наиболее устойчивым из всех гидроалюминатов кальция, что обусловливается переходом гексагональных гидроалюминатов в более устойчивую кубическую форму.

Основными продуктами гидратации низкоосновных алюминатов кальция до температуры 30 °С являются фазы типа CAH_{10} и для их устойчивого существования требуются определенные концентрации $Ca(OH)_2$ и Al_2O_3 , $Al(OH)_3$ в поровой жидкости камня. При контакте с водой происходит отвод $Ca(OH)_2$ из состава поровой жидкости и нарушаются условия устойчивого существования твердой фазы камня; происходит гидролиз части CAH_{10} , в результате чего в раствор поступают $Ca(OH)_2$ и Al_2O_3 , переходящий в $Al(OH)_3$. Но так как растворимость и скорость поступления $Ca(OH)_2$ в раствор значительно превышают эти же показатели $Al(OH)_3$, в поровой жидкости всегда будет находиться гидроксид кальция в большем количестве, чем требуется для устойчивого существования CAH_{10} . В условиях избытка извести более выгодным будет образование гидроалюмината кальция с большим содержанием CaO в составе кристаллогидрата, т. е. CAH_{10} перейдет в C_2AH_8 . Одновременно будет происходить отвод малорастворимого соединения и его кристаллизация в порах камня. При постоянном соблюдении условий значительного опережения скорости подвода $Ca(OH)_2$ в раствор (по сравнению

с Al_2O_3) C_2AH_8 будет стремиться перейти в конечную фазу гидроалюмината кальция C_3AH_6 . Данная цепочка фазовых переходов неизменно сопровождается ухудшением конечных физико-механических свойств камня на основе низкоосновных алюминатов кальция. С повышением температуры процессы перекристаллизации низкоосновных гидроалюминатов кальция в высокоосновные ускоряются. Ускорение процессов фазовых переходов обусловлено как увеличением скорости кристаллизации $\text{Al}(\text{OH})_3$, так и уменьшением растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Доказательством данного положения могут служить результаты исследования кинетики твердения СА при 60 °С путем ежечасного отбора проб и последующего их обезвоживания для дальнейшего исследования методами рентгеноструктурного анализа и рН-метрии.

В течение первого часа фиксировали как CAH_{10} ($d/n = 14,3; 7,16 \text{ \AA}$), так и C_2AH_8 ($d/n = 10,7; 3,58 \text{ \AA}$), исчезающий через 8 ч твердения. С первого часа твердения прослеживали C_4AH_{12} ($d/n = 4,82 \text{ \AA}$), интенсивность линий которого возрастает с увеличением времени твердения так же, как и C_3AH_6 ($d/n = 5,16; 4,47; 3,37; 2,29; 2,04 \text{ \AA}$).

В процессе твердения происходил непрерывный рост рН гидратирующей пасты, что свидетельствовало о росте в составе поровой жидкости $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Через 8 ч твердения $\text{pH} = 11,9$, т. е. в составе цементного камня присутствовали только C_3AH_6 и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Исходя из этого, можно утверждать, что фазовые переходы низкоосновных гидроалюминатов кальция в C_3AH_6 обусловлены прежде всего разностью скоростей поступления в раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Al_2O_3 .

Следовательно, стабильность гидратных фаз в составе цементного камня будет обеспечиваться соблюдением не только энергетических, но и кинетических условий. Нарушение равновесия, определяемое содержанием в поровой жидкости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, обусловленное разностью скоростей подвода в раствор данных гидроксидов, сопровождается фазовыми переходами в ту или иную сторону. Пути предотвращения данных процессов могут быть: введение в состав алюминатного вяжущего кислых добавок; уменьшение числа стадий, предшествующих образованию конеч-

ного кристаллогидрата; создание внутри структурного каркаса C_3AH_6 дополнительной гидратной связи, армирующей его.

4.1.3. ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩИХ ГИДРОГРАНАТНОГО ТВЕРДЕНИЯ

В основе твердения таких вяжущих лежат процессы взаимодействия в системе $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. При их проектировании также следует учитывать фазовые переходы, протекающие в процессе твердения, и пути образования конечных продуктов твердения. С целью изучения влияния фазовых превращений и путей образования конечных структурообразующих элементов исследовали кинетику фазообразования в смесях алюминатов и силикатов кальция совместно с кремнеземом. Использовали алюминаты и силикаты кальция, имеющие различные скорости твердения. Результаты экспериментов приведены в табл. 4.1.

Наиболее низкими прочностными показателями характеризуются те смеси силикатов и алюминатов кальция совместно с кремнеземом, в которых протекал многостадийный процесс об-

Таблица 4.1

**Влияние схемы образования гидрогроссуляров
на физико-механические свойства камня ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 24\text{ ч}$, $B/T = 0,5$)**

Состав композиции	$\frac{Al_2O_3}{CaO}$	Схема образования кристаллогидратов в составе камня	Предел прочности при изгибе, МПа
1. $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$	0,7	$C_4AH_{13} + CSH(B) \rightarrow C_3AH_6 + CSH(B) \rightarrow C_3AS_xH_{(6-2x)} + C_5S_6H_5$	1,40
2. $C_{12}A_7-C_3S-SiO_2-H_2O$	0,7	$C_4AH_{13} \rightarrow C_3AH_6 \rightarrow C_3AS_xH_{(6-2x)}$	2,82
3. $CaO-C_3S-SiO_2-H_2O$	0,7	$C_2ASH_8 \rightarrow C_3AS_xH_{(6-2x)}$	8,32
4. $CA_2-C_3S-SiO_2-H_2O$	0,7	$C_2ASH_8 \rightarrow C_3AS_xH_{(6-2x)}$	8,36
5. $C_3A-SiO_2-H_2O$	0,66	$C_4AH_{13} \rightarrow C_3AH_6 \rightarrow C_3AS_xH_{(6-2x)}$	2,10
6. $C_3A-\beta C_2S-SiO_2-H_2O$	0,5	$C_4AH_{13} \rightarrow C_3AH_6 \rightarrow C_3AS_x \cdot H_{(6-2x)}^+ + CSH(B)$	4,86
7. $C_3A-\beta C_2S-SiO_2-H_2O$	0,45	$C_4AH_{13} \rightarrow C_3AH_6 \rightarrow C_3AS_x \cdot H_{(6-2x)} + CSH(B)$	5,48

разования гидрогроссуляра (гидрограната) (№ 2, 5) или процесс формирования гидрогроссуляров отставал от образования гидросиликатов кальция (№ 1). Наблюдаемое улучшение свойств камня в составах № 6, 7, очевидно, обусловлено дисперсным самоармированием гидрогроссуляров низкоосновными гидросиликатами кальция. Наиболее высокие прочностные характеристики были получены при формировании гидрогроссуляров по одностадийному пути (через C_2ASH_8) в составах № 3, 4.

Различные виды природных и искусственных алюмосиликатов, алюминатов кальция, минералов доменных шлаков неравнозначно влияют на кинетику образования гидрогроссуляров в системе $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$, а в конечном итоге и на прочностные характеристики образующегося камня. Так, синтез гидрогроссуляров на основе алюминатов кальция может протекать по следующим схемам:



или



Если для синтеза гидрогроссуляров используются различные виды алюмосиликатов или механическая смесь соответствующих оксидов, то не всегда удается получить камень с преимущественным содержанием гидрогроссуляров и высокими физико-механическими свойствами вследствие многостадийности процесса, а также наличия конкурирующих процессов между образованием гидрогроссуляров и гидросиликатов кальция. Процесс формирования гидросиликатной структуры опережает образование гидрогроссуляров, и их более позднее формирование вызывает значительные структурные напряжения, приводящие к разрушению гидросиликатного структурного каркаса. Высокопрочный камень в этом случае возможно получить лишь при значительном разбавлении гидрогроссуляров гидросиликатами кальция.

В случае использования компонентов, резко различающихся по скоростям твердения, возможно получение камня, обладающего достаточно высокими физико-механическими свойствами. При

опережении процесса формирования гидрогроссуляров над образованием гидросиликатов кальция происходит дисперсное армирование гидрогроссуляров гидросиликатами кальция. Однако следует отметить, что дисперсное самоармирование возможно лишь до отношения оксидов в вяжущем $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} = 0,45$, после чего преобладающим структурообразующим элементом становятся гидросиликаты кальция.

Наилучших результатов можно достичь при одностадийном синтезе гидрогроссуляров, т. е. через C_2ASH_8 . Наиболее полно данный путь реализуется при использовании геленита C_2AS , а также сочетаний алюминатов кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ с трехкальциевым силикатом. Это становится возможным благодаря сближению скоростей поступления в раствор Al_2O_3 и SiO_2 из состава алюминатов и силикатов кальция. Справедливость этого положения подтверждается тем, что растворимость и скорость подвода $\text{Ca}(\text{OH})_2$ всегда намного превышают эти показатели для Al_2O_3 , SiO_2 .

Таким образом, проектирование вяжущих гидрогранатного твердения следует осуществлять с учетом свойств исходных компонентов, а также возможности исключения фазовых переходов. Наилучшие результаты следует ожидать при твердении вяжущих гидрогранатного твердения по малостадийному пути или с дисперсным "самоармированием" гидрогроссуляров низкоосновными гидросиликатами кальция.

4.2. ОБОСНОВАНИЕ КРИТЕРИЯ СТАДИЙНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ТВЕРДЕНИИ ВЯЖУЩИХ

4.2.1. КРИТЕРИЙ СТАДИЙНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НИЗКООСНОВНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ В СИСТЕМЕ $\text{CAO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Проектирование составов высокотемпературных тампонажных материалов на практике обычно ведут из условия соблюдения в системе известь+кремнезем отношения $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1,0$, т. е. из условия получения в конечном итоге термодинамически устой-

чивых фаз в виде низкоосновных гидросиликатов кальция $\text{CSH}(\text{B})$, ксонотлита, тоберморита без учета числа и вида промежуточных гидратов. Однако при таком пути проектирования не учтены связи между кинетическими факторами процессов структурообразования (константами скоростей растворения и реакций, удельными поверхностями, содержанием исходных компонентов и т. д.) и не исключены возможности образования в системе малопрочных и высокопроницаемых структур из $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ на любом этапе твердения цемента.

А. А. Кравцова предлагала в качестве основы проектирования известково-кремнеземистых составов использовать критерий стадийности, позволяющий оценивать предельно допустимые соотношения кальцийсодержащего и кремнеземистого компонентов в сырьевой смеси как функцию от температуры, удельной поверхности, растворимости SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при соблюдении которого процесс гидротермального синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция протекает в одну стадию:

$$\frac{K_s S_{s0}}{K_C S_{CO}} \geq \frac{C_{C\infty} X_C}{C_{S\infty} X_S}. \quad (4.11)$$

Критерий получен для проектирования сырьевых смесей силикатных строительных материалов с низкими отношениями $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1,0$.

Практическое применение данного критерия представляет определенные трудности, обусловленные как определением константы скорости растворения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так и его удельной поверхностью в процессе перехода CaO в $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Реакция взаимодействия извести с водой экзотермическая и сопровождается сильным самодиспергированием системы, в результате которого удельная поверхность частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достигает $20\text{--}30000 \text{ см}^2/\text{г}$. Это приводит к тому, что стадийность процессов образования низкоосновных гидросиликатов кальция в любом случае будет лимитироваться скоростью поступления в раствор кремнезема и содержанием в композиции известкового компонента, так как скорость поступления SiO_2 в раствор намного меньше скорости

поступления $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Кроме того, в качестве известково-кремнеземистых тампонажных цементов применяют смеси со значительными $\text{C/S} = 0,4-1,0$, а их твердение предполагает наличие как кинетической (растворенной), так и диффузионной лимитирующих стадий.

В связи с этим нами совместно с В. М. Кравцовым и В. В. Васильевым в качестве граничной величины критерия (K_r) предложена величина, характеризующая поток растворяющегося кремнеземистого компонента, приходящийся на единицу активного CaO . Если отношение потока растворяющегося SiO_2 к массе CaO превосходит значение K_r , то будет проходить одностадийный процесс образования низкоосновных гидросиликатов кальция, в противном случае — двухстадийный.

Источником поступления CaO в раствор может быть либо кристаллический оксид кальция, либо силикаты кальция C_3S , C_2S . В тампонажных материалах на шлаковой основе главным источником поступления CaO в раствор является белитовая фаза C_2S .

Аналитически предложенный критерий стадийности выражается следующим образом:

$$K_r \leq \frac{\left(\frac{dm}{d\tau}\right)_S}{X_c} \quad (4.12)$$

Поток растворяющегося кремнеземистого компонента определяется согласно выражению

$$\left(\frac{dm}{d\tau}\right)_S = K_S S_{SO} X_S C_{C\infty} \quad (4.13)$$

Подставим (4.13) в выражение (4.12), получим:

$$\frac{K_S S_{SO} C_{C\infty} X_S}{X_c} \geq K_r = \text{Const.} \quad (4.14)$$

При определении критерия стадийности имеется реальная возможность прогнозировать состав известково-кремнеземистого вяжущего, обеспечивающего получение низкоосновных гидросиликатов кальция согласно неравенству

$$\frac{X_C}{X_S} \leq \frac{K_S S_{SO} C_{S\infty}}{K_r} \quad (4.15)$$

Рассмотрим пример. Для отыскания численного значения воспользуемся данными работы [37]. В ней экспериментальным путем определено максимально допустимое соотношение между известковым и кремнеземистым компонентами ($X_C/X_S = 0,1$), при котором обеспечивается одностадийный процесс для температуры и удельной поверхности кремнезема $S_{SO} = 200 \text{ см}^2/\text{г}$. Используя эти данные и зная, что $C_{S\infty} = 3,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ при 200°C , можно из выражения (4.14) определить величину критерия стадийности:

$$K_r = \frac{K_S S_{SO} C_{S\infty}}{X_C / X_S} = \frac{1,69 \cdot 10^{-6} \cdot 2000 \cdot 3,45 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1},$$

где $K_S = K_{SO} e^{-E_S/RT} = 1,24 \cdot 10^{-2} e^{-35000/8,314 \cdot 473} = 1,69 \cdot 10^{-6} \text{ см/с}$ — константа скорости растворения кремнезема при температуре 200°C ;

K_{SO} — предэкспоненциальный множитель ($1,24 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$), величина определена экспериментально;

$E_S = 35000 \text{ Дж/моль}$ — определена экспериментально.

В некоторых случаях в составе известково-кремнеземистого цемента имеется несколько удельных поверхностей кремнеземистого компонента. В данном случае величину S_{SO} в выражении (4.14) можно представить в следующем виде:

$$S_{SO} = (S_{S10} X_1 + S_{S20} X_2) / 100, \quad (4.16)$$

где S_{S10}, S_{S20} — удельные поверхности кремнеземистых компонентов;

X_1, X_2 — содержание компонентов 1 и 2, %.

С учетом (4.16) выражение (4.15) примет вид:

$$\frac{X_C}{X_S} = \frac{K_S (S_{S10} X_1 + S_{S20} X_2) C_{S\infty}}{K_r} \quad (4.17)$$

Если обеспечить протекание одностадийного процесса на начальный момент времени, то в дальнейшем он уже не перейдет

в двухстадийный. Поясним примером. Пусть в начальный момент времени в системе содержалось 20 % известкового компонента и 80 % кремнеземистого, т. е. $C/S = 20/80 = 0,25$. Если через некоторый промежуток времени израсходовалось 50 % извести (10 % по массе от общей массы смеси), соответственно израсходовалось (при условии протекания одностадийного процесса) столько же кремнезема. В системе осталось 10 % известкового и 70 % кремнеземистого компонента, т. е. $C/S = 10/70 = 0,143$. Таким образом, C/S с увеличением времени взаимодействия CaO с SiO_2 уменьшается, а с уменьшением C/S увеличивается вероятность протекания одностадийного процесса. Принципиально возможен случай следующего характера: первоначально будет протекать двухстадийный процесс до некоторого значения C/S , после чего начнется переходный процесс, т. е. возможно образование как одноосновных, так и двухосновных гидросиликатов. При дальнейшем снижении C/S наиболее вероятным будет процесс образования низкоосновных гидросиликатов кальция.

4.2.2. ВЛИЯНИЕ СТАДИЙНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НИЗКООСНОВНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

Для оценки влияния стадийности образования низкоосновных гидросиликатов кальция на прочностные и структурные характеристики образующегося камня были исследованы различные составы ИКЦ. Приведем подробное описание двух составов известково-песчаных цементов (табл. 4.2), из которых состав № 2 предполагает двухстадийный синтез низкоосновных гидросиликатов кальция типа $CSH(B)$ и тоберморита через стадию двухосновного гидросиликата кальция $C_2SH(A)$ (схема 3, п. 4.1.1). Состав № 1 предполагает одностадийный синтез низкоосновных гидросиликатов кальция по схеме 2, п. 4.1.1, минуя фазу $C_2SH(A)$.

Рентгеноструктурным анализом проб, отобранных через каждый час, в процессе твердения испытуемых цементов зафиксирована фаза $C_2SH(A)$ в образцах камня состава № 2, что подтверди-

Таблица 4.2

Состав и свойства цементного камня на основе ИКЦ ($\tau = 48$ ч, $T = 160$ °С)

№ со-ста-ва	Состав цемента	Синтез низко-основных гидросилика-тов кальция	Состав продуктов твердения	Прочность камня, МПа		Пори-стость, %
				при изгибе	при сжатии	
1	CaO + SiO ₂ (4800 см ² /г) C/S = 0,6	Одностадийный	Тоберморит (плотный)	3,44	5,75	75,5
2	CaO + SiO ₂ (4800 см ² /г) C/S = 1	Двухстадийный	Ленточный тоберморит (пористый)	2,63	2,11	66,4

ло двухстадийную схему образования низкоосновных гидросилика-тов кальция. Свойства полученного камня приведены в табл. 4.2.

Несмотря на более высокую пористость, образцы состава № 1 имеют более высокую прочность, чем образцы состава № 2. Данное несоответствие, на наш взгляд, именно и объясняется двухстадийным синтезом низкоосновных гидросиликатов кальция при твердении состава № 2.

Анализ микроструктуры образцов (рис. 4.2) позволяет сделать вывод о том, что конечные продукты твердения обоих составов одинаковы и представлены тоберморитом ($d/n = 11,3; 5,6; 3,07; 2,80; 1,83; 1,67$ Å), разница состоит лишь в микроструктуре его порового пространства. Тоберморит состава № 1, полученный в результате одностадийного синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция, представлен плотной структурой (рис. 4.2а), состоящей из мелких кристаллов, тогда как ленточный, хорошо оформленный и закристаллизованный тоберморит, полученный в результате двухстадийного синтеза в камне на основе состава № 2, представлен рыхлой структурой с крупными кристаллами (рис. 4.2б), имеющими значительно меньше контактов срастания, чем кристаллы состава № 1.

Это является одной из причин того, что, несмотря на меньшую общую пористость, камень состава № 2 имеет и меньшую

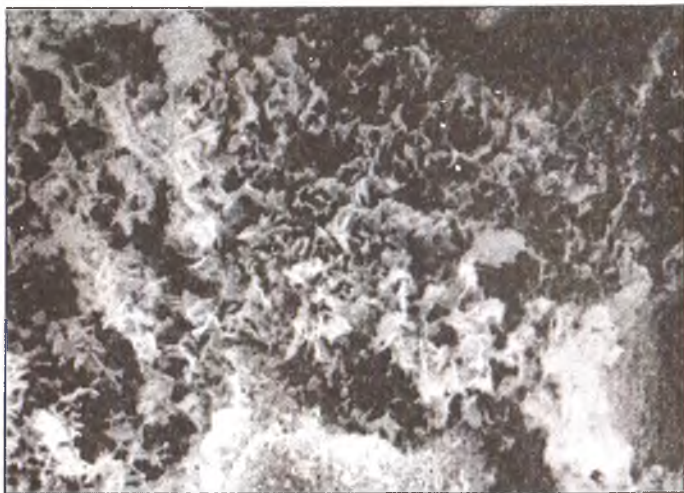
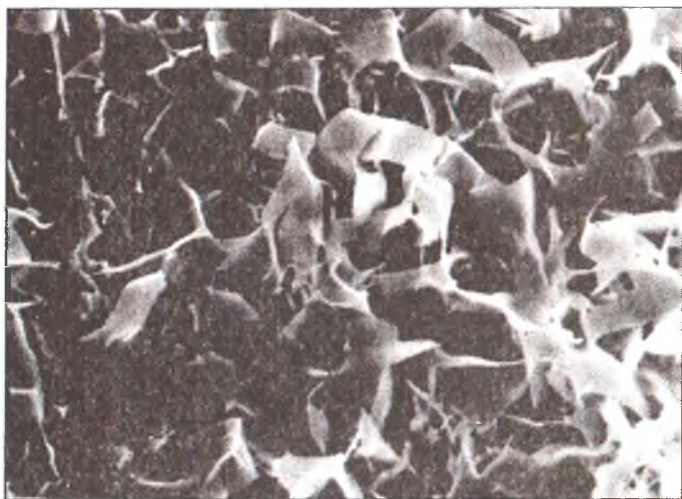
a*б*

Рис. 4.2. Микроструктура образцов на основе $\text{CaO}-\beta\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ($\times 2000$) ($T = 160\text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 48\text{ ч}$; $S_{SO} = 4800\text{ см}^2/\text{г}$):

a — $\text{C/S} = 0,6$ (однотайный синтез низкоосновных гидросиликатов кальция); *б* — $\text{C/S} = 1,0$ (двухстадийный синтез низкоосновных гидросиликатов кальция)

прочность при изгибе и сжатии по сравнению с составом № 1. Кроме того, продукты твердения состава № 2 содержат хорошо закристаллизованные двухосновные гидросиликаты кальция $C_2SH(A)$ ($d/n = 4,21; 3,28; 2,67; 2,42; 1,786 A$), также имеющие незначительное число контактов срастания и не обеспечивающие высокой прочности цементного камня. Данные ртутной порометрии, приведенные на рис. 4.3, свидетельствуют о том, что структура порового пространства камня состава № 1 представлена порами

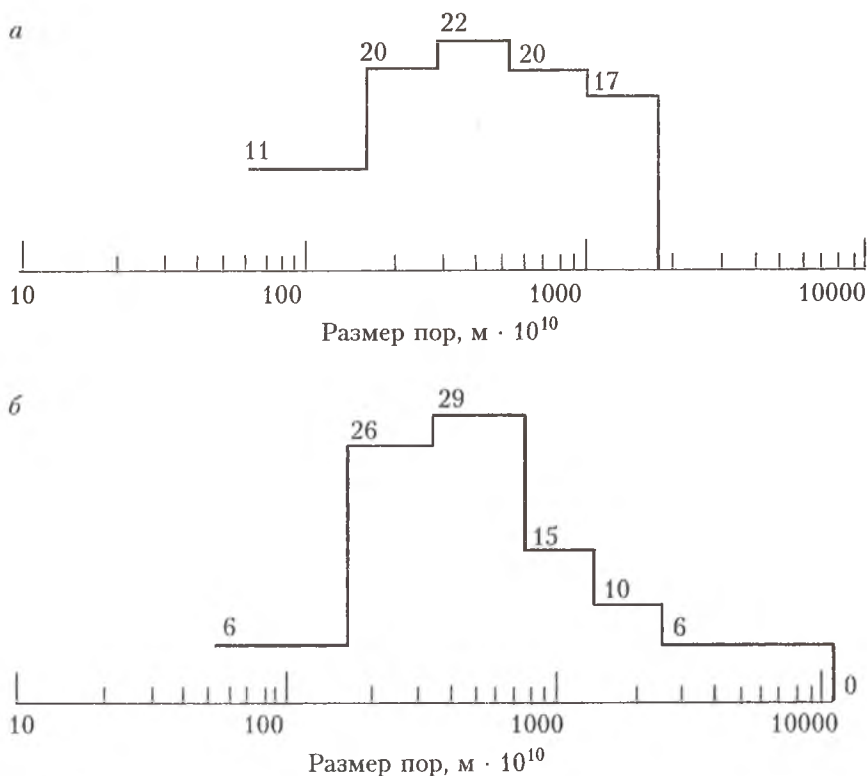


Рис. 4.3. Гистограммы распределения пор по размерам (%) цементного камня на основе $CaO-\beta SiO_2-H_2O$ ($t = 160^\circ C$; $\tau = 48$ ч; $S_{OS} = 4800$ см²/г):
 а — $C/S = 0,6$ (одностадийный синтез низкоосновных гидросиликатов кальция) ($\sigma_{и} = 3,44$ МПа, $\sigma_{сж} = 5,75$ МПа, пористость — 75,5 %);
 б — $C/S = 1,0$ (двухстадийный синтез низкоосновных гидросиликатов кальция) ($\sigma_{и} = 2,63$ МПа, $\sigma_{сж} = 2,11$ МПа, пористость — 66,4 %)

ми меньшего размера, чем структура камня состава № 2, что также способствует повышению прочностных характеристик камня, полученного по схеме одностадийного синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция.

Таким образом, можно считать экспериментально доказанной предпочтительность одностадийного синтеза по сравнению с двухстадийным, что позволяет получать мелкокристаллическую плотную структуру с большим числом контактов срастания. Кроме того, одностадийный синтез низкоосновных гидросиликатов кальция обеспечивает перераспределение микроструктуры в сторону пор с меньшими размерами и в конечном итоге приводит к значительному повышению прочностных характеристик образующегося камня.

4.2.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРИТЕРИЕВ СТАДИЙНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТНЫХ ФАЗ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ АЛЮМИНАТНЫХ ВЯЖУЩИХ

Учет кинетики процесса гидратации может иметь важное значение и при получении искусственного камня не только на основе силикатных структур, но и в других вяжущих системах, в частности, при получении гидрогроссуляров. В первичный момент времени рассматриваемая система представлена соединениями $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , SiO_2 , растворение которых и химические реакции между ними приводят к возникновению твердой фазы. Если скорость подвода в раствор Al_2O_3 значительно превышает величину подведенного SiO_2 , то первоначальным продуктом взаимодействия должен быть гидроалюминат, при этом процесс формирования гидрогроссуляров носит многостадийный характер. При преобладании количества SiO_2 в растворе над Al_2O_3 начальным продуктом будет гидросиликат кальция. Именно соотношение Al_2O_3 и SiO_2 будет определять стадийность фазообразования, поскольку скорость подвода $\text{Ca}(\text{OH})_2$ намного превышает растворимость и скорость растворения SiO_2 и Al_2O_3 .

Исходя из уравнений процесса растворения, нами совместно с З. З. Шарафутдиновым для оценки процесса формирования гид-

рогроссуляров на ранних стадиях твердения предложено выражение, являющееся критерием стадийности образования гидрогроссуляров:

$$\frac{X_{SO}K_S S_{SO}C_{C\infty}}{X_{AO}K_A S_{AO}C_{A\infty}} \geq n, \quad (4.18)$$

где n — коэффициент пропорциональности, численно равный фактически возможному содержанию SiO_2 в составе гидрогроссуляров.

Многослойный синтез имеет место при значениях $n < 0,1$.

Какие же перспективы может иметь критериальное определение стадийности?

Во-первых, известково-кремнеземистые цементы можно использовать для модификации других вяжущих и, управляя фазообразованием в такой системе, можно улучшить физико-механические характеристики полученного камня.

Во-вторых, некоторые виды кремнеземсодержащих компонентов не являются чисто кремнеземистыми, а содержат примеси Al_2O_3 , Fe_2O_3 и т. д. К таким веществам относят золы, горелые породы, шлаки. Критерий позволит оценить вероятность получения требуемых продуктов твердения, необходимость корректировки составов вводом SiO_2 , активностью CaO и удельной поверхностью кремнезема.

4.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ ГИДРАТАЦИИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТВЕРДЕНИЯ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

Ранее в п. 4.1 было показано, что обеспечение термостойкости цементного камня может быть реализовано путем рационального проектирования состава цемента на стадии его приготовления с учетом термобарических условий работы вяжущего. В то же время отмечалась важность учета кинетики протекания реакции гидратации.

Поскольку, в первую очередь, кинетика взаимодействия зависит от свойств исходных компонентов, то предварительно рассмотрим их.

4.3.1. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ИЗВЕШЬСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА

В качестве известьсодержащего компонента, как правило, используется чистая известь. Однако такой же состав продуктов твердения (гидросиликаты кальция) можно получить, используя другие известьсодержащие вещества. В некоторых случаях они даже более предпочтительны перед чистой известью. Например, А. А. Кравцовой и В. М. Кравцовым [37] было показано, что для реализации одностадийного синтеза гидросиликатов кальция компоненты, содержащие β и $\gamma\text{C}_2\text{S}$, лучше подходят, чем CaO или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это обусловлено тем, что константа скорости растворения C_2S ниже, чем CaO , и в системе, где еще содержится SiO_2 , пересыщение по $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будет ниже, чем по SiO_2 , что в конечном счете обеспечит образование низкоосновных гидросиликатов кальция на более ранних стадиях твердения. В качестве известьсодержащего компонента можно также использовать и C_3S , но скорость его гидролиза очень высока и кинетика связывания SiO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ будет в принципе мало отличаться от взаимодействия извести и кремнезема.

Не отвергая другие виды известьсодержащих компонентов, зная их положительные аспекты, тем не менее остановимся на чистой извести, так как ее применение в рассматриваемых системах имеет целый ряд преимуществ, о которых говорилось в п. 3.5.

Отличительной особенностью извести является сильная зависимость от температуры ее растворимости (табл. 4.3), которая особенно интенсивно падает при температуре выше 150°C . Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$, как и всякого другого вещества, зависит от размера частиц, находящихся в равновесии с раствором: чем мельче кристаллы, тем лучше они растворимы. Однако для извести влияние размера частиц не столь значительно, как для других веществ. По Гендину [92], растворимость (C_D) кристаллов размером D_u в мкм связана с растворимостью бесконечно больших кри-

**Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде при различных температурах
в г $\text{CaO}/1000$ г H_2O**

Температура, °C	Концентрация насыщенного раствора	Температура, °C	Концентрация насыщенного раствора
0	1,300	125	0,380
25	1,130	150	0,247
50	0,917	200	0,050
100	0,523	250	0,37

сталлов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($C_{\infty, T}$) уравнением

$$\lg \left(\frac{C_{D, T}}{C_{\infty, T}} \right) = 0,0136 \frac{1}{D_u}, \quad (4.19)$$

где $C_{\infty, T} = 3,947 - 0,0094T$ (г $\text{CaO}/\text{л}$).

Из уравнения следует, что растворимость кристаллов размером 10 мкм превышает растворимость бесконечно больших кристаллов всего в 1,003 раза, размером 1 мкм — в 1,032 раза; 0,5 мкм — в 1,065 раза; 0,1 мкм — 1,368 раза; 0,01 мкм — в 13,68 раз.

Удельная поверхность (размер частиц) гидроксида кальция зависит от условий гашения (температура, отношение В/Т, наличие химических добавок), степени обжига и т. д. Результаты определения удельной поверхности и размеров частиц продуктов гашения извести по данным [92] приведены в табл. 4.4–4.6.

Таблица 4.4

Влияние условий гашения на удельную поверхность извести

Условия гашения	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$
Гашение при пониженной температуре (5 °C) с добавлением льда	6670
Гидратация в паровой среде при температуре 113 °C	8050
Гашение 2 %-ным раствором сахара	От 37000 до 46300
Гашение раствором этилового спирта	От 36000 до 45600

Таблица 4.5

**Влияние температуры гашения и водоизвесткового отношения
на удельную поверхность высококальцевой извести**

Отношение H_2O/CaO	Удельная поверхность, $см^2/г$, гидратной извести, полученной гашением при температуре, $^{\circ}C$					
	4	10	20	40	60	80
2,5	50736	54293	52790	56606	57355	58300
7,5	35246	34534	—	47035	49183	53070
13,5	23166	24419	36520	41080	45967	52658
25	15314	18597	29405	40910	48244	53295

Таблица 4.6

**Влияние температуры гашения и водоизвесткового отношения
на расчетный диаметр частиц высококальцевой извести**

Отношение H_2O/CaO	Диаметр частиц, $мкм$, гидратной извести, полученной гашением при температуре, $^{\circ}C$					
	4	10	20	40	60	80
2,5	0,53	0,49	0,50	0,47	0,46	0,46
7,5	0,76	0,77	—	0,57	0,54	0,50
13,5	1,15	1,09	0,73	0,65	0,58	0,51
25	1,74	1,43	0,90	0,65	0,55	0,50

На величину растворимости и скорости растворения $Ca(OH)_2$ существенное влияние оказывают также различные примеси, особенно, сильные электролиты. Растворимость $Ca(OH)_2$ уменьшается в присутствии $NaOH$, KOH , гипса.

4.3.2. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ КРЕМНЕЗЕМИСТОГО КОМПОНЕНТА

В качестве этого составляющего в известково-кремнеземистых цементах используются кварцевый песок, золы, горелые породы, кислые шлаки, отходы промышленных производств. Отличие их друг от друга состоит в количественном содержании SiO_2 , удельной поверхности, степени аморфизированности и т. д. Имеет смысл более детально остановиться на свойствах кремнеземистых

компонентов для ИКЦ, тем более, что ранее подчеркивался факт преимущественного влияния свойств кремнеземистого компонента по сравнению с известьсодержащим на характеристики полученных в процессе гидротермального синтеза продуктов.

В исследованиях в качестве кремнеземсодержащих компонентов были использованы кварцевый песок (β -кварц) и горелая порода вскрыши угольного разреза (г. Кумертау, Башкортостан), золы ТЭЦ. Кварцевый песок содержал в своем составе 84,60 % SiO_2 . Горелая порода, использовавшаяся в экспериментах, образовалась при термической обработке глинистых пород без доступа кислорода при самовозгорании угольного пласта и имела состав, представленный в табл. 4.7, удельную поверхность (по Т-З) от 4000 до 7000 $\text{см}^2/\text{г}$.

Отличительной особенностью зол является сочетание активного кремнезема SiO_2 и глинозема Al_2O_3 , входящих в их состав, высокая дисперсность ($S_{50} = 2000\text{--}4000 \text{ см}^2/\text{г}$). Шарообразная форма частиц способствует увеличению подвижности тампонажного раствора. Золой от сжигания углей различных месторождений различаются содержанием кремнезема (от 40 до 56 %), что имеет особое значение с точки зрения ее активности. Кроме того, на реакционную способность золы оказывает влияние технология сжигания твердого топлива. Так, повышение температуры сжигания с 1000–1200 °С (колосниковый метод) до 1400–1600 °С (пылевидное сжигание) снижает активность золы-уноса. Золой различаются также дисперсностью (2000–4000 $\text{см}^2/\text{г}$) и плотностью (2,0–2,4 $\text{г}/\text{см}^3$). Характеристика некоторых зол приведена в табл. 4.8 и 4.9.

Наибольший интерес среди характерных особенностей золы представляет ее пуццолановая активность.

Таблица 4.7

Химический состав горелой породы, %

Минерал	Горелая порода	Минерал	Горелая порода
SiO_2	61,20	MgO	0,40
Al_2O_3	21,25	$\text{CaO}_{\text{св}}$	—
Fe_2O_3	2,75	П. п. п.	9,14
CaO	2,04	Σ	96,78

Таблица 4.8

Физические свойства зол

Предприятие, где образуется зола	Объемный вес, г/см ³	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, см ² /г
Добротворская ГРЭС	1,05	2,20	2950
Актюбинская ТЭЦ	0,65	2,06	4300
Салаватская ТЭЦ	1,34	2,20	3800
Кумертауская ТЭЦ	1,30	2,20	8900

Таблица 4.9

Химический состав зол, %

Предприятие	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	П. п. п.
Добротворская ГРЭС	48,7	24,0	13,1	4,02	1,02	0,9	6,0
Актюбинская ТЭЦ	56,0	26,7	4,58	3,64	1,44	2,52	5,22
Салаватская ТЭЦ	50,8	16,8	3,18	15,43	2,91	0,24	11,20
Кумертауская ТЭЦ	54,1	19,1	3,40	9,12	1,98	0,16	11,10

Непосредственное отношение к пуццолановой реакции имеет стекловидная фаза, состоящая из реакционноактивных, аморфизированных оксидов алюминия и кремния. Для того чтобы зола являлась активной добавкой, она должна содержать не менее 40–45 % SiO₂.

При разработке вяжущих была использована зола-унос Актюбинской ТЭЦ (ЗУ), обладающая высоким содержанием оксидов кремния и алюминия в своем составе.

О влиянии свойств кремнеземистого компонента на течение химических реакций в ИКЦ свидетельствуют данные табл. 4.10.

Из таблицы видно, что с увеличением температуры скорость связывания CaO и SiO₂ резко возрастает, причем с увеличением удельной поверхности SiO₂ прирост скорости гидротермального синтеза еще более увеличивается. Если при удельной поверхности песка 80 см²/г время полного связывания CaO с SiO₂ уменьшилось в 2 раза при увеличении температуры от 173 до 223 °С, то при $S_{SO} = 390$ см²/г это же время уменьшается в 4,5–9 раз (в за-

Таблица 4.10

Время полного связывания CaO в смеси с SiO₂

Температура реакций, °C	Удельная поверхность кварца 80 см ² /г		Удельная поверхность кварца 390 см ² /г	
	CaO = 7,5 %	CaO = 10 %	CaO = 7,5 %	CaO = 10 %
173	48	84	18	45
202	30	44	6	10
223	23	24	4	5

висимости от содержания CaO в исходной смеси). С увеличением температуры степень влияния содержания CaO в исходной сырьевой смеси на время полного связывания CaO с SiO₂ уменьшается. До настоящего времени нет достаточно четких показателей, характеризующих реакциюную способность кремнезема. Мы полагаем, что подобный показатель можно получить исходя из анализа кинетики процесса гидротермального синтеза и следует учитывать при проектировании состава вяжущего для конкретных термобарических условий. Определим время полного связывания извести и кремнезема, исходя из заданных количеств CaO и SiO₂ в исходной системе. При этом необходимо знать также основность новообразований, которую обозначим через $a = X/Y$. Если один моль извести взаимодействует с одним моле кремнезема, то:

$$1 \text{ моль SiO}_2/1 \text{ моль CaO} = 1,07$$



Если X молей извести связывается с Y молей кремнезема, то

$$1,07\text{CaO} \cdot Y = \text{SiO}_2 \cdot X \quad (4.20)$$

Для определения времени полного связывания извести используем выражение из [42]

$$\frac{M_{S_0} - M_{S_{\infty}}}{M_{S_0}} = n = 1 - \left(1 - \frac{1}{3} K_S C_{C\infty} \tau \right)^3 \quad (4.21)$$

В выражении (4.21) величина $M_{S_0} - M_{S_{\text{ост}}}$ представляет собой количество связанного кремнезема, которое с учетом (4.20) будет равно $\text{SiO}_2 = 1,07 \cdot Y \cdot \text{CaO}/X$. Обозначив CaO через X_C , а M_{SO} через X_S , выражение (4.21) запишем в виде:

$$1,07 \frac{Y}{X} \cdot \frac{X_C}{X_S} = 1 - \left(1 - \frac{1}{3} K_S S_{SO} C_{C\infty} \tau \right)^3, \quad (4.22)$$

из которого можно определить время полного связывания извести:

$$\tau_{\text{св}} = \frac{3}{K_S S_{SO} C_{C\infty}} \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{1,07}{a} \cdot \frac{X_C}{X_S}} \right). \quad (4.23)$$

4.3.2.1. Методика определения скорости взаимодействия извести с кремнеземсодержащими компонентами

Определение скорости взаимодействия извести с кремнеземсодержащими компонентами выполняли с помощью микроавтоклавов, описанных в работе [37], которые позволяют в любой момент отобрать пробу твердеющего состава и обеспечить малую тепловую инерцию твердеющей смеси и исключить неопределенность, связанную со значительным пребыванием смеси на стадиях подъема и сброса температуры в системе. При проведении опытов микроавтоклавы заполняли раствором заданного состава, герметизировали и помещали в предварительно нагретый до заданной температуры термошкаф. Через 15–20 мин смесь в микроавтоклавах прогревалась, давление в них устанавливалось в соответствии с термодинамическим равновесием в замкнутой системе и составляло от 0,1 до 2,0 МПа. Серию микроавтоклавов заполняли одним составом цементного раствора и устанавливали одновременно в термошкаф, затем последовательно извлекали через определенное время с тем, чтобы методами физико-химии проследить кинетику фазообразования.

Воспользуемся уравнением для времени полного связывания извести (4.23). Данное выражение можно применять для определения времени связывания любого количества извести, заменив в (4.23) $\tau_{\text{св}}$ и X_C на Δt и ΔX_C , где Δt будет представлять собой вре-

мя связывания извести в количестве ΔX_C :

$$\Delta\tau = \frac{3}{K_S S_{SO} C_{C\infty}} \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{1,07}{a} \cdot \frac{\Delta X_C}{X_S}} \right). \quad (4.24)$$

Снимая кинетику связывания извести во времени при конкретной температуре с использованием химического анализа, можно определить скорость взаимодействия извести с кремнеземсодержащим компонентом при образовании гидросиликатов кальция:

$$K_S C_{C\infty} = \frac{C}{S_{SO} \Delta\tau} \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{1,07}{a} \cdot \frac{\Delta X_C}{X_S}} \right), \quad (4.25)$$

которая представляет собой количество кремнеземистого компонента (X_C), прореагировавшего с известью на единице поверхности (см^2) за единицу времени (с). Для определения величины $K_S C_{C\infty}$ необходимо также знать: удельную поверхность кремнеземсодержащего компонента (S_{SO}), содержание кремнезема (X_S), основность продуктов твердения (a).

Полученное значение скорости взаимодействия будет справедливо только для конкретной температуры. В общем случае зависимость скорости взаимодействия от температуры имеет вид:

$$K_S C_{C\infty} = (K_S C_{C\infty})_0 e^{-E_S/RT}, \quad (4.26)$$

где $(K_S C_{C\infty})_0$ — предэкспоненциальный множитель.

Для определения значений $K_S C_{C\infty}$ при произвольной температуре необходимо знать значения $(K_S C_{C\infty})_0$. Для этого проводят эксперименты при двух температурах и, решая систему из двух уравнений с двумя неизвестными, определяют их:

$$E_S = \ln \frac{(K_S C_{C\infty})_1}{(K_S C_{C\infty})_2} \cdot \frac{RT_1 T_2}{(T_1 - T_2)}, \quad (4.27)$$

$$(K_S C_{C\infty})_0 = (K_S C_{C\infty})_1 e^{-E_S/RT_1} \text{ или } (K_S C_{C\infty})_0 = (K_S C_{C\infty})_2 e^{-E_S/RT_2}. \quad (4.28)$$

Методика позволяет с достаточной для практики точностью определять значения скоростей взаимодействия известкового

и кремнеземсодержащего компонентов при гидротермальных условиях твердения известково-кремнеземистых цементов.

4.3.2.2. Определение скорости взаимодействия извести с кварцевым песком

Определение величины $K_S C_\infty$ для песка проводили при температурах 140 °С (413 К), 160 °С (433 К), 180 °С (453 К) и удельной поверхности кварцевого песка 4800 см²/г. Результаты экспериментов по связыванию извести в смеси с песком приведены в табл. 4.11. Содержание песка и оксида кальция в исходных твердеющих смесях указано в этой же таблице.

Таблица 4.11

Изменение во времени содержания свободного гидроксида кальция в известково-несчаном цементе

τ, с(мин)	Температура, °С		
	140	160	180
	$X_{SO} = 68,5 \%$ $CaO_{св.0} = 24,64 \%$	$X_{SO} = 53,5 \%$ $CaO_{св.0} = 34,72 \%$	$X_{SO} = 55,0 \%$ $CaO_{св.0} = 33,40 \%$
1200(20)	—	—	30,80
1800(30)	23,80	33,32	—
2400(40)	—	—	28,56
3600(60)	22,40	31,64	26,04
4800(80)	—	—	23,24
5400(90)	21,56	29,96	—
6000(100)	—	—	20,44
7200(120)	20,72	28,00	17,08
8400(140)	—	—	14,28
9000(150)	—	26,88	—
10800(180)	19,04	25,20	—
12600(210)	—	23,24	—
14400(240)	17,36	21,56	—
18000(300)	15,68	—	—
21600(360)	14,00	—	—
25200(420)	12,32	—	—
28800(480)	10,64	—	—
32400(540)	8,96	—	—
36000(600)	7,28	—	—

Продукты твердения при температурах 140, 160, 180 °С, удельной поверхности песка 4800 см²/г и используемых значениях $C/S = 0,35; 0,6$ представлены:

$$C_2SH_2 \ (d/n = 9,8; 3,07; 2,80; 2,40; 2,00; 2,83 \text{ \AA});$$

$$C_2SH(A) \ (d/n = 4,21; 3,28; 2,67; 2,42; 1,79 \text{ \AA});$$

$$CSH(B) \ (d/n = 12,5; 3,04; 2,80; 1,816; 1,67; 1,40 \text{ \AA});$$

$$\text{тоберморитом} \ (d/n = 11,3; 5,6; 3,07; 2,80; 1,83; 1,67 \text{ \AA}),$$

на основании чего усредненная основность продуктов твердения принята равной 1,5. Обработка экспериментальных данных и определение постоянных $(K_S C_{C\infty})_0$, E_S проведены при помощи ЭВМ по уравнениям (4.28). Для величин $(K_S C_{C\infty})_0$ и E_S при коэффициенте детерминации 0,985 получены следующие значения:

$$(K_S C_{C\infty})_0 = 0,08813 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с});$$

$$E_S = 62406 \text{ Дж/моль},$$

подставляя которые в выражение для $(K_S C_{C\infty})$, получим численные значения скорости взаимодействия извести с песком при различных температурах (табл. 4.12, рис. 4.4).

Для оценки скорости связывания извести с различными песками (представленными β -формой кварца) проведены эксперименты с лёссовидным песком, проба которого взята на полуострове Мангышлак; песками, взятыми на Астраханском и Элистинском заводах силикатных материалов. Рентгеноструктурным анализом установлено, что лёссовидный песок представлен в основном кварцевым песком и карбонатом кальция: βSiO_2 ($d/n = 4,24; 3,343; 2,458; 2,280; 1,813; 1,539 \text{ \AA}$); $CaCO_3$ ($d/n = 3,03; 2,49; 2,28; 2,09; 1,912; 1,874 \text{ \AA}$). Химическим анализом установлено содержание $CaO - 35,36 \%$; $SiO_2 - 22,21 \%$; п.п.п. — $31,36 \%$. После обжига лёссовидного песка при температуре 1000 °С (1273 К) в течение 40 мин с последующим помолом до удельной поверхности 5100 см²/г получена типичная известково-песчаная смесь, на которой также определяли скорость связывания извести при температуре 180 °С (453 К). Как видно, удельные поверхности известко-

**Значения скорости взаимодействия извести с кварцевым песком
Красноярского месторождения (Башкортостан)**

Температура твердения, °С	60	80	100	120	140	160	180
$K_S C_{C\infty} \cdot 10^{11},$ $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	1,4	5,1	16,0	44,6	112,5	260,0	560,0

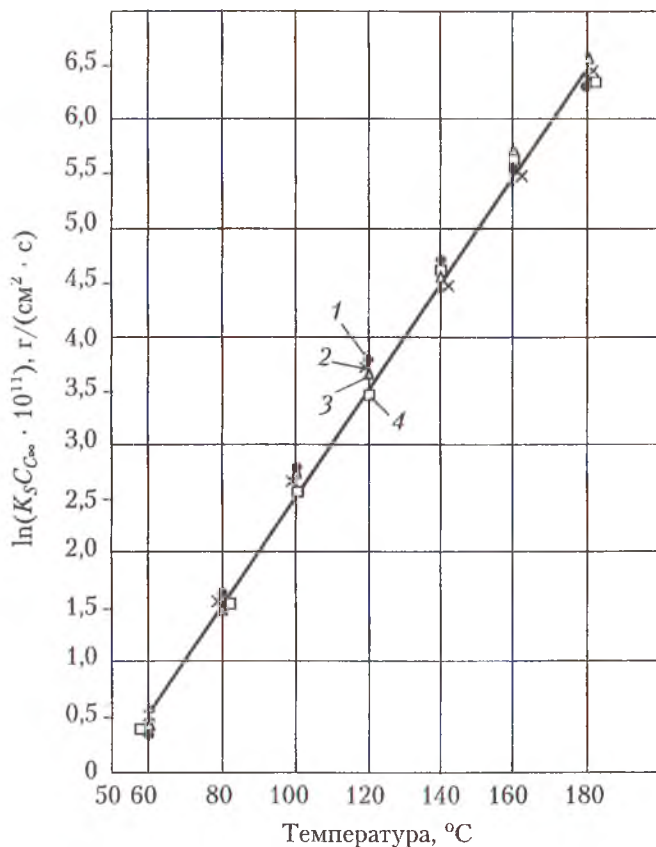


Рис. 4.4. Влияние температуры на $K_S C_{C\infty}$:

1 — песок Красноярского месторождения (Башкортостан); 2 — лёссовидный песок после обжига (п-ов Мангышлак); 3 — песок астраханский; 4 — песок элистинский

во-песчаной смеси и обожженного и размолотого лёсса примерно равны между собой (4800 и 5100 см²/г), приблизительно равны также и начальные активности смесей по СаО (33,04 и 30,24 %). Результаты определения приведены в табл. 4.13.

Экспериментальные точки, характеризующие процесс связывания СаО в смеси извести с кварцевым песком и в продукте обжига лёсса ложатся на одну и ту же прямую (рис. 4.4), что свидетельствует о равенстве скорости взаимодействия извести с кварцевым песком и с песком, содержащимся в лёссе.

Здесь же приведены результаты, полученные на астраханском и элистинском песке. Сравнивая результаты с данными табл. 4.12, можно говорить о приблизительном равенстве скорости взаимодействия различных песков, содержащих β-кварц. Это дает возможность использовать полученные результаты при проектировании состава цементов, а также исследовать без потери качественных и количественных характеристик методы активации на одном из кремнеземистых цементов.

4.3.2.3. Скорость взаимодействия извести с горелой породой

Эксперименты были проведены при температурах 100 °С (373 К), 120 °С (393 К), 140 °С (413 К) и удельной поверхности горелой породы 6870 см²/г. Результаты части опытов приведены в табл. 4.14.

Продукты твердения при температурах 100, 120, 140 °С и удельной поверхности горелой породы 6870 см²/г и используе-

Таблица 4.13

Значение скорости взаимодействия извести с кварцевым песком ($K_5 C_{C_{\infty}} \cdot 10^{11}$, г/(см² · с)) различных месторождений

Песок	Температура, °С						
	60	80	100	120	140	160	180
Астраханский	1,5	4,5	15,0	38,5	96,1	298,0	685,4
Лёссовидный	1,76	4,71	14,2	0,4	90,0	244,7	632,0
Элистинский	1,46	4,7	12,8	32,1	106,3	270,4	597,7

**Изменение во времени содержания свободного гидроксида кальция
в ИКЦ на основе горелой породы**

τ, мин	Температура, °C		
	100	120	140
	$X_{SO} = 73,0 \%$ $CaO_{св.0} = 16,9 \%$	$X_{SO} = 68,0 \%$ $CaO_{св.0} = 16,8 \%$	$X_{SO} = 68,0 \%$ $CaO_{св.0} = 16,8 \%$
30	—	15,40	14,84
60	15,68	14,84	13,44
90	—	14,84	13,44
120	14,56	14,84	11,20
150	—	13,44	11,20
180	13,44	12,04	8,96
210	—	12,04	7,84
240	12,32	11,20	6,72
270	—	11,20	6,44
300	11,20	9,88	6,44
330	—	8,40	6,16
360	—	—	5,88
390	—	—	5,60

мых соотношениях между известью и горелой породой представлены: при температуре 100 °C алюминатными фазами типа C_4AH_{13} ($d/n = 7,9; 3,85; 2,87; 2,507; 2,10 \text{ \AA}$), C_3AH_6 ($d/n = 5,16; 4,47; 3,15; 2,81; 2,56; 2,30; 2,04; 1,68 \text{ \AA}$), гидросиликатами кальция типа C_2SH_2 , CSH(B), начинают прослеживаться гидрогранаты кальция $C_3AS_xH_{(6-2x)}$ ($X = 0,2-0,4$) ($d/n = 5,11; 4,426; 3,345; 3,129; 2,799; 2,555; 2,455; 2,285; 2,031; 1,979; 1,807; 1,736; 1,678; 1,565 \text{ \AA}$). При температурах 120 и 140 °C продукты твердения представлены в основном гидросиликатами кальция типа CSH(B) и тоберморитом, присутствуют также гидрогранаты кальция $C_3AS_xH_{(6-2x)}$ ($X = 0,4-0,6$). На рентгенограммах наблюдается смещение пиков в сторону гидрогранатов с большими степенями замещения (от 0,2 до 0,6). Исходя из данных химического анализа, был сделан вывод о том, что большая часть продуктов гидратации представлена гидросиликатами кальция типа CSH(B) и тобермо-

рита, поэтому средняя основность системы была принята равной 1,5. Обработка экспериментальных данных, при коэффициенте детерминации 0,666, дала следующие выражения:

$$(K_S C_{C\infty})_0 = 0,284474 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с});$$

$$E_S = 27245 \text{ Дж/моль},$$

подставляя которые в выражение для $K_S C_{C\infty}$, получили численные значения скорости взаимодействия извести с горелой породой при различных температурах:

Температура твердения, °С	60	80	100	120	140	160	180
$K_S C_{C\infty} \cdot 10^{10},$ г/(см ² · с)	14,9	26,0	42,8	67,0	100,0	144,6	202,0

4.3.2.4. Скорость взаимодействия извести с золой-унос

Для испытания готовили смеси извести с золой-унос Актюбинской ТЭЦ (далее по тексту — зола), которые твердели при температурах 50 и 80 °С. Методика испытаний аналогична описанной ранее для других кремнеземистых материалов. Удельная поверхность золы 4200 см²/г, $X_{SO} = 64,0 \%$, $\text{CaO}_{\text{св.0}} = 16,7 \%$. Результаты экспериментов по связыванию извести приведены в табл. 4.15. Фазовый состав продуктов твердения представлен гидроксидом кальция, C_2SH_2 , $\text{CSH}(\text{В})$, C_4AH_{13} , $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{(6-2x)}$ ($x = 0,2-0,4$), а также кремнеземом. Усредненно основность продуктов твердения (a) принята равной 2,0, так как большая часть продуктов твердения представлена высокоосновными гидросиликатами кальция типа C_2SH_2 . Расчетные значения постоянных величин получились равными:

$$(K_S C_{C\infty})_0 = 0,153 \cdot 10^{-5} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с});$$

$$E_S = 25345 \text{ Дж/моль}.$$

**Изменение содержания свободного гидроксида кальция
в известково-зольном цементе**

<i>t</i> , мин	Температура, °С	
	50	80
60	16,1	14,98
120	15,82	14,84
180	15,82	14,56
240	15,40	13,72
300	15,22	13,02
360	15,02	12,52

В соответствии с этим значения скорости взаимодействия извести с золой-унос при температурах 20, 40, 50, 60, 80, 100 °С составили 4,63; 8,99; 12,16; 16,14; 27,12; 43,09 · 10¹¹ г/(см² · с) соответственно.

**4.3.2.5. Влияние дезинтеграторной обработки
на скорость взаимодействия извести
с кремнеземсодержащими компонентами**

Ранее было показано, что дезинтеграторная обработка тампонажных материалов является эффективным средством повышения их активности [94, 95]. Например, в [96] приведены данные о том, что воздействие на низкоактивные вяжущие мощными механическими импульсами позволяет получать термодинамически устойчивые фазы без возникновения промежуточных метастабильных соединений, либо сократить число промежуточных фаз при их образовании. В частности, механоактивация ускоряет образование низкоосновных гидросиликатов кальция. При твердении активированных в дезинтеграторе C₂S с кремнеземсодержащей добавкой ксонотлит образуется при температуре 160 °С через 2 сут, тогда как в камне из неактивированного состава при

этих же условиях он появляется через три месяца. В некоторых составах CSH(B) появляется через 2 сут при температуре 50 °С, тоберморит — при температуре 75–80 °С, т. е. при температурах значительно ниже, чем в полях устойчивости гидросиликатов кальция [90]. Это означает, что в результате активации изменялись кинетические условия протекания реакции гидротермального синтеза в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, обусловленные повышением активности кремнезема, что в конечном итоге обусловило одностадийное образование низкоосновных гидросиликатов кальция. Не останавливаясь на механизме активации с помощью УДА, подробно описанном в работе [94], мы считаем, что скорость взаимодействия известкового и кремнеземистого компонентов может быть количественным показателем, характеризующим ее эффективность. Для подтверждения данного положения был проведен комплекс экспериментов. При этом проверяли как кристаллические, так и аморфизированные модификации кремнезема (табл. 4.16).

Обработку материалов в дезинтеграторе вели при частоте вращения роторов $n = 120 \text{ об/с} = 7200 \text{ об/мин}$. Соотношения компонентов выдерживали, исходя из условия избытка кремнезема в растворе; водоцементное отношение смесей при затворении определяли по растекаемости раствора (180–200 мм по конусу АзНИИ). Испытания проводили при температурах 50 и 80 °С. Данные химического анализа смесей, а также результаты экспериментов приведены в табл. 4.17.

Таблица 4.16

Составы и способы их приготовления

№ состава	Наименование компонентов	Способ приготовления цемента
1	CaO + кварцевый песок	Смешение компонентов вручную
2	CaO + кварцевый песок	Смешение в дезинтеграторе
3	CaO + зола-унос	Смешение компонентов вручную
4	CaO + зола-унос	Смешение в дезинтеграторе
5	CaO + зола-унос, предварительно обработанная в дезинтеграторе	Смешение компонентов вручную

**Изменение во времени содержания свободного гидроксида кальция
в составе известково-кремнеземистых цементов**

Время испытания τ , мин	Содержание, %, в смесях				
	Состав № 1 $S_{SO} = 5500 \text{ см}^2/\text{г}$ $X_{SO} = 68 \%$ $\text{CaO}_{\text{св.0}} =$ 16,38 %	Состав № 2 $S_{SO} = 5500 \text{ см}^2/\text{г}$ $X_{SO} = 68 \%$ $\text{CaO}_{\text{св.0}} =$ 15,12 %	Состав № 3 $S_{SO} = 4200 \text{ см}^2/\text{г}$ $X_{SO} = 64 \%$ $\text{CaO}_{\text{св.0}} =$ 16,70 %	Состав № 4 $S_{SO} = 6000 \text{ см}^2/\text{г}$ $X_{SO} = 64 \%$ $\text{CaO}_{\text{св.0}} =$ 15,68 %	Состав № 5 $S_{SO} = 5500 \text{ см}^2/\text{г}$ $X_{SO} = 64 \%$ $\text{CaO}_{\text{св.0}} =$ 16,56 %
Температура твердения 50 °С					
60	16,10	14,20	16,10	14,84	15,68
120	16,10	14,14	15,82	14,42	15,26
180	16,10	13,86	15,82	14,00	14,84
240	15,98	13,72	15,40	13,54	14,36
300	15,96	13,62	15,22	13,12	13,96
360	15,93	13,50	15,02	12,72	13,52
Температура твердения 80 °С					
60	15,68	13,72	14,98	13,86	14,84
120	15,54	12,60	14,84	13,30	14,28
180	15,54	12,18	14,56	12,32	13,16
240	15,26	11,76	13,72	11,20	12,60
300	15,04	11,76	13,02	10,64	11,76
360	14,90	11,28	12,52	9,86	10,96

Результаты анализа показали уменьшение свободного оксида кальция в растворах, твердеющих в гидротермальных условиях, причем скорость уменьшения зависит как от вида цементного состава, так и от температуры твердения. Более интенсивно процесс связывания извести идет в смесях с добавкой золы, предварительно обработанной в дезинтеграторе, а также в растворах на основе состава № 4. Этот эффект более ярко проявляется при температуре твердения 80 °С. Наблюдается общая тенденция ускорения фазообразования с повышением температуры. Фазовый состав представлен, кроме гидроксида кальция и кремнезема, следующими минералами: C_2SH_2 ($d/n = 9,8; 3,07; 2,8; 2,00; 1,83 \text{ \AA}$),

C_4AH_{13} ($d/n = 7,9; 3,85; 2,87; 2,507; 2,42 \text{ \AA}$), $CSH(B)$ ($d/n = 12,5; 3,07; 2,8; 1,83 \text{ \AA}$), $C_3AS_xH_{(6-2x)}$ ($X = 0,2-0,4$) ($d/n = 5,11; 4,426; 3,345; 3,129; 2,799; 2,285; 1,979; 1,565 \text{ \AA}$). Принято $a = 2$, так как большая часть продуктов гидратации представлена высокоосновными гидросиликатами кальция типа C_2SH_2 , особенно при температуре 50°C . Результаты расчетов приведены в табл. 4.18, 4.19, на рис. 4.5.

Анализ полученных данных показывает, что с наибольшей скоростью во всем исследуемом интервале температур процесс взаимодействия извести с кремнеземом идет в смеси с добавлением золы-унос, предварительно обработанной в дезинтеграторе (состав № 5). Немногим меньше, но больше, чем в остальных случаях, величина константы скорости поверхностного взаимодействия оксида кальция с золой в смеси, приготовленной путем смешения в дезинтеграторе (состав № 4). Значительно отличаются скорости взаимодействия для известково-песчаных цементов, приготовленных обычным способом (№ 1) и по дезинтеграторной технологии, причем с увеличением температуры от 20 до 100°C возрастание скорости взаимодействия компонентов проявляется

Таблица 4.18

Значения коэффициента $K_S C_{C\infty}$ и энергии активации E_S

№ состава	1	2	3	4	5
$K_S C_{C\infty} \cdot 10^5, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	231,968	14,197	0,153	0,029	0,018
$E_S, \text{ Дж}/\text{моль}$	51105,0	39617,9	25345,7	20066,1	18451,2

Таблица 4.19

Значения скорости поверхностного взаимодействия извести с кремнеземистыми компонентами

№ состава	$K_S C_{C\infty} \cdot 10^{11}, \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}), \text{ при температуре, } ^\circ\text{C}$					
	20	40	50	60	80	100
1	0,18	0,68	1,26	2,23	6,35	16,16
2	1,23	3,47	5,56	8,66	19,48	40,17
3	4,63	8,99	12,16	16,14	27,12	43,09
4	7,75	13,11	16,65	20,84	31,42	45,33
5	8,99	14,59	18,17	22,32	32,58	45,64

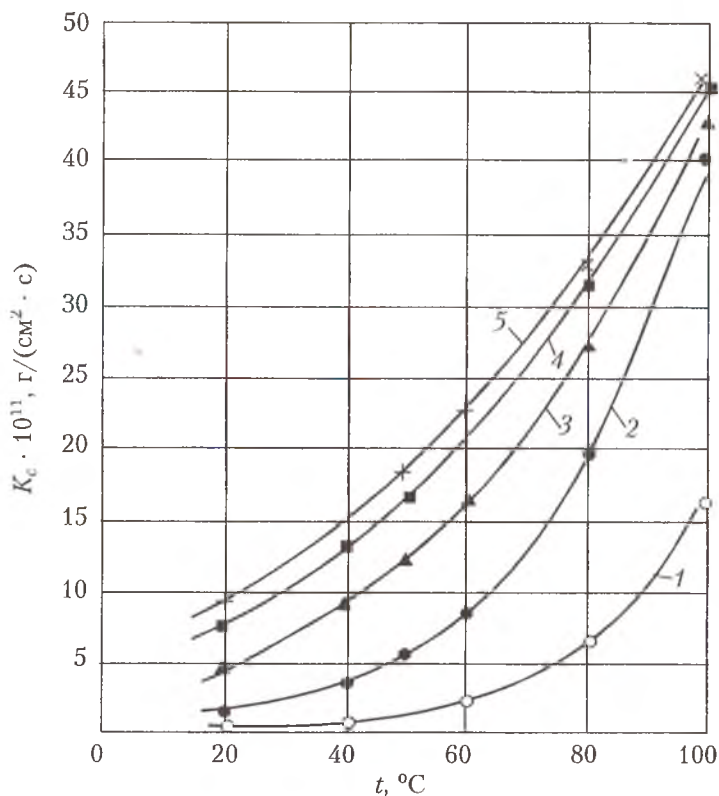


Рис. 4.5. Влияние дезинтеграторной активации (УДА) на скорость взаимодействия извести с кварцевым песком (SiO_2) и золой (ЗУ):
 1 — $\text{CaO} + \text{SiO}_2$; 2 — $(\text{CaO} + \text{SiO}_2) + \text{УДА}$; 3 — $\text{CaO} + \text{ЗУ}$; 4 — $(\text{CaO} + \text{ЗУ}) + \text{УДА}$; 5 — $\text{CaO} + (\text{ЗУ} + \text{УДА})$

все сильней. Можно сделать вывод об очевидном влиянии дезинтеграторной обработки на процессы твердения в известково-кремнеземистых цементах. Наивысшие показатели получаются в случае предварительной дезинтеграторной обработки отдельно кремнеземистого компонента с последующим смешением его с известью. Это объясняется, скорее всего, тем, что в случае смешения в дезинтеграторе всей смеси параллельно идут два процесса: появ-

ление дефектов, свободных радикалов в цепочках кремнезема — это первый, и второй — некоторое осаждение извести на частицах кремнеземистого компонента в местах его активных центров. В результате последнего процесса происходит снижение интенсивности связывания извести после затворения смеси, что было отмечено при анализе экспериментальных и расчетных данных. Полученные результаты подтвердили более высокую активность золы по сравнению с кварцевым песком при температуре менее 100 °С, объясняемую присутствием в составе золы аморфизированного кремнезема. Дезинтеграторная обработка наиболее эффективна для известково-зольных цементов при температурах 20–80 °С. На известково-песчаные системы данная технология приготовления начинает оказывать заметное воздействие, начиная с температур 50–60 °С, и особенно сильный эффект активации наблюдается при температуре твердения 100 °С.

Таким образом, универсальность предложенного показателя ($K_S C_{C\infty}$) состоит, кроме прочего, и в том, что он позволяет определить границы применимости любых кремнеземсодержащих компонентов, эффективность использования методов механической и химической активации. Для этого сравним результаты экспериментов, приведенные ниже в данном разделе (табл. 4.20).

Таблица 4.20

Значение скорости взаимодействия извести с различными кремнеземистыми компонентами ($K_S C_{C\infty} \cdot 10^{11}$, г/(см² · с))

Температура, °С	Вид кремнеземсодержащего компонента, обработка					
	$\beta\text{SiO}_2 + \text{CaO}$	$(\beta\text{SiO}_2 + \text{CaO}) + \text{УДА}$	Горелая порода + CaO	Зола + CaO	(Зола + CaO) + УДА	(Зола + УДА + CaO)
40	0,68	3,47	—	8,99	13,11	14,59
50	1,26	5,56	—	12,16	16,65	18,17
60	1,4	8,66	14,9	16,14	20,84	22,33
80	5,1	19,48	26,0	27,2	31,42	35,58
100	16,0	40,17	42,8	43,09	45,33	45,64
120	44,6	—	67,0	—	—	—
140	112,5	—	100,0	—	—	—
160	260,0	—	144,6	—	—	—
180	560,0	—	202,0	—	—	—

Из табл. 4.21 видно, что без использования методов активации при температурах до 120–140 °С более эффективно применение аморфизированных форм кремнезема. Использование кварцевого песка в известково-кремнеземистых цементах становится выгодным при более высоких температурах. Дезинтеграторная активация понижает порог применения кварцевого песка до температур 60–80 °С, аморфизированные же модификации могут использоваться с такой обработкой при температурах 40–50 °С.

4.3.3. ВЛИЯНИЕ МОЛЬНОГО ОТНОШЕНИЯ CaO/SiO_2 И ТЕМПЕРАТУРЫ ТВЕРДЕНИЯ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

Состав известково-песчаных композиций характеризуется в основном двумя показателями, влияющими на свойства раствора и камня: отношением оксидов кальция и кремния (C/S), удельной поверхностью песка (S_{SO}).

С ростом C/S увеличивается водопотребность раствора, уменьшается его плотность (при одинаковой растекаемости), и, как следствие, падает прочность камня. Кроме того, отношение C/S определяет при данной температуре состав (основность) продуктов твердения в виде гидросиликатов кальция, что также отражается на прочности затвердевшего камня.

Анализируя выражение скорости связывания извести:

$$\tau = \frac{3}{K_S S_{SO} C_{C\infty}} \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{1,07}{a} \cdot \frac{X_C}{X_S}} \right),$$

можно отметить следующее: чем выше X_C/X_S , т. е. C/S , тем длительнее протекает процесс связывания извести, тем медленнее происходит снижение щелочности (рН) поровой жидкости и камень более длительное время остается уязвимым к коррозионным воздействиям в средах, содержащих сероводород и углекислоту. Кроме того, в системе могут сложиться условия (C/S , S_{SO} , T), что в составе камня на любых поздних стадиях твердения будет присутствовать кристаллический Ca(OH)_2 , наиболее уязвимый к сероводороду структурообразующий элемент.

Увеличение температуры твердения известково-песчаных растворов ускоряет взаимодействие извести с песком, что является следствием увеличения подвижности растворенных ионов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ускорения процесса их диффузии через коллоидную структуру и кристаллический сросток новообразований к поверхности частиц песка.

Таким образом, из предварительного анализа следует, что перед тем, как приступить к проектированию известково-кремнеземистых цементов, необходимо знать влияние температуры твердения (T), отношения C/S , удельной поверхности песка (S_{SO}) на прочностные характеристики камня и равновесную щелочность продуктов твердения (pH). С этой целью осуществлен помол песка до удельных поверхностей (1460, 4800, 8350 $\text{см}^2/\text{г}$), приготовлены составы с соотношениями: $C/S = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ по технологии с предварительным гашением извести, которые твердели при температурах 100, 120, 140, 160, 180 $^{\circ}\text{C}$ в течение 2 сут. Растекаемость растворов 200–210 мм. Прочность полученного камня на изгиб и равновесные значения щелочности поровой жидкости приведены в табл. 4.21. В ней же отмечены пробы камня, в составе которых зарегистрирована фаза $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$. Анализ влияния C/S , S_{SO} и температуры твердения на прочность камня при изгибе и pH поровой жидкости проводили по программе корреляционно-регрессивного анализа.

Для квадратичной модели

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_1^2 + b_5 x_2^2 + b_6 x_3^2 \quad (4.29)$$

при обработке данных по прочности камня на изгиб, при коэффициенте детерминации 0,794, получены следующие коэффициенты регрессии:

$$\begin{aligned} b_0 &= -0,18347656 \cdot 10^3; \\ b_1 &= -0,40114002 \cdot 10^2; & b_2 &= 0,25968243 \cdot 10; \\ b_3 &= 0,11967848 \cdot 10^{-1}; & b_4 &= 0,49644446 \cdot 10; \\ b_5 &= -0,80296108 \cdot 10^{-2}; & b_6 &= -0,86779266 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

В уравнении (4.29) X_1 — соответствует фактору C/S , X_2 — температуре (T , $^{\circ}\text{C}$), X_3 — удельной поверхности песка (S_{SO} , $\text{см}^2/\text{г}$).

Свойства известково-песчаных цементов, растворов, камня

Удельная поверхность кварцевого песка, см ² /г	C/S	Водо- твердое отноше- ние раство- ра, В/Т	Прочность образцов МПа, на изгиб после 2 сут твердения при температурах, °С					рН продуктов образцов после 2 сут твердения при температурах, °С				
			100	120	140	160	180	100	120	140	160	180
			—	1,05*	4,01*	5,86	3,98	12,47	12,42	11,35	10,23	10,31
1460	0,2	0,51	—	1,05*	4,01*	5,86	3,98	12,47	12,42	11,35	10,23	10,31
	0,4	0,67	—	0,86*	1,34*	4,28	3,65	12,49	12,45	12,50	11,30	10,40
	0,6	0,81	—	—*	—*	—*	—*	12,47	12,48	12,50	12,15	11,81
	0,8	0,93	—	—*	—*	—*	—*	12,49	12,47	12,32	12,49	12,50
	1,0	0,95	—	—*	—*	—*	—*	12,48	12,47	12,41	12,50	12,58
4800	0,2	0,60	1,95	3,87	6,05	5,31	5,14	11,93	10,75	10,40	10,24	10,46
	0,4	0,78	1,07	3,38*	5,56	5,93	5,97	12,46	11,47	10,79	10,26	10,48
	0,6	0,88	—	1,88*	4,94*	4,30	4,60	12,48	12,38	11,17	10,52	10,49
	0,8	1,0	—	1,35*	2,40*	4,17	3,03	12,48	12,43	11,37	11,30	10,49
	1,0	1,09	—	1,20*	1,72*	3,28*	2,63	12,47	12,48	12,28	11,40	10,50
8350	0,2	0,73	3,00	3,94*	4,28	4,30	3,96	10,87	10,47	10,48	10,20	10,52
	0,4	0,85	2,13	3,60	5,84	5,16	4,04	12,02	10,96	10,48	10,40	10,65
	0,6	0,96	1,07	3,32*	4,83	5,72	4,96	12,47	11,60	10,72	10,42	10,68
	0,8	1,04	—	2,10*	3,88	4,24	3,37	12,45	11,47	11,00	11,00	10,68
	1,0	1,17	—	1,77*	2,98*	4,02	2,05	12,55	12,26	11,36	11,12	10,69

* — наличие фазы $C_2SH(A)$ в продуктах твердения.

Для оценки степени влияния факторов C/S , T и S_{SO} на выходной параметр Y (прочность камня при изгибе) определяли коэффициенты эластичности, показывающие, на сколько процентов изменится значение выходного параметра (прочности камня при изгибе $\sigma_{из}$) при изменении входного параметра (фактора) на 1 %:

$$\partial_{X_i}^{\sigma} = (b_1 + 2b_4) \frac{\bar{x}_1}{\sigma},$$

$$\partial_{C/S}^{\sigma} = (-40,1 + 9,94) \frac{0,6}{25,25} = -0,72;$$

$$\partial_E^{\sigma} = (2,6 - 2 \cdot 0,008) \frac{140}{25,25} = 14,42;$$

$$\partial_{S_{so}}^{\sigma} = (0,012 - 8,68 \cdot 10^{-7} \cdot 2) \frac{4875}{25,25} = 2,32.$$

Знак минус при коэффициенте эластичности $\partial_{C/S}^{\sigma}$ свидетельствует о том, что с увеличением C/S прочность камня уменьшается, что, очевидно, связано с ростом водотвердого отношения в растворах, с увеличением температуры твердения и удельной поверхности песка повышается прочность камня (знаки "плюс" при ∂_t^{σ} и $\partial_{S_{so}}^{\sigma}$).

Аналогичные расчеты были проведены для анализа данных по щелочности поровой жидкости (равновесный рН). Для квадратичной модели при коэффициенте детерминации 0,779 получены следующие коэффициенты регрессии и эластичности:

$$b_0 = 0,16678257 \cdot 10^2;$$

$$b_1 = -0,2741480 \cdot 10; \quad b_2 = -0,58235973 \cdot 10^{-1};$$

$$b_3 = -0,35139886 \cdot 10^{-3}; \quad b_4 = -0,12059536 \cdot 10;$$

$$b_5 = 0,14273571 \cdot 10^{-3}; \quad b_6 = 0,20333724 \cdot 10^{-7}.$$

$$\partial_{C/S}^{pH} = (2,74 - 2 \cdot 1,2) \frac{0,6}{11,48} = 0,018;$$

$$\partial_t^{pH} = (-0,058 + 2 \cdot 0,000143) \frac{140}{11,48} = -0,71;$$

$$\partial_{S_{SO}}^{pH} = (-0,000351 + 2 \cdot 2,03 \cdot 10^{-8}) \frac{4875}{11,48} = -0,15.$$

Из них видно, что влияние факторов (C/S , T , S_{SO}) на pH обратно влиянию на прочность камня: с увеличением C/S pH увеличивается, а с увеличением T , S_{SO} — уменьшается.

Из сравнения коэффициентов эластичности следует, что наиболее сильное влияние на прочность камня при изгибе и pH поровой жидкости оказывает температура твердения, наименьшее — C/S .

Расчеты проведены с уровнем риска для доверительного интервала — 5 %.

С использованием полученных результатов, проанализируем неравенство:

$$K_r \leq \frac{K_S C_{C\infty} S_{SO}}{X_C / X_S}.$$

Влияние температуры твердения заключается в воздействии на произведение $K_S C_{C\infty}$, с ростом температуры величина его возрастает. Отметим также, что в числителе правой части находятся величины, рост которых приводит к росту прочности и уменьшению равновесного pH поровой жидкости, в знаменателе находится C/S , увеличение которого, в равноподвижных растворах, приводит к уменьшению прочности и росту pH. Таким образом, в неравенстве одностадийного синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция факторы, оказывающие противоположное влияние на характеристики камня, разделены между собой.

Изучение кинетики гидратации для известково-песчаных цементов, составы которых приведены в табл. 4.21, позволило определить сочетания параметров (C/S , T , S_{SO}), при которых обеспечивается переход от одностадийной схемы образования низкоосновных гидросиликатов кальция к двухстадийной (табл. 4.22).

**Условия изменения схемы образования низкоосновных
гидросиликатов кальция в ИКЦ**

$S_{SO}, \text{см}^2/\text{г}$	$T, ^\circ\text{C}$	Одностадийный синтез		Двухстадийный синтез	
		C/S	Состав продуктов твердения ($\tau = 2$ сут)	C/S	Состав продуктов твердения ($\tau = 2$ сут)
1460	160	0,4	$\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$	0,6	$\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ $\text{CSH}(\text{B})$ $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$
	180	0,4	$\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$	0,6	$\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ $\text{CSH}(\text{B})$ $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$
4800	120	0,2	—	0,4	—
	140	0,4	$\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$	0,6	$\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ $\text{CSH}(\text{B})$ $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$
	160	0,8	$\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$	1,0	$\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ $\text{CSH}(\text{B})$ $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$
8350	120	0,4	—	0,6	—
	140	0,8	$\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ $\text{CSH}(\text{B})$	1.0	$\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ $\text{CSH}(\text{B})$ $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ (слабо)

Анализ состава продуктов твердения позволяет отметить следующее. При одностадийной схеме синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция при температурах 160 и 180 °С состав продуктов твердения полностью представлен низкоосновным гидросиликатом кальция — тоберморитом $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$; при температуре 140 °С наблюдаются гидросиликаты кальция типа $\text{CSH}(\text{B})$, что объясняется более медленной скоростью межфазового перехода $\text{CSH}(\text{B})$ в тоберморит при температуре 140 °С по сравнению с температурами 160 и 180 °С. Наличие фаз $\text{CSH}(\text{B})$ и тоберморита при температуре 140 °С и отсутствие фазы $\text{CSH}(\text{B})$ при температурах 160 и 180 °С свидетельствует об интенсивном межфазовом переходе $\text{CSH}(\text{B}) \rightarrow$ тоберморит. При двухстадийной схеме

синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция состав продуктов твердения по истечении 48 ч твердения представлен высокоосновным гидросиликатом кальция $C_2SH(A)$, низкоосновными гидросиликатами кальция $CSH(B)$ и $C_5S_6H_5$, причем тоберморит ($C_5S_6H_5$) при температуре 140 °С прослеживается довольно слабо, что также объясняется относительно низкой скоростью перехода гидросиликатов $CSH(B)$ в тоберморит, связанный с температурой.

Переход от одностадийной схемы к двухстадийной (табл. 4.21, 4.22) отмечается сбросом прочности, объяснимым присутствием в составе камня гидросиликатов $C_2SH(A)$.

Наличие в составе продуктов твердения как высокоосновных $C_2SH(A)$, так и низкоосновных гидросиликатов кальция $CSH(B)$, $C_5S_6H_5$ свидетельствует о том, что процесс образования гидросиликатов протекает на поверхности частиц кварцевого песка с формированием "шубы", наружные слои которой представлены более основными гидросиликатами кальция, чем внутренние.

Таким образом, использование известково-кремнеземистых тампонажных композиций, процессы твердения в которых протекают по одностадийной схеме синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция, позволит создать в заколонном пространстве нефтяных и газовых скважин высокопрочный и термостойкий камень с высокими эксплуатационными характеристиками, который будет обеспечивать высокое качество и долговечность крепи.

4.4. МЕТОДИКА ПРОЕКТИРОВАНИЯ СОСТАВОВ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

Целью проектирования состава ИКЦ является получение вяжущего, обеспечивающего при заданных термобарических условиях формирование цементного камня с необходимой термостойкостью. Поскольку наиболее термостойкими фазами являются низкоосновные гидросиликаты кальция, то одним из основных условий обеспечения необходимой долговечности является получение в качестве конечных продуктов твердения фаз $CSH(B)$, тоберморита, ксонотлита. Другим условием является отсутствие

в составе цементного камня на промежуточных этапах твердения фазы $C_2SH(A)$, т. е. обеспечение одностадийного процесса образования низкоосновных гидросиликатов кальция. Так как $C_2SH(A)$ образуется и стабильно существует при температурах выше $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, то, естественно, данное условие необходимо учитывать при проектировании тампонажных материалов, работающих в этих условиях.

Для температур ниже $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ термодеструктивные процессы не являются определяющими в формировании конечной прочности камня. Здесь важнее решить вопрос применимости известково-кремнеземистого цемента. Поэтому при проектировании состава ИКЦ для температур ниже $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ нужно исходить из других критериев, а именно обеспечения соответствующей прочности полученного камня.

Проектирование известково-кремнеземистого цемента включает в себя определение (для конкретной температуры) мольного соотношения CaO/SiO_2 , удельной поверхности кремнеземистого компонента, его вида (модификация) и способа модификации поверхности.

4.4.1. МЕТОДИКА ПРОЕКТИРОВАНИЯ СОСТАВОВ ИКЦ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУР ВЫШЕ $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

Гидросиликат кальция $C_2SH(A)$ образуется при температурах выше $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в ранние сроки твердения. Время образования фазы $C_2SH(A)$ зависит от вида системы (вяжущего) и температуры твердения (табл. 4.23).

Как видно из табл. 4.23, времени в 48 ч достаточно для образования $C_2SH(A)$ в смеси $CaO + SiO_2$ при температурах $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 4.23

Время образования $C_2SH(A)$ в вяжущих системах

Вяжущая система	Время образования $C_2SH(A)$ (ч) при температурах, $^{\circ}\text{C}$ (К)			
	120 (393)	140 (413)	160 (433)	180 (453)
βC_2S		73–75	27–29	7–9
C_3S		Менее 8		Менее 4
$CaO + SiO_2$	Менее 36	Менее 12		

и выше. Воспользуемся данными рентгеноструктурного анализа (п. 4.3.3, табл. 4.21), связанными с образованием $C_2SH(A)$, и вынесем их в отдельную таблицу (табл. 4.24).

Проведем ее анализ с использованием неравенства одностадийного синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция (4.14). Подставив в него характеристики твердеющей системы ($K_S C_{\infty}$; S_{SO} ; C/S), при которых наблюдается переход от одностадийного синтеза к двухстадийному (включая гидросиликат $C_2SH(A)$), получим данные, представленные в табл. 4.25.

Из анализа значений можно сделать вывод о том, что с увеличением температуры его величина возрастает. Примем, что значение меняется по экспоненциальному закону, так как оно зависит (согласно неравенству одностадийного синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция) от значения скорости $K_S C_{\infty}$, меняющейся в зависимости от температуры по этому же закону. Как по-

Таблица 4.24

Наличие фазы $C_2SH(A)$ в составе продуктов твердения ИКЦ
(двухстадийная схема синтеза НОГСК)

S_{SO} , см ² /г	CaO/SiO ₂	Температура твердения, °C ($\tau = 2$ сут)			
		120	140	160	180
1460	0,2	Да	Да		
	0,4	Да	Да		
	0,6	Да	Да	Да	Да
	0,8	Да	Да	Да	Да
	1,0	Да	Да	Да	Да
4800	0,5				
	0,4	Да			
	0,6	Да	Да		
	0,8	Да	Да		
	1,0	Да	Да	Да	
13350	0,2				
	0,4				
	0,6	Да			
	0,8	Да			
	1,0	Да	Да		

Характеристики известково-песчаных цементов и значение критерия при переходе от одностадийного синтеза к двухстадийному

Температура твердения, °C	$K_S C_{CaO} \cdot 10^{11},$ г/(см ² · с)	$S_{SO}, \text{см}^2/\text{г}$	CaO/SiO ₂	Значение критерия $K_r \cdot 10^5, 1/\text{с}$
120(393)	44,6	4800	0,3	0,74
	44,6	8350	0,5	
140(413)	112,5	4800	0,5	1,08
	112,5	8350	0,9	
160(433)	260,0	1460	0,5	1,39
	260,0	4800	0,9	
180(453)	560,0	1460	0,5	1,64

казали расчеты, экспоненциальная зависимость хорошо описывает изменение полученной экспериментально величины K_r от температуры:

$$K_r = K_{r_0} e^{-A/T}, \quad (4.30)$$

где K_{r_0} — предэкспоненциальный множитель, 1/с;

A — постоянная, град.

Для неизвестных величин A и K_{r_0} при коэффициенте детерминации 0,98 получены следующие значения:

$$A = 2364,545 \text{ К};$$

$$K_{r_0} = 0,00316 \text{ 1/с}.$$

На основании выражения (4.30) можно рассчитать значения критерия K_{r_0} для произвольной температуры, которые наряду со значением скорости взаимодействия извести с песком и удельной поверхностью песка будут являться параметрами для проектирования составов (C/S) известково-песчаных цементов (табл. 4.26).

Наиболее удобно представить полученные данные по величинам K_{r_0} в виде номограммы, по которой вести выбор составов C/S известково-песчаных композиций в зависимости от температуры твердения и удельной поверхности кварцевого песка (S_{SO}). Номограмма для температур твердения 120, 140, 160, 180 °C пока-

**Значения критерия одностадийного синтеза
низкоосновных гидросиликатов кальция в системе**

Температура твердения, °C	120	140	160	180	200
$K_n \cdot 10^5$, 1/с	0,77	1,03	1,34	1,71	2,13

ана на рис. 4.6. На ней нанесены ограничительные прямые (0–2) для C/S, уравнения которых получены путем модификации неравенства одностадийного синтеза к виду:

$$C/S \leq \frac{K_S C_{C\infty}}{K_r} S_{SO}, \quad (4.31)$$

который представляет собой уравнения прямых, проходящих через начало координат. Подставляя численные значения величин

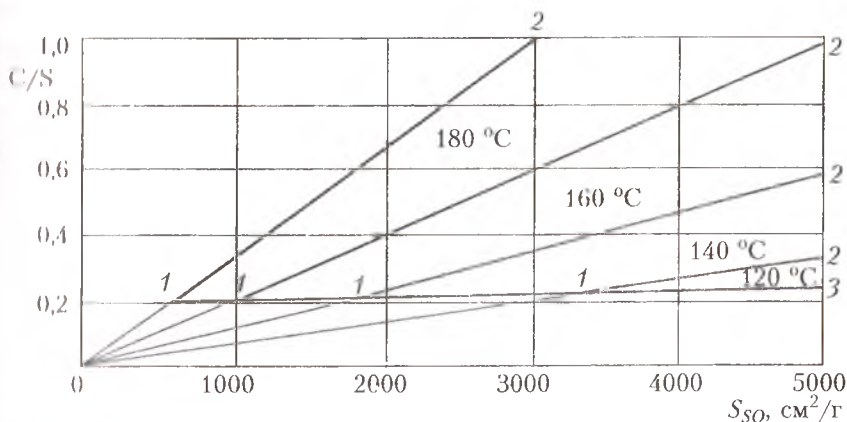


Рис. 4.6. Номограмма для выбора составов известково-песчаных тампонажных композиций для температур 120–180 °C:

1–3 — рабочая область для выбора составов известково-песчаных тампонажных композиций (при соответствующей температуре)

$K_S C_{C\infty}$ и C/S , для соответствующих температур, получим набор ограничительных прямых (0–2) для данных температур:

$$\begin{aligned} C/S|_{120} &= 58 \cdot 10^{-6}; \\ C/S|_{140} &= 109 \cdot 10^{-6}; \\ C/S|_{160} &= 194 \cdot 10^{-6}; \\ C/S|_{180} &= 327 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Рабочие зоны для выбора составов известково-песчаных тампонажных композиций при соответствующих температурах на номограмме ограничены (сверху) прямыми 0–2, уравнения которых имеют вид:

$$C/S = K^1 S_{SO},$$

где K^1 — константа, равная $K_S C_{C\infty}/K_r$; а снизу — прямой $C/S = 0,2$.

Таблица 4.27

Значения количества гидросиликатной связки и гидроксида кальция в единице объема камня

$S_{SO}, \text{см}^2/\text{г}$	CaO/SiO_2	Количество гидросиликатной связки в единице объема камня, %	Содержание CaO в единице объема камня, $\text{г}/\text{см}^3$
1460	0,2	15	0,14
	0,4	20	0,20
	0,6	23	0,23
	0,8	24	0,24
	1,0	27	0,27
4800	0,2	13	0,13
	0,4	19	0,18
	0,6	22	0,22
	0,8	23	0,23
	1,0	24	0,24
8350	0,2	12	0,11
	0,4	18	0,17
	0,6	20	0,20
	0,8	22	0,23
	1,0	23	0,23
Портландцемент (В/Ц) = 0,5			0,72

Ограничение снизу обусловлено малым количеством гидросиликатной связки в единице объема цементного камня и малым количеством СаО, определяющим коррозионную стойкость камня в условиях выщелачивания (табл. 4.27).

Таким образом, рабочие области для выбора составов известково-кремнеземистых тампонажных композиций удовлетворяют требованию получения термостойкого (так как находятся в зонах одностадийного синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция), коррозионно-стойкого (так как находятся в зонах с $pH < 11,2$), прочного (с прочностью камня при изгибе более 3,0 МПа) цементного камня в за- и межколонном пространстве нефтяных и газовых скважин.

4.4.2. МЕТОДИКА ПРОЕКТИРОВАНИЯ СОСТАВОВ ИКЦ ДЛЯ ТЕМПЕРАТУР НИЖЕ 120 °С

Применение известково-кремнеземистых цементов не ограничивается температурным интервалом выше 120 °С. Их можно применять вплоть до температур 60 °С и ниже, но выбор осуществлять по другой методике, поскольку фаза $C_2SH(A)$ при $T < 120$ °С не образуется.

Проектировать составы тампонажных известково-кремнеземистых композиций при температуре ниже 120 °С нужно, исходя из условия обеспечения требуемых прочностных характеристик камня. Для этого необходимо экспериментальным путем определять величину $K_S C_{\infty} S_{SO} = A$, которую можно представить в виде:

$$A = K_{SO} e^{-E_s / RT} S_{SO} C_{\infty}. \quad (4.32)$$

Зная величину A для кремнеземистого компонента с известной скоростью взаимодействия с известью, можно определить необходимую удельную поверхность, которая обеспечит необходимую прочность камня при конкретной температуре.

Рассмотрим методику проектирования на примере двух типов ИКЦ: известково-золяного и известково-глиежного (известь + горелая порода).

Значения параметра A для различных кремнеземсодержащих компонентов ($A \cdot 10^5, 1/с$)
(температурные зоны рационального применения)

Темпера- тура твёрдения °C	Удельная поверхность, см ² /г											
	зола			горелой породы				кварцевого песка				
	1500	3000	4800	6900	1500	3000	4800	6900	1500	3000	4800	6900
20	0,07	0,14	0,23	0,32	0,06	0,12	0,19	0,27	0,00097	0,0095	0,00312	0,00448
40	0,13	0,26	0,43	0,61	0,12	0,24	0,38	0,55	0,00495	0,0090	0,01584	0,02277
50	0,19	0,38	0,60	0,87	0,16	0,33	0,53	0,76	0,01050	0,021	0,0336	0,0483
60	0,24	0,48	0,77	1,11	0,22	0,44	0,72	1,03	0,02	0,04	0,07	0,10
70	0,32	0,64	1,03	1,48	0,28	0,57	0,91	1,31	0,0405	0,0081	0,13	0,19
80	0,41	0,82	1,31	1,88	0,39	0,78	1,25	1,79	0,08	0,16	0,24	0,35
90	0,52	1,03	1,65	2,37	0,51	1,02	1,63	2,35	0,14	0,27	0,44	0,63
100	0,66	1,32	2,11	3,03	0,64	1,28	2,05	2,95	0,24	0,48	0,77	1,10
110	0,80	1,6	2,56	3,69	0,79	1,59	2,54	3,65	0,41	0,82	1,30	1,86
120	0,98	1,97	3,16	4,54	1,01	2,02	3,22	4,62	0,70	1,40	2,24	3,22
130	1,19	2,38	3,81	5,48	1,22	2,43	3,88	5,59	1,07	2,16	3,44	4,95
140	1,43	2,86	4,58	6,59	1,50	3,00	4,80	6,90	1,68	3,36	5,38	7,73
160	2,01	4,02	6,43	9,25	2,16	4,32	6,91	9,94	3,9	7,8	12,48	17,94
180	2,74	5,49	8,78	12,6	3,03	6,06	9,7	13,94	8,54	17,08	27,21	39,26

Для этого воспользуемся данными табл. 4.21. Рассчитаем значения величины золы-унос и горелой породы для различных удельных поверхностей (табл. 4.28). В эту же таблицу внесем некоторые результаты расчета параметра для кварцевого песка. Расчетные формулы при этом следующие.

$$A_{\text{кв.пес}} = 0,88e^{-62406/8,314T} \cdot 10^{11} S_{\text{SO}}; \quad (4.33)$$

$$A_{\text{гор.пор}} = 0,28 \cdot 10^{-5} e^{-27245/8,314T} \cdot 10^{11} S_{\text{SO}}; \quad (4.34)$$

$$A_{\text{з,у}} = 0,153 \cdot 10^{-5} e^{-25345/8,314T} \cdot 10^{11} S_{\text{SO}}. \quad (4.35)$$

Согласно экспериментальным данным для получения камня, имеющего предел прочности при изгибе не менее 3,0 МПа, значение показателя (A) должно быть не менее $(1,0-1,3) \cdot 10^{-5}$. Используя эту величину как критическую, легко для различных кремнеземсодержащих компонентов определить технологию обработки кремнеземистого компонента и сделать рациональный вывод состава.

4.5. ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРА ИЗ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

Известково-кремнеземистые тампонажные растворы готовят путем затворения расчетным количеством воды предварительно приготовленной сухой смеси из извести-пушонки и песка. Такие растворы характеризуются недостаточной водоудерживающей способностью, хотя она выше, чем у растворов, при той же плотности, на основе других вяжущих. Это объясняется тем, что кристаллический $\text{Ca}(\text{OH})_2$, обладая незначительной удельной поверхностью ($3000-5000 \text{ см}^2/\text{г}$) и небольшой растворимостью ($1,2 \text{ г/дм}^3$), не образует структуры в растворе. Кристаллическая пушонка плохо адсорбирует воду, не проявляет коллоидных свойств. Лишь при достаточно длительной обработке водой можно оводнить ее.

Гашение извести большим количеством воды приводит к образованию водной суспензии, обладающей специфическими свойствами коллоидных систем, в частности предельным напряжением сдвига и высокй водоудерживающей способностью.

В этой связи перспективной является возможность получения известково-кремнеземистых растворов на основе извести, гашеной в тесто (минуя стадию пушонки). Следует указать также, что гидроксид кальция, появляющийся в процессе гидролиза, является более активным во взаимодействии с кремнеземом, чем гидроксид кальция в извести-пушонке. В работах Ю. М. Бутта показано [97], что прочность образцов с одинаковым объемным весом получается выше в том случае, если известь гасится непосредственно при изготовлении смеси и формировании образца, а не применяется уже загашенной заранее (табл. 4.29). Столь существенное различие в прочности образцов объясняется различной дисперсностью частиц извести, реагирующей с кремнеземом. При затворении водой сухой смеси из негашеной извести и песка происходит процесс гашения с последующим структурированием, сопровождающимся интенсивным загустеванием раствора.

Для сохранения необходимой подвижности тампонажного раствора, приготовленного по данному способу, приходится увеличивать его водосодержание, что приводит к увеличению водоотделения раствора и падению прочности камня. Кроме того, часть извести в процессе гашения расходуется на образование и рост крупных кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на поверхности кремнеземистого

Таблица 4.29

Прочность при сжатии прессованных образцов с 20 % извести, твердевших при 175 °С

Тип извести	Плотность раствора, г/см ³	Длительность обработки, ч	Прочность, МПа
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,82	8	27,5
CaO	1,86	8	41,0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,93	24	32,0
CaO	1,9	24	51,0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,41	24	14,0
CaO	1,38	24	18,5

компонента, как на подложке, (гетерогенное) зародышеобразование на поверхности твердой фазы и выходит из раствора, в результате чего последний становится малоструктурированным, обладающим низкой седиментационной устойчивостью.

Качественные известково-кремнеземистые тампонажные растворы, обладающие высокой седиментационной устойчивостью, образующие высокопрочный камень, можно получить, если первоначально в жидкости затворения, взятой в количестве, обеспечивающем необходимую подвижность тампонажного раствора, развести известковый компонент, а затем в полученное известковое молоко добавить необходимое количество кремнеземсодержащего компонента. При гашении извести в тесто в растворе образуются частицы гидроксида кальция коллоидной степени дисперсности с высокой удельной поверхностью (до $5,0 \text{ м}^2/\text{г}$), которые структурируют вокруг себя свободную воду и создают коагуляционную структуру, имеющую прочность, достаточную для удержания во взвешенном состоянии частиц кремнеземистого компонента, вводимого в известковое молоко.

Проверку предлагаемого способа осуществляли на ИКЦ с молотым кварцевым песком с удельной поверхностью $4800 \text{ см}^2/\text{г}$. В качестве жидкости затворения использовали водопроводную воду.

Результаты приведены в табл. 4.30, из которой видно, что седиментационная устойчивость раствора и камня значительно превышает аналогичный показатель раствора и камня, полученных традиционным способом приготовления, при одинаковой плотности раствора.

Преимущество предлагаемого способа приготовления известково-кремнеземистых тампонажных растворов можно видеть при приготовлении различных ИКЦ.

В частности, рассмотрим результаты четырех составов цемента: два на основе извести и кварцевого песка (№ 1 и 2), два на основе извести и горелой породы (№ 3 и 4) (табл. 4.31). Экспериментальные работы включали в себя изучение и оценку: фазового состава по данным рентгеноструктурного анализа; прочности камня при изгибе и сжатии, полученной на испытательной машине

Влияние способа приготовления ИКЦ на свойства раствора и камня

Способ приготовления	$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$	В/Т	$\rho_{\text{пл. р.}}$ кг/м ³	Водо-отделение, %	Прочность на изгиб, МПа, в возрасте			
					T = 150 °C		T = 180 °C	
					2 сут	28 сут	2 сут	28 сут
(CaO+H ₂ O) + SiO ₂	1 : 3	1,00	1440	2,3	4,50	6,10	6,15	6,35
(CaO+H ₂ O) + SiO ₂	1 : 4	0,82	1480	2,5	5,00	6,20	5,55	6,15
(CaO+H ₂ O) + SiO ₂	1 : 5	0,73	1530	2,6	4,38	5,65	4,05	5,30
(CaO + SiO ₂) + H ₂ O	1 : 3	1,00	1440	4,6	3,85	4,15	5,78	5,20
(CaO + SiO ₂) + H ₂ O	1 : 4	0,82	1480	5,15	4,10	4,85	4,88	5,20
(CaO + SiO ₂) + H ₂ O	1 : 5	0,73	1530	5,05	3,65	4,30	4,64	5,00

Примечание. (CaO + H₂O) + SiO₂ — приготовление известковой суспензии с последующим добавлением песка; (CaO + SiO₂) + H₂O — затворение водой сухой смеси негашеной извести и песка.

Instron; микроструктуры камня при помощи растровой электронной микроскопии; структуры порового пространства методом ртутной порометрии.

Результаты экспериментов по изучению известково-песчаных цементов приведены в табл. 4.31 и на рис. 4.7.

Фазовый состав продуктов твердения обоих составов одинаков и представлен низкоосновными гидросиликатами кальция типа CSH(V) ($d/n = 12,5; 3,04; 2,80; 1,816; 1,67; 1,40 \text{ \AA}$), близки и значения пористости камня (45,6 и 46,5 % соответственно). В то же время прочность камня при изгибе состава № 2 превышает прочность (хотя и незначительно) состава № 1 (3,58 МПа против 3,05 МПа), а прочность при сжатии состава № 2 намного превосходит прочность состава № 1 (8,56 МПа против 4,5 МПа).

Улучшение прочностных характеристик камня, полученного по предлагаемому способу, объясняется оптимизацией его микроструктуры (рис. 4.8), более равномерным распределением гидросиликатной связки в объеме камня с одновременным уменьшением размеров новообразований, приводящих к увеличению числа контактов между ними. Данные ртутной порометрии свидетель-

Таблица 4.31

Состав известково-кремнеземистых цементов и свойства полученного камня ($\tau = 48$ ч), $T = 120^\circ\text{C}$

№ об- разца	Состав цемента	Способ приготовления раствора	Прочность камня, МПа		Пори- стость, %	Распределение пор по размерам, %					
			при изгибе	при сжатии		Менее 100	100- 500	500- 1000	1000- 5000	5000- 10000	Более 10000
1	$(\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2) + \text{H}_2\text{O}$ $S_{\text{SO}} = 4800 \text{ см}^2/\text{г}$, $\text{C}/\text{S} = 0,2$	Сухое смешивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с SiO_2 с последующим затворением водой	3,05	4,50	45,6	5	41	22	28	4	—
2	$(\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}) + \text{SiO}_2$ $S_{\text{SO}} = 4800 \text{ см}^2/\text{г}$, $\text{C}/\text{S} = 0,2$	Гашение CaO в жидкости затво- рения с последую- щим добавлением SiO_2	3,58	8,56	46,5	7	93	—	—	—	—
3	$(\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{ГП}) + \text{H}_2\text{O}$ $S_{\text{SO}} = 4280 \text{ см}^2/\text{г}$, $\text{CaO}/\text{ГП} = 0,2$	Сухое смешивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с ГП с последующим затворением водой	0,87	1,50	44,0	7	19	6	30	21	17
4	$(\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}) + \text{ГП}$ $S_{\text{SO}} = 4280 \text{ см}^2/\text{г}$ $\text{CaO}/\text{ГП} = 0,2$	Гашение CaO в жидкости затво- рения с последую- щим добавлением ГП	1,07	2,34	49,6	5	22	10	57	5	1

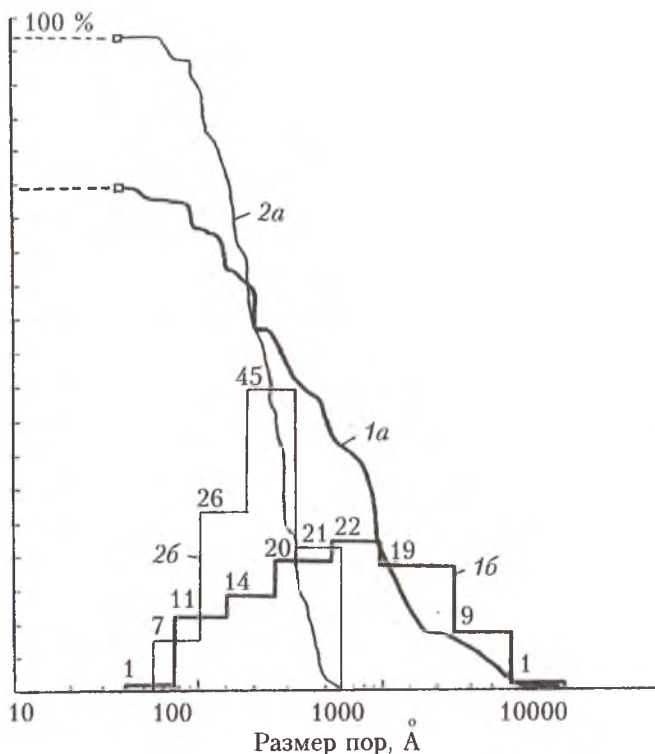


Рис. 4.7. Влияние способа приготовления раствора ИКЦ (с кварцевым песком) на структуру камня ($C/S = 0,2$; $S_{SO} = 4800 \text{ см}^2/\text{г}$; $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 2 \text{ сут}$):

1 — $(\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2) + \text{H}_2\text{O}$; $\sigma_{\text{из}} = 3,05 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{сж}} = 4,5 \text{ МПа}$; $\Pi = 45,55 \%$;
 2 — $(\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}) + \text{SiO}_2$; $\sigma_{\text{из}} = 3,58 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{сж}} = 8,56 \text{ МПа}$; $\Pi = 46,53 \%$;
 а — интегральная пористость; б — гистограмма дифференциальной пористости

ствуют о том, что происходит значительное перераспределение структуры порового пространства (табл. 4.31, рис. 4.7). Затворение на известковом молоке приводит к тому, что поры величиной 500 Å и более исчезают совсем, тогда как при старой технологии существуют поры размером до 10000 Å .

Таким образом, равномерное распределение гидросиликатной связки в объеме камня, уменьшение размеров новообразова-

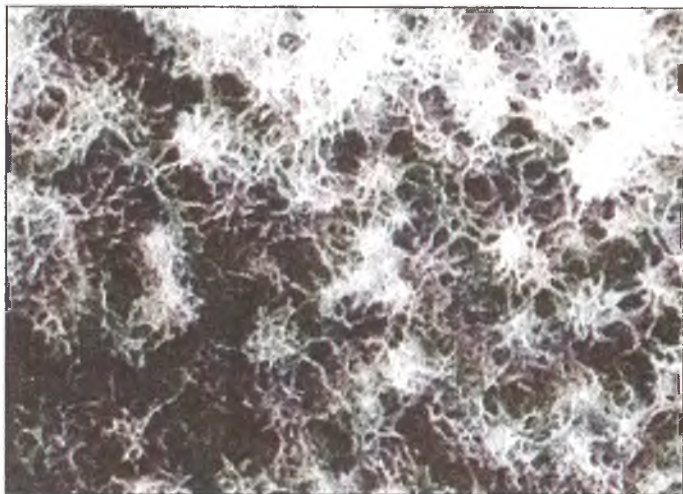
a*б*

Рис. 4.8. Микроструктура известково-песчаного цементного камня ($\times 2000$) ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 48\text{ ч}$; $C/S = 0,2$; $S_{SO} = 4800\text{ см}^2/\text{г}$):

a — сухое смешение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 с последующим затворением водой ($\sigma_{\text{из}} = 3,1\text{ МПа}$; $\sigma_{\text{сж}} = 4,5\text{ МПа}$); *б* — гашение CaO в жидкости затворения с последующим добавлением SiO_2 ($\sigma_{\text{из}} = 3,1\text{ МПа}$; $\sigma_{\text{сж}} = 4,5\text{ МПа}$)

ний и перераспределение структуры порового пространства в сторону уменьшения размеров пор вызывает повышение прочности камня при изгибе и сжатии.

Фазовый состав продуктов твердения составов (№ 3 и 4), включающих известь и молотую горелую породу (табл. 4.31) одинаков и представлен низкоосновными гидросиликатами кальция типа $\text{CSH}(\text{B})$ ($d/n = 12,5; 3,04; 2,80; 1,816; 1,67; 1,40 \text{ \AA}$) и гидрогранатами кальция типа $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{(6-2x)}$ ($d/n = 5,061; 4,383; 3,313; 3,1; 2,776; 2,53; 2,431; 2,263; 2,011; 1,780; 1,719; 1,636; 1,549 \text{ \AA}$). Пористость камня примерно одинакова (44 и 49,6 % соответственно), однако прочность камня при изгибе и сжатии у состава № 4 (1,07 и 2,34 МПа) выше, чем у состава № 3 (0,87 и 1,50 МПа).

Анализ структуры образцов по данным растровой электронной микроскопии (рис. 4.9) позволяет сделать вывод о том, что при использовании горелой породы по новой технологии приготовления раствора также обеспечивается более равномерное распределение гидросиликатно-гидрогранатной связки в единице объема камня с одновременным уменьшением размеров новообразований, что приводит к значительному увеличению числа контактов между ними. По данным ртутной порометрии происходит перераспределение структуры порового пространства. Гистограммы распределения пор по размерам (рис. 4.10) показали значительное сокращение (до 6 %) количества пор, размер которых превышает 5000 $\text{\AA}$ за счет увеличения количества пор меньшего диаметра.

Таким образом, способ приготовления известково-кремнеземистых тампонажных растворов с предварительным гашением CaO в жидкости затворения с последующим добавлением кремнеземистого компонента способствует перераспределению структуры порового пространства в сторону уменьшения размеров пор и увеличению прочности цементного камня. Особое внимание следует обратить на изменение характеристики порового пространства. В главе 2 было показано, что одним из факторов, обеспечивающих долговечность цементного камня в сероводородсодержащей среде, является оптимизация структуры затвердевшего камня. Если сравнить обоснованные там требования с ре-

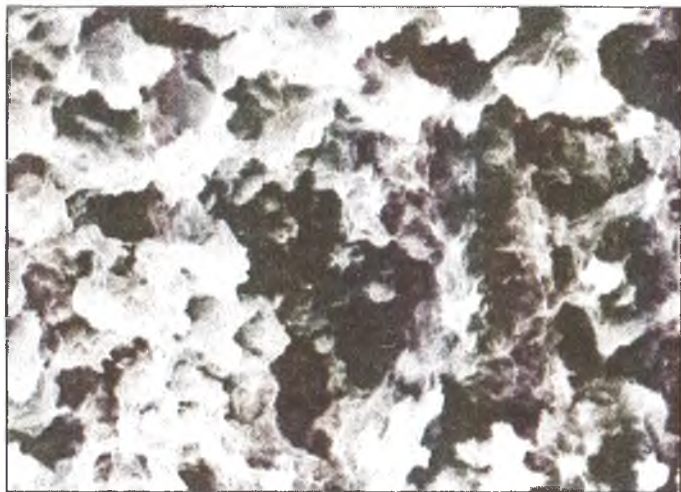
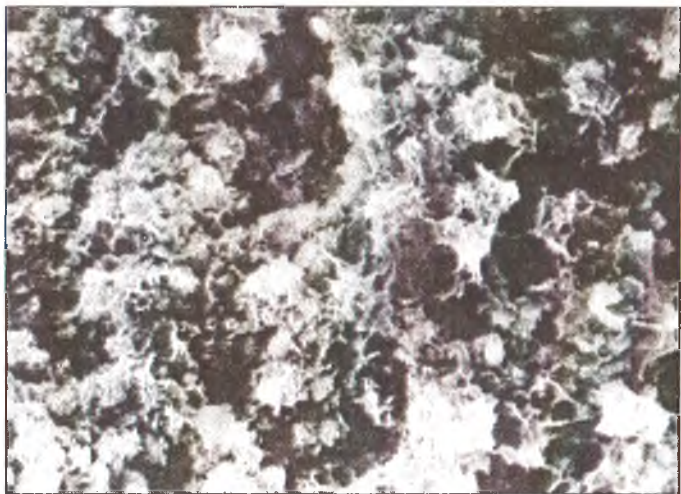
a*б*

Рис. 4.9. Микроструктура образцов на основе СаО–горелая порода– H_2O ($\times 2000$) ($T = 120^\circ\text{C}$; $\tau = 48$ ч; $\text{СаО/ГП} = 0,2$; $S_{0\text{гп}} = 4280 \text{ см}^2/\text{г}$): *a* — сухое смешение $\text{Са}(\text{ОН})_2$ и горелой породы с последующим затворением водой ($\sigma_{\text{из}} = 0,87 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{сж}} = 1,5 \text{ МПа}$); *б* — гашение СаО в жидкости затворения с последующим добавлением горелой породы ($\sigma_{\text{из}} = 1,07 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{сж}} = 2,3 \text{ МПа}$)

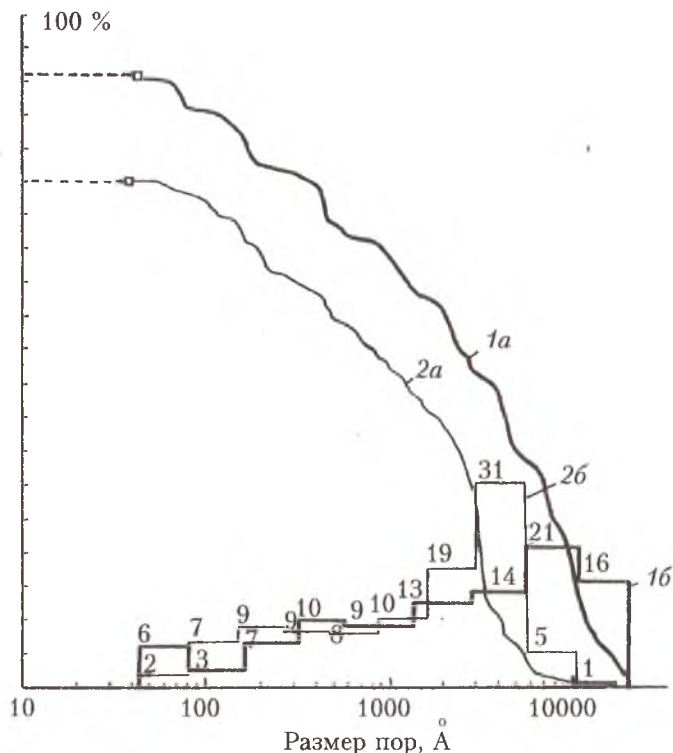


Рис. 4.10. Влияние способа приготовления раствора ИКЦ (с горелой породой) на структуру камня ($C/S = 0,2$; $S_{SO} = 4280 \text{ см}^2/\text{г}$; $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 2 \text{ сут}$):

1 — $(\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{ГП}) + \text{H}_2\text{O}$; $\sigma_{\text{из}} = 0,87 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{сж}} = 1,5 \text{ МПа}$; $\Pi = 43,97 \%$;
 2 — $(\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}) + \text{ГП}$; $\sigma_{\text{из}} = 1,07 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{сж}} = 2,34 \text{ МПа}$; $\Pi = 69,58 \%$;
 a — интегральная пористость; б — гистограмма дифференциальной пористости

результатами, полученными в данном параграфе, то легко увидеть, что предлагаемая технология может быть ключом к решению многих проблем, связанных с повышением долговечности цементного камня.

Глава 5

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В.В.Семин

Рассмотренные ранее свойства ИКЦ дают наглядное представление о его преимуществах перед традиционно применяемыми цементами. Естественно, что известково-кремнеземистым цементам присущи и недостатки. В первую очередь, это относится к гигроскопичности извести, что создает определенные трудности при транспортировке и хранении цемента. Не решен в достаточной степени вопрос применения ИКЦ при температурах ниже 60 °С. Кроме того, к настоящему времени отсутствует серийный выпуск известково-кремнеземистых цемента. Часть этих вопросов находится в стадии решения и организации производства. В то же время есть возможность уже сейчас, до начала серийного выпуска ИКЦ, вести его внедрение в производство, используя имеющиеся смеси на основе извести и песка (используемые в строительстве).

Проведенными теоретическими и экспериментальными исследованиями показано, что ИКЦ хорошо сочетается с другими видами цемента, придавая им новые свойства, усиливая их положительные качества и в конечном итоге обеспечивая лучшее качество разобщения пластов.

5.1. ПРИМЕНЕНИЕ ИКЦ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ШЛАКОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Применение шлаковых цемента для крепления глубоких скважин явилось результатом поиска новых вяжущих после того,

как выявилась непригодность портландцемента при температурах выше 100 °С. Простота приготовления, высокая коррозионная стойкость продуктов твердения в агрессивных средах, устойчивость к термической деструкции — эти факторы способствовали широкому внедрению вяжущих на шлаковой основе и их заслуженному признанию.

В то же время опыт массового применения выявил и некоторые недостатки (см. п. 1.3.2), которые в условиях ужесточения требований к качеству крепи скважин могут стать серьезным тормозом в их использовании.

Для улучшения свойств шлаковых вяжущих мы предлагали использовать известково-кремнеземистые цементы. Это основано на следующем. Добавка песка к доменным шлакам, используемым при креплении скважин, естественна, и ее необходимость рассматривалась выше. Какова же роль известкового компонента? Во-первых, это активация процесса гидратации шлака. Сущность "щелочного возбуждения" заключается в щелочной коррозии плотной коллоидной пленки, образовавшейся на поверхности стекловидного шлака и затрудняющей диффузию воды к шлаковому зерну. Введение небольшого количества щелочных активаторов дает своеобразный толчок, нарушающий термодинамически неустойчивое равновесие шлакового стекла. Например, при введении 5–10 % извести в шлак уже при обычной температуре образуются низкоосновные волокнистые гидросиликаты $(0,8-1,35) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times \times \text{SiO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [98]. Следовательно, известковый компонент выступает как сильный активатор твердения шлаков. По сравнению с вяжущим ШПЦС-120, в котором тоже использован принцип щелочного возбуждения, активация наступает раньше и проявляется глубже, так как раствор насыщается ионами OH^- и приобретает высокий pH уже на стадии приготовления за счет ускоренной гидратации извести. Это приводит к повышенному темпу набора прочности, изменения степени гидратации. Вторым важным моментом, обусловившим выбор ИКЦ в качестве добавки — модификатора шлаковых вяжущих, является возможность существенного улучшения структуры порового пространства за счет повы-

шения количества твердой фазы в единице объема на ранних стадиях твердения и связанное с этим повышение седиментационной устойчивости. Третье — известково-кремнеземистые композиции, имея свои особенности гидратации, не подвержены контракции, и естественно, ввод их в шлаковые вяжущие уменьшит эти явления в них. Не следует исключать и возможность получения низкоосновных гидросиликатов кальция в одну стадию при использовании шлаковых вяжущих, модифицированных ИКЦ оптимального состава.

В качестве базового вяжущего предложено использовать шлакопесчаную смесь типа ШПЦС-200, выпускавшуюся серийно на базе Константиновского шлака. Ее выбор обусловлен тем, что продукты твердения ШПЦС-200 обладают повышенной термостойкостью, а также сероводородостойкостью. Поиск других сырьевых компонентов привел к выбору в качестве ИКЦ композиции, выпускаемой СПО "Сода" под маркой ИВС (известковая вяжущая смесь), представляющей собой продукт совместного помола обожженного твердого остатка отходов содового производства и кварцевого песка при $C/S = 0,5$. Химический и минералогический составы твердого остатка содового производства приведены в табл. 5.1 и 5.2 и подробно описаны в [37]. В составе продукта обжига также содержится небольшое количество MgO , который вносит вклад в достижение эффекта расширения. Образующийся при гидратации CaO высокодисперсный гидроксид кальция обеспечивает повышение седиментационной устойчивости тампонажного раствора. Оптимизация состава шлакоизвестково-кремнеземистого цемента была выполнена с помощью метода Лагранжа. Критериями оптимизации являлись прочность при изгибе ($\sigma_{из}$) и газопроницаемость (K_r) затвердевшего камня в различные сроки твердения.

Корреляционные зависимости представлены уравнениями:

$$\sigma_{из} = 131,4 - 1,2C_1 - 1,35C_2 + 0,19\tau - 0,0009C_1^2 + 0,00065C_2^2 - 0,0021\tau^2,$$

$$K_r = (-361,4 + 3,4C_1 + 3,79C_2 - 0,34\tau - 0,002C_1^2 - 0,0015C_2^2 + 0,0021\tau^2) \cdot 10^{-15}.$$

Таблица 5.1

Состав твердого остатка отходов содового производства, %

Соединения	CaO _{общ}	CaO _{акт}	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	Cl ⁻	SO ₃ ²⁻	CO ₂	П. п. п.
Необожженный твердый остаток	43,3	10,5	3,31	3,76	0,67	2,11	1,31	4,5	1,79	15,8	21,41
Обожженный твердый остаток (T = 950 °C)	73,5	46,6	8,04	7,95	0,98	2,05	0,93	3,4	—	—	3,93

Минералогический состав твердого остатка

Компонент	Количество, %	Компонент	Количество, %
CaCO_3	46,30–58,70	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,33–11,00
MgCO_3	5,12–8,45	$\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$	3,40–4,55
$\text{CaO}_{\text{св}}$	5,40–9,36	Остальное	33,00–7,15

Корреляционные отношения равны 0,95 и 0,84 соответственно. Функция Лагранжа была представлена в виде

$$F(C_1, C_2, \tau, \lambda) = \sigma_{\text{из}} + K_r, \quad (5.1)$$

где C_1 — содержание ШПЦС-200;

C_2 — содержание ИВС;

λ — множитель Лагранжа.

Решением системы уравнений, включающих множитель Лагранжа, относительно C_1 , C_2 и τ методом Брауна показано, что максимум прочности и минимум проницаемости достигается при соотношении компонентов $C_1 = 63,7\%$; $C_2 = 36,3\%$ через 27 ч твердения. Эксперименты, проведенные при данных соотношениях C_1 и C_2 , подтвердили правильность выводов. В дальнейшем, большая часть экспериментов проведена на цементе оптимального состава (65 % ШПЦС + 35 % ИВС). Мы полагали, что небольшое отклонение от расчетных цифр не будет иметь принципиального значения.

С целью изучения кинетики фазообразования определяли фазовый состав продуктов твердения шлакоизвестково-кремнеземистого цемента оптимального состава, через 4, 12, и 24 ч твердения при температуре 120 °С.

Анализ рентгенограмм (рис. 5.1) показывает, что основной структурообразующей фазой камня, начиная с самых ранних сроков твердения, является низкоосновный гидросиликат кальция ($\text{CSH}(\text{B})(d/n = 12,5; 3,07; 1,83; 1,67 \text{ \AA})$), также фиксируются слабые линии, относящиеся к тоберморитовому гелю ($d/n = 3,05; 2,78 \text{ \AA}$).

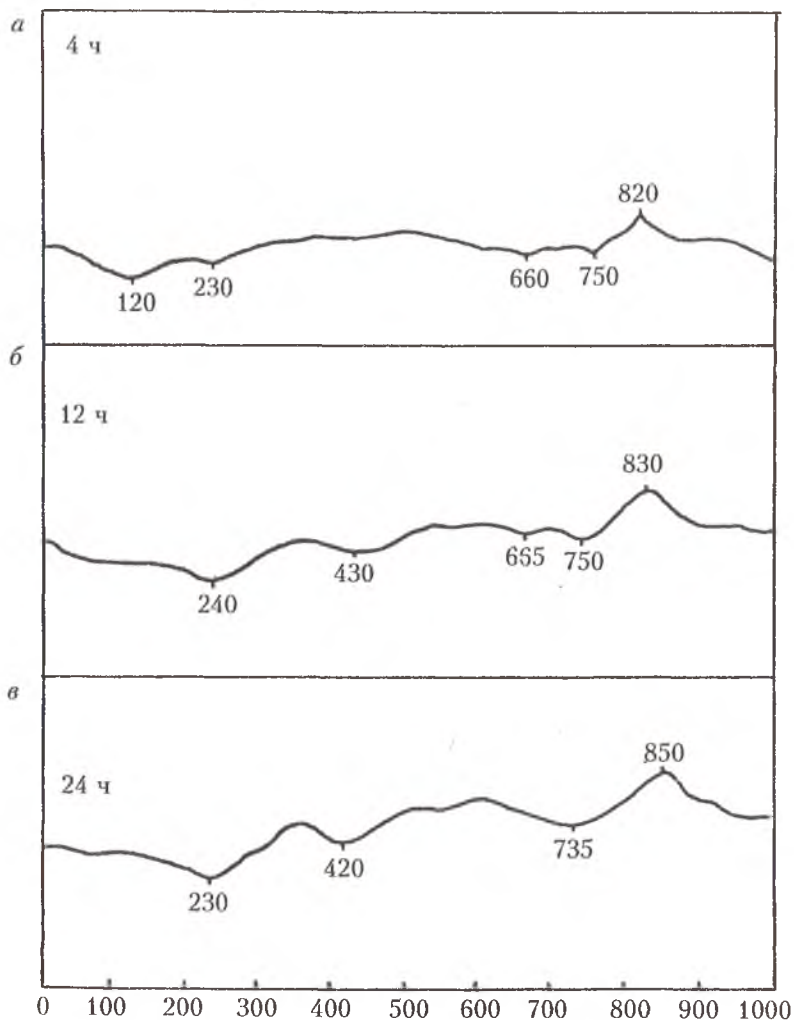


Рис. 5.2. Термограммы продуктов твердения шлакоизвестково-кремне-земистого цемента ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4, 12, 24\text{ ч}$)

промежуточной стадии формирования высокоосновных гидросиликатов кальция.

Результаты исследования фазового состава продуктов твердения цементного камня после 48 ч твердения при температурах 80, 120, 150 °С показаны на рис. 5.3 и 5.4. При температуре 80 °С продукты твердения представлены CSH(B) ($d/n = 12,5; 3,07; 1,67 \text{ \AA}$), тоберморитовым гелем (слабые линии $d/n = 3,05; 2,78 \text{ \AA}$), небольшим количеством гидроксида кальция ($d/n = 4,93; 3,11 \text{ \AA}$). Фиксируются интенсивные пики кремнезема ($d/n = 4,24; 3,34; 2,46; 2,28; 1,81 \text{ \AA}$). С ростом температуры до 120 °С на рентгенограмме проявляются эффекты, соответствующие гидрогранату $C_3AS_{0,5}H_5$ ($4,4; 2,44 \text{ \AA}$), тобермориту $C_5S_6H_5$ ($d/n = 11,0; 5,6; 3,07; 2,97; 2,8; 1,67 \text{ \AA}$), резко снижается интенсивность линий кремнезема, который в большей части переходит в связанное состояние. При 150 °С состав продуктов твердения представлен также низкоосновными гидросиликатами кальция, гидрогранатами, которые, однако, имеют некоторые отличия от структурообразующих фаз при низких температурах. Линии, соответствующие тобермориту, на рентгенограмме (рис. 5.3в) при 150 °С немного сдвинуты, что позволяет сделать вывод об образовании Al-замещенного тоберморита ($d/n = 11,3; 5,5; 3,04; 2,07 \text{ \AA}$). Появляются гидрогранаты состава C_3ASH_4 , обладающие дифракционной характеристикой ($d/n = 1,35; 3,08; 1,99 \text{ \AA}$). Прослеживаются слабые линии кварца.

По данным термографии при росте температуры твердения от 80 до 150 °С наблюдается повышение закристаллизованности новообразований. На термограмме, соответствующей температуре твердения 150 °С, просматривается экзоэффект при 880 °С, который можно отнести к Al-замещенному тобермориту. Эндоэффект при 420 °С, отвечающий разложению гидрогранатов, четко фиксируется на термограммах "б" и "в" (рис. 5.4).

Таким образом, фазовый состав продуктов твердения шлакоизвестково-кремнеземистого цемента свидетельствует о термической стабильности и коррозионной стойкости цементного камня.

Исследования состава гидратных фаз нескольких вариантов вяжущей композиции с различным содержанием добавки ИВС показали, что существенно фазовый состав не изменяется с увели-

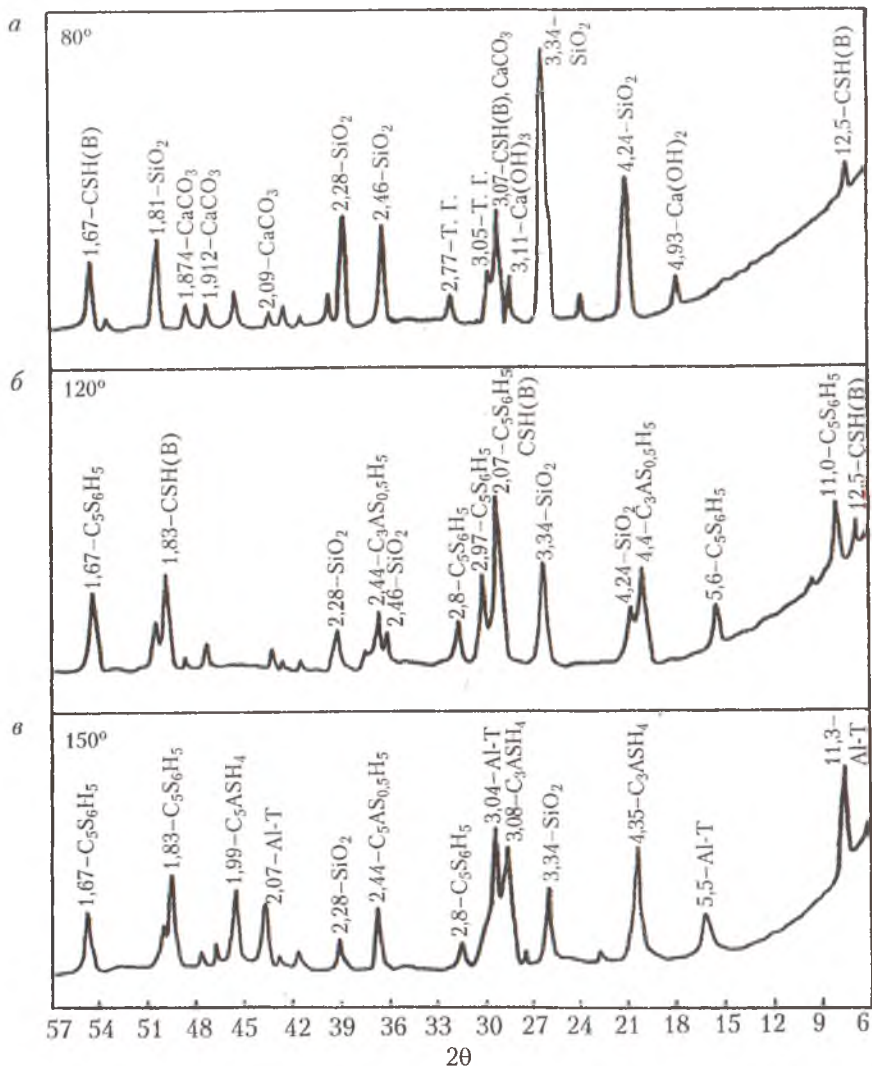


Рис. 5.3. Рентгенограммы продуктов твердения шлакоизвестково-кремнеземистого цемента ($T = 80, 120, 150^\circ\text{C}$, $\tau = 48$ ч)

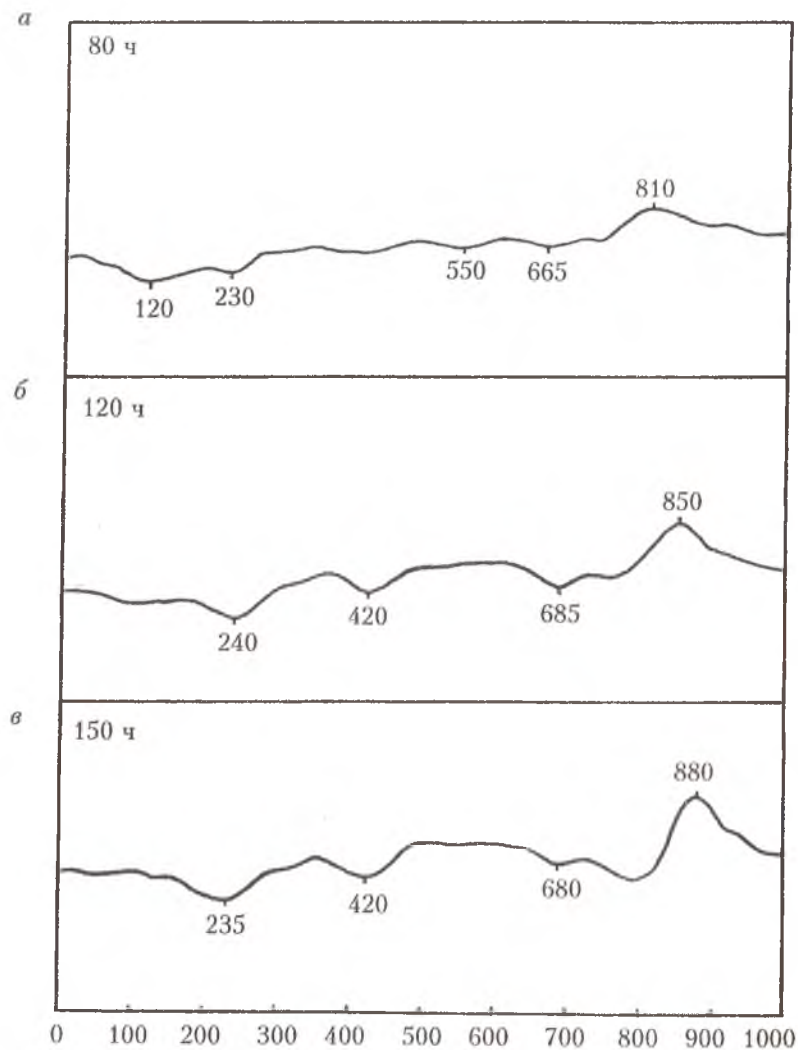


Рис. 5.4. Термограммы продуктов твердения шлакоизвестково-кремнеземистого цемента ($T = 80, 120, 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 48\text{ ч}$)

чением содержания ИВС от 10 до 50 %. Однако фиксируется возрастание интенсивности линий низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(V) при большем содержании добавки.

Важным показателем кинетики процесса твердения является степень гидратации вяжущего. Результаты ее экспериментального определения приведены в табл. 5.3 и на рис. 5.5 и 5.6.

Из них следует, что шлакоизвестково-кремнеземистый цемент при любом В/Ц имеет более высокую степень гидратации, начиная с 3–4 ч после затворения, а к суточному возрасту ее степень гидратации в 1,5 раза выше, чем ШПЦС-120, твердевшего при тех же условиях. Это свидетельствует о большей степени гидратации шлакового составляющего в цементе и большей активно-

Таблица 5.3

Влияние водоцементного отношения на степень гидратации и проницаемость цементного камня ($T = 120^\circ\text{C}$)

В/Ц	Время твердения, ч	ШПЦС-120			% ШПЦС-120 + 35 % ИВС		
		П. п. п.	Степень гидратации, %	$K_r \cdot 10^{-15}, \text{м}^2$	П. п. п.	Степень гидратации, %	$K_r \cdot 10^{-15}, \text{м}^2$
0,35	3	2,09	11,0	8,43	4,92	26,9	1,41
	4	2,37	12,5	6,15	5,11	26,9	1,25
	8	2,92	15,4	3,11	5,58	29,4	0,93
	12	3,64	19,2	2,44	6,03	31,7	0,48
	24	4,01	21,1	1,69	—	—	—
	30	5,43	28,6	1,27	—	—	—
0,4	4	2,52	13,3	10,2	5,38	28,3	1,48
	8	3,19	16,8	4,96	5,91	31,1	1,09
	12	3,71	19,5	2,78	6,60	34,7	0,63
	24	4,59	24,2	1,98	7,11	37,4	0,45
	30	5,58	29,4	1,61	—	—	—
	36	6,19	32,6	1,15	—	—	—
0,5	4	—	—	—	5,72	30,1	1,86
	8	—	—	—	6,38	33,6	1,34
	12	—	—	—	7,01	36,9	0,93
	24	5,38	28,3	2,85	7,65	40,3	0,48
	36	6,61	34,8	1,93	—	—	—
	48	7,43	39,1	1,04	—	—	—

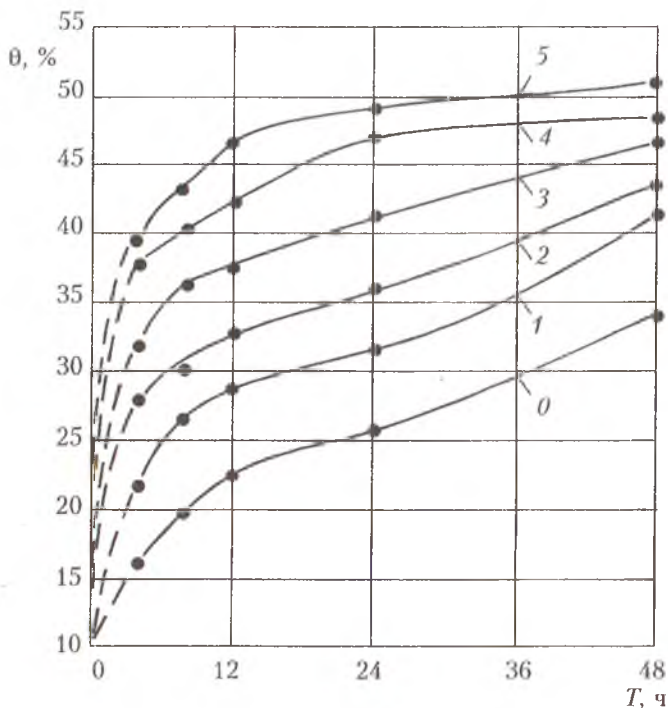


Рис. 5.5. Изменение степени гидратации при твердении шлакоизвестково-кремнеземистого цемента ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{В/Ц} = 0,5$):

0 – ШПЦС-200; 1 – ШПЦС-200 – 90 % + 10 % ИВС; 2 – ШПЦС-200 – 80 % + 20 % ИВС; 3 – ШПЦС-200 – 70 % + 30 % ИВС; 4 – ШПЦС-200 – 60 % + 40 % ИВС; 5 – ШПЦС-200 – 50 % + 50 % ИВС

сти гидроксида кальция из ИКЦ по сравнению с гидроксидом кальция, образующимся при гидратации алита.

На цементе оптимального состава исследовали влияние температуры твердения на проницаемость и прочность цементного камня на изгиб и сжатие в раннем возрасте. Для сравнения аналогичные эксперименты проводили на ШПЦС-120. Растворы готовили растекаемостью (по конусу АзНИИ) 180–200 мм, плотностью 1,5–1,85 г/см³ при водоцементном отношении, равном 0,5. Полученные данные приведены в табл. 5.3, 5.4 и на рис. 5.7, 5.8.

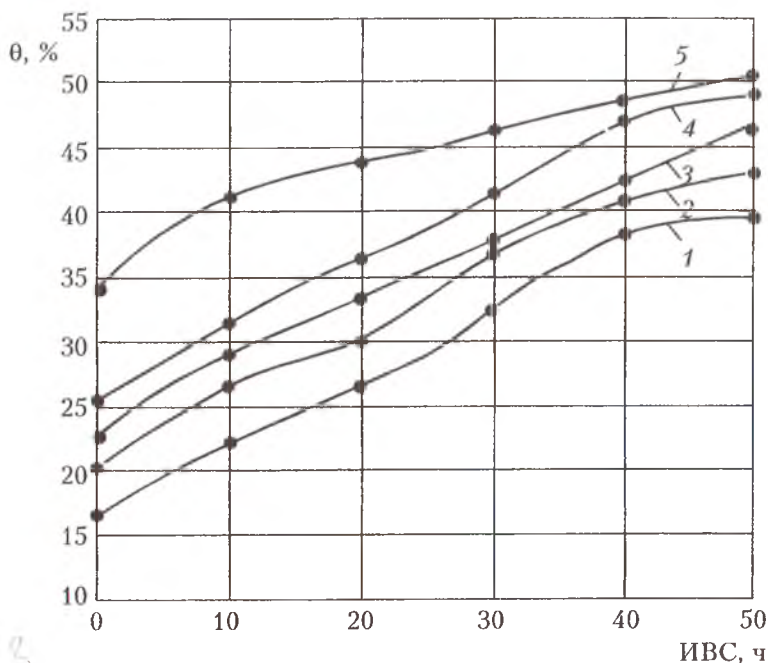


Рис. 5.6. Влияние добавки ИВС на степень гидратации ШПЦС-200 ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{В/Ц} = 0,5$) при времени твердения (ч):
 1 – 4; 2 – 8; 3 – 12; 4 – 24; 5 – 48

Испытаниями показано, что во всем исследованном интервале температур камень из предложенного цемента обладает более высокой прочностью, чем камень на основе ШПЦС-120. Особенно сильно отличаются прочностные характеристики испытываемых материалов на ранней стадии твердения (4–12 ч) в области температур 100–120 °С.

Оценка газопроницаемости камня показала формирование значительно более плотной структуры камня на основе шлакоизвестково-кремнеземистого цемента. В первые 4 ч твердения проницаемость камня из ШПЦС-120 на порядок отличается от соответствующей характеристики камня оптимального состава. Даже

**Влияние температуры и времени твердения
на прочность и водопроницаемость цементного камня**

Вид цемента	T, °C	Время твердения, ч	Прочность, МПа		$K_r \cdot 10^{-15}, \text{м}^2$
			на изгиб	на сжатие	
Шлако- известково- кремнезemi- стый цемент (ШИКЦ)	80	4	1,7	2,1	7,28
	80	8	1,8	2,6	6,05
	80	12	2,1	2,9	4,32
	80	24	2,5	3,5	3,15
	80	48	3,3	5,1	2,41
ШПЦС-120	80	12	0	0	—
	80	24	1,6	1,8	11,12
	80	48	2,5	4,6	5,13
ШИКЦ	90	4	2,5	3,5	3,53
	90	8	2,7	4,1	2,81
	90	12	3,2	4,6	2,48
	90	24	3,6	5,2	1,65
ШПЦС-120	120	4	1,1	4,2	9,06
	120	8	1,4	3,9	5,29
	120	12	3,5	9,2	3,86
	120	24	4,1	10,2	2,64
ШИКЦ	150	4	5,2	11,3	1,43
	150	8	6,4	13,5	1,14
	150	12	6,9	14,9	0,40
	150	24	7,7	18,3	0,14
ШПЦС-120	150	4	4,0	8,4	8,33
	150	8	4,5	9,6	4,81
	150	12	5,9	10,9	3,30
	150	24	6,5	12,8	2,81

по окончании 24 ч твердения не происходит значительного сближения результатов определения коэффициента проницаемости цементного камня исследуемых рецептур. Это обусловлено более быстрым формированием малопроницаемой структуры с замкнутой пористостью на основе мелкодисперсной структурообразую-

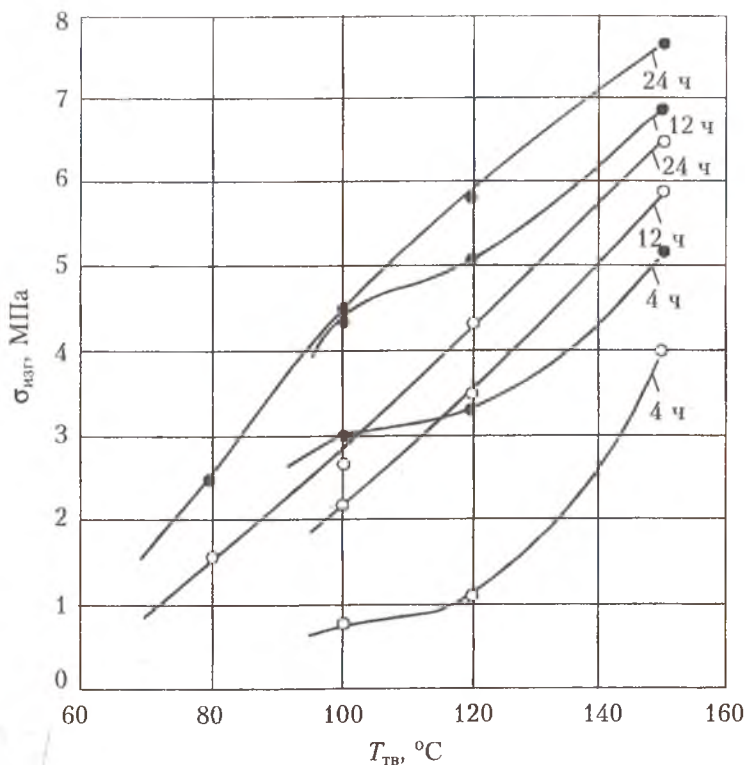


Рис. 5.7. Влияние температуры твердения на прочность цементного камня:

● — шлакоизвестково-кремнеземистый цемент (65 % ШППЦС-200 + 35 % ИВС); ○ — ШПЦС-120

щей фазы. Подобной картины не наблюдается по результатам испытания шлакопесчаной композиции, не содержащей ИВС.

Таким образом, показано, что в интервале температур от 80 до 150 °C вяжущая композиция оптимального состава, содержащая ИВС, твердеет с образованием высокопрочной малопроницаемой структуры в течение 12–24 ч выдержки в заданных условиях и обладает очевидными преимуществами перед цементом ШПЦС-120. Объемные изменения твердеющего цементного ра-

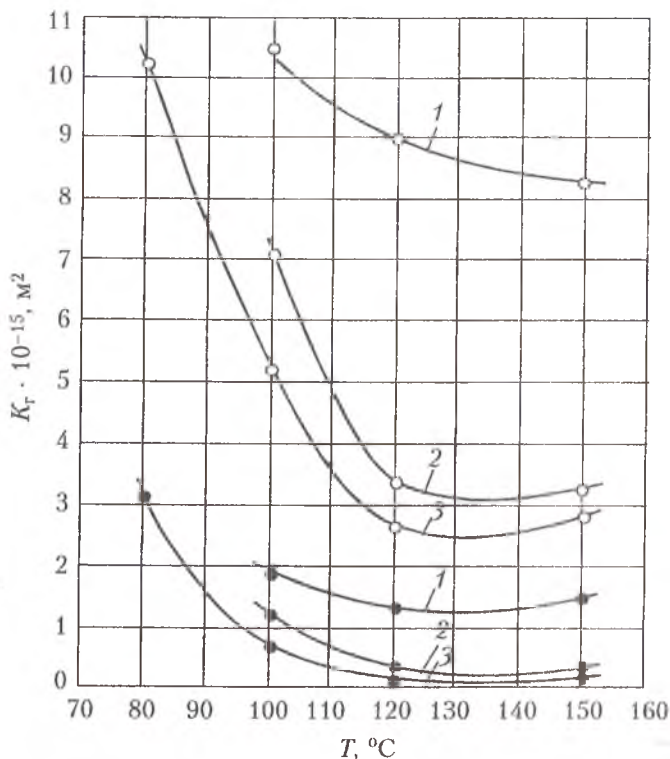


Рис. 5.8. Влияние температуры на газопроницаемость камня:

1 — 4 ч; 2 — 12 ч; 3 — 24 ч;

● — шлакоизвестково-кремнеземистый цемент; ○ — ШПСЦ-120

створа определяли на установке, разработанной в Актюбинском отделении КазНИГРИ. Результаты экспериментов приведены в табл. 5.5.

В процессе твердения шлакопесчаной композиции были зарегистрированы усадочные деформации, достигающие 1 %, при введении же ИКЦ она стала проявлять эффект расширения. Временной интервал достижения максимальной величины расширения близок концу схватывания тампонажной композиции, что исключает возможность развития деструктивных процессов в сформировавшемся камне на более поздних стадиях твердения. При по-

Объемные изменения тампонажных материалов в процессе твердения

Вид цемента	Условия испытания		Изменение объема ΔV , через			
	$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$	0,5 ч	1 ч	4 ч	8 ч
Шлако-известково-кремнеземистый цемент	80	30,0	+0,90	+1,40	+1,60	+1,70
	90	30,0	+1,00	+1,50	+1,80	+2,00
	100	30,0	+1,15	+1,75	+1,90	+2,10
	110	30,0	+1,20	+1,80	+2,15	+2,15
	120	30,0	11,30	+1,90	+2,20	+2,20
	130	30,0	+1,50	+2,10	+2,20	+2,20
ШПЦС-120	80	30,0	-0,08	-0,20	-0,40	-0,40
	90	30,0	-0,15	-0,30	-0,55	-0,55
	100	30,0	-0,20	-0,45	-0,80	-0,85
	110	30,0	-0,35	-0,55	-0,85	-0,90
	120	30,0	-0,40	-0,80	-0,90-1,00	-0,90
	130	30,0	-0,55	-1,00		-1,00

вышении температуры твердения до 120°C усиливается эффект расширения, затем величина изменения объема стабилизируется.

Результаты изучения влияния добавки ИВС на седиментационную устойчивость шлаковых вяжущих представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Седиментационное водоотделение тампонажных растворов

№ состава	Состав вяжущего, %		В/Ц	$T, ^\circ\text{C}$	Коэффициент водоотделения, %, через мин				
	ШПЦС-120	ИВС			20	40	60	120	180
1	100	0	0,45	22	2,3	3,5	5,6	6,4	6,4
2	90	10	0,5	22	0,8	1,2	2,0	2,0	2,0
3	80	20	0,5	22	0,7	0,9	1,5	1,5	1,5
4	70	30	0,5	22	0,5	0,8	0,9	0,9	0,9
5	60	40	0,5	22	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4
1	100	0	0,45	80	3,4	5,6	7,8	7,8	7,8
2	90	10	0,5	80	1,5	2,1	3,0	3,0	3,0
3	80	20	0,5	80	1,0	1,3	2,4	2,4	2,4
4	70	30	0,5	80	0,9	2,0	2,0	2,0	2,0
5	60	40	0,5	80	0,7	1,6	1,6	1,6	1,6

Результаты испытаний убедительно показывают, что добавка ИВС, даже в небольших количествах, приводит к заметному снижению водоотделения тампонажного раствора.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют об улучшении технологических свойств шлаковых вяжущих при их модификации известково-кремнеземистым цементом и о возможности цементирования разработанной композицией вяжущего скважин, к герметичности заколонного пространства которых предъявляются повышенные требования.



5.2. ПРИМЕНЕНИЕ ИКЦ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

Данная работа проведена совместно с В. М. Кравцовым, Ю. С. Кузнецовым, В. П. Овчинниковым и другими сотрудниками кафедры бурения УНИ–УГНТУ. Вводом ИКЦ в портландцемент решена задача повышения термостойкости продуктов твердения, расширения температурного интервала применения портландцемента, повышения седиментационной устойчивости раствора. Теоретические предпосылки добавки ИКЦ были такими же, как и при разработке шлакоизвестково-кремнеземистых цементов. Портландцементно-известково-кремнеземистую композицию готовили сухим смешением компонентов (портландцемент и ИКЦ), был опыт ее получения совместным помолотом клинкера, известь-содержащего и кремнеземсодержащего компонентов. В качестве ИКЦ использован ИВС. Результаты исследования цементно-известково-кремнеземистой композиции подробно описаны в литературе [37], поэтому остановимся лишь на некоторых результатах.

При добавлении в портландцемент ИВС в твердеющем камне обнаружено расширение. Темп расширения зависит от температуры, однако, даже при нормальных условиях, через 6–7 ч расширение в основном заканчивается. С увеличением добавки ИВС величина эффекта расширения растет, хотя увеличение ИВС свыше 20–25 % при нормальных температурах нецелесообразно, так как не приводит к существенному росту эффекта.

При изменении термодинамических условий твердения (повышение температуры) изменяются как степень деформации камня, так и темп твердения. Процессы расширения при $T = 75-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ заканчиваются в основном за 60–80 мин, величины предельных расширений достигают 1,5–2,0 %. При повышении температуры твердения до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ усиливается эффект расширения при постоянном количестве ИВС, а затем объемные изменения становятся незначительными, что, видимо, связано с полной гидратацией оксида кальция в гидроксид при этих температурах.

Использование ИВС в качестве добавки к цементу позволяет повысить прочность контакта цементного камня с горными породами при наличии на их стенках фильтрационной корки бурового раствора (табл. 5.7).

Седиментационная устойчивость раствора с добавкой ИВС при любых водоцементных отношениях значительно выше, чем у чистых портландцементных растворов. При В/Ц, равном 0,45, раствор из портландцемента с добавкой 20 % ИВС имеет практически нулевое водоотделение (табл. 5.8).

Таблица 5.7

Прочность контакта цементного камня с песчаником

Вид тампонажного материала	Толщина глинистой корки, мм	Прочность контакта при сдвиге, МПа
Портландцемент + 20 % ИВС	—	4,5
	1,0–2,1	0,95
	3,0–4,0	0,56
Портландцемент	—	3,20
	1,0–2,3	0,23
	3,0–4,0	0,10

Таблица 5.8

Седиментационное водоотделение тампонажных растворов

Тампонажный материал	Седиментационное водоотделение тампонажных растворов, мм		
	В/Ц = 0,45	В/Ц = 0,50	В/Ц = 0,60
Портландцемент с добавкой 20 % ИВС	0	0,6	2,1
Портландцемент	0,7	3,2	7,6

При проведении комплекса лабораторных исследований показано, что портландцементно-известково-кремнеземистая тампонажная композиция позволяет получить камень, прочностные показатели которого в исследуемом интервале температур (20–180 °С) соответствуют требованиям ГОСТ, а при температурах 120 °С и выше фазовый состав продуктов твердения представлен низкоосновными гидросиликатами. Тампонажный раствор обладает высокой седиментационной устойчивостью, а при его затвердевании обеспечивается эффект расширения.

5.3. ТАМПОНАЖНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН С СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФЛЮИДАМИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 20–100 °С

Проанализировав состав и свойства многих, используемых в бурении вяжущих композиций, можно выделить материалы, удовлетворяющие в определенной степени условиям коррозионной стойкости. Однако область применения распространенных тампонажных композиций с повышенной коррозионной стойкостью к газообразному сероводороду ограничивается высокотемпературными скважинами, поскольку оптимальное проявление вяжущих свойств большинства этих материалов достигается при температуре выше 100 °С. Поэтому существует объективная необходимость создания тампонажных материалов, обладающих повышенной коррозионной стойкостью в условиях сероводородной агрессии и, одновременно, способностью твердеть при нормальных и умеренных температурах.

Задача получения стойких в H_2S гидросиликатов кальция, гидрогранатов кальция при температуре менее 100 °С является весьма сложной, особенно затруднено ее решение на ранней стадии твердения материала. Поэтому при разработке коррозионно-стойкого материала для умеренных и нормальных температур большое значение приобретают структурные характеристики цементного камня. То есть в этом случае особое внимание необходимо уделить формированию мелкопористой малопроницаемой

структуры тампонажного камня, обеспечивающей снижение опасности развития высоких кристаллизационных давлений в порах камня. Мы считаем, что в этом случае определенную пользу может принести применение ИКЦ с другими цементами.

Наиболее распространенным материалом, обладающим способностью к твердению в области температур ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, является портландцемент. Однако продукты его твердения, высокоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, гидроалюмоферриты кальция нестойки в газовой сероводородной агрессии. Кроме того, раствор на основе портландцемента отличается достаточно высоким водоотделением и склонностью к усадке. Следовательно, принимая портландцемент за базовый материал в исследуемом температурном интервале, необходимо в значительной степени модифицировать его свойства с целью повышения долговечности тампонажного камня.

Чтобы добиться химической стойкости продуктов твердения портландцемента по отношению к сероводороду, следует понизить основность гидратных фаз, связать свободный гидроксид кальция — компонент портландцементного камня, наиболее активно реагирующий с сероводородом. Обычно эта задача решается путем введения кремнеземсодержащего компонента, например молотого песка, но при температуре твердения менее $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ введение этой добавки не обеспечивает достижения цели, так как кремнезем песка становится реакционноспособным, только начиная с температур $110\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следовательно, для реализации поставленной задачи в области температур менее $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ необходимо использовать добавку, содержащую кремнезем в активной форме, т. е. компонент, содержащий аморфизированный кремнезем, например золу-унос. При этом можно достичь связывания свободного гидроксида кальция и понижения основности продуктов твердения при умеренных температурах.

Однако в ряде исследований [100, 101] было показано, что пуццолановая реакция в цементно-зольных смесях при нормальных температурах идет медленно, проявляя свое действие в росте прочности камня на более поздних стадиях твердения. Основываясь на данных опытов, при добавлении золы-унос в известковые

растворы, Вакье и Карль-Жиберг [102] показали, что скорость поглощения извести частицами золы-унос растет с увеличением температуры и концентрации ионов кальция в растворе.

В этой связи, для активации пуццолановой реакции золы, предлагается вводить в состав смеси известьсодержащий компонент, который используется в качестве щелочного активатора, возбuditеля твердения цементно-зольной системы. Механизм активации аналогичен щелочному возбуждению вяжущих свойств шлаков и основывается на повышении скорости протекания пуццолановой реакции при увеличении концентрации ионов кальция.

Ранее было показано, что скорость взаимодействия извести с кремнеземсодержащими компонентами, в том числе и с золой, существенно возрастает при обработке их с помощью дезинтегратора. Поэтому нами предлагается использовать дезинтеграторную технологию получения цемента для повышения скорости набора прочности камня на основе цементно-зольных смесей при нормальных температурах твердения.

Таким образом, при введении в состав цементно-зольной смеси известьсодержащего компонента и использовании дезинтеграторной технологии возможно достижение повышения прочности камня на ранней стадии твердения, а также увеличения его коррозионной стойкости благодаря ускорению процесса связывания реакционноактивного к H_2S гидроксида кальция в гидросиликаты кальция пониженной основности. Наряду с обеспечением химической стойкости продуктов твердения к сероводороду возможно также повышение защитных свойств цементного камня за счет формирования малопроницаемой структуры камня, содержащей преимущественно гелевые и промежуточные поры. Создавая условия для образования цементного камня на основе, главным образом, гелеобразных мелкокристаллических гидросиликатов кальция, можно значительно увеличить долю гелевой и промежуточной пористости в структуре цементного камня. На ранней стадии твердения в цементно-зольных композициях в составе продуктов твердения присутствует C_2SH_2 , который со временем переходит в $\text{CSH}(\text{B})$, являющийся преимущественной фазой при повышенных температурах и высокой активности пуццолановой

добавки. И тот, и другой гидросиликаты отличаются тонковолокнистой структурой, содержащей кристаллы коллоидных размеров, т. е. представляют из себя гелеобразные массы высокой поверхности. На основании этого следует ожидать, что рассматриваемые цементно-золевые смеси обеспечивают при твердении образование цементного камня с мелкопористой малопроницаемой структурой.

Итак, условиям твердения и образования камня с высокими изоляционными свойствами при нормальных и умеренных температурах (20–100 °С) и воздействии сероводородной агрессии может удовлетворять тампонажный материал на основе портландцемента с добавлением пуццоланового и известьсодержащего компонентов, приготовленный с использованием дезинтеграторной технологии.

В качестве известьсодержащего компонента при получении вяжущего была использована готовая известково-кремнеземистая композиция (ИВС). Ее выбор, кроме прочего, был обоснован и тем, что у нас уже имелся опыт его применения.

Оптимизация состава предложенной тампонажной композиции, как и шлакоизвестково-кремнеземистого цемента, выполнена с помощью метода множителей Лагранжа. За критерии оптимизации взяты прочность при изгибе и рН поровой жидкости цементного камня. С этой целью проведены эксперименты при различных соотношениях компонентов: портландцемента, золы-уноса, ИВС, для каждого состава определены прочность при изгибе (из камня в возрасте 2 сут) и рН водных вытяжек камня в возрасте 7 сут. Результаты экспериментов, представленные в табл. 5.9, впоследствии были обработаны с помощью ЭВМ. Получены зависимости

$$\sigma_{\text{из}} = f(x_1, x_2, x_3), \text{ рН} = f(x_1, x_2, x_3),$$

$$\sigma_{\text{из}} = 0,6068 - 0,8745x_1 - 0,3725x_2 - 0,4685x_3 - 0,2974x_1^2 - \\ - 0,2780x_2^2 - 0,1100x_3^2,$$

$$\text{рН} = 0,4473 - 0,8720x_1 + 0,7264x_2 + 0,1678x_3 + 0,7125x_1^2 + \\ + 0,8428x_2^2 + 0,1544x_3^2.$$

**Прочность и pH водных вытяжек образцов цементного камня
при различных соотношениях компонентов**

Состав, %			$\sigma_{\text{из}}, \text{МПа}$	pH
ПЦ	ИВС	ЗУ		
x_1	x_2	x_3		
95	3	2	2,5	13,10
90	5	5	2,8	12,32
85	5	10	2,7	12,12
85	10	5	3,0	12,20
80	10	10	3,4	11,94
80	5	5	2,5	11,87
80	15	5	3,1	12,62
75	10	15	2,9	11,81
75	15	10	3,0	11,87
75	15	20	2,3	11,73
75	20	5	3,0	12,07
75	23	12	2,8	11,79
70	10	20	2,6	11,75
70	20	10	2,8	11,99
70	5	25	2,4	11,89
70	25	5	2,9	12,63
70	15	15	3,6	11,58
65	15	20	3,3	11,79
65	10	25	2,3	11,73
65	25	10	2,9	12,40
65	5	30	1,9	11,71
65	30	5	2,8	12,48
65	20	15	2,5	11,85
60	10	30	2,0	11,80
60	10	30	2,0	11,80
60	20	20	2,8	11,81
60	15	25	2,6	11,76
60	5	35	1,7	11,80
60	35	5	2,2	12,68
60	25	15	2,7	11,88

Корреляционные отношения равны 0,74 и 0,85 соответственно. Функция Лагранжа записывается в следующем виде:

$$F(x_1, x_2, x_3, \lambda) = \sigma_{\text{из}} + \text{pH}. \quad (5.2)$$

После вычисления частных производных функции Лагранжа и решения системы уравнений методом Брауна получено, что минимум рН и максимум прочности достигается при соотношении компонентов

$$x_1 = 69,4 \%; x_2 = 15,1 \%; x_3 = 15,5 \%.$$

Оценку свойств цементного раствора и камня производили в лабораторных условиях на материале оптимального состава из 70 % портландцемента, 15 % золы-унос и 15 % ИВС. Растворы готовили растекаемостью (по конусу АзНИИ) 180–200 мм и плотностью 1,74–1,78 г/см³ при водоцементном отношении, равном 0,5. Результаты экспериментов сведены в табл. 5.10.

Видно, что предложенный тампонажный цемент обладает хорошими эксплуатационными характеристиками при нормальных и умеренных температурах. Раствор имеет низкое водоотделение, твердеет с проявлением небольшого эффекта расширения (до 1,1 %). Цементный камень отличается высокой прочностью, возрастающей по мере твердения материала, пониженными значениями водородного показателя, характеризующего щелочность его поровой жидкости. В случае необходимости регулирования свойств раствора при повышенных температурах можно использовать широко применяемые реагенты, используемые для замедления твердения портландцементного раствора, такие как КССБ, оксил, декстрин, НТФ и др. По сравнению с цементно-зольными композициями, тампонажным портландцементом предложенный материал обладает более высокими прочностными характеристиками, пониженными значениями рН водных вытяжек камня, повышенной седиментационной устойчивостью раствора. Дезинтеграторная технология позволяет заметно увеличить прочность цементного камня, отмечается также некоторое снижение рН. При этом сокращаются сроки схватывания раствора, особенно при нормальной температуре.

Для изучения влияния ИВС на прочность цементного камня, седиментационную устойчивость и расширение камня были про-

Таблица 5.10

Физико-механические свойства цементных растворов и камня

Состав тампонажного материала	Способ получения цемента	Температура испытаний, °С	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность на изгиб, МПа, в возрасте		Удельное водоотделение, %	Расширение, %	рН водной вытяжки цементного камня, твердеющего	
			Начало	Конец	2 сут	14 сут			2 сут	14 сут
70 % ПЦ + 15 % ЗУ + 15 % ИВС	С помощью механической мешалки	22	3-45	6-25	2,4	3,9	0,4	0,5	11,96	11,74
		75	1-35	2-00	4,0	5,8	—	1,0	11,60	11,73
То же	Дезинтеграторный	22	3-20	5-40	3,5	5,3	0,3	0,4	11,71	11,50
		75	1-20	1-55	5,1	6,9	—	1,1	11,41	11,20
50 % ПЦ + 50 % ЗУ	Дезинтеграторный	22	4-55	8-05	1,6	3,2	2,9	0	12,10	11,82
		75	1-50	2-20	4,4	5,9	—	0	11,74	11,48
Тампонажный портландцемент	Заводской	22	6-05	9-15	2,6	3,8	3,5	Усадка	12,64	12,82
		75	2-00	3-15	3,8	6,0	0	Усадка	12,71	12,89

ведены специальные эксперименты. Испытания проводили при температуре 22 °С на растворах, приготовленных с В/Ц = 0,5, содержание ИВС варьировалось от 0 до 20 %. Прочность на изгиб определяли через 2 сут твердения образцов. Результаты приведены в табл. 5.11.

Опыты показали, что при добавлении ИВС к цементно-золевой смеси заметно увеличивается прочность цементного камня, что связано, по-видимому, с активацией пуццолановой реакции, ускорением структурообразования в системе. При повышении содержания ИВС более 15 % наблюдается снижение прочности формирующегося цементного камня. Это объясняется образованием избыточного количества несвязанного малопрочного гидроксида кальция, отрицательно влияющего на общую прочность камня.

Результаты испытаний также показывают, что добавка ИВС, даже в небольших количествах, снижает водоотделение тампонажного раствора.

Результаты определения расширения раствора (каменя) приведены в табл. 5.12.

В процессе твердения портландцемента с золой четко регистрируются усадочные явления, достигающие 1,5 %. При введении добавки ИВС, начиная с 5 % и выше, твердеющая композиция обладает эффектом расширения. Причем с увеличением количества добавки возрастает как величина конечного эффекта, так и скорость роста деформаций расширения. Увеличение добавки свыше 20 % нецелесообразно, так как величина эффекта расширения возрастает незначительно, в то время как прочность камня падает.

Таблица 5.11

Влияние содержания ИВС на прочность и водоотделение раствора

Содержание компонентов, %			Прочность цементного камня на изгиб, МПа	Водоотделение, %, через мин				
ПЦ	ЗУ	ИВС		20	40	60	120	180
85	15	0	2,1	1,8	2,5	2,8	3,0	3,0
80	15	5	2,8	0,8	1,1	1,2	1,2	1,2
75	15	10	3,3	0,4	0,6	0,7	0,7	0,7
70	15	15	3,6	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4
65	15	20	3,4	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2

Влияние содержания ИВС на изменение объема цементного раствора

Содержание компонентов, %			Температура испытаний, °C	Изменение объема, %, через					
ПЦ	ЗУ	ИВС		0,5 ч	1 ч	1,5 ч	3 ч	5 ч	7 ч
85	15	0	22	0	-0,04	-0,07	-0,1	-0,1	-0,1
			75	-0,2	-1,5	-1,5	-1,5	-1,5	-1,5
80	15	5	22	0	+0,02	+0,04	+0,08	+0,1	+0,1
			75	+0,15	+0,25	+0,3	+0,3	+0,3	+0,3
75	15	10	22	0	+0,03	+0,05	+0,09	+0,15	+0,02
			75	+0,25	+0,4	+0,5	+0,5	+0,5	+0,5
70	15	15	22	0	+0,05	+0,07	+0,13	+0,3	+0,35
			75	+0,4	+0,7	+1,0	+1,0	+1,0	+1,0
65	15	20	22	+0,02	+0,08	+0,25	+0,39	+0,48	+0,6
			75	+0,8	+1,4	+1,8	+1,8	+1,8	+1,8

Анализ рентгенограмм образцов, твердевших в течение 2 и 14 сут, при температурах 22 и 75 °C (рис. 5.9 и 5.10) показывает, что основной структурообразующей фазой камня, твердевшего при температуре 75 °C, является гидросиликат кальция типа CSH(B) ($d/n=12,5; 3,04; 1,816; 1,67$ Å). В составе камня нормального твердения он также фиксируется, но в виде более слабых отражений, так как указанный гидросиликат при этих температурах и в ранние сроки твердения образуется в гелевидном состоянии и плохо поддается рентгеноструктурному анализу. С увеличением температуры и сроков твердения повышается степень закристаллизованности CSH(B). В состав продуктов твердения также входят гидроксид кальция ($d/n = 4,93; 3,11; 2,63; 1,924; 1,79$ Å), кварц ($d/n = 4,24; 3,34; 2,28; 1,81$ Å), гидросиликат C_3SH_2 ($d/n = 9,8; 3,84; 3,07; 1,83$ Å). Этtringит высокосульфатной формы отмечается при температуре твердения 22 °C ($d/n = 9,6; 5,65; 4,98; 4,70; 3,89$ Å). На рентгенограммах образцов, твердевших при 75 °C, фиксируются линии отражения, характерные для C_3ACSH_{12} ($d/n = 8,93; 4,46; 3,99; 2,87; 2,45$ Å).

С изменением температуры и времени твердения фазовый состав камня существенно не меняется, однако интенсивность отра-

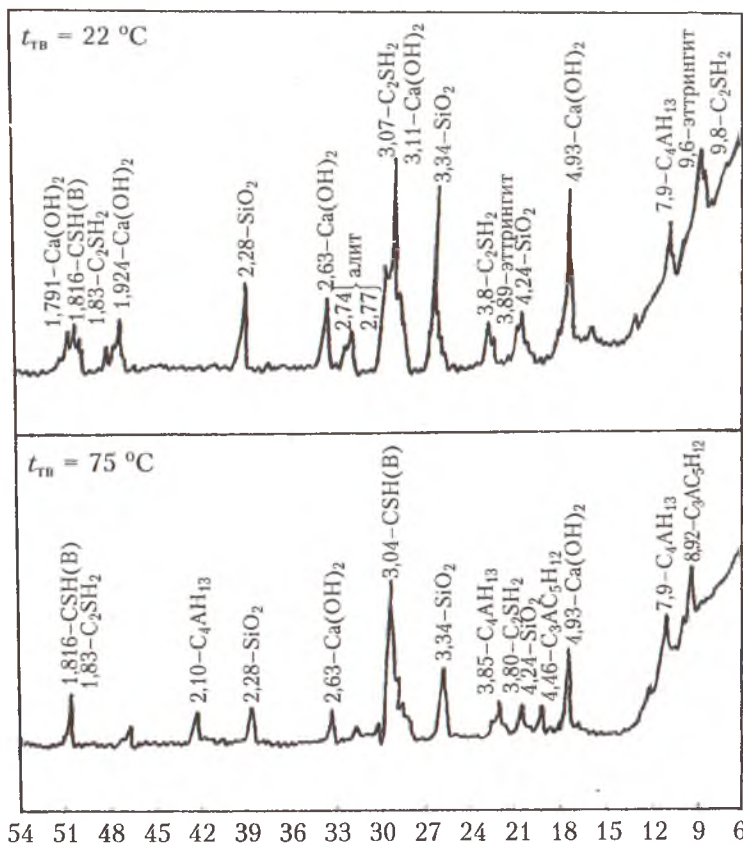


Рис. 5.9. Рентгенограммы продуктов твердения портландцементно-известково-золяного вяжущего оптимального состава (2 сут твердения)

жений заметно отличается. При сравнении с рентгенограммами продуктов твердения портландцемента отмечается уменьшение пиков, соответствующих гидроксиду кальция, как при температуре 22 °С, так и 75 °С. Сравнивая величину отражений гидроксида кальция на рентгенограммах камня, твердевшего 2 сут при 22 и 75 °С, можно также отметить снижение его содержания с увеличением температуры твердения (рис. 5.9). Одновременно наблю-

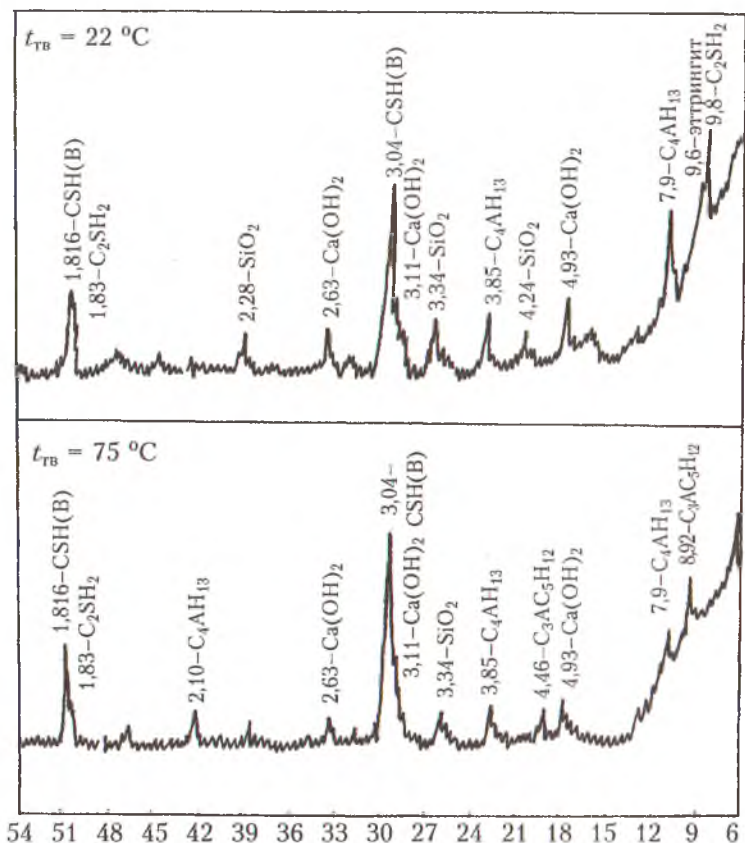


Рис. 5.10. Рентгенограммы продуктов твердения портландцементно-известково-золяного вяжущего оптимального состава (14 сут твердения)

дается уменьшение пиков кремнезема, свидетельствующее о связывании извести кремнеземом в низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH(B) . Аналогичные тенденции наблюдаются при анализе рентгенограмм, снятых в поздние сроки твердения (рис. 5.10).

На термограмме (рис. 5.11) хорошо просматривается эндоэффект при температуре $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, относящийся к тоберморитовому гелю, эндоэффект при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствует разложению этtringита. Гидросиликат кальция типа CSH(B) характеризуется эк-

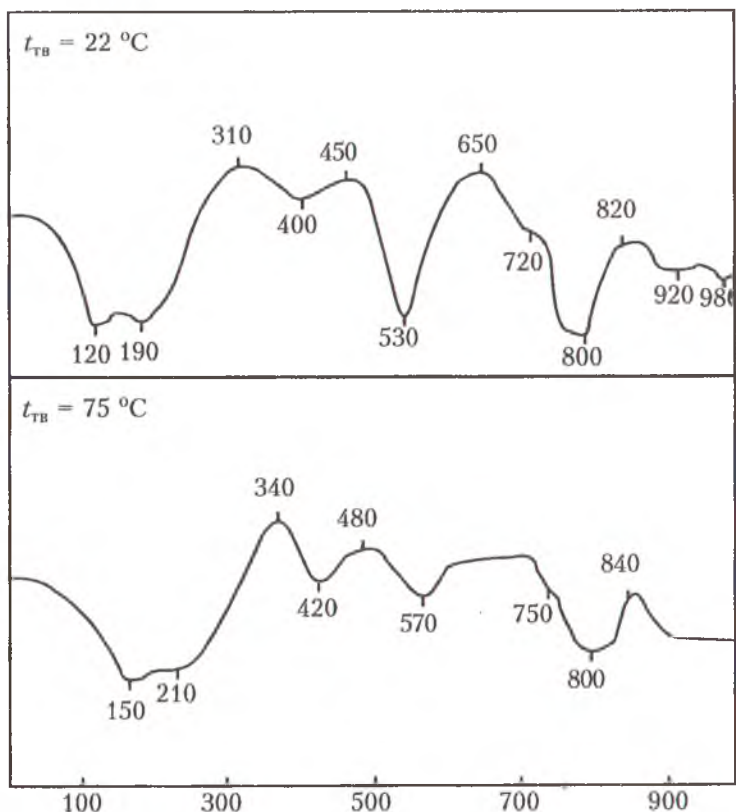


Рис. 5.11. Термограммы продуктов твердения цементно-известково-зольного вяжущего ($\tau = 2$ сут)

зоэффектом при 290–320 $^{\circ}\text{C}$. Температура дегидратации 530 $^{\circ}\text{C}$ соответствует разложению гидроксида кальция. При температуре 720 $^{\circ}\text{C}$ дегидратирует C_2SH_2 ; эндоэффект, наблюдаемый при 880 $^{\circ}\text{C}$, характеризует присутствие карбоната кальция. Небольшой эндоэффект при температуре 820 $^{\circ}\text{C}$, по-видимому, можно отнести к $\text{CSH}(\text{B})$. На термограмме образцов, твердевших при температуре 75 $^{\circ}\text{C}$, максимумы температурных эффектов сдвинуты в сторону повышения температуры и указывают на лучшую

закристаллизованность новообразований. Наблюдается сглаживание эндоэффекта, соответствующего разложению гидроксида кальция, усиление экзоэффектов (при 340 и 840 °С), соответствующих характеристике низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(B). Данные рентгенофазового и дифференциально-термического анализов продуктов твердения показали, что основной структурообразующей фазой является мелкодисперсный низкоосновный гидросиликат кальция CSH(B), представленный при нормальной температуре в гелеобразном виде. С ростом температуры повышается степень кристаллизованности гидратных фаз, снижается содержание свободного гидроксида кальция и кремнезема. С увеличением сроков твердения вяжущего также наблюдается значительное уменьшение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 , указывающее на интенсивное протекание реакции связывания свободной извести в низкоосновные гидросиликаты кальция типа CSH(B). Следовательно, с точки зрения состава структурообразующих элементов, разрабатываемый материал пригоден для использования в условиях сероводородной агрессии при нормальных и умеренных температурах.

Структурные характеристики камня оценивали для составов 1 и 2 (табл. 5.10). Определяли общую и дифференциальную пористость, площадь поверхности пор, максимальный суммарный объем пор. Одновременно исследовали микроструктуру цементного камня с помощью сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JSM-T 20 фирмы "Джоел".

Важнейшие характеристики пористой структуры цементного камня, полученные в результате испытаний, сведены в табл. 5.13.

Таблица 5.13

Характеристики структуры цементного камня

№ состава	Способ приготовления вяжущей смеси	Температура твердения, °С	Общая пористость, %	Площадь поверхности пор, м ² /г	Максимальный суммарный объем пор, мм ³ /г
1	Ручное смешение	22	24,5	10,688	120,045
		75	31,5	12,074	156,409
2	Дезинтеграторный	22	22,2	10,487	112,738
		75	27,8	11,151	145,172

Наименьшую пористость (22,2 %) имеют образцы дезинтеграторного приготовления, твердевшие при нормальной температуре. С повышением температуры пористость этих образцов несколько возросла, но в меньшей степени, чем у образцов обычного приготовления. Наиболее высокой пористостью обладает цементный камень обычного приготовления, твердевший при температуре 75 °С (31,5 %).

На рис. 5.12 и 5.13 представлены интегральные и дифференциальные порограммы. Анализ порограмм камня из цемента обычного приготовления при температуре 22 °С показывает, что по характеру пористой структуры его можно отнести к бидисперсному телу, которое характеризуется двумя максимумами на дифференциальной кривой: первый — в интервале 0,01–0,04 мкм, а второй — в интервале 0,1–0,4 мкм. Объем пор размером менее 0,1 мкм составляет около 6 % от общей пористости, однако макропоры (размером более 1 мкм) здесь практически отсутствуют. При повышении температуры твердения до 75 °С характер распределения пор не меняется, но наблюдается увеличение содержания пор размером 0,2–0,7 мкм, появляется небольшое количество (около 6 %) макропор. По-видимому, это объясняется более высокой степенью закристаллизованности продуктов твердения при повышенной температуре. При этом в структуре камня сохраняется довольно большое количество мелких и средних пор размером от 0,006 до 0,4 мкм (33 %). На порограммах цементного камня дезинтеграторного приготовления наблюдается один максимум в интервале 0,008–0,04 мкм, характерный для промежуточной пористости. Камень содержит 10 % пор размером 0,005–0,01 мкм, 4 % пор — размером более 0,1 мкм. Следовательно, цементный камень дезинтеграторного приготовления обладает весьма однородной структурой, характеризующейся подавляющим большинством пор размером 0,01–0,05 мкм. Структура камня дезинтеграторного приготовления, затвердевшего при температуре 75 °С, также характеризуется одним максимумом в области промежуточной пористости. Наблюдается небольшой сдвиг интервала максимального содержания пор в сторону увеличения их размера, в данном случае максимум лежит в области пор размером

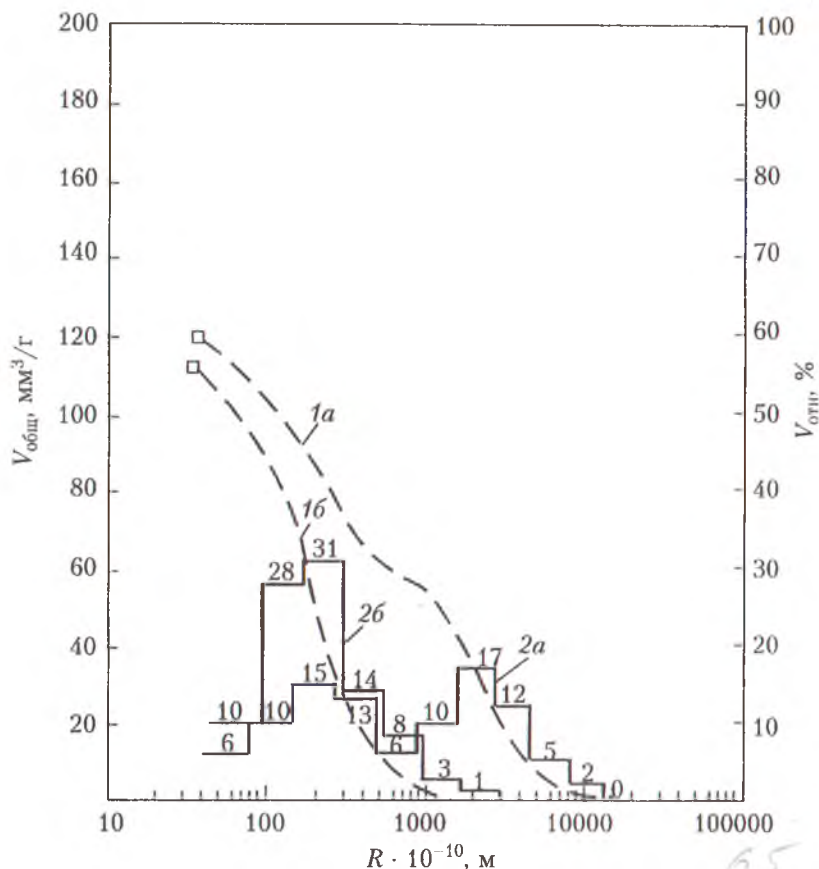
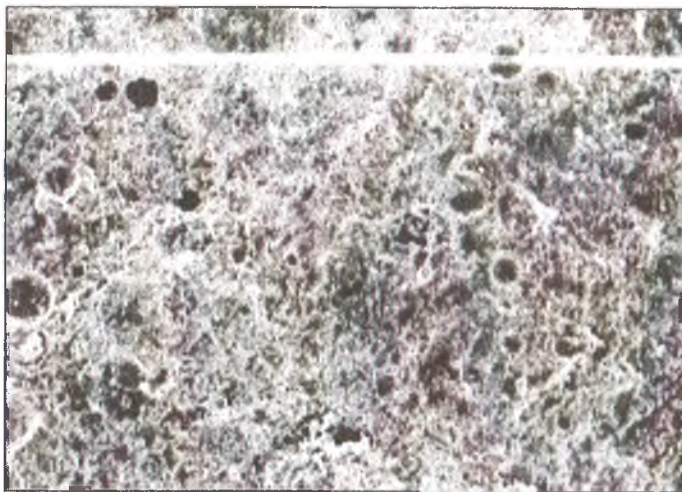


Рис. 5.12. Влияние способа приготовления цементно-известково-зольной композиции на структуру камня ($t_{\text{тв}} = 22^\circ\text{C}$):
 1 — интегральная порограмма; 2 — дифференциальная порограмма; а — ручное (механическое) смешение компонентов; б — дезинтеграторное смешение компонентов

0,01–0,05 мкм. Количество пор не менее 0,01 мкм составляет 9 %, более 0,1 мкм — 6 %. Большая часть объема пор (80 %) приходится на размеры от 0,01 до 0,1 мкм.

При сравнении электронно-микроскопических снимков пористой структуры образцов обычного и дезинтеграторного приго-

a



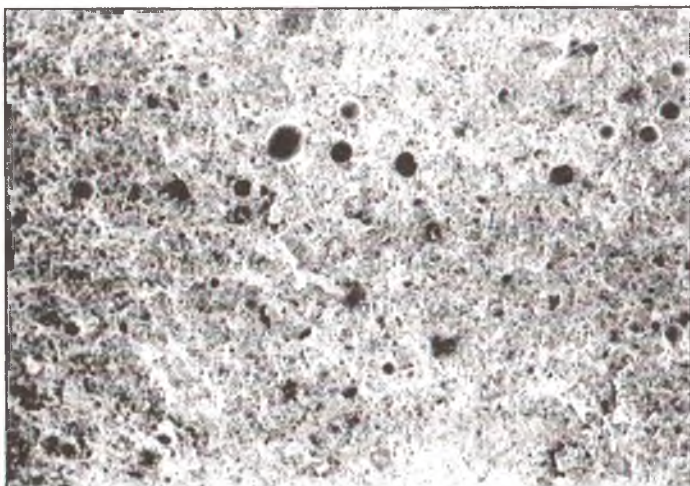
б



Рис. 5.14. Микрофотографии структуры камня на основе портландцементно-известково-кремнеземистого вяжущего (традиционное приготовление):

a — увеличение в 200 раз; *б* — увеличение в 2000 раз

a



б

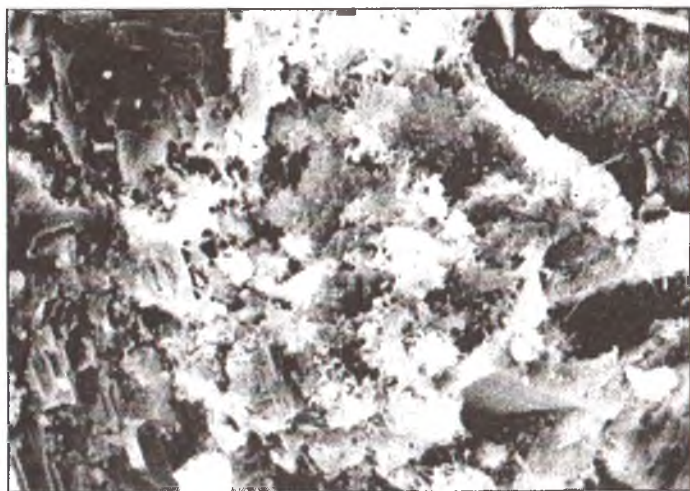


Рис. 5.15. Микрофотографии структуры камня на основе портландцементно-известково-кремнеземистого вяжущего (традиционное приготовление):

a — увеличение в 200 раз; *б* — увеличение в 2000 раз

разцов обычного приготовления более пористая, поверхность более рыхлая, хотя тоже достаточно плотная, мелкодисперсная. На снимке с наибольшим увеличением (рис. 5.15) наблюдается присутствие более крупных кристаллов, меньше содержится гелеобразных гидросиликатов. Следовательно, образцы дезинтеграторного приготовления обладают более плотной мелкокристаллической структурой с высоким содержанием гидросиликатной связи.

Таким образом, комплекс проведенных исследований позволяет утверждать, что портландцемент, модифицируемый известково-кремнеземистым цементом (в данном случае известью и золой), позволяет получать высокоэффективный тампонажный материал для крепления скважин при нормальных и умеренных температурах при наличии агрессивных компонентов в пластовом флюиде.

ГЛАВА 6

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КРЕПЛЕНИЯ, АПРОБАЦИЯ, ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

6.1. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Коррозионную стойкость цементного камня на основе разработанных композиций исследовали в лабораторных и промышленных условиях. Эксперименты в лабораторных условиях проводили на специальной установке (рис. 6.1). Сероводород из емкости 18, а углекислый газ из емкости 1 направляли по коллекторам в реакционный сосуд 1 с исследуемыми образцами, который герметично закрывали крышкой, имеющей отводы для поступления H_2S , CO_2 , $(\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2)$ и для удаления избытка газа в нейтрализатор.

Кроме того, реакционный сосуд снабжали краном для отбора проб агрессивного раствора и его замены. По мере протекания процесса коррозии и поглощения агрессивных газов (наблюдали по манометру) производили их подкачку.

Коррозионную стойкость оценивали по изменению прочности камня, pH поровой жидкости камня, содержания ионов SO_3^{2-} , CO_3^{2-} в камне.

Испытанию в газообразных агрессивных средах были подвергнуты известково-кремнеземистый цемент, а также портландцемент, шлаковый цемент, модифицированные ИКЦ. Составы цементов и режимы их твердения приведены в табл. 6.1.

Составы испытываемых цементов

Состав цемента	Температура твердения, °С	Давление твердения, МПа	Время твердения, ч
ИКЦ ($C/S = 0,4$), $S_{SO} = 4800 \text{ см}^2/\text{г}$	140	20,0	48
ШПЦС-200 + ИКЦ	120	20,0	12
Портландцемент + ИКЦ	80	0,1	48

Образцы испытывали как в чистых газах, так и составном газе в течение 1,5 лет. Результаты испытаний представлены в табл. 6.2.

Проведенными испытаниями показано, что предложенные тампонажные позиции удовлетворительно противостоят агрессии газообразных H_2S и CO_2 . Смесь кислых газов оказалась более агрессивной, чем каждый из газов в отдельности. Процесс коррозии в каждом из газов сопровождался снижением рН водных вытяжек, что свидетельствует о значительном расходовании гидроксида кальция на реакции нейтрализации сероводорода и уголекислоты. Наиболее интенсивно данные процессы протекают в первые несколько месяцев коррозии.

Образцы чистого портландцемента ($B/Ц = 0,5$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 48 \text{ ч}$), испытанные параллельно с контрольными в среде чистого H_2S , разрушались через 20–40 сут. Их рентгенограмма после коррозии характеризуется (рис. 6.2б) в основном образованием этtringитовой фазы ($d/n = 9,8; 5,61; 4,97; 3,86 \text{ \AA}$), а также магнезитом ($d/n = 2,55; 2,10; 1,92 \text{ \AA}$). На термограмме отмечаются эндоэффект при $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ и экзоэффекты при $T = 310$ и $820 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6.3). Микроструктура камня представляет собой крупнопористую разрыхленную поверхность, но частицы кристаллов окружены в большом количестве гелевидной массой, создающей плотную и малопроницаемую оболочку вокруг зерен (рис. 6.4).

Исходный же портландцемент характеризуется наличием портландцемента ($d/n = 4,92; 3,11; 2,63; 1,91; 1,79; 1,68 \text{ \AA}$; эндоэффект при $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$). Кроме того, отмечается присутствие непро-

Таблица 6.2

Результаты изучения коррозионной стойкости тампонажных материалов

Вид цемента	Время пребывания в среде	Вид агрессивной среды, изучаемые показатели									
		H ₂ S (газ)			CO ₂ (газ)			(H ₂ S + CO ₂) (газ)			
		K _c	SO ₃ ²⁻	pH	K _c	CO ₃ ²⁻	pH	K _c	SO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	pH
ПЦ + ИВС	Исходный	1,000	2,36	12,40	1,000	8,80	12,40	1,000	2,36	8,80	12,40
	3 месяца	0,960	12,07	11,35	0,860	10,45	11,68	0,892	7,82	7,10	11,34
	18 месяцев	0,843	14,50	10,08	0,845	14,40	11,17	0,828	8,78	7,26	11,20
ИКЦ	Исходный	1,000	0,24	10,79	1,000	2,04	10,79	1,000	0,24	2,04	10,79
	3 месяца	0,982	4,62	9,92	0,971	6,13	9,84	0,964	3,03	4,66	9,90
	18 месяцев	0,890	6,11	9,38	0,921	10,82	9,24	0,881	4,93	5,20	9,11
ШПЦС + ИКЦ	Исходный	1,000	0,89	11,5	1,000	6,30	11,5	1,000	0,89	6,30	11,5
	3 месяца	0,980	5,03	11,0	0,980	9,47	10,9	0,980	5,03	7,70	11,0
	18 месяцев	0,890	7,00	10,6	0,940	11,50	9,87	0,900	7,00	10,18	10,4

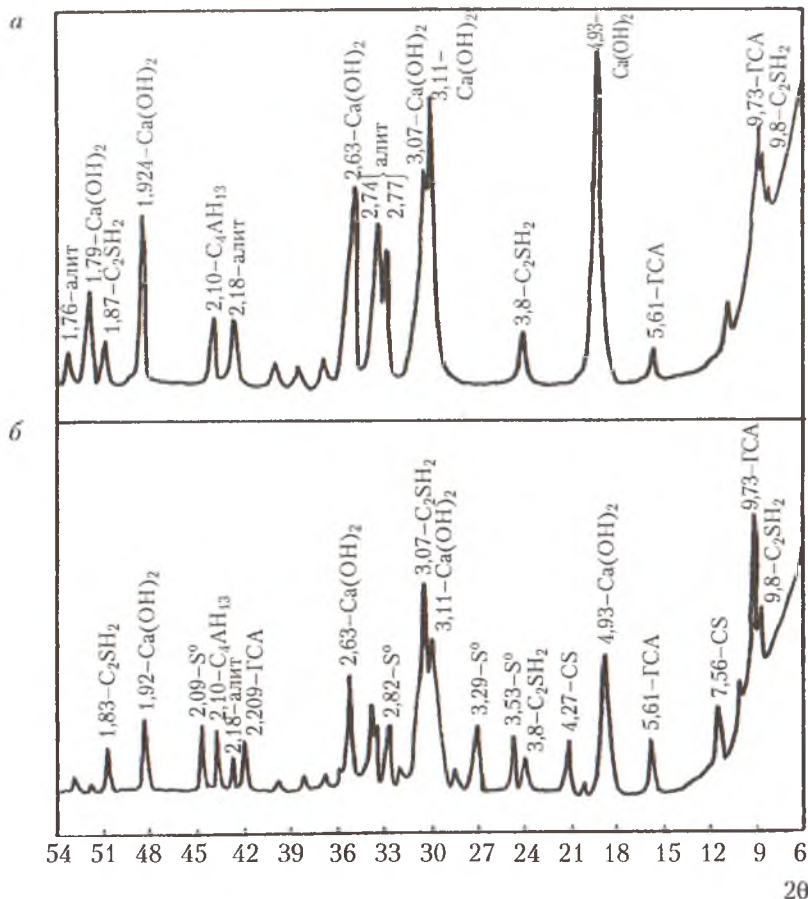


Рис. 6.2. Рентгенограммы портландцемента:

а — до коррозии; *б* — после коррозии в газообразном сероводороде

гидратированных клинкерных минералов, по составу близких к C_3S ($d/n = 3,03; 2,97; 2,74; 2,18$ Å) и др. Микроструктура образцов представлена рис. 6.4*а*.

Эксперименты по изучению коррозионной стойкости цементного камня в газообразном сероводороде в смеси с углеводорода-

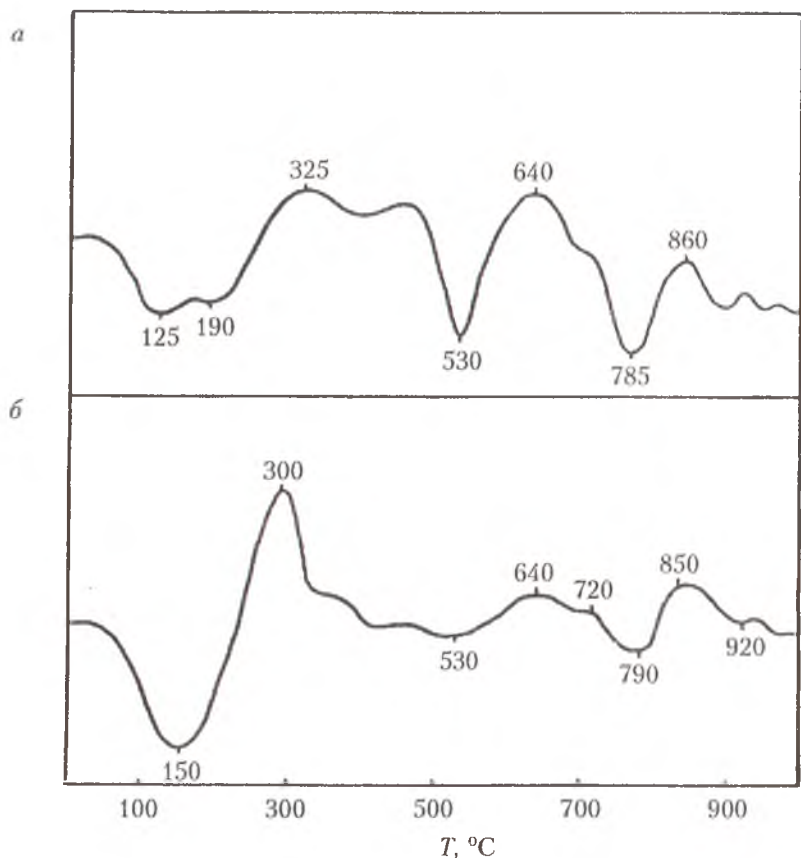


Рис. 6.3. Термограммы портландцемента:

а — до коррозии; *б* — после коррозии в газообразном сероводороде

ми производили на вяжущем, включающем 70 % портландцемента, 15 % золы-унос и 15 % ИВС. В качестве материала сравнения использовали тампонажный портландцемент.

Данные по прочности и рН камня до и после коррозии представлены в табл. 6.3.

Фазовый состав продуктов твердения портландцементно-известково-золевой композиции представлен до коррозии в основ-

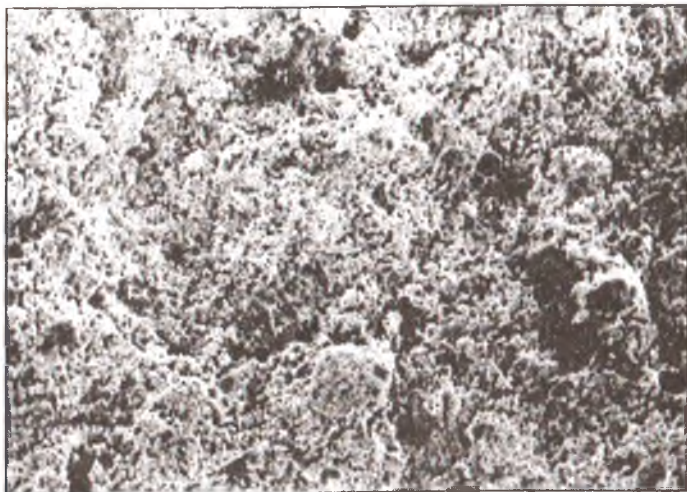
a*б*

Рис. 6.4. Микроструктура портландцемента:

a — до коррозии; *б* — после коррозии в газообразном сероводороде

ном гидросиликатами типа $\text{CSH}(\text{B})$, C_2SH_2 , гидроксидом кальция в небольших количествах. Камень из портландцемента содержит C_2SH_2 и C_4AH_{19} , характеризуется на рентгенограммах интенсивными отражениями, отнесенными к гидроксиду кальция.

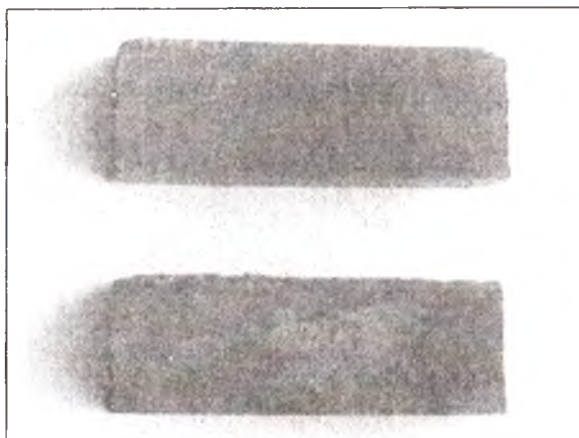
Прочность и pH водных вытяжек цементного камня до и после коррозии

Наименование и состав вяжущих	Прочность образцов на изгиб, МПа				Коэффициент стойкости K_{C10}	pH водных вытяжек камня	
	исход- ная	после 5 сут корро- зии	после 10 сут корро- зии	конт- рольных образцов		до коррозии	после 10 сут
1,70 % ПЦ + 15 % ЗУ + 15 % ИВС	3,5	4,3	4,9	4,8	1,02	11,67	11,51
Тампонажный портландцемент	2,6	1,6	0,7	3,7	0,19	12,85	12,78

Образцы из портландцемента начали корродировать уже после 5 сут пребывания в агрессивной среде. Появились первые трещины, камень разбух, почернел, замечен был изгиб его вдоль продольной оси. Окончательное разрушение камня, сопровождаемое значительным увеличением объема, произошло на десятые сутки (рис. 6.5). Один из образцов рассыпался при извлечении из эксикатора с выделением сероводорода. Цвет крошек был черный с желто-зелеными вкраплениями, которые на воздухе постепенно желтели, а зеленоватый оттенок исчезал. Это говорит об окислении сульфида кальция, образующегося в результате взаимодействия сероводорода с гидроксидом кальция, и указывает на выделение свободной серы при окислении сероводорода кислородом воздуха.

Почернение образцов, происходящее уже в первые часы контактирования их с сероводородом, объясняется образованием сульфида железа. Данные рентгенофазового анализа продуктов коррозии портландцементного камня показали некоторое уменьшение интенсивности пиков гидроксида кальция, присутствие кристаллической свободной серы, pH водных вытяжек камня до и после коррозии почти не изменился и составляет 12,78–12,85. Порограммы (рис. 6.6) и фотоснимки микроструктуры портланд-

a



б



Рис. 6.5. Образцы цементного камня на основе портландцементно-известково-золяного вяжущего (*a*) и портландцемента (*б*) после коррозии в среде (H_2S + конденсат)

цементного камня до и после коррозии (рис. 6.7), полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, демонстрируют со всей очевидностью разрушение структуры камня под действием кристаллизационных давлений продуктов коррозии. На снимках камня после пребывания в агрессивной среде наблюдает-

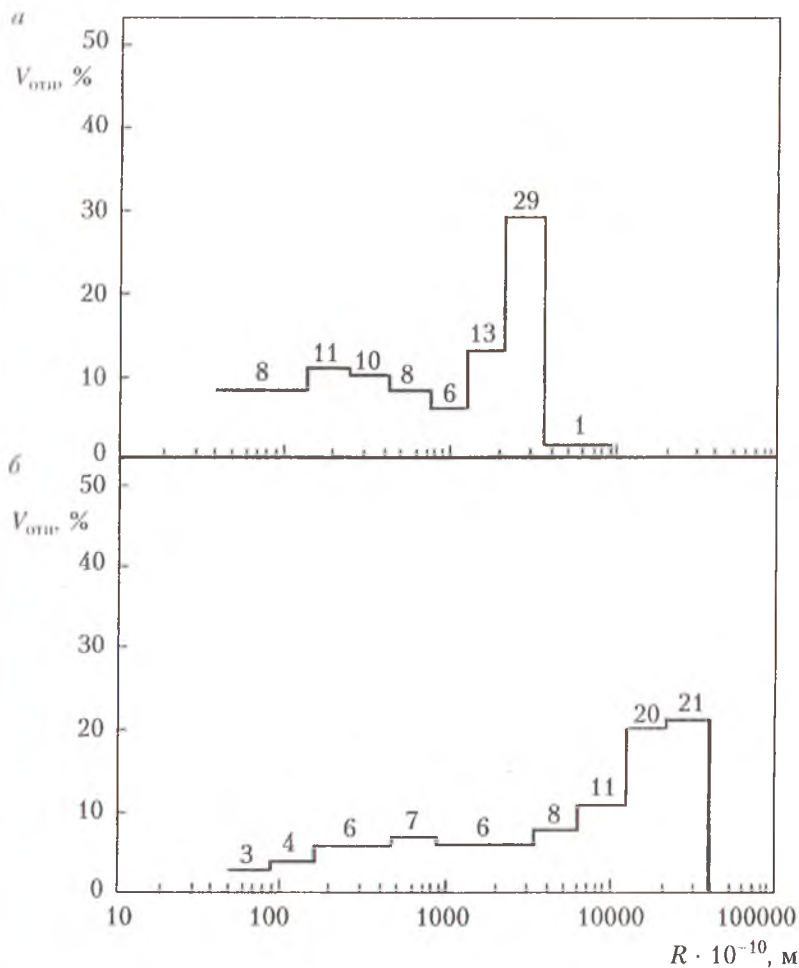


Рис. 6.6. Структура портландцемента:

а — до коррозии; *б* — после коррозии в газообразном сероводороде

ся, по-видимому, один из очагов разрушения, отчетливо видны крупные пустоты. При наибольшем увеличении микроструктура камня представляет собой крупнопористую, разрыхленную поверхность, при этом видны и частицы кристаллов, что говорит об

a



б



Рис. 6.7. Микрофотографии структуры портландцементного камня ($\times 2000$):

a — до коррозии; *б* — после коррозии в газообразном сероводороде

отсутствии разложения большей части гидратных фаз цементного камня. Микрокристаллические гелевидные массы, просматривае-

мые на микроснимках, представляют, по всей видимости, плохо закристаллизованные продукты коррозии.

Образцы на основе разработанного цементно-известково-зольного вяжущего после десяти дней воздействия агрессивной среды слегка потемнели, что объясняется присутствием некоторого количества ферритных фаз из поргладцемента. Микротвердость цементного камня была высокой, признаков объемного расширения, трещинообразования не наблюдалось (рис. 6.5а). Прочность камня на изгиб была высокой (4,9 МПа), рН водной вытяжки камня слегка уменьшился (от 11,67 до 11,51). По данным рентгенофазового анализа продуктов коррозии установлено незначительное уменьшение интенсивности пиков гидроксида кальция, присутствие свободной кристаллической серы, некоторое увеличение интенсивности отражений, соответствующих гидросиликатам кальция типа CSH(B). Химическим анализом было зафиксировано наличие сероводорода по всему цементному камню, следы свободной и сульфатной серы.

В дальнейшем наблюдения за состоянием цементного камня из разработанного вяжущего в смешанной среде сероводорода и паров конденсата были продолжены в течение 12 мес. Они показали, что никаких признаков коррозионного поражения у образцов не появилось, камень выдержал годичные испытания без ухудшения своих свойств. Разрушения не произошло, по-видимому, потому, что при рН поровой жидкости камня 11,5–11,7 сероводород при растворении диссоциирует с выделением в основном ионов HS^- (88 %), ионов S^{2-} образуется только около 12–14 %. В результате контактирования сероводорода с цементным камнем устанавливается равновесие между газообразным H_2S и сероводородом, растворившимся в поровой жидкости, который, в свою очередь, находится в равновесии с хорошо растворимыми продуктами взаимодействия с гидроксидом кальция. Не менее важной причиной высокой стойкости камня оказалась лучшая организация поровой структуры цементного камня, содержащего в основном поры гелевых и промежуточных размеров.

На основании полученных результатов испытаний можно сделать вывод о высокой коррозионной стойкости продуктов

твердения цементно-известково-золяного вяжущего в условиях газовой сероводородной агрессии, усугубленной присутствием углеводородов.

Для исследований тампонажных материалов при воздействии сероводородной кислоты были приготовлены образцы размерами $2 \times 2 \times 10$ см, из нескольких композиций, условия твердения которых приведены в табл. 6.4.

Опыты подтвердили кислотный характер процесса коррозии, наличие двух факторов: зоны проникновения и зоны разрушения. Результаты изучения коррозии образцов под действием растворенного H_2S показаны в табл. 6.4.

В частности, через 3 мес пребывания образцов цементно-известково-золяного вяжущего (ПЦ + ЗУ + ИВС) в агрессии камен. полностью прокорродировал на глубину 2 мм, наблюдалась четкая граница между полностью прокорродированной и целой частями образца (рис. 6.8). Микротвердость прокорродированной зоны была очень низкой и резко возрастала при переходе через границу зоны. За фронтом коррозии в сторону некорродированной части наблюдалось потемнение образца на глубину до 8 мм. Граница зон потемнения и некорродированной части была размытой. Зона потемнения характеризует глубину проникновения ионов HS^- вглубь цементного камня, процессы разложения гидросиликатов здесь отсутствуют, твердость камня высокая.

Таблица 6.4

Результаты коррозионных испытаний цементов

Цемент	Условия твердения			Глубина зоны коррозии мм, через			Глубина зоны проникновения агрессивных ионов, мм, через		
	$T, ^\circ C$	p, MPa	$\tau, \text{сут}$	3 мес	6 мес	9 мес	3 мес	6 мес	9 мес
ПЦ	22	0,1	28	3	7	9	11	12	18,5
ПЦ+ЗУ+ИВС	22	0,1	28	2,0	4,0	5,5	8	11	14
ШПЦС-200 + ИВС	120	20,0	0,5	2	5	6	12	16	19
ШПЦС-120	120	20,0	0,5	4	7	9	16	20	23

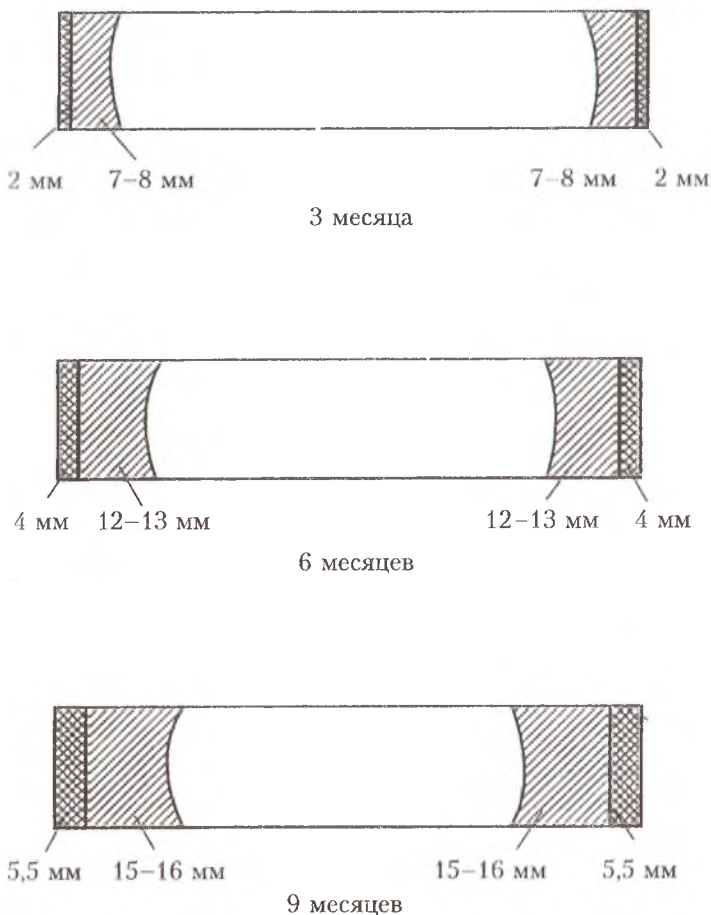


Рис. 6.8. Кинетика коррозионного поражения камня цементно-известково-зольного вяжущего (70 % ПЦ + 15 % ЗУ + 15 % ИВС) в растворе сероводорода

В последующие месяцы характер протекания процесса не изменился, увеличилась лишь глубина как прокорродированного слоя, так и зоны потемнения. Через 6 и 9 мес коррозионного воздействия глубина прокорродированной зоны составила соответственно 4 и 5,5 мм.

У образцов на основе портландцемента наблюдалась аналогичная картина коррозионного поражения, однако глубина пророзоррозированной части и зоны потемнения увеличилась. Через 3 мес пребывания в агрессии она составила соответственно 3 мм и 11 мм, через 9 мес — 9 и 18,5 мм. Данные результаты свидетельствуют о том, что скорость процесса коррозии для образцов портландцемента была выше, чем для тампонажного камня с добавлением золы и ИВС, хотя реакционная емкость и того, и другого камня в пересчете на CaO , содержащийся в продуктах твердения, не сильно отличается. По-видимому, повышенная стойкость камня на основе предлагаемого вяжущего связана с лучшей организацией его порового пространства, высокой однородностью структуры камня, полученной в результате применения дезинтеграторной технологии приготовления смеси.

Схемы коррозии шлакоизвестково-кремнеземистого вяжущего и шлакопесчаного цемента ШПЦС-120 были аналогичны (табл. 6.4). Сравнением результатов испытаний показано, что при улучшении структурных характеристик шлаковых вяжущих добавкой ИКЦ снижается скорость коррозионного поражения при практически одинаковой реакционной емкости камня.

Таким образом, лабораторные эксперименты по испытанию коррозионной стойкости разработанных тампонажных материалов показали их преимущество перед цементами, традиционно применяемыми в тех же температурных условиях.

В промысловых условиях коррозионную стойкость разработанных тампонажных цементов изучали при действии растворенного (месторождение Жанажол) и газообразного сероводорода (Астраханское и Оренбургское ГКМ).

Для испытаний образцы были помещены в специальную кассету и спущены в скважину № 107 месторождения Жанажол. Условия испытания следующие:

Продолжительность	10 мес
Глубина подвески кассеты с образцами на насосно-компрессорных трубах	2830 м
Забойное давление	25,3 МПа
Температура на забое	60 °С
Производительность скважины	50 г/сут
Содержание сероводорода в выделившемся из нефти газе	0,53 % об

Испытаниям, проведенным совместно с АО КазНИГРИ, были подвергнуты тампонажный портландцемент, портландцемент с добавками золы-уноса и ИВС, пять видов облегченных тампонажных смесей и шлаковое гидрогранатное вяжущее (табл. 6.5).

Как видно из приведенного состава вяжущих, были исследованы материалы, содержащие продукты твердения как с повышенной основностью (портландцемент, портландцемент с добавками резины, глины), так и с пониженной (портландцемент с добавками золы и ИВС, пять видов облегченных тампонажных смесей и шлаковое гидрогранатное вяжущее). Одновременно в задачи исследований входила оценка влияния плотности структуры цементного камня на его коррозионную стойкость. С этой целью образцы портландцемента были изготовлены с различным водоцементным отношением: 0,45; 0,50; 0,6 — так как известно, что плотность структуры камня в значительной степени определяется величиной водоцементного фактора. Условия изготовления образцов обеспечивали, кроме того, общее улучшение структур-

Таблица 6.5

Стойкость тампонажных материалов дезинтеграторного приготовления в сероводородсодержащей нефти из скважины № 107 месторождения Жанажол

Наименование материала	Соотношение компонентов, %	В/Ц	Коэффициент стойкости
Шлаковое гидрогранатное вяжущее ФТШ : СРШ : жидкое стекло	50 : 50 : 9	0,25	1,84
Портландцементно-известково-зольное	70 : 15 : 15	0,65	1,18
Портландцемент	100	0,45	0,94
	100	0,50	0,75
	100	0,60	0,44
Портландцемент : зола	60 : 40	0,5	0,9
Портландцемент : резина	90 : 10	0,55	0,85
Портландцемент : зола : резина	70 : 20 : 10	0,50	0,88
Портландцемент : керамзитовая пыль	65 : 35	0,55	0,8
Портландцемент : глина	80 : 20	0,75	0,7

но-механических характеристик, так как все смеси были подвергнуты дезинтеграторной обработке. Коррозионную стойкость исследуемых образцов оценивали по коэффициенту стойкости и изменению минерально-фазового состава.

Испытания показали следующее. Наибольшую стойкость (рост прочности) имеет шлаковое гидрогранатное вяжущее. Это объясняется высокими прочностными характеристиками и низкой активностью к продуктам твердения на основе гидрогранатов кальция, образовавшихся при высоких температурах, а также увеличенной плотностью структуры цементного камня. Однако не совсем ясна причина роста прочности камня. Она может быть только за счет накопления продуктов коррозии в порах, ибо процессы гидратации этого вяжущего при температуре испытания, очевидно, не идут. Высокую стойкость также показал камень на основе цементно-известково-зольной смеси ($KC = 1,18$) благодаря формированию в его составе гидросиликатов кальция с пониженной основностью, а также улучшению структурно-механических характеристик камня.

Стойкость тампонажного портландцемента существенно зависит от водоцементного отношения. Цементный камень показал более высокую стойкость при $B/C = 0,45$ ($KC = 0,94$), при увеличении B/C до $0,5-0,6$ стойкость камня скачкообразно понижается ($KC = 0,75$; $KC = 0,44$). Испытания показали, что с увеличением водоцементного отношения, возрастанием крупнокапиллярной пористости камня резко снижается его коррозионная стойкость.

Облегченные тампонажные смеси с резиной и с добавкой глины показали большее снижение прочности, что связано, по-видимому, с фазовым составом продуктов твердения (pH поровой жидкости камня больше 12), а также с ухудшением структурных характеристик камня. Удовлетворительной стойкостью обладает камень на основе цементно-зольной смеси, приготовленный при температуре $50^\circ C$ ($KC = 0,9$).

В целом испытания стойкости образцов цементного камня из различных тампонажных смесей дезинтеграторного приготовления в сероводородсодержащей нефти подтвердили основные выводы, полученные на основе теоретических и лабораторных

исследований влияния основности продуктов твердения и структурного фактора на коррозионную стойкость цементного камня. И так, стойким в среде сероводородсодержащих флюидов является цементный камень на основе низкоосновных гидросиликатов кальция, гидрогранатов кальция, обладающий структурой, образованной мелкодисперсными продуктами с высоким содержанием гелевых и промежуточных пор.

Исследование коррозионной стойкости цементного камня в сероводородсодержащем газе на Астраханском ГКМ проводили на скважине № 8 в отводе трубопровода. Испытанию подвергали цементы, состав и условия приготовления которых приведены в табл. 6.6. Давление в трубопроводе составляло 20 МПа, температура — 50 °С, концентрация сероводорода в газе — 23 %.

После 10 сут пребывания в агрессивной среде образцы портландцемента разрушились, причем разрушение носило ярко выраженный объемный характер. У образцов, твердевших при более высокой температуре, разрушение меньше. Это характерно и для

Таблица 6.6

**Составы цементов, испытанных на коррозионную стойкость
на скважине № 8 АГКМ**

Состав вяжущего	№ образца	Условия твердения		
		$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$	Время твердения, сут
Портландцемент	1	20	0,1	7
Гампоначный	2	80	0,1	7
Известково-белитово-кремнеземистое	3	140	30,0	7
Портландцементно-известково-кремнеземистое	4	20	0,1	
	5	80	0,1	
	6	140	30,0	
Шлакоизвестково-кремнеземистое (а. с. № 806639)	7	80	0,1	
	8	120	20,0	
Шлакощелочное вяжущее	9	80	0,1	
	10	120	20	
Известково-кремнеземистое	11	120	20	

других материалов — с повышением температуры твердения повышается стойкость камня.

Хорошую стойкость в процессе испытания показали образцы вяжущих, фазовый состав которых представлен низкоосновными гидросиликатами кальция, гидрогранатами, при отсутствии свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это можно отнести к известково-белито-кремнеземистому, шлаковым и известково-кремнеземистому цементам (рис. 6.9).

В 1988 г. совместно с работниками ПО НВНИИГГ на АГКМ были проведены испытания коррозионной стойкости еще ряда цементов. Для этого готовили образцы диаметром 20 мм и длиной 20 мм. Образцы были скомпонованы в четыре комплекса, которые помещали в контейнеры с пластовым флюидом. Начальное давление флюида в контейнерах 9,7 МПа. Контейнеры разбирали через 5, 10, 15 и 30 сут.

Испытаниям подвергали следующие составы:

1. 70 % ШПЦС-120 + 30 % ИВС.
2. ШПЦС-120.
3. УЦГ-2.
4. ПЦГ.
5. 90 % ПЦГ + 10 % ИВС.
6. 80 % ШПЦС-12 + 20 % ИВС.
7. 80 % УЦГ + 20 % ИВС.
8. 70 % ПЦГ + 30 % ИВС.

Результаты испытаний показали, что образцы портландцемента почернели, покрылись глубокими раздутыми трещинами вдоль образующей и поперек. У образцов с добавкой 10–20 % ИВС трещины выражены меньше, нарушения образцов явно меньше, чем у образцов чистого цемента. Образцы ШПЦС, как в чистом виде, так и с добавкой ИВС, не имели никаких признаков разрушения, хотя отмечалось изменение цвета.

Совместно с П. Ф. Цицимушкиным (Волго-УралНИПИгаз) разработанные рецептуры цементов испытывали в газе Оренбургского ГКМ (H_2S — 4,5 %, CO_2 — 4,7 %, $p = 14,0$ МПа, $T = 15\text{--}20$ °С) в течение 6 мес. Подтвердили высокую коррозионную стойкость разработанных цементов (рис. 6.10), что свидетельствует о правильной стратегии получения коррозионно-стойких цементов.

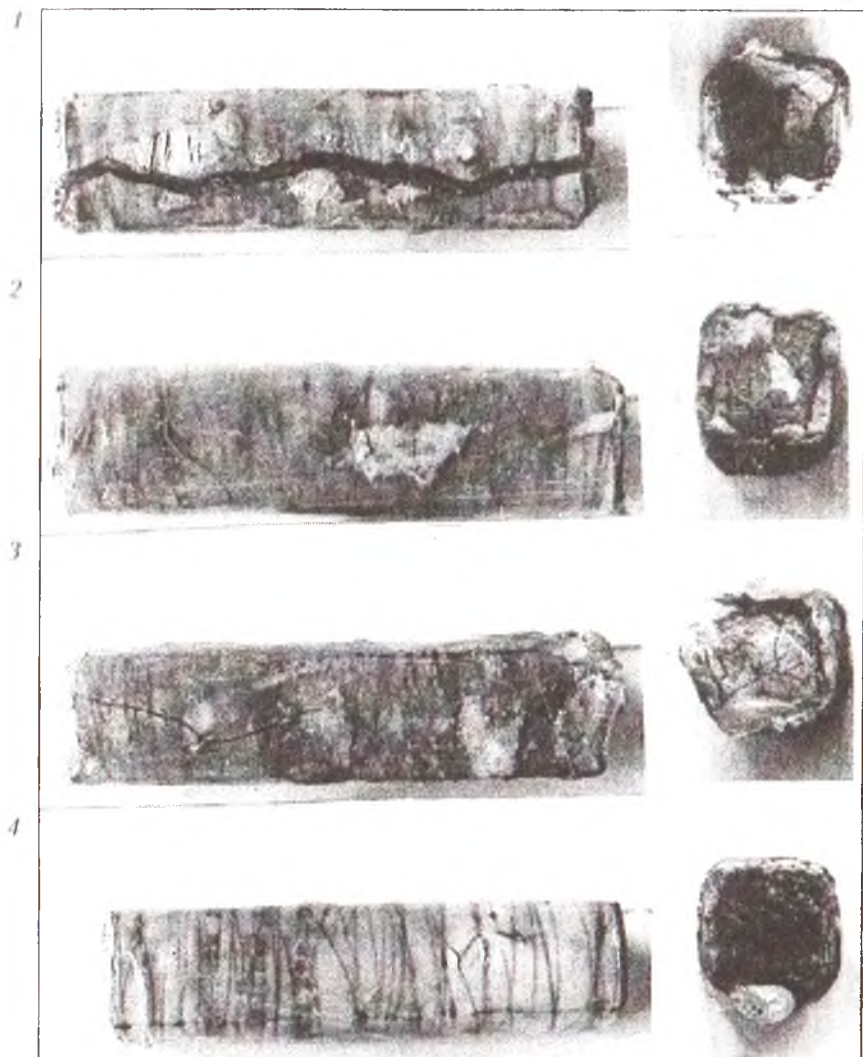


Рис. 6.9. Результаты испытания цемента на Астраханском ГКМ (обозначения согласно табл. 6.6):

1 — портландцемент; 2 — известково-белито-кремнеземистое вяжущее; 3 — портландцементно-известково-кремнеземистое вяжущее; 4 — шлако-известково-кремнеземистое вяжущее

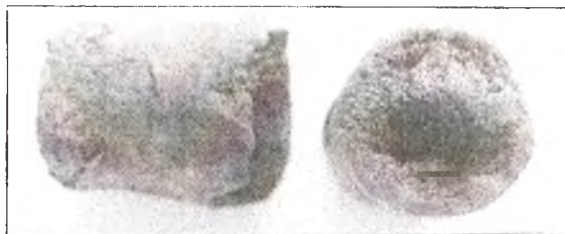
a*б**в**г*

Рис. 6.10. Результаты испытания цемента в газе Оренбургского ГКМ:
a — портландцемент ($B/C = 0,5$; $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 2\text{ сут}$); *б* — портландцемент ($B/C = 0,5$; $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 2\text{ сут}$); *в* — шлакоизвестково-кремнеземистое вяжущее ($B/C = 0,5$; $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 1\text{ сут}$); *г* — портландцементно-известково-золевое вяжущее ($B/C = 0,5$; $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 2\text{ сут}$)

6.2. РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ОБЛЕГЧЕННЫХ СЕДИМЕНТАЦИОННО-УСТОЙЧИВЫХ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

В основе способа лежат теоретические предпосылки, изложенные в п. 4.5, где приведен способ повышения седиментационной устойчивости ИКЦ. Мы полагаем, что данный принцип может быть использован не только с цементами, имеющими относительно низкую плотность компонентов (плотность песка $\cong 2500 \text{ кг/м}^3$), но и с более тяжелыми составляющими, например портландцемент ($\rho > 3000 \text{ кг/м}^3$), шлаки ($\rho = 3000 \text{ кг/м}^3$), а также для повышения седиментационной устойчивости утяжеленных цементов.

При приготовлении облегченных цементов на основе облегчающих добавок с низкой плотностью ($\rho < 1000 \text{ кг/м}^3$) возникает другая проблема — их всплытие. Бороться с негативными последствиями этих явлений можно созданием в жидкости затворения структуры, способной предотвратить гравитационное расслоение составляющих раствора. Причем структурообразователь должен обладать сродством к основному вяжущему, с тем, чтобы не ухудшить физико-механические свойства полученного камня. Всем указанным требованиям отвечает известь. Нами предложен способ получения облегченных тампонажных растворов, заключающийся в том, что при приготовлении раствора в жидкости затворения предварительно диспергируют известь, а на полученном известковом молоке затворяют портландский, шлаковый или другие цементы [103, 104].

В результате этого в растворе извести образуются мелкодисперсные частицы коллоидной степени дисперсности, способные образовать самостоятельную структуру в жидкости. Элементы этой структуры являются активными по отношению к другим компонентам (портландцементу, шлаку), поэтому вновь образованная структура участвует в формировании прочности камня, так как коллоидные частицы гидроксида кальция являются центрами кристаллизации, на которых формируется структура цементного камня. В портландцементе или шлаковом цементе, затворенных на растворе химически диспергированного Ca(OH)_2 , на ран-

Результаты испытаний седиментационно устойчивых композиций

Гидравлическое вяжущее, мас. г	Известь СаО, мас. г	Вода, мас. г	Растекае- мость, см	Плот- ность, кг/м ³	Предел прочности на изгиб, МПа, через 48 ч твердения			Проницаемость камня $\times 10^{-15}$, м ²		
					22 °С	75 °С	90 °С	22 °С	75 °С	90 °С
ПЦТ-Д20-50	15	95	20	1590	2,22	3,15	—	3,00	3,20	1,8
	20	115	19	1530	1,55	1,72	—	3,60	2,60	1,6
	25	135	20	1470	1,05	1,60	—	3,50	2,50	1,6
Песчанистый портландцемент	15	97	20	1580	2,00	3,70	3,70	3,30	3,00	0,8
	20	112	20	1530	1,05	2,30	3,30	3,70	2,80	0,7
	25	130	20	1460	0,85	1,85	3,00	3,75	2,00	0,9
ПЦТ-Д20-100	15	95	20	1600	2,00	3,20	3,70	3,60	3,30	12,75
	20	114	19	1540	1,40	2,00	2,40	3,70	2,80	1,60
	25	132	20	1480	1,00	1,50	2,20	3,75	2,60	1,70
ШПЦС-120	15	82	19	1560	—	3,50	4,80	—	2,70	1,62
	20	96	19	1520	—	2,70	4,00	—	2,10	0,80
	25	110	20	1480	—	2,30	2,40	—	2,15	0,60
ШПЦС-200	15	84	20	1570	—	3,00	4,50	—	2,60	2,10
	20	96	19	1510	—	2,60	3,80	—	2,90	1,62
	25	100	18	1450	—	2,00	2,40	—	2,15	0,80
Сульфатно- шлаковый цемент	15	90	21	1540	2,50	3,80	4,75	1,80	1,2	1,8
	20	100	19	1500	1,80	4,10	4,50	2,00	2,15	1,2
	25	120	20	1430	1,00	2,10	3,40	2,10	2,00	1,2

них стадиях твердения можно получить высокие пересыщения в растворе по отношению к зарождающимся кристаллогидратам, что позволяет снизить их размер и вследствие их высокой удельной поверхности обеспечить перераспределение структуры порового пространства камня, создать максимальное количество кристаллогидратной связки в единице объема. Все факторы приводят к формированию замкнутой пористости и обеспечению новых свойств облегченного раствора.

В качестве компонентов были использованы: известь нормальногасящая, полученная обжигом при температуре 950 °С, портландцемент, песчаный портландцемент или шлаковая композиция типа ШПЦС, сульфатно-шлаковый цемент.

Результаты испытаний приведены в табл. 6.7.

Они свидетельствуют о значительном улучшении свойств камня из растворов, приготовленных на различных вяжущих по технологии с предварительным гашением извести.

6.3. ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ ОБСАДНЫХ КОЛОНН, ИСКЛЮЧАЮЩИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ КОНТРАКЦИИ

Одним из основных отрицательных последствий контракции является всасывание агрессивного флюида внутрь цементного камня на ранних стадиях его твердения и отсутствие нормальных условий для формирования структуры. Одна из возможностей исключения этого — создание на пути агрессивного флюида непроницаемого барьера. При этом использован принцип "слоеного" пирога в затрубном пространстве скважины [105]. Роль барьера, преграждающего путь агрессору к цементному раствору (каменью), может выполнять вязкоупругий разделитель (ВУР). Он фактически является подвижным пакером и имеет перед механическим целый ряд неоспоримых преимуществ, а именно:

— возможность установки в любом месте скважины, т. е. он одинаково хорошо работает как против суженных, так и против

кавернозных участков;

- возможность установки нескольких "подвижных" пакеров;
- возможность изменения длины пакера;
- простота исполнения и доступность компонентов.

Суть способа состоит в следующем. При цементировании обсадных колонн зачатку цементного раствора чередуют с зачатками вязкоупругого разделителя. В результате в заколонном пространстве может образоваться несколько перемежающихся поясов вязкоупругого разделителя (рис. 6.11).

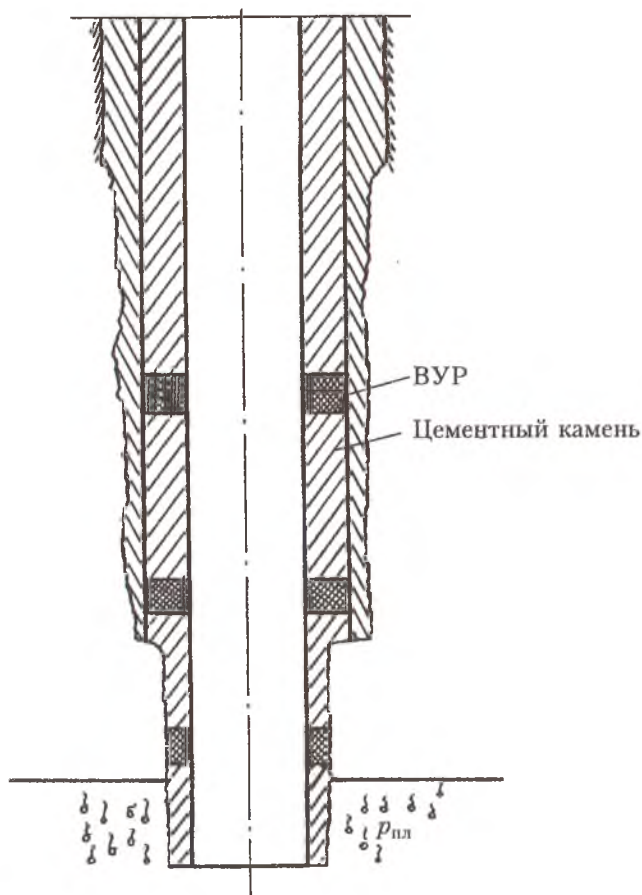


Рис. 6.11. Схема цементирования обсадных колонн с подвижным пакером

Для практической реализации способа на скважинах необходимо было изучить состав и свойства ВУР, влияние на него сероводорода и др. аспекты. С этой целью в ПО НВНИИГТ (г. Астрахань) совместно с Б. П. Ваянским и Г. И. Журавлевым была изготовлена специальная установка и проведен комплекс экспериментальных исследований. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 6.12. Основным элементом установки является

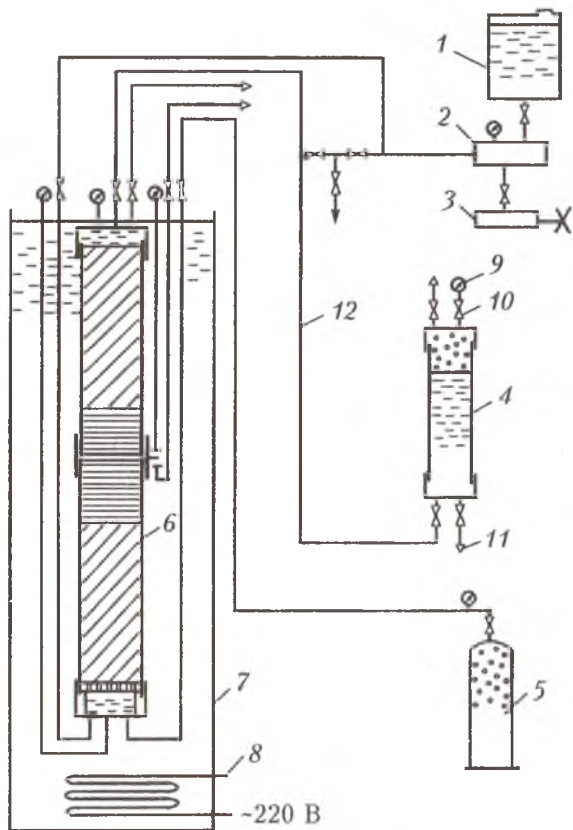


Рис. 6.12. Схема установки:

1 — расходный бак; 2 — манифольд; 3 — ручной пресс; 4 — баллон подпитки; 5 — баллон с газом; 6 — установка; 7 — емкость; 8 — нагреватель; 9 — манометр; 10 — кран высокого давления; 11 — штуцер; 12 — трубки высокого давления

модель скважины, состоящая из двух частей. Нижняя часть модели скважины имеет три отвода для соединения трубками высокого давления с измерительными приборами (манометром), водяной и воздушной линиями. Соединительная муфта, расположенная в средней части установки, снабжена двумя отводами — один для нагнетания жидкости или газа, второй — для измерения давления. Верх установки закрывают крышкой с тремя отводами — один измерительный и два нагнетательных. Термостатирование установки позволяет обеспечить проведение работ при температурах до 90–95 °С. Избыточное давление воды при твердении растворов создают ручным прессом или газом от баллона.

Такая схема установки позволяет создавать разные величины давлений в трех частях модели скважины. После проведения опыта установку легко разбирают, цементный камень выпрессовывают и исследуют. Установка изготовлена из насосно-компрессорных труб (НКТ), сталь группы М-90, диаметром 73 мм, толщиной стенки 7 мм, допустимое внутреннее давление 10^4 МПа, позволяет проводить работы с кислыми газами. Для проведения опытов использовали ВУР, состоящий из ПАА, сернокислого алюминия и хромпика, рецептуру которого уточняли в каждом конкретном случае. Предварительно изучали коррозионную стойкость, термостойкость и другие свойства ВУР.

В ходе проведенных экспериментов показано следующее. Через цементный камень, твердевший в течение 3 сут при $T = 22$ °С и давлении 20 МПа, газ, подведенный к нижнему участку модели скважины под давлением 10 МПа, был зафиксирован средним манометром через 30–40 мин, а верхним манометром — через 1,5–2 ч. При этом вскоре давление на манометрах, установленных на всех трех участках, выравнивалось. Такой же опыт, проведенный с созданием давления водой, показал прорыв воды через 3–4 ч.

Размещение в средней части установки вязкоупругого пакера исключило передачу давления к верхнему манометру, даже при перепаде давления 20 МПа на метр длины цементного камня. Проведенные опыты показали, что данный технологический прием является эффективным мероприятием для предотвращения межколонных давлений и для повышения качества разобщения пластов.

Для изучения механизма образования межколонных давлений, подбора тампонирующих композиций и разработки рекомендаций по предотвращению межколонных давлений была разработана и изготовлена специальная экспериментальная установка, моделирующая условия работы тампонажного камня и пластовые давления, действующие на него. Разработана методика проведения экспериментов, проведен комплекс экспериментальных исследований. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 6.13. Нижняя часть установки имеет отвод для соединения

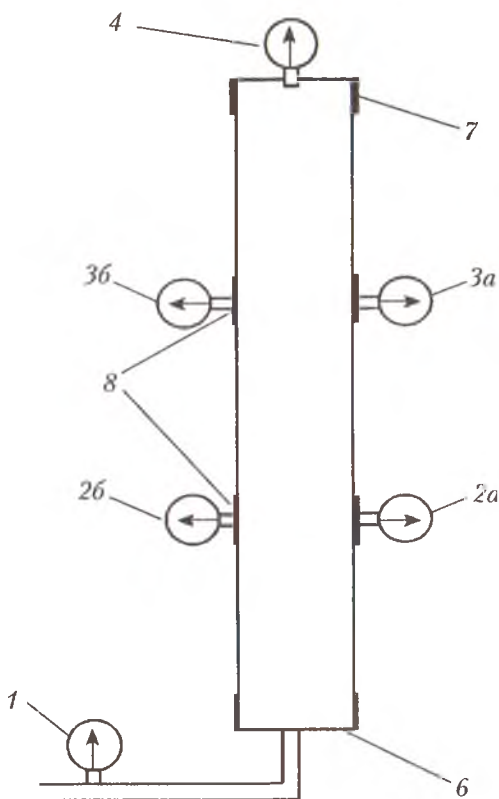


Рис. 6.13. Схема экспериментальной установки:

1, 2а, 2б, 3а, 3б, 4 — манометры; 5 — отвод для подачи газа; 6 — нижняя крышка; 7 — верхняя крышка; 8 — соединительные муфты

кой. Давление контролируют через отводы, находящиеся в соединительных муфтах, в верхней и нижней крышках. Установка позволяет собрать модель любой длины с подачей под давлением в любом месте затрубного пространства пластового флюида (газ, жидкость) и контроля давления на любом участке "скважины". Кроме того, установка позволяет моделировать поведение цементного камня в наклонно направленных скважинах.

Для проведения опытов использовали цементы с различными сроками хранения (свежий и "лежалый" — после года хранения), а также подвергнутые химической и дезинтеграторной обработке. Состав и свойства использованных цементов приведены в табл. 6.8.

В методике экспериментов предусматривали приготовление раствора, его заливку в трубу установки и последующее ОЗЦ в течение 24 ч. Затем к нижнему отводу подвели газ и создавали избыточное давление, регистрируемое манометром 1. Прорыв газа характеризовали по изменению давления на остальных манометрах (2–4).

Для изучения влияния угла наклона скважины были проведены серии опытов 1, 2 (далее по тексту опыты) при одинаковых параметрах цементного раствора.

Таблица 6.8

Состав и свойства испытываемых цементов

Опыт	Цемент, добавка	Обработка	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность, МПа		Расширение, %	Наклон труб
			Начало	Конец	Изгиб	Сжатие		
1	Лежалый	—	6–40	8–00	2,5	4,6	—	0°
2	То же	—	6–40	8–00	2,5	4,6	—	45°
3	Свежий	—	5–00	5–50	3,7	7,1	0,2	45°
4	То же	Активация	4–40	5–40	4,9	10,2	0,6	45°
5	Свежий + комплексная соль	—	3–40	4–30	5,1	7,8	0,6	45°
6	То же	Активация	3–30	4–20	5,7	11,0	0,8	45°

давление столба цементного раствора составило 0,029 МПа. После 24 ч ожидания затвердения цементного раствора через нижний отвод был подан газ под давлением 2,5 МПа. Опыт 2 отличается от предыдущего геометрическое положение установки, которая находилась под углом 45°. Показания манометров, фиксирующих изменения давления, сведены в табл. 6.9 и представлены на рис. 6.14а, б.

Из табл. 6.9 и рис. 6.14а видно, что при вертикальном положении установки давление, передаваемое на верхние манометры, на 0,2–0,5 МПа (10–20 %) меньше, чем при наклонном положении установки. Это говорит о существенном влиянии седиментационной устойчивости цементных растворов на качество крепления наклонно направленных скважин.

Оценку влияния длительности хранения цемента на его качество и изоляционные свойства можно увидеть из сравнения опытов 2 и 3 (табл. 6.9 и рис. 6.14б и 6.15).

В опыте 4 изучали влияние дезинтеграторной обработки на прорыв газа по межколонному пространству. При этом портландцемент был предварительно подвергнут дезинтеграции при скорости вращения роторов 9000 об/мин. Скорость соударения частиц при этом составила около 200 м/с. Результаты, приведенные в табл. 6.11 и на рис. 6.16, убедительно показывают преимуще-

Таблица 6.9

Результаты опытов 1–2

Манометр	Угол наклона трубы	Время, мин					
		Давление, МПа					
		1	2	3	4	5	6
1	Вертикальный	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	45°	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
2	Вертикальный	0	0,6	1,3	1,7	1,9	2
	45°	0	0,8	1,5	2,0	2,1	2,4
3	Вертикальный	0	0,4	0,9	1,5	1,7	1,8
	45°	0	0,5	1,2	1,7	1,9	2,1
4	Вертикальный	0	0	0,5	1,1	1,6	1,7
	45°	0	0,2	0,8	1,5	1,7	1,9

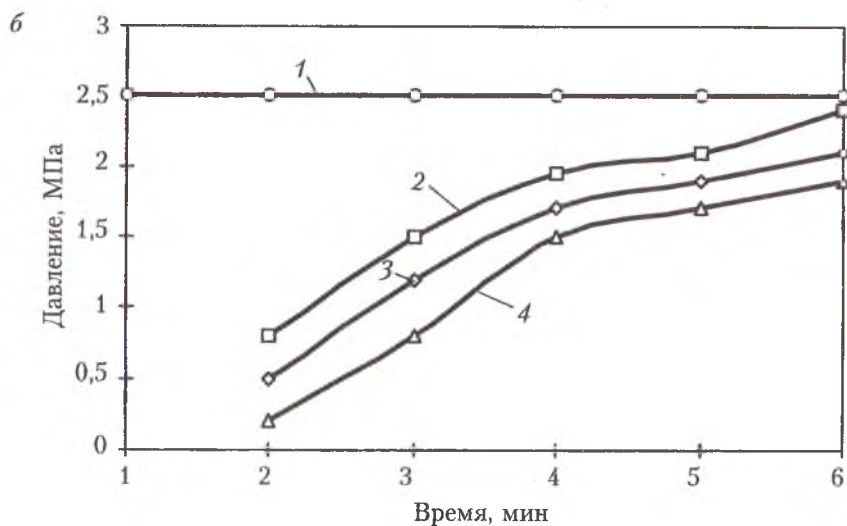
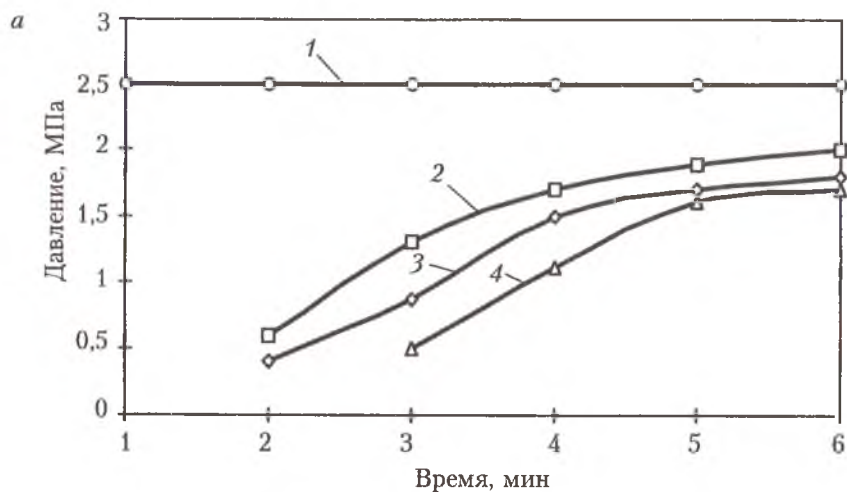


Рис. 6.14. Зависимость давления от времени:

a — опыт 1; *б* — опыт 2; 1 — p_1 , МПа; 2 — p_2 , МПа; 3 — p_3 , МПа; 4 — p_4 , МПа

Результаты опыта 3

Манометр	Угол наклона трубы	Время, мин						
		Давление, МПа						
		5	10	15	20	25	30	35
1	45	5	5	5	5	5	5	5
2	45	0	0,5	1	1,8	2,5	3,8	4,5
3	45	0	0,1	0,5	0,8	1,7	2,6	4
4	45	0	0	0,1	0,3	1,0	1,8	2,6

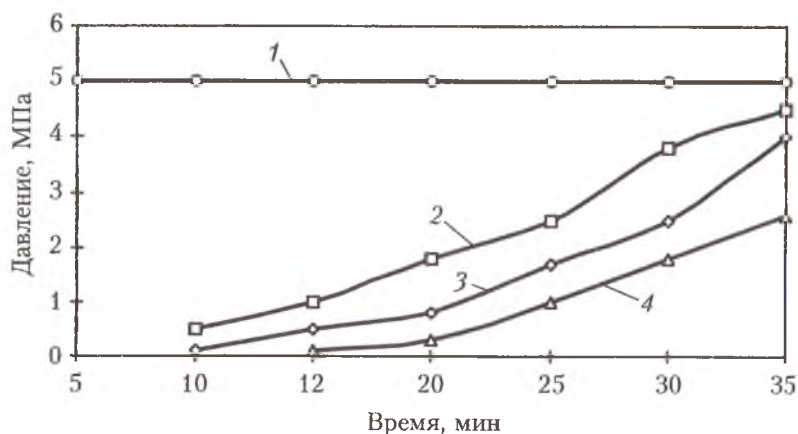


Рис. 6.15. Зависимость давления от времени (результаты опыта 3):

1 — p_1 , МПа; 2 — p_2 , МПа; 3 — p_3 , МПа; 4 — p_4 , МПа

Результаты опыта № 4

Манометр	Угол наклона трубы	Время, мин						
		Давление, МПа						
		120	150	180	210	240	270	300
1	45	5	5	5	5	5	5	5
2	45	0	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	1
3	45	0	0	0	0	0,1	0,3	0,5
4	45	0	0	0,2	0,6	0,8	1,0	1,5

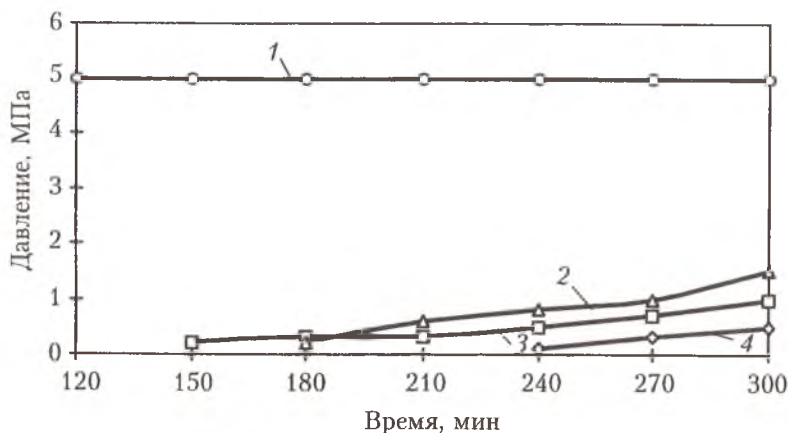


Рис. 6.16. Зависимость давления от времени (результаты опыта 4):
 1 — p_1 , МПа; 2 — p_2 , МПа; 3 — p_3 , МПа; 4 — p_4 , МПа

щества активированных цементов перед традиционно применяемыми. В частности, при применении необработанного цемента давление на верхних манометрах наблюдалось уже через 10–15 мин, тогда как после дезинтеграторной обработки цементов такие же давления наблюдались только через несколько часов.

Опыт 5, проведенный с тампонажным портландцементом с добавкой комплексной соли (табл. 6.12 и рис. 6.17) показывает преимущества расширяющихся цементов перед обычными при герметизации затрубного пространства.

Таблица 6.12

Результаты опыта 5

Манометр	Угол наклона трубы	Время, мин										
		Давление, МПа										
		30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
1	45	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
2	45	0,2	0,4	0,5	0,8	1,0	1,4	1,7	2,4	2,4	2,4	2,4
3	45	0	0	0	0,1	0,4	0,6	0,7	0,8	1,1	1,1	1,2
4	45	0	0	0	0	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,1	1,1

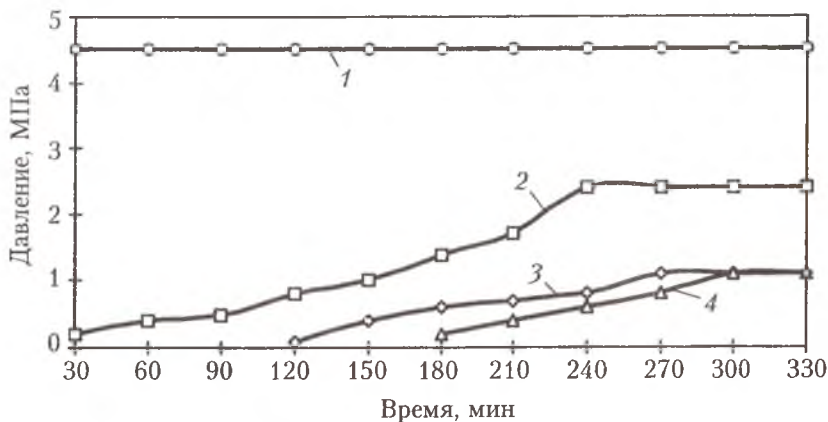


Рис. 6.17. Зависимость давления от времени (результаты опыта 5):
 1 – p_1 , МПа; 2 – p_2 , МПа; 3 – p_3 , МПа; 4 – p_4 , МПа

В опыте 6 (табл. 6.13 и рис. 6.18), проведенном с портландцементом, подвергнутым дезинтеграторной обработке и затворенным на воде, содержащей комплексную соль, были получены наилучшие результаты по герметизации межколонного пространства скважин.

Проведенные эксперименты позволили уточнить механизм возникновения межколонных давлений в газовых скважинах и сделать некоторые выводы о влиянии свойств цементов на герметичность крепи.

Таблица 6.13

Результаты опыта 6

Манометр	Угол наклона трубы	Время, мин								
		Давление, МПа								
		60	120	180	240	300	360	420	480	540
1	45	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
2	45	0	0	0	0	0	0	0,1	0,1	0,1
3	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0

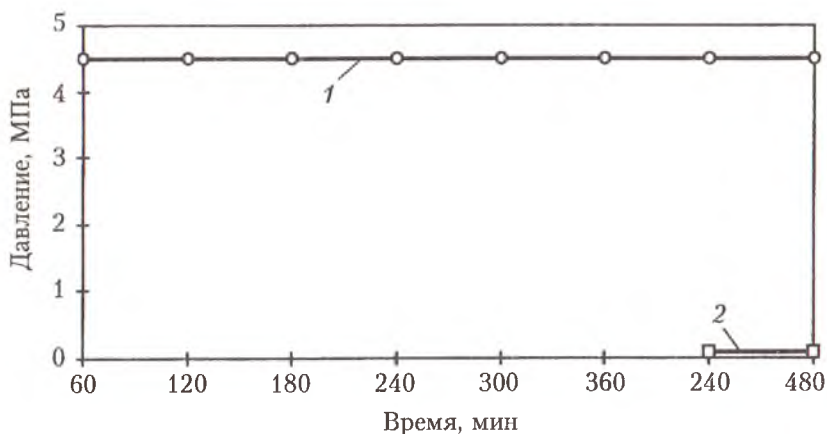


Рис. 6.18. Зависимость давления от времени (результаты опыта 6):
 1 — p_1 , МПа; 2 — p_2 , МПа

1. Длительный срок хранения тампонажных материалов приводит к уменьшению удельной поверхности, комкованию, в результате чего ухудшаются свойства раствора и камня. Поэтому для обеспечения долговечности крепи газовых скважин не рекомендуется использовать тампонажные материалы со сроком хранения выше года или тампонажные материалы, хранившиеся во влажных условиях.

2. Дезинтеграторная обработка является эффективным средством повышения активности тампонажного материала и качества получаемых растворов.

3. Добавка комплексной соли к цементам в сочетании с дезинтеграторной обработкой цемента, ускорение скорости твердения и повышение седиментационной устойчивости растворов снижают объем контракции и обеспечивают расширение камня при твердении, и как следствие, улучшают герметичность межколонного пространства.

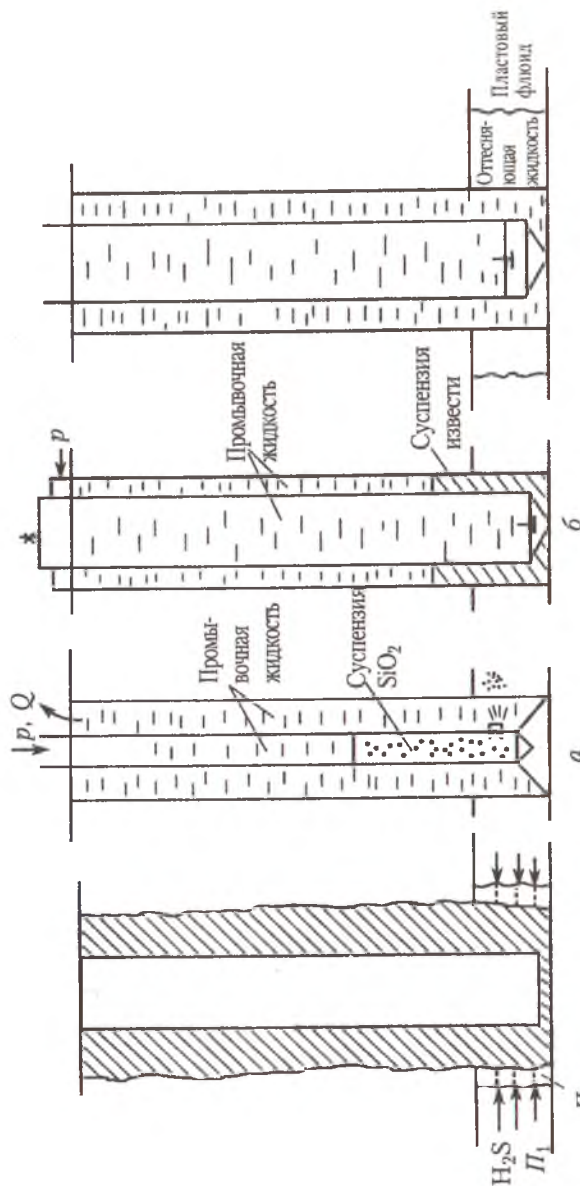
Другим путем исключения отрицательных последствий контракции является поддержание постоянного давления на пласт, содержащий агрессивный флюид, или заполнение контракционных пор газом, агрессивным по отношению к цементному камню.

Указанным требованиям отвечает способ цементирования [106], суть которого состоит в закачке порции газовыделяющей тампонирующей смеси и продавливании ее в затрубное пространство с расчетом размещения в зоне продуктивного пласта или над ним, причем скорость газовыделения должна быть равна скорости контракции цементного раствора.

В качестве газовыделяющей смеси в растворах, содержащих известково-кремнеземистые цементы, можно использовать порошкообразный алюминий с замедлителем газовыделения. Для проверки способа были проведены специальные эксперименты, результаты которых показаны на рис. 6.19. В опыте 1 в стеклянную трубку, моделирующую скважину, заливали цементный раствор плотностью 1850 кг/м^3 , приготовленный из стерлитамакского портландцемента для холодных скважин. Начало схватывания раствора 6 ч 40 мин, конец — 8 ч 50 мин. Высота столба цементного раствора составила 1300 мм. Гидростатическое давление столба цементного раствора составило 0,024 МПа. Через отвод 2 подавали воздух под давлением 0,021 МПа, что составило 0,9 гидростатического давления столба цементного раствора. Наблюдение за раствором в период ожидания затвердевания цемента показало, что через 5 ч 15 мин произошел прорыв воздуха через столб цементного раствора.

В опыте № 2 к отводу был подсоединен манометр и по его показаниям было измерено изменение давления на пласт в процессе твердения цементного раствора (рис. 6.20, кривая 1). В опыте № 3 к отводу № 2 подсоединяли водомерную трубку и в процессе твердения цемента определяли скорость развития контракции (рис. 6.20, кривая 2). Затем было определено газовыделение из смеси порошкообразного алюминия и гашеной извести, и с помощью добавок скорость газовыделения была замедлена таким образом, чтобы она соответствовала скорости контракции. В качестве замедлителей газовыделения использованы (0,5–0,7 % КССБ) или (1–3 % сахара).

В опыте № 4 в нижнюю часть трубки заливали раствор цемента, добавки с замедлителем газовыделения. Затем заливали цементный раствор и фиксировали изменение давления в отводе

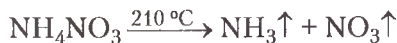
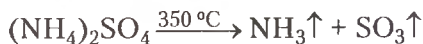
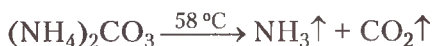


1. Кольматация буровым раствором пласта с агрессивным флюидом перед спуском и цементированием обсадной колонны
2. Кольматация пласта известково-кремнеземистым цементом:
 - а) обработка пласта суспензией песка через буровые трубы;
 - б) задавливание суспензии извести в пласт, обработанный кремнеземом (проводится до цементирования)
3. Отсечение пластового флюида от скважины перед цементированием для уменьшения последствий контракции:
 - с использованием известковой суспензии;
 - с использованием гидрофобной жидкости

Рис. 6.19. Способы повышения долговечности крепи в агрессивных средах

№ 2 в процессе твердения цементного раствора (рис. 6.20, кривая 3). Таким образом, даже простыми опытами можно доказать эффективность данного способа при креплении скважин. В то же время у некоторых специалистов по отношению к данному способу возникает определенный скептицизм. Основным аргументом при этом является то, что при высоких давлениях газ не будет выделяться из раствора, а будет растворяться в жидкости. Мы согласны с тем, что выделяющийся газ на начальном этапе будет растворяться, но затем, по мере гидратации цемента и зависания его на стенках скважины, давление будет снижаться. Есть много работ, показывающих снижение давления до нуля и даже образование вакуума в твердеющем камне. Именно для компенсации вакуума, образующегося в результате контракции, предназначен этот способ. При любом начальном внешнем давлении всегда наступит момент, когда давление внутри камня станет близким к нулю или отрицательным и, следовательно, при использовании цемента в любых условиях этот способ будет иметь положительный эффект, так как предотвратит поступление агрессивного пластового флюида внутрь камня на ранних стадиях его твердения.

Для практической реализации этого способа была предложена рецептура цементного раствора, содержащая аммониевые соли, разлагающиеся на газообразные компоненты при определенной температуре:



Наиболее приемлемым по температуре разложения для существующих условий цементирования является углекислый аммоний. Технологические параметры тампонажного материала приведены в табл. 6.14.

Технологические свойства тампонажного материала

Состав смеси, %		Расширение, %	Сила сцепления, МПа	Относительное поровое давление через 2 сут	Условия твердения		Прочность, МПа, через 2 сут	
					$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$	Изгиб	Сжатие
75	25	0,60	3,0	0,98	22	0,1	2,9	5,4
		1,50	3,7	1,00	75	0,1	5,2	9,1
		2,40	4,5	1,03	100	30,0	4,8	8,3
		2,70	4,6	1,05	120	30,0	4,5	8,0
85	15	0,40	2,7	0,96	22	0,1	3,1	6,2
		0,60	3,0	0,98	75	0,1	6,6	12,1
		1,00	3,1	1,0	100	30,0	6,1	10,7
		1,20	3,5	1,01	120	30,1	5,6	9,8
65	35	0,80	3,3	1,00	22	0,1	2,5	5,1
		1,65	3,7	1,02	75	0,1	4,7	8,5
		2,80	3,9	1,04	100	30,0	3,6	7,2
		3,10	3,7	1,05	120	30,0	3,3	7,0

Из таблицы видно, что тампонажный материал имеет технологические параметры, удовлетворяющие требованиям цементирования газовых скважин, и формирует цементный камень с повышенным поровым давлением, превышающим давление столба цементного раствора до 5 %. Водопотребность тампонажного материала колеблется в пределах 0,4–0,5 при хороших реологических свойствах, сроки схватывания равны 5–6 ч при температуре 22 °С и 1 ч 40 мин–1 ч 15 мин при $T = 75$ °С. Сроки загустевания раствора легко регулируются НТФ и ДПФ-1.

Ценными для предлагаемого тампонажного материала являются свойства расширения и сохранения порового давления при структурообразовании и дальнейшем твердении раствора. Линейное расширение в зависимости от количества добавки изменяется от 0,6 до 1,65 % при температурах 22–75 °С и от 1,0 до 3,1 % — при температурах 100–120 °С. Замеры показали, что поровое давление при структурообразовании и твердении раствора находится в пределах первоначальных величин, тогда как при структурообразова-

нии обычных цементов поровое давление снижается на 80–90 % за счет контракционного эффекта.

Предотвращение снижения порового давления при структурообразовании тампонажного раствора позволит избежать законные газопроявления и межпластовые перетоки по телу цементного камня, расширение обеспечивает формирование герметичного контакта между цементным камнем, стенками скважины и обсадной трубой.

6.4. ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ ЗАЩИЩЕННОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ОТ ДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНЫХ ФЛЮИДОВ

В основу разработки способов легли результаты исследования процесса коррозии цементного камня в контакте с пористой средой, содержащей агрессивный флюид (п. 2.5). В нем показано, что уменьшение фильтрационных характеристик пристволенной зоны пласта резко ограничивает скорость коррозионного поражения цементного камня.

Принципиально возможно применение различных кольматантов, включая как органические, так и неорганические различной формы и размера. Отличаться могут и технические устройства для создания кольматационного экрана. Важно, чтобы решалась основная задача — обеспечение наиболее благоприятных условий для твердения цементного раствора. В частности [107], нами предложено создавать в системе скважина—пласт такие условия, чтобы цементный раствор на ранних стадиях твердения находился в контакте с известковой суспензией (рис. 6.20, кривая 1). При этом в случае возникновения контракции при твердении вяжущего внутрь цементного камня всасывается известковая суспензия, а не агрессивный флюид. За счет этого также появляется возможность повысить реакционную емкость крепи скважины насыщением пласта известковой суспензией, которая вступает в реакцию взаимодействия с агрессивным флюидом, нейтрализует его еще до проникновения к тампонажному камню, что также ведет к повышению долговечности камня.

Способ можно осуществлять следующим образом.

В пробуренную скважину проводят спуск обсадной колонны с необходимым комплексом технологической оснастки. По данным геофизических исследований выделяют границы пластов, флюид которых содержит агрессивные компоненты. После промывки скважины через обсадную колонну закачивают порцию известковой суспензии и последующей закачкой промывочной жидкости продавливают известковую суспензию в затрубное пространство таким образом, чтобы она расположилась против пласта, содержащего пластовый флюид. После этого закрывают затрубное пространство и, нагнетая промывочную жидкость в обсадные трубы или затрубное пространство, задавливают известковую суспензию в пласт. Затем в обсадные трубы закачивают тампонажный раствор, продавливают его в затрубное пространство и оставляют на ОЗЦ.

Способ может быть реализован также другим путем. При этом низ обсадной колонны оборудуют устройствами, позволяющими интенсифицировать проникновение суспензии в пласт, например генератором колебаний. Обсадную колонну опускают в скважину до середины или подошвы пласта с агрессивным флюидом и проводят промежуточную промывку скважины. Во время этой промывки в скважину через обсадные трубы закачивают известковую суспензию, которую через башмак обсадной колонны задавливают в пласт, после чего спуск обсадной колонны продолжают, обрабатывая остальные пласты. После полного спуска колонны проводят ее тампонаж и ОЗЦ.

Другим технологическим приемом, повышающим долговечность крепи высокотемпературной скважины, является кольматация призабойной зоны пласта известково-кремнеземистой суспензией (рис. 6.19) [108]. Стенки скважины обрабатывают высоконапорной струей суспензии кольматирующего агента, закачивая последовательно кремнеземсодержащий агент и затем известьсодержащий агент. При этом скорость взаимодействия кремнеземсодержащего и известьсодержащего компонентов определяется согласно п. 4.3.2. В качестве кремнеземсодержащего агента могут быть использованы, например, песок и горелая порода, а также кремнезем, содержащийся в песчаниках.

Результаты физико-химической кольматации кернов

Состав и способ обработки кернов	Скорость взаимодействия извести с кремнеземистым агентом, с ⁻¹	Температура испытаний, °С	Давление, необходимое для восстановления проницаемости, МПа
Глинистый раствор $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$	—	60 100 120 150	2,5 2,0 1,2 1,2
Предлагаемый способ			
Раздельная обработка:			
1. Водопесчаная суспензия	—	60–150	< 0,5
2. Известково-водная суспензия $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$	—	60–150	< 0,75
Совместная обработка:			
1. Водная суспензия на основе известково-песчаной смеси	$0,064 \cdot 10^{-6}$ $3,67 \cdot 10^{-6}$ $1,1 \cdot 10^{-6}$ $14,77 \cdot 10^{-6}$	60 120 100 150	0,8 3,2 2,6 3,8
2. Водная суспензия на основе смеси известково-горелая порода	$1,1 \cdot 10^{-6}$ $4,04 \cdot 10^{-6}$ $7,01 \cdot 10^{-6}$ $14,76 \cdot 10^{-6}$	60 100 120 150	2,6 3,1 3,2 3,7
Последовательная обработка:			
1. Обработка суспензией извести с последующей обработкой водопесчаной суспензией	$0,064 \cdot 10^{-6}$ $1,1 \cdot 10^{-6}$ $3,67 \cdot 10^{-6}$ $14,77 \cdot 10^{-6}$	60 100 120 150	0,5 1,6 1,6 1,6
2. Обработка суспензией извести с последующей обработкой горелой породы	$1,1 \cdot 10^{-6}$ $4,04 \cdot 10^{-6}$ $7,01 \cdot 10^{-6}$ $14,76 \cdot 10^{-6}$	60 100 120 150	1,5 2,1 2,2 2,2
3. Обработка суспензией на основе песка с последующей обработкой известковым раствором	$0,064 \cdot 10^{-6}$ $1,1 \cdot 10^{-6}$ $3,67 \cdot 10^{-6}$ $14,77 \cdot 10^{-6}$	60 100 120 150	2,3 4,5 6,6 > 6,9
4. Обработка суспензией на основе горелой породы с последующей обработкой известковым раствором	$1,1 \cdot 10^{-6}$ $4,04 \cdot 10^{-6}$ $7,01 \cdot 10^{-6}$ $14,76 \cdot 10^{-6}$	60 100 120 150	4,5 6,63 > 6,9 > 6,9

В экспериментах в качестве модели проницаемой породы были взяты искусственные керны проницаемостью $(7-8) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2$. В качестве кремнеземсодержащего компонента использовали кварцевый песок, горелую породу. На первом этапе осуществляли обработку керна суспензией из горелой породы, имеющей скорость взаимодействия с известью $1,1 \cdot 10^{-16} \text{ с}^{-1}$ (60°C), после чего керн обрабатывали известковой суспензией через кольматационный переводник (рис. 6.19). Затем используемый керн помещали в автоклав, где при 60°C он твердел в течение 4 ч, и испытывали на восстановление проницаемости. Результаты испытаний представлены в табл. 6.15.

Из приведенных данных видно, что наилучший положительный результат достигается при скорости взаимодействия извести с кремнеземсодержащим компонентом не менее $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Положительный результат имеется и при совместном использовании в качестве кольматирующего агента раствора на основе смеси извести с кремнеземсодержащим компонентом. Однако он значительно повышается при последовательно-раздельной обработке водокремнеземистой суспензией с последующей ее заменой на известковую суспензию. В этом случае при температурах 120 и 140°C прочность кольматационного экрана так высока, что при испытании на восстановление проницаемости происходит разрушение керна вместе с созданным экраном. Это свидетельствует о значительной прочности кольматационного экрана и его способности укреплять приствольную зону ствола скважины. Увеличение прочности кольматационного экрана помимо повышения долговечности крепи позволяет предотвратить гидродинамическую связь между разноталпными пластами, разрушение кольматационного экрана под действием динамических перепадов давления в скважине в процессе ее проводки, предотвратить кавернообразование и разрушение стенок скважины, улучшение качества сцепления цементного камня со стенкой скважины вследствие их высокого физико-химического сродства.

6.5. ПРОМЫСЛОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

Часть разработок, выполненных в данной работе, прошла апробацию при креплении скважин в различных регионах страны. На основании этих испытаний были разработаны нормативные документы, позволяющие перейти к более широкому внедрению спеццементов и технологии крепления.

Первые испытания известково-кремнеземистого цемента с использованием в качестве известьесодержащего компонента обожженного остатка отходов содового производства были проведены совместно с В. М. Кравцовым в 1977 г. в ПО "Мангышлак-нефть" при установке цементного моста на скважине № 8 Каунды. Результаты комплекса лабораторных испытаний, термобарические условия скважины, технология установки моста и результаты описаны в [37]. В дальнейшем известково-кремнеземистый цемент на основе извести и песка мы испытывали на Мутновском месторождении парогидротерм, где температурные условия в наибольшей степени подходят для применения ИКЦ. В частности, на скважинах № 29 ВД и № 09 температура на глубине 890–900 м составляла 200 °С. Для установки цементных мостов в данных скважинах использовали ИКЦ, имеющий соотношение $C/S = 0,25$. Удельная поверхность кварцевого песка составляла 2800–3000 см²/г. Вяжущее выпускали в Актюбинском цехе сухих тампонажных смесей по специально разработанному регламенту.

Свойства известково-кремнеземистого цемента приведены ниже:

Водоцементное отношение	0,7
Растекаемость, см	20
Плотность раствора, кг/м ³	1550
Предел прочности при изгибе (МПа) в возрасте 1 сут при $T = 200$ °С	5,45
Начало схватывания раствора (ч-мин) с добавкой 0,3 % НТФ, $T = 200$ °С	3-00

Как видно, рецептура ИКЦ удовлетворяет требованиям, предъявляемым к тампонажным растворам для скважин с темпе-

ратурой 200 °С. Раствор характеризуется высокой седиментационной устойчивостью, а камень — высокой прочностью, несмотря на низкую плотность раствора. Исследование различных реагентов для регулирования процесса твердения позволило рекомендовать для конкретных условий НТФ (нитрилотриметилфосфоновую кислоту). Данная рецептура тампонажного раствора была апробирована при установке цементных мостов, что позволило рекомендовать ее для цементирования эксплуатационной колонны диаметром 245 мм на скважине № 09. Выполненные промысловые испытания подтвердили результаты лабораторных исследований и показали целесообразность применения известково-кремнеземистого цемента при цементировании скважин на Мутновском месторождении парогидротерм.

Известково-кремнеземистый цемент на основе извести и горелой породы Кумертауского угольного разреза был использован при креплении первой ступени (в интервале 3486–4000 м) 139 мм эксплуатационной колонны на скважине № 4 Имашевская ПГО "Гурьевнефтегазгеология". Пластовое давление и температура на забое составили 70 МПа и 107 °С соответственно. Пластовый флюид содержал кислые газы. Результаты оценки качества цементирования показали, что в интервале применения известково-кремнеземистого цемента отмечено улучшение качества цементирования по сравнению с аналогичным интервалом соседних скважин.

Таким образом, было показано, что для температур около 100 °С можно эффективно использовать известково-кремнеземистые цементы на основе аморфизированных модификаций кремнезема.

6.6. ИСПЫТАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ШЛАКОИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ

Экспериментальными исследованиями в главе 5 было показано, что температурный интервал шлакоизвестково-кремнеземистых цементов лежит в пределах 70–200 °С. Поэтому для испыта-

ния тампонажной композиции были рекомендованы районы Прикаспийской впадины и Мутновское месторождение парогидротерм.

На Астраханском ГКМ шлаковый цемент ШПЦС-200, модифицированный известково-кремнеземистым цементом (в качестве которого использован ИВС), применен при цементировании второй ступени эксплуатационной колонны на скважине № 12 в ПГО "Нижеволжскгеология". При этом применен раствор плотностью 1710 кг/м^3 при В/Ц = 0,55, растекаемостью 23 см, удельным водоотделением 0,2 %, прокачиваемостью 3 ч 15 мин, при добавке 0,25 % декстрина.

В дальнейшем рецептуру шлакоизвестково-кремнеземистого цемента на основе ШПЦС-200 и ИВС использовали при креплении технической колонны скважины № 42 Астраханского ГКМ.

На Мутновском месторождении парогидротерм шлакоизвестково-кремнеземистый цемент, полученный на основе ШПЦС-200, извести и молотого песка, а также на основе ШПЦС-200 и ИВС, применяли при цементировании шести скважин. Во всех случаях результаты цементирования превосходили результаты цементирования контрольных скважин, в которых использовали органо-минеральные смеси (Астраханское ГКМ) и смесь из ШПЦС и фильтроперлита (Мутновское месторождение парогидротерм).

6.7. ИСПЫТАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНО-ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Промышленные испытания тампонажного материала на основе портландцемента и известково-кремнеземистого цемента (ИВС) проводили при креплении разведочных скважин в ПГО "Нижеволжскгеология" на Астраханском ГКМ. Данным материалом в скважинах № 72 и 55 были зацементированы эксплуатационные колонны, в скважине № 12 — первая секция в интервале 3690–4294 м.

Полученные результаты обобщены и приведены в сопоставлении с данными для скважины № 17, пробуренной ранее, в меж-

колонном пространстве которой наблюдаются перетоки. Общие данные по скважинам сведены в табл. 6.16.

На скважине № 17 применяли органоминеральную смесь следующего состава: портландцемент для "горячих" скважин и УЩЦ-120 в соотношении 1 : 1. В качестве добавок использовали эмульсию Т-66 — 10 %, сульфанол — 1 %, декстрин — 0,1 %, хром-пик — 0,5 %.

Составы цементных растворов, примененных на скважинах № 12, 55, 72 для цементирования эксплуатационных колонн, приведены ниже.

Скважина № 72. Для цементирования эксплуатационной колонны использовали 80 т портландцемента для "горячих" скважин и 8 т ИВС (соотношение 10 : 1), 0,15 % декстрина.

Параметры: водоцементное отношение — 0,5; растекаемость — 21 см; плотность — 1780 кг/м³.

Условия испытаний: $T = 90^{\circ}\text{C}$; давление — 60 МПа; прокачиваемость — более 3,5 ч; сопротивление на изгиб через 2 сут — 3,9 МПа.

Скважина № 12. Для интервала 4194–3500 м использовали 9 т портландцемента ("горячего") и ИВС — 1 т (соотношение 9 : 1), декстрин — 0,25 %.

Параметры: водоцементное отношение — 0,55; растекаемость — 21 см; плотность 1760 кг/м³.

Условия испытаний: $T = 90^{\circ}\text{C}$; $p = 60$ МПа; прокачиваемость — более 3 ч. Сопротивление на изгиб через 2 сут — 4,1 МПа. Для

Таблица 6.16

Техническая характеристика скважин

Показатель	Скважина			
	№ 72	№ 12	№ 55	№ 17
Забой скважины, м	4203	4208	4200	4149
Глубина спуска 1-й техколонны, мм	3897	3940	3740	3860
Диаметр 1-й техколонны, мм	244,5	244,5	244,5	244,5
Глубина спуска 2-й техколонны, м	4190	4194	4180	4135
Диаметр 2-й техколонны, мм	177,8×168,3	177,8×168,3	177,8×168,3	177,8×168,3
Глубина перехода 1-й техколонны, м	3650	3899	3700	3671
Величина давления в меж- колонном пространстве, МПа	—	—	—	15,0

остального интервала применяли ПЦГ — 30 т, ШПЦС — 30 т, ИВС — 15 т, в соотношении 4 : 4 : 2. В качестве замедлителя схватывания использовали декстрин — 0,25 %.

Параметры: водоцементное отношение — 0,55; растекаемость — 23 см; плотность — 1710 кг/м³.

Условия испытаний: $T = 90^\circ\text{C}$; $p = 60$ МПа; прокачиваемость — 3,5 ч; сопротивление на изгиб через 2 сут — 4,5 МПа.

Скважина № 55. Для интервала 4179–3000 м использовали чистый портландцемент для "горячих" скважин с ИВС в соотношении 8 : 2. В качестве замедлителя схватывания — декстрин — 0,25 %. Водоцементное отношение составило 0,55; растекаемость — 25 см; плотность — 1750 кг/м³.

Условия испытаний: $T = 95^\circ\text{C}$; $p = 60$ МПа; прокачиваемость — 4 ч; сопротивление на изгиб через 2 сут — 3,9 МПа.

Остальной интервал зацементирован чистым портландцементом, в качестве замедлителя схватывания использовали декстрин — 0,25 %. В/Ц = 0,5; растекаемость — 23 см; плотность — 1820 кг/м³.

Условия испытаний: $T = 95^\circ\text{C}$; $p = 60$ МПа; прокачиваемость — 4 ч; сопротивление на изгиб через 2 сут — 3,5 МПа.

Результаты стандартных испытаний тампонажного материала с добавкой ИВС приведены в табл. 6.12, даны физико-химические свойства тампонажного материала, раствора и камня на его основе.

Лабораторные анализы, проводимые непосредственно с образцами цемента, применяемого на скважинах № 12, 55 и 72, которые приведены выше, как видно из табл. 6.17, не отличаются своими параметрами.

Если сравнить время начала схватывания тампонажного материала с добавкой ИВС со сроками схватывания органо-минеральной смеси, то при одинаковых условиях испытаний начало схватывания наступает быстрее почти в 3 раза по отношению к органо-минеральной смеси (табл. 6.18).

Снижая срок от окончания цементирования (конца продавки) до начала схватывания, можно предупредить возможность образования суффозии в цементном камне и исключить возникновение межколонных перетоков.

Таблица 6.17

Результаты испытания тампонажной смеси

Показатель	Единица измерения	Величина
Плотность вяжущего	кг/м ³	2900
Удельная поверхность вяжущего	м ² /кг	290–310
Тонкость помола — остаток на сите № 008	%	8–12
Плотность раствора при В/Ц = 0,5	кг/м ³	1720–182
Растекаемость по конусу АзНИИ при В/Ц = 0,5	м	0
Водоотделение за 3 ч	%	0,2–0,22
Линейное расширение к суточному возрасту	%	0,0–0,2
Предел прочности на изгиб в возрасте 1 сут при $T = 22^{\circ}\text{C}$	МПа	0,5
75 °С	МПа	1,4
Предел прочности на изгиб в возрасте 7 сут при $T = 22^{\circ}\text{C}$	МПа	4,3
	МПа	5,9

Таблица 6.18

Сроки схватывания растворов, примененных при креплении скважин

Срок схватывания	Скважины			
	№ 72 ПЦ + ИВС	№ 12 ПЦГ + ИВС ППЦ+ШПЦ+ ИВС	№ 55 ПЦ + ИВС	№ 17 ОМС
Начало схватывания	5 ч 30 мин	6 ч 10 мин 5 ч 25 мин	5 ч 40 мин 7 ч 05 мин	21 ч 00 мин
Конец схватывания	7 ч 40 мин	7 ч 55 мин 7 ч 15 мин	7 ч 25 мин 9 ч 05 мин	23 ч 00 мин

Примечание. Числитель — сроки схватывания в нижнем интервале, знаменатель — остальная часть до устья.

Таблица 6.19

Сопоставление усредненных данных по скважинам

Показатель качества	Скважины № 12, 55, 72		Скважина № 17	
	м	%	м	%
Хорошее	485	11,68	134	3,24
Частичное	2416	56,16	1264	30,56
Отсутствует	1253	30,16	2738	66,20
<i>Итого:</i>	<i>4154</i>	<i>100</i>	<i>4136</i>	<i>100</i>

Если сравнить усредненные данные (табл. 6.19) по скважинам № 12, 55, 72 с данными по скважине № 17, то заметно улучшение хорошего контакта почти в 4 раза, частичного — в 2 раза, а отсутствие контакта снижено почти в 2 раза.

6.8. ИСПЫТАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНО-ИЗВЕСТКОВО-ЗОЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЕЗИНТЕГРАТОРНОГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Выпуск опытно-промышленной партии разработанного вяжущего был произведен в Актюбинском цехе сухих тампонажных смесей и глинопорошков ПО "Актюбнефтегазгеология". Предварительно были завезены исходные компоненты: тампонажный портландцемент, зола-унос ТЭЦ, известковая вяжущая смесь (ИВС). После предварительной подготовки сырья был осуществлен выпуск партии по дезинтеграторной технологии при соотношении 70 % портландцемента : 15 % ЗУ : 15 % ИВС. Контроль тонкости помола осуществляли прибором ПСХ-2. При этом удельная поверхность составила 300–400 м²/кг. Для контроля качества полученного вяжущего из пяти контейнеров выборочно были отобраны пробы и определены физико-механические и технологические характеристики раствора и камня. Результаты испытаний свойств материала опытной партии показали, что они находятся в тех же пределах, что и полученные ранее в процессе экспериментальных исследований. Можно отметить удовлетворительную сходимость свойств отдельных проб выпускаемого вяжущего.

Проведенный выпуск показал возможность получения материала по данной технологической схеме с хорошим качеством конечного продукта. Испытания были проведены в условиях сероводородсодержащего месторождения Северо-Западного Казахстана и при цементировании технической колонны Кольской сверхглубокой скважины.

Перед проведением цементировочных работ были выполнены лабораторные исследования технологических свойств вяжущей

композиции в лаборатории тампонажной конторы. Результаты приведены ниже:

Состав композиции, %:

ПЦ	70
ЗУ	15
ИВС	15
Вид замедлителя и количество, %	НТФ; 0,15
В/Ц	0,55
Плотность, г/см ³	1,76
Растекаемость, см	20
Температура испытаний, °С	22; 75
Время загустевания, ч-мин	3–20; 1–50
Прочность на изгиб (2 сут), МПа	3,1; 4,8

Для обеспечения удовлетворительных сроков схватывания раствора в состав смеси было введено 0,15 % НТФ.

Промысловые испытания тампонажной композиции были проведены при цементировании эксплуатационной колонны скважины № 9 Алибекмола. Опытный тампонажный материал был приготовлен в цехе сухих тампонажных смесей и глинопо-
рошков ПГО "Актюбнефтегазгеология" по дезинтеграторной тех-
нологии и поставлен в распоряжение Кенкиякской НГРЭ.

Температура на забое скважины составляла 69 °С, давление — 42 МПа. Глубина спуска эксплуатационной колонны равна 4075 м, содержание сероводорода в пластовом флюиде — 6 %. В качестве жидкости затворения использовали артезианскую воду с 0,15 % НТФ. Цементирование эксплуатационной колонны производили в одну ступень по принятой в Кенкиякской НГРЭ технологии. Опытным тампонажным материалом был зацементирован интер-
вал 950–4075 м. Результаты АКЦ по скважине № 9, а также ряда других скважин месторождения, представленные для сравнения (скважины № 5, 2, 7, 12), приведены на рис. 6.15, из которого вид-
но, что доля хорошего сцепления цементного камня с колонной в скважине № 9 составила 56 %, что существенно превышает ана-
логичный показатель в соседних скважинах (13, 22, 19, 15 %). Проведенные промысловые испытания показали возможность применения для крепления сероводородсодержащих скважин ме-

сторождений Северо-Западного Казахстана разработанного тампонажного материала.

Аналогичные испытания разработанного материала были также проведены при цементировании интервала 2000–8780 м Кольской сверхглубокой скважины. Температура на забое 150 °С, давление 90 МПа. Состав свойства тампонажного раствора и камня приведены ниже.

Интервал цементирования, м	2000–8780
Состав цемента	ПЦ+ИВС+ЗУ
Замедлитель	НТФ; 0,15 %
В/Ц	0,55
Плотность раствора, кг/м ³	1740
Растекаемость, см	20
Прокачиваемость, ч-мин	3–10
$\sigma_{из}$, МПа	3,3
Удельное водоотделение, %	0,3

Результаты АКЦ приведены на рис. 6.21.

Цементирование 245 мм технической колонны проводили в три ступени. В качестве буферной жидкости использовали техническую воду плотностью 1030 кг/м³, в количестве 60 м³. Для цементирования интервала 2000–8780 м было закачено 560 т цементной смеси, приготовленной из тампонажного материала состава: ПЦ — 70 %, ЗУ — 15 %, ИВС — 15 %. Смесь затворяли на артезианской воде с 0,15 % НТФ.

Высокий процент хорошего и частичного сцепления цементного камня со стенками обсадной колонны (90 %) объясняется улучшенными технологическими и физико-механическими свойствами раствора и камня на основе разработанного вяжущего: проявление эффекта расширения, высокая седиментационная устойчивость, малопроницаемая структура камня.

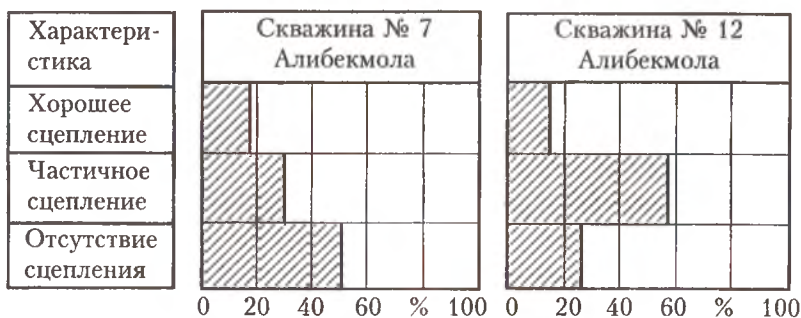
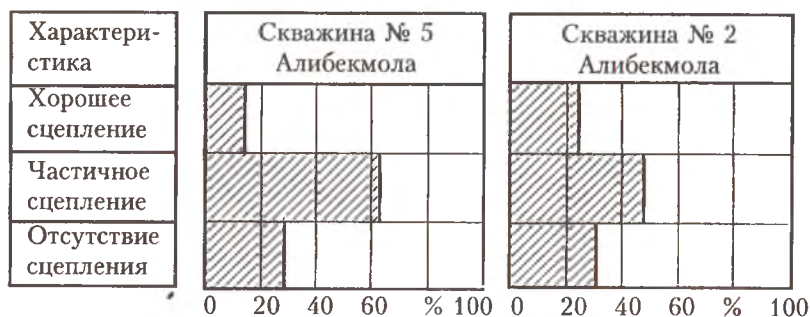
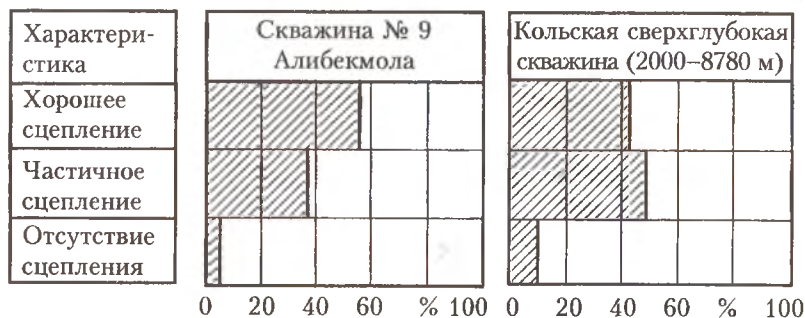


Рис. 6.21. Гистограммы качества сцепления цементного камня с колонной

6.9. ПРОМЫСЛОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

Технологию приготовления тампонажных растворов с улучшенными свойствами раствора и камня за счет предварительной диспергации известкового компонента (а. с. № 1448028) испытывали на нескольких скважинах.

В частности, при креплении скважины № 4 Имашевская при приготовлении тампонажного раствора для цементирования обеих ступеней использовали предварительное диспергирование извести и затворение на полученной суспензии остальных компонентов вяжущего. Для первой ступени использована горелая порода, а для второй ступени — смесь портландцемента, золы-уноса и барита.

При цементировании скважин № 029 ВД и № 09 Мутновского месторождения парогидротерм растворы готовили с предварительным диспергированием известкового компонента. Например, на скважине № 09 готовили известковое молоко плотностью 1150 кг/м^3 и на нем затворяли кремнеземистый компонент (кварцевый песок).

Для цементирования технической колонны на скважине № 029 было применено затворение цемента ШПЦС-200 на известковой суспензии.

Результатами испытаний подтверждено обоснованное ранее представление об улучшении свойств раствора, камня и качества цементирования при использовании новой технологии получения тампонажных растворов.

Таким образом, комплекс проведенных теоретических и экспериментальных исследований, опытные и промышленные испытания позволили получить новые знания о процессах коррозии тампонажного камня при действии кислых агрессивных флюидов (сероводород и уголекислота) и высоких температур, а также определить стратегию получения высокоэффективных тампонажных материалов для крепления скважин в этих условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Технический справочник по Астраханскому газовому комплексу.*— Астрахань, 1992.— 78 с.
2. *Комплексный проект разработки Астраханского газоконденсатного месторождения.* Том 4 / ВНИИГАЗ.— Москва, 1996.— 66 с.
3. *Ровнин Л. И., Мизинов Н. В., Воронин Н. И.* Открытие месторождений газа на Астраханском своде и задачи дальнейших поисково-разведочных работ // *Геология нефти и газа.*— 1977.— № 10.— С. 24–28.
4. *Стандарт предприятия "Астраханьгазпром" на цементирование 244,5 и 177,8 мм обсадных колонн на скважинах АГКМ.*— Астрахань, 1985.— 45 с.
5. *Технологические регламенты по цементированию обсадных колонн диаметром 244,5 и 177,8 мм в скважинах АГКМ.*— Астрахань, 1988.— 47 с.
6. *Технологический регламент на крепление скважин АГКМ эксплуатационной колонной диаметром 168,3 мм.*— Астрахань, 1990.— 38 с.
7. *Рекомендации по выбору тампонажных материалов для крепления скважин на АГКМ.*— Астрахань, 1993.— 6 с.
8. *Газопрооявления в скважинах и борьба с ними / А. И. Булатов, В. И. Рябченко, И. А. Сибирко, Н. А. Сидоров.*— М.: Недра, 1969.— С. 63–144.
9. *Булатов А. И.* О природе межтрубных газо-, водо- и нефтепроявлений // *Газовая промышленность.*— № 12.— С. 24–27.
10. *Мамаджанов У. Д., Халфин В. Е.* Затрубные проявления газа // *Нефтяное хозяйство.*— 1963.— № 1.— С. 22–24.
11. *Малеванский В. Д.* Открытые газовые фонтаны и борьба с ними.— М.: Гостоптехиздат, 1963.— 212 с.
12. *Сеид-Рза М. К.* Технология бурения глубоких скважин в осложненных условиях.— Баку: Азернефть, 1963.— 337 с.
13. *Булатов А. И.* Формирование и работа цементного камня в скважине.— М.: Недра, 1990.— С. 131–149.
14. *Анализ причин заколонных газопрооявлений и пути повышения качества цементирования скважин в условиях сероводородной агрессии / М. Р. Мавлютов, В. М. Кравцов, В. П. Овчинников, Ф. А. Агзамов и др. // Бурение: ОИ ВНИИОЭНГа.*— М., 1984.— № 4.— 52 с.
15. *Мирзаджанзаде А. Х., Мищевич В. И., Титков Н. И. и др.* Повышение качества цементирования нефтяных и газовых скважин.— М.: Недра, 1975.— 232 с.
16. *Черненко А. В., Куксов А. К.* Влияние фильтрационных разрушений на проницаемость тампонажного камня // *Нефтяное хозяйство.*— 1972.— № 10.

17. *Рахимбаев Ш. М.* Регулирование технических свойств тампонажных растворов.— Ташкент: Фан, 1976.— 165 с.
18. *Булатов А. И., Куксов А. К., Обозин О. Н., Новохатский Д. Ф., Головенко Н. Г.* О необходимости учета седиментационной устойчивости тампонажных цементов // Бурение: НТС ВНИИОЭНГа.— 1971.— № 2.
19. *Булатов А. И., Обозин О. Н.* К вопросу о седиментационной устойчивости тампонажных растворов // Крепление скважин, буровые растворы и предупреждение осложнений: Тр. КФ ВНИИнефть.— 1970.— Вып. 6.— С. 256–267.
20. *Каморин В. К.* О природе межтрубных газо-, водо- и нефтепроявлений // Газовая промышленность.— 1966.— № 7.— С. 17–19.
21. *Летченко В. К.* Затрубные вопросы после цементирования обсадных колонн // Азербайджанское нефтяное хозяйство.— 1954.— № 8.— С. 28–30.
22. *Левайн Д. К., Томас Э. У., Безнер Х. П., Толпе Д. К.* Предотвращение миграции газа в затрубном пространстве цементируемой скважины / Нефть, газ и нефтехимия за рубежом.— 1980.— № 10.— С. 8–17.
23. *Гайворонский А. А., Цыбин А. А.* Крепление скважин и разобщение пластов.— Л.: Техническая книга, 1980.— 367 с.
24. *Малеванский В. Д.* Основные требования по обеспечению высококачественного цементирования скважин газовых и газоконденсатных месторождений.— М.: Недра, 1964.— 64 с.
25. *Данюшевский В. С., Алиев Р. М., Толстых И. Ф.* Справочное руководство по тампонажным материалам.— М.: Недра, 1987.— 373 с.
26. *Ахмадеев Р. Г., Данюшевский В. С.* Химия промысловых и тампонажных жидкостей.— М.: Недра, 1981.— 152 с.
27. *Булатов А. И., Мариампольский Н. А.* Регулирование технологических показателей тампонажных растворов.— М.: Недра, 1982.— 224 с.
28. *Кадыров Ю. Т.* Исследование факторов, влияющих на разобщение пластов нефтяных и газовых скважин в различных геолого-технических условиях: Автореферат дис. ... канд. техн. наук.— Уфа, 1981.— С. 24.
29. *Агзамов Ф. А.* Известково-кремнеземистые тампонажные материалы для крепления скважин в условиях высоких температур и коррозионно-активных сред: Автореферат дис. ... докт. техн. наук.— Уфа, 1990.— 45 с.
30. *Крейтер А. И.* О состоянии бурения скважин на газоконденсатных месторождениях Западного и Южного Узбекистана // Бурение скважин на газовых и газоконденсатных месторождениях: Сб. тр.— М.: Гостоптехиздат, 1962.— С. 101–103.
31. *Цейтлин В. Г.* Причины затрубных газопроявлений после цементирования обсадных колонн в газовых скважинах и методы их предотвращения // Бурение: РНТС ВНИИОЭНГа.— 1964.— № 2.— С. 16–19.
32. *Куксов А. К., Черненко А. В.* Заколонные проявления при строительстве

- скважин // Техника и технология бурения скважин: ОИ ВНИИОЭНГа.— 1988.— № 9.— 68 с.
33. *Вяхирев В. И., Овчинников В. П., Кузнецов Ю. С.* Повышение качества вскрытия и разобщения газовых пластов месторождений севера Тюменской области.— М.: ИРЦ Газпрома, 1993.— 43 с.
34. *Григорян Н. Г.* Эффективность вскрытия пласта перфорацией в зависимости от типа бурового раствора // Нефтяное хозяйство.— 1983.— № 11.— С. 23–25.
35. *Макаренко П. П., Басарыгин Ю. М., Шипица В. Ф., Петерсон А. Я., Бабарыкин С. П.* Предотвращение каналообразований и заколонных проявлений при цементировании скважин // Газовая промышленность.— 1995.— № 10.— С. 9–10.
36. *Шмелев П. С.* Бурение глубоких скважин в условиях аномального воздействия коррозионно-активных сред.— М.: Наука, 1998.— 351 с.
37. *Крепление высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах* / В. М. Кравцов, Ю. С. Кузнецов, М. Р. Мавлютов, Ф. А. Агзамов.— М.: Недра, 1987.— 190 с.
38. *Фаттахов З. М.* Влияние условий проводки и цементирования скважины на интенсивность первичных межколонных проявлений // Проблемы экологически безопасных технологий разведки, разработки и эксплуатации глубоководных месторождений со сложным составом пластовой смеси: Тез. докл. науч.-техн. конф. «ТЕХНОГЕН-2».— Астрахань, 1991.— С. 36–37.
39. *Данюшевский В. С., Курбанов Я. М.* Тампонажные растворы для газовых и газоконденсатных скважин с АВПД.— М.: ВНИИЭгазпром, 1987.— 40 с.
40. *Matthews S. M., Copeland J. C.* Controlling annular gas flow in deep wells // Drilling.— 1987.— Vol. 48, № 2.— Р. 28–29. Борьба с перетоками газа в затрубном пространстве глубоких скважин // Техника и технология бурения скважин: ЭИ. Зарубежный опыт. 1988.— № 7.
41. *Бурение на нефть и газ в США* // Бурение: ОЗЛ ВНИИОЭНГа.— М., 1975.
42. *Цыбин А. А., Гайворонский А. А.* Повышение качества разобщения пластов при креплении скважин в сложных геологических условиях // Бурение: РНТС ВНИИОЭНГа.— М., 1982.— 44 с.
43. *Соловьев Е. М.* Заканчивание скважин.— М.: Недра, 1979.— 298 с.
44. *Пути повышения герметичности затрубного пространства при креплении глубоких скважин* // Бурение: ОЗЛ ВНИИОЭНГа.— 1977.— 38 с.
45. *Новое в технологии заканчивания скважин* // Бурение: ОИ ВНИИОЭНГа.— 1986.— Вып. 9.— 48 с.
46. *Шахмаев З. М.* Цементирование скважин с аномальными градиентами давления между пластами // Тр. БашНИПИнефть.— 1983.— Вып. 67.
47. *Исмаилов А. П.* Опыт предотвращения притока пластового флюида

- после крепления промежуточных колонн // Азербайджанское нефтяное хозяйство.— 1984.— № 8.— С. 60.
48. *Мирзоев Х. Б., Сулейманов Э. М., Бабаев С. Д.* Цементирование скважин в условиях опасности флюидопроявления в период ОЗЦ // Азербайджанское нефтяное хозяйство.— 1984.— № 3.— С. 19–22.
49. *Совершенствование* технологии цементирования обсадных колонн с целью предотвращения межколонных проявлений / Отчет по НИР / АстраханьНИПИГаз.— Астрахань, 1990.— 71 с.
50. *Разработка* технологии приготовления буферных и тампонажных дисперсий с повышенной способностью к нейтрализации миграционных сероводородсодержащих флюидов / Отчет о НИР/ АстраханьНИПИгаз.— Астрахань, 1989.— 140 с.
51. *Тихонов В. Г., Банатов В. П., Скочеляс А. Б.* Распиряющиеся тампонажные системы на основе золы горючих сланцев // Тез. докл. Междунар. науч. конф. «ПЕТРОЛГЕОХИМ-88».— Венгерская народная республика, 1988.— С. 176–182.
52. *А. с. 1571220 СССР*, МКИ Е 21 В 33/138. Распиряющийся тампонажный раствор / В. Г. Тихонов, В. П. Банатов, Б. В. Крых и др. // Б. И.— 1990.— № 22.
53. *Вазнер Г. Р., Каданкова Н. Я., Акименко С. Н.* Свойства кремнезелей для ремонтно-изоляционных работ // Нефтяная и газовая промышленность.— 1988.— № 1.— С. 40–42.
54. *Вазнер Г. Р.* Формирование структур в силикатных дисперсиях.— Киев: Наукова думка, 1989.— 181 с.
55. *Пути совершенствования конструкций глубоких скважин* // Бурение: ТНТО ВНИИОЭНГа.— М., 1976.
56. *Булатов А. И.* Технология цементирования нефтяных и газовых скважин.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Недра, 1983.— 255 с.
57. *Тихонов В. Г., Авилов А. Х., Фаттахов З. М.* Эффективность технико-технологических мероприятий при цементировании скважин на Астраханском ГКМ // Нефть и газ: Сб. науч. тр. Северо-Кавказского технического университета.— Ставрополь, 2000.— С. 88–90.
58. *Мачинский Е. К., Булатов А. И., Стафиокуло А. И.* Шлакопесчаные безобжиговые цементы для тампонажа скважин с забойной температурой до 200 °С / Нефтяное хозяйство.— 1958.— № 4.— С. 36–39.
59. *Мачинский Е. К., Булатов А. И.* Шлакопесчаные цементы ГрозНИИ с естественным кварцевым песком // Нефтяное хозяйство.— 1960.— № 3.
60. *Ланцевичская С. А.* Тампонажные цементы для крепления глубоких скважин.— Баку, 1963.— С. 103.
61. *Булатов А. И.* Цементы для цементирования глубоких скважин.— М.: Гостоптехиздат, 1962.— 203 с.
62. *Данюшевский В. С., Ростайчик Т. И.* Длительное твердение цемента

- в гидротермальных условиях.— В кн.: VI Международный конгресс по химии цемента. Т. 3.— М.: Стройиздат, 1979.— С. 248–352.
63. Данюшевский В. С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов.— М.: Недра, 1978.— 293 с.
 64. Дрон Р. Экспериментальные и теоретические исследования системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$.
 65. Максutow Р. А., Юсупов И. Г., Загиров М. М., Ахметов З. М. Защита обсадных колонн от коррозии // Исследователи — производству: Сб.— Альметьевск, 1970.— Вып. 7.— С. 40–47.
 66. Жданов Г. Ф., Зарипов А. К., Портнов В. И. Исследование скважин и пластов с целью выявления путей фильтрации сточных вод в питьевые горизонты.— М., 1983.— Деп. ст. ВНИИОЭНГ - № 976 НГ-Д-83.
 67. Загиров М. М. Вопросы защиты обсадных колонн нефтяных и нагнетательных скважин от коррозии // Труды ТатНИПИнефть.— 1982.— Вып. 50.— С. 10–20.
 68. Агзамов Ф. А., Коржавина К. А., Гладких И. Ф. Выбор композиций для защиты внутренней поверхности труб нефтепромысловых коммуникаций // Научно-техн. достиж. и передовой опыт: Информ. сб. ВНИИОЭНГ.— 1990.— Вып. 3.— С. 34–36.
 69. Данюшевский В. С., Тарнавский А. П. Газовая сероводородная коррозия тампонажных цементов // Газовая пром-сть.— 1977.— № 6.— С. 46–48.
 70. А. с. 927972 СССР, E21B 33/13. Способ химической обработки тампонажных растворов / В. С. Данюшевский, К. А. Джабаров, Л. Г. Жукова и др. // Б. И.— 1982.— № 18.
 71. Новохатский Д. Ф. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования высокотемпературных скважин и технология их применения: Автореф. дис.... докт. техн. наук.— Баку, 1975.— 47 с.
 72. Кинд В. В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях.— М.: Госэнергоиздат, 1955.— 230 с.
 73. Мамаджанов У. Д. Коррозия тампонажных цементов в углекислотной среде // Тр./АН УзССР, отд. техн. наук.— 1976.— С. 69–73.
 74. Рябова Л. И., Кравцов В. М., Булатов А. И., Мавлютов М. Р., Агзамов Ф. А. Опыт крепления скважин в условиях повышенной углекислотной агрессии // Бурение: Реф. науч.-техн. сб. ВНИИОЭНГ.— 1981.— № 2.— С. 13–15.
 75. Барбакадзе Е. О., Грачева О. И. Влияние минералогического состава на устойчивость асбестоцемента в средах, содержащих сероводород // Тр. НИИ Асбестоцемент.— М., 1963.— Вып. 17.— С. 14–35.
 76. Полак А. Ф. Основы моделирования коррозии железобетона.— Уфа: Уфим. нефт. ин-т, 1986.— 69 с.
 77. Москвин В. М. Коррозия бетона.— М.: Стройиздат, 1952.— 343 с.
 78. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика

- силикатов.— М.: Стройиздат, 1986.— 408 с.
79. *Scott Gordon N.* // J. Amer. Water Works Assoc.— 1965.— V. 57, № 8.— P. 1038–1052.
 80. *Полак А. Ф., Файзуллин Н. Ш., Кравцов В. М.* Теоретические исследования по коррозии железобетона в среде кислых агрессивных газов // Труды ин-та НИИПромстрой.— Уфа, 1973.— С. 237.
 81. *Шакиров Р. Г., Муфазалов Р. Ш.* Особенности формирования экрана в приствольной зоне скважин // Технология бурения нефтяных и газовых скважин: Сб.— Уфа, 1984.— С. 46–51.
 82. *Кравцов В. М., Агзамов Ф. А., Мавлютов М. Р.* // Пути повышения коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях сероводородной агрессии // Технология бурения нефтяных и газовых скважин: Межвуз. науч.-темат. сб. / Уфим. нефт. ин-т.— Уфа, 1979.— Вып. 6.— С. 145–148.
 83. *Сероводородная коррозия цементного камня в затрубном пространстве газовых скважин* / В. И. Авилов, В. С. Данюшевский, А. П. Тарнавский и др.— М., 1981.— 44 с.— (Бурение газовых и газоконденсатных скважин / ВНИИГазпром; Вып. 1).
 84. *Перейма А. А., Петраков Ю. И., Трусов С. Б. и др.* Коррозионная стойкость цементного камня в сероводородсодержащих средах // Нефтяное хозяйство.— 1986.— № 3.— С. 29–32.
 85. *Виноградов Б. Н.* Сырье для производства автоклавных силикатных бетонов.— М.: Стройиздат, 1966.— 163 с.
 86. Применение дезинтеграторной технологии в нефтегазовой промышленности / Б. С. Измухамбетов, Н. Х. Каримов, Ф. А. Агзамов, М. Р. Мавлютов.— Самара: РИА, 1998.— 150 с.
 87. *Айлер Р. К.* Коллоидная химия кремнезема и силикатов.— М.: Госстройиздат, 1959.— 267 с.
 88. *Данюшевский В. С., Джабаров К. А.* Три вида пор в цементном камне // Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы.— 1974.— Т. X, № 2.— С. 354–357 с ил.
 89. *Тейлор Х. Ф.* Химия цементов.— М.: Стройиздат, 1969.— 500 с.
 90. *Taylor H. F. W.* The calcium silicate hydration. 5th Int. Symp. Chem. Cem. Tokyo: 1969.— P. 1–26.
 91. *Судина Н. К., Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н., Варламов В. П.* Влияние состава смеси, температуры гидротермальной обработки и дисперсности исходных компонентов на кинетику взаимодействия извести и кварца // Сборник трудов ВНИИСТРОМ 6(34).— М.: Стройиздат, 1966.— С. 223–232.
 92. *Байнтон Р. С.* Химия и технология извести.— М.: Стройиздат, 1972.— 239 с.
 93. *Айлер Р. К.* Химия кремнезема.— М.: Мир, 1982.— 4.1.— 416 с.
 94. *Вязущие материалы, изготавливаемые из промышленных отходов и их применение при креплении скважин* / Н. Х. Каримов, В. С. Данюшев-

- ский, Б. Н. Хахаев и др.— М., 1982.— 72 с.— (Бурение: Обзор. информ. / ВНИИОЭНГ; вып. 7).
95. *Хинт И. А.* Основы производства силикальцитных изделий.— М.-Л.: Госстройиздат, 1962.— 601 с.
 96. *Каримов Н. Х.* Разработка составов и технологии применения расширяющихся тампонажных материалов для цементирования глубоких скважин в сложных геолого-технических условиях: Дис. ... докт. техн. наук.— Уфа: УНИ, 1986.
 97. *Бутт Ю. М., Рашиков Л. Н.* Твердение вяжущих при повышенных температурах.— М.: Стройиздат, 1965.— 224 с.
 98. *Сиверцев Г. Н.* Гидратация шлаковых вяжущих // Доменные шлаки в строительстве.— Киев: Госстройиздат УССР, 1956.— 328 с.
 99. *Вазнер Г. Р.* Формирование структур в силикатных дисперсиях.— Киев: Наукова думка, 1989.— 184 с.
 100. *Кокобу М., Ямада Д.* Цементы с добавкой золы-уноса // VI Международный конгресс по химии цемента.— М.: ВНИИЭСМ, 1974.— 37 с.
 101. *Kawada N., Satok and Hashimoto M.* Composite action between cement and fly ash. "6th Symp. on Composite Materials" (1973) (in Japanese).
 102. *Моррисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела.— М.: Мир, 1980.
 103. А. с. 1408051 СССР, МКИ³ E21 B33 /138. Способ приготовления известково-кремнеземистого тампонажного материала / М. Р. Мавлютов, В. В. Васильев, Г. И. Журавлев, Ф. А. Агзамов, П. С. Шмелев (СССР).— № 4011669/2203; Заявлено 27.01.87; Оpubл. 07.07.88 // Б. И.— 1998.— № 25.
 104. А. с. 1448028 СССР, МКИ³ E21 B33 /138. Способ приготовления облегченных тампонажных растворов на основе извести / М. Р. Мавлютов, Ф. А. Агзамов, В. В. Васильев, З. З. Шарафутдинов, Г. Б. Хаиров, Б. П. Ванявкин (СССР).— № 4219752/23-33; Заявл. 27.03.87; Оpubл. 30.12.88 // Б. И.— 1988.— № 48.
 105. А. с. 1454959 СССР, МКИ³ E21 B33 /13. Способ цементирования обсадных колонн / М. Р. Мавлютов, П. С. Шмелев, Ф. А. Агзамов и др. (СССР).— № 4216916/22-03; Заявл. 27.03.87; Оpubл. 30.01.89 // Б. И.— 1989.— № 4.
 106. А. с. 1516599 СССР, МКИ³ E21 B33 /13. Способ цементирования скважин / Ф. А. Агзамов, Н. Х. Каримов, С. Н. Руденко и др. (СССР).— № 4376874/23-03; Заявл. 10.12.87; Оpubл. 23.10.89 // Б. И.— 1989.— № 39.
 107. А. с. 1481378 СССР, МКИ³ E21 B33 /13. Способ снижения проницаемости пластов / М. Р. Мавлютов, Р. Г. Шакиров, В. В. Васильев и др. (СССР).— № 4301925/23-03; Заявл. 01.09.89; Оpubл. 23.05.89 // Б. И.— 1989.— № 19.
 108. А. с. 1709071 СССР, E21B 33/13. Способ снижения проницаемости пластов / Ф. А. Агзамов, Р. Г. Шакиров, С. М. Гунин и др. Оpubл. 30.01.92 // Б. И.— 1992.— № 4.