

А.И.БУЛАТОВ
В.С.ДАНЮШЕВСКИЙ

ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов, обучающихся
по специальности «Бурение нефтяных и газовых скважин»*

МОСКВА "НЕДРА" 1987

Булатов А. И., Данюшевский В. С. Тампонажные материалы: Учебн. пособие для вузов.— М.: Недра, 1987. 280 с.

Приведены необходимые сведения о тампонажных материалах различного назначения, физико-химических свойствах базовых вяжущих веществ, принципах их модификации и составах модифицированных тампонажных материалов. Отражены вопросы технологии производства, контроля качества и стандартизации тампонажных материалов, а также данные, необходимые для правильного их применения.

Для студентов вузов и факультетов, обучающихся по специальности «Бурение нефтяных и газовых скважин», а также некоторых других специальностей.

Табл. 69, ил. 44, список лит.— 9 назв.

Рецензенты: кафедра бурения Уфимского нефтяного института;
С. Н. Шандин (Министерство нефтяной промышленности)

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Анатолий Иванович Булатов
Виктор Соломонович Данюшевский

ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор издательства Л. Ф. Маклакова
Художественный редактор В. В. Шутько
Технический редактор Л. А. Мурашова
Корректор И. Н. Таранева

ИБ № 5780

Сдано в набор 04.07.86. Подписано в печать 23.09.86. Т-20610. Формат 60×90¹/₁₆
типografская № 1. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ
Усл. кр.-отт. 17,75. Уч.-изд. л. 19,34. Тираж 4800 экз. Заказ 1874/8-4. Цена 95

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра»,
103633, Москва, Третьяковский проезд, 1/19

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского
объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Го-
сударственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.

Б 2504030300—075 320—87
043(01)—87

© Издательство «Недра», 1987

В строительстве ряда сооружений, главным образом подземных, при инженерно-геологических работах часто возникает необходимость заполнения твердым материалом пустот, недоступных для непосредственной заделки, закладки, засыпки. Если в такие пустоты можно закачать жидкость, то их можно заполнить затвердевающими жидкостями с помощью особого технологического процесса — тампонирувания. По мере специализации строительных работ в различных отраслях этот процесс получил различные названия, например в строительстве скважин — цементирование, однако термин «тампонажные материалы» сохранился для обозначения как самих затвердевающих жидкостей — тампонажных растворов, так и для материалов, входящих в их состав, а в некоторых случаях также для обозначения затвердевшего материала.

В соответствии с широкой областью применения и различным назначением имеется много видов и составов тампонажных материалов. Наиболее широко используют их в строительстве нефтяных, газовых и глубоких геологоразведочных скважин, а именно в технологическом процессе их цементирования. При этом используются наиболее сложные по составу и дорогие тампонажные материалы.

Большие объемы тампонажных растворов расходуются при строительстве шахт, при создании гидроизоляции методом траншейных стенок, для тампонирувания при сооружении противофильтрационных завес.

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УСЛОВИЙ ПРИМЕНЕНИЯ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Поскольку разнообразны цели и методы применения тампонажных материалов, постольку различны и требования к ним. Последние обусловлены также горно-геологическими условиями строительства подземных сооружений. Эти условия непрерывно усложняются по мере увеличения глубин и совершенствования технологии строительства подземных сооружений. Предусмотреть все случаи и условия использования тампонажных материалов невозможно, поэтому главным требованием к тампонажным материалам является возможность регулирования их свойств в достаточно широких пределах. Свойства тампонажных материалов изменяются в зависимости от состава, условий формирования структуры раствора и камня и условий работы камня. Для качественного осуществления процесса цементирования необходимо использовать составы тампонажных материалов в зависимости от конкретной ситуации.

В целях обеспечения надлежащего качества тампонажных работ необходим выбор из существующих или разработка (назначение) новых критериев и параметров, учитывающих особенности конкретных условий:

степень заполнения пространства тампонажным раствором; несоответствие состава тампонажного раствора, приготовленного в лабораторных условиях, приготовленному в производственных условиях;

степень несоответствия лабораторных условий производственным условиям;

критерии долговечности тампонажного камня и др.

Выбор и регулирование свойств тампонажных материалов определяются в основном условиями подземного сооружения, например скважины, изменяющимися в процессе строительства и эксплуатации в широких пределах по степени воздействия на тампонажные раствор и камень. К наиболее важным факторам, определяющим выбор тампонажных материалов, следует отнести температуру, перепад температур между верхней и нижней отметками глубины расположения тампонажного раствора.

Температура окружающей среды определяет в основном выбор того или иного типа тампонажного материала (портландцемент или шлаковый цемент и т. д.), а перепад температур — выбор рецептуры тампонажного раствора, так как рецептура постоянного состава, выбранная для одной операции и ориентированная в основном на максимальную статическую температуру, приводит к тому, что тампонажный раствор затвердевает не в одно и то же время, а верхние участки его могут не схватиться. Осложняющий фактор — колебания температуры, вызывающие фазовые переходы в поровой среде — кристаллизацию из раствора, замерзание воды, вскипание поровой жидкости.

Важное значение как для технологии тампонажных работ, так и для твердения камня из раствора имеет давление. Обычно давление жидкостей и газов в недрах приблизительно равно условному гидростатическому, за величину которого принимается давление столба пресной воды, равного по высоте глубине залегания насыщенного жидкостью или газом пласта. Однако встречаются пласты, где давление флюидов превышает обычное в 1,3—2 раза. Такое давление называют аномально высоким пластовым давлением (АВПД). В случае АВПД жидкость или газ в поровом пространстве пород пласта находится частично под действием горного давления. На величину АВПД влияет также повышение температуры окружающих пород.

Технологическое давление, возникающее в процессе тампонажных работ или при эксплуатации сооружения, может оказаться еще выше и даже превышать горное давление, а также прочность горных пород.

Очень часто при тампонажных работах встречаются пласты с пониженным давлением. На процесс твердения и долговечность тампонажных материалов значительно влияет перепад

давления между отдельными частями сооружения, вызывающий движение тампонажного материала, а также вдоль поверхности контакта его с окружающей средой или другими частями подземного сооружения. Фильтрация жидкостей или газов через малопрочный тампонажный материал приводит к его размыву (суффозии), а в прочном тампонажном камне может вызвать коррозионные процессы, способствующие проникновению вглубь его растворенных агрессивных компонентов.

Затвердевший тампонажный материал испытывает статические нагрузки от других элементов подземных сооружений, например от обсадной колонны в скважинах при колебаниях температуры, а также динамические при различных работах внутри сооружений, особенно сильные при некоторых способах перфорации обсадных колонн.

Один из важнейших факторов, определяющих выбор вида и состава тампонажного материала, — химический состав окружающей среды, особенно наличие в ней воды, хорошо растворимых солей, кислых газов. Это главный фактор, влияющий на долговечность тампонажного материала.

Современная технология цементирования или тампонирования располагает большим числом физико-химических процессов, обеспечивающих контролируемое твердение жидкостей, которые различаются по своей природе. Один из таких процессов, используемых с древнейших времен, — застывание расплавов. Другой — затвердевание при высыхании, вызванное конденсацией (сгущением) дисперсной твердой фазы при испарении дисперсионной среды. Так твердеют глинистые пасты и некоторые другие составы. Этот процесс в подземных сооружениях может использоваться при наличии условий для фильтрации жидкой фазы в окружающую среду, так как испарение, как правило, невозможно. При этом происходит усадка — объем образовавшегося твердого тела становится меньше объема исходной жидкости.

В качестве тампонажных материалов в настоящее время наиболее широко применяются минеральные вяжущие вещества — порошкообразные продукты, образующие при так называемом затворении, т. е. при смешении с водой или водными растворами солей, нерасслаивающиеся суспензии, способные к затвердению. Природа твердения таких суспензий сложна и многообразна. В ее основе лежит чаще всего химическая реакция между частицами порошка (твердой фазы суспензии) и жидкостью затворения (жидкой фазой суспензии), приводящая к следующему:

значительному увеличению объема твердой фазы за счет химической реакции присоединения к ней жидкой фазы;

повышению дисперсности твердой фазы, сопровождающемуся многократным увеличением поверхности раздела фаз, а следовательно, к росту числа контактов между частицами твердой фазы, причем в местах контакта частицы «срачиваются»;

образованию в качестве продуктов реакции волокнообразных кристаллов, переплетающихся между собой с образованием тонкопористого кристаллического «войлока».

К минеральным вяжущим веществам относят также жидкие или водорастворимые материалы, способность к затверждению которых проявляется при смешении их с растворами других химических веществ. В смеси растворов таких веществ происходит химическая реакция, в результате которой выпадает тонкодисперсный твердый осадок. В последние годы в качестве тампонажных все больше применяются органические полимеризующиеся материалы, называемые органическими связующими.

Химические вещества, обеспечивающие затверждение жидкообразной системы — тампонажного раствора, редко применяются в чистом виде. Их смешивают либо с инертными по отношению к ним веществами-наполнителями, чтобы сэкономить дорогое связующее, изменить физические свойства раствора (утяжелители, облегчающие добавки), а также придать специальные свойства (закупоривающие или армирующие наполнители), либо с химически активными добавками, чтобы ускорить или замедлить затвердевание, уменьшить корродирующее воздействие окружающей среды и т. д.

Химические вещества, обеспечивающие затвердевание тампонажных растворов, называются базовыми тампонажными материалами или базовыми тампонажными цементами. Вещества, вводимые для регулирования свойств тампонажных растворов или образующегося затвердевающего тампонажного материала, называют добавками. Тампонажные материалы, содержащие добавки, называются модифицированными. Модифицирующие добавки можно вводить в порошкообразный тампонажный материал, в жидкость затворения или в приготовленный тампонажный раствор.

Такое разделение тампонажных материалов по типу химического процесса затвердевания условно, так как во многих тампонажных материалах эти процессы протекают параллельно и имеются также процессы, не укладывающиеся в описанные выше схемы.

§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

По физико-химической природе твердеющие базовые тампонажные материалы можно разделить на две группы — водостойкие и неводостойкие. Неводостойкие тампонажные материалы можно применять в тех случаях, когда тампонажный материал не контактирует с напорными водами.

По характеру применения тампонажные материалы можно разделить на три группы:

базовые тампонажные цементы, пригодные как для непосредственного применения, так и в качестве основы для получения специальных (модифицированных) тампонажных цемента;

модифицированные тампонажные цементы, называемые также тампонажными смесями;

специальные добавки к тампонажным материалам для их модифицирования, некоторые из них могут отдельно применяться в качестве тампонажных материалов.

По температурным условиям применения тампонажные материалы подразделяются:

- для низких температур ($< 15^{\circ}\text{C}$);
- для нормальных температур ($15-40^{\circ}\text{C}$);
- для повышенных температур ($40-90^{\circ}\text{C}$);
- для высоких температур ($90-160^{\circ}\text{C}$);
- для сверхвысоких температур ($> 160^{\circ}\text{C}$).

По плотности приготавливаемых растворов тампонажные материалы делятся на:

- нормальные — $1650-1950 \text{ кг/м}^3$;
- облегченные — $1400-1700 \text{ кг/м}^3$;
- легкие — $< 1400 \text{ кг/м}^3$;
- утяжеленные — $1950-2300 \text{ кг/м}^3$;
- тяжелые — $> 2300 \text{ кг/м}^3$.

По особым свойствам тампонажные материалы классифицируются на:

- быстросхватывающиеся;
- медленносхватывающиеся;
- коррозионностойкие к определенным средам;
- расширяющиеся;
- с закупоривающими свойствами;
- с особо высокой подвижностью;
- с низкой водоотдачей;
- армированные волокнами.

По области применения тампонажные материалы подразделяются:

- для цементировочных работ в нефтяных, газовых, геологических и глубоких скважинах другого назначения;
- для тампонирования крепного пространства шахт, тоннелей и других подобных сооружений;
- для тампонирования грунтов в гидротехническом и шахтном строительстве;
- для сооружения траншейных стенок.

Возможны и другие области применения, требующие специальных тампонажных материалов.

Большинство из известных минеральных вяжущих веществ может быть использовано в качестве базовых тампонажных материалов. К важнейшим из них относятся: портландцемент; металлургические шлаки; кальцево-силикатные вяжущие вещества гидротермального твердения; магнезиальные вяжущие вещества; глиноземистый и гипсоглиноземистый цементы; гипсовые вяжущие вещества; вяжущие вещества на основе водорастворимых силикатов; органические и органо-минеральные связующие на основе полимеров.

В ГОСТ 25597—83 «Цементы тампонажные. Классификация» тампонажные цементы подразделяются по следующим признакам: вещественный состав цемента; температура применения цемента; плотность тампонажного раствора; стойкость к виду агрессивного воздействия; собственные объемные деформации цементного камня.

По вещественному составу тампонажные цементы делятся на: портландцемент (без добавок кроме гипса); портландцементы с минеральными добавками не более 20 %; портландцементы с минеральными добавками от 20 до 80 %; глиноземистые цементы; бесклинкерные цементы.

По температуре применения тампонажные цементы делятся: для низких температур ($<15^{\circ}\text{C}$); для нормальных температур ($15-50^{\circ}\text{C}$); для умеренных температур ($50-100^{\circ}\text{C}$); для повышенных температур ($100-150^{\circ}\text{C}$); для высоких температур ($150-250^{\circ}\text{C}$); для сверхвысоких температур ($>250^{\circ}\text{C}$). для циклически меняющихся температур.

По стойкости к агрессивному воздействию на тампонажный камень пластовых сред тампонажные цементы делятся на:

стойкие к сульфатным средам;
стойкие к кислым (углекислая, сероводородная) средам;
стойкие к магниальным средам;
стойкие к полиминеральным средам.

По величине собственных объемных деформаций при твердении:

без особых требований;

безусадочные — величина линейной деформации расширения после 3 сут твердения до 0,1 %;

расширяющиеся — величина линейной деформации после 3 сут твердения более 0,1 %.

Классификация тампонажных цемента, установленная ГОСТ 25597—83, обязательна для применения во всех нормативно-технических документах и в научно-технической литературе. В настоящем учебном пособии авторы по методическим соображениям придерживаются своей классификации.

§ 1. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

Портландцемент, чаще называемый просто цементом, — важнейшее минеральное вяжущее вещество. Его общее производство в мире превышает 900 млн. т, из которых на долю СССР приходится около 130 млн. т. Советская цементная промышленность самая мощная в мире как по общему выпуску цемента, так и по средней единичной мощности заводов. В Советском Союзе выпускается около 20 разновидностей портландцемента, обеспечивающих требования строительства различных сооружений.

Портландцемент занял основное положение среди вяжущих веществ вследствие хорошего сочетания строительно-технических свойств:

сравнительно высокая скорость твердения при достаточно большом времени сохранения подвижности после смешения с водой;

водостойкость, способность твердеть как на воздухе, так и под водой;

способность затвердевать с соответствующей требованиям практики скоростью в широком диапазоне температур окружающей среды;

хорошая сочетаемость с различными наполнителями и арматурой, способность к довольно прочному сцеплению с разнородными по физико-химической природе поверхностями, в том числе со сталью;

достаточная долговечность затвердевшего материала при разнообразных условиях окружающей среды (хотя и меньшая по сравнению с некоторыми не столь быстро твердеющими вяжущими веществами, например с гидравлической известью);

доступность сырьевой базы и наличие технологии, обеспечивающей возможность организации крупнотоннажного, полностью механизированного производства.

Портландцемент — основа многих видов тампонажных материалов. Он служит базовым материалом для большинства специальных (модифицированных) тампонажных цементов и растворов, в то же время он и без модификации может применяться в широком диапазоне условий проведения тампонажных (цементировочных) работ в различных сооружениях. В виде тампонажного портландцемента и в составе других тампонажных материалов для этих работ ежегодно используется около 2 % производимого портландцемента.

Широкому использованию этого строительного материала при строительстве подземных сооружений самых различных кон-

струкций и при столь разнообразной технологии тампонажных работ способствует прежде всего водостойкость и хорошая сочетаемость его с модифицирующими добавками, хорошая восприимчивость к различным регулирующим воздействиям. Он обеспечивает затвердевание даже сильно разбавленных суспензий (до 10 % объемной доли твердой фазы).

Применяя ускорители твердения и замедлители схватывания, удается получить технологически удовлетворительные сроки сохранения прокачиваемости и схватывания тампонажных растворов при температурах от -40 до $+300$ °С — практически в любых температурных условиях проведения тампонажных работ.

Вводя добавки для повышения термостойкости и коррозионной стойкости, удается получить удовлетворительную долговечность затвердевшего цементного камня в неблагоприятных геологических условиях — при высокой температуре и наличии агрессивных пластовых сред. Разработаны эффективные способы повышения подвижности и седиментационной устойчивости тампонажных растворов.

Химический и минералогический составы портландцементного клинкера

Портландцемент — порошкообразный материал, содержащий искусственные минералы, большинство из которых в природе не встречается, некоторые встречаются крайне редко. Эти минералы обладают высокой химической активностью и способны взаимодействовать с водой. В результате химических реакций суспензия порошка портландцемента в воде приобретает способность к затвердеванию.

Различные минералы, содержащиеся в портландцементе, по-разному реагируют с водой и влияют на процесс затвердевания и свойства затвердевшего материала, поэтому для эффективного регулирования свойств тампонажных растворов необходимо знать минералогический состав портландцемента и свойства важнейших составляющих его минералов. Эти минералы образуются в результате высокотемпературного обжига смеси оксидов, в которой преобладает (64—68 %) оксид кальция CaO (известь), но входят также (19—23 %) оксид кремния SiO_2 (кремнезем), (4—8 %) оксид алюминия Al_2O_3 (глинозем), (3—6 %) оксид железа Fe_2O_3 и много других оксидов в виде примесей.

Из перечисленных четырех главных оксидов оксид кальция обладает основными (щелочными) свойствами, оксид кремния — кислотными, Al_2O_3 и Fe_2O_3 — амфотерные оксиды, проявляющие в присутствии CaO кислотные свойства. Естественно, что в протекающих при обжиге смеси оксидов реакциях преобладают реакции между основным оксидом CaO и кислотными оксидами с образованием соответствующих солей. При реакции CaO

с SiO_2 возникают силикаты кальция, при реакции с Al_2O_3 — алюминаты кальция, при реакции с Fe_2O_3 — ферриты кальция.

В отличие от других соединений, например хлоридов, для которых характерна строго определенная стехиометрия и хлорид кальция известен один — CaCl_2 , существуют несколько различных по составу силикатов кальция, алюминатов кальция и ферритов кальция. Поэтому в химии цементов, как и в химии силикатов вообще, применяются специфические обозначения, сокращающие написание и облегчающие запоминание состава этих соединений.

Например, хорошо всем известное соединение — гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — может быть записано как $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. По такой записи сразу видно, что это вещество получается присоединением одной молекулы воды H_2O к одной молекуле оксида кальция CaO . Таким же образом ортосиликат кальция Ca_2SiO_4 может быть записан в виде $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, т. е. он состоит из двух молекул оксида кальция и одной молекулы оксида кремния. При этом ортосиликат кальция приобретает соответствующее такой записи специфическое наименование — двухкальциевый силикат.

Для сокращения написания в химии цементов применяют следующие обозначения: $\text{CaO}—\text{C}$; $\text{SiO}_2—\text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3—\text{A}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{F}$; $\text{H}_2\text{O}—\text{H}$; $\text{SO}_3—\text{S}$; $\text{Na}_2\text{O}—\text{N}$; $\text{K}_2\text{O}—\text{K}$; $\text{CO}_3—\text{c}$.

Специфическое написание формул соединений сложилось исторически, происходит оно, с одной стороны, от того, что соединения получались спеканием оксидов, взятых в определенных соотношениях, с другой стороны, традиционные методы химического анализа этих материалов также дают результат в виде процентного содержания оксидов (напомним, что вода — это оксид водорода).

При производстве портландцемента в качестве исходных (сырьевых) материалов обычно берут известняк с высоким содержанием CaCO_3 и глину, например, каолиновую, содержащую преимущественно минерал каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$, или в принятом в химии силикатов написании $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оксид железа, присутствующий в портландцементе, содержится в глине в виде примеси (поэтому глины имеют чаще всего бурый цвет) или вводится в сырьевую смесь отдельно в виде, например, пиритных огарков.

Строго дозированную сырьевую смесь известняка, глины и добавок обжигают во вращающихся печах. При обжиге смесь доводят до частичного расплавления (до так называемого спекания). Продукт обжига, содержащий специфические портландцементные минералы, называется портландцементным клинкером. Он получается в виде спекшихся гранул величиной с орех. Для получения портландцемента клинкер размалывают в тонкий порошок с добавлением некоторых других веществ.

Свойства портландцемента зависят от следующих важнейших факторов: состава портландцементного клинкера; вида, состава и количества вводимых при помоле добавок; тонкости

помола и гранулометрического состава порошка портландцемента.

Рассмотрим процессы, происходящие при обжиге портландцементной сырьевой смеси. При нагревании в процессе обжига глинистый компонент разлагается на составляющие его оксиды Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 и H_2O . Вода в виде пара улетучивается в атмосферу. Разложение глин начинается при температуре выше 100°C и заканчивается при 600°C . CaCO_3 начинает разлагаться на CaO и CO_2 при температуре около 600°C ; CO_2 улетучивается в атмосферу. После этого начинаются реакции связывания высвободившегося CaO с кислотными оксидами.

Сначала при менее высокой температуре в реакцию вступают оксиды алюминия и железа. Они присоединяют к себе оксид кальция. Количество присоединенного оксида кальция увеличивается с повышением температуры. В соответствии с этим вначале образуются однокальциевые соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. В чистом виде эти соединения не существуют, а образуют твердый раствор (взаимно растворяются друг в друге). Формулу этого твердого раствора можно записать как $\text{CaO} \cdot (\text{Al}_x \cdot \text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$. Если бы в смеси отсутствовал оксид алюминия ($x=0$), то образовался бы только феррит кальция CF (сокращенное написание), если бы отсутствовал оксид железа ($x=1$), то образовался бы только алюминат кальция CA .

В реальном производственном процессе в каждый момент обжига состав этого твердого раствора (т. е. соотношение A/F) зависит от содержания главных оксидов в сырьевой смеси, присутствия примесей, температуры и других факторов.

По мере повышения температуры до 1200°C этот твердый раствор связывает все большее количество CaO и превращается в двухкальциевое соединение, твердый раствор $\text{C}_2\text{A} - \text{C}_2\text{F}$, или $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_x \cdot \text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$. В портландцементе промышленного производства этот твердый раствор содержит примерно поровну оксиды алюминия и железа. Тогда это соединение имеет состав $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, или C_4AF . Минералогическое название его браунмиллерит, чаще называют его четырехкальциевым алюмоферритом.

В сырьевой смеси обычного портландцемента оксида алюминия содержится больше, чем может связаться с CaO и Fe_2O_3 в алюмоферрит, поэтому оставшийся CA по мере повышения температуры продолжает связывать оксид кальция с образованием соединений с большим содержанием CaO , или, иначе говоря, с более высокой основностью, превращаясь сначала в C_{12}A_7 (иногда его состав представляют как C_5A_3), а затем в C_3A . В портландцементном клинкере большей частью присутствует именно последнее соединение, которое называется трехкальциевым алюминатом. Его образование заканчивается при 1200°C .

Присоединение CaO к SiO_2 начинается при 600°C , но достаточно быстро происходит при температуре $900 - 1100^\circ\text{C}$. Когда

температура достигает 1250 °С, заканчивается образование двухкальцевого силиката C_2S . Сырьевая смесь для обжига портландцементного клинкера содержит больше CaO , чем это нужно для образования C_4AF , C_3A и C_2S . Остальное количество CaO необходимо для образования $3CaO \cdot SiO_2$ — трехкальцевого силиката, важнейшего из минералов портландцементного клинкера. Однако путем твердофазовых реакций, характерных для других названных выше минералов, он образуется с технологически неприемлемо малой скоростью.

Для его быстрого образования температуру необходимо повысить до 1420—1470 °С. При этой температуре обжигаемая смесь частично расплавляется. В расплавленной части оказывается почти все количество C_3A и алюмоферрита. В расплаве — жидкой фазе — растворяются C_2S и CaO , оставшийся несвязанным при твердофазовых реакциях. При этом минералы диссоциируют на ионы, и скорость реакции значительно повышается. В расплаве происходит соединение CaO и SiO_2 с образованием трехкальцевого силиката $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S), который выкристалливывается из жидкой фазы частично расплавленной смеси.

После того как почти все количество CaO оказывается связанным, обжигаемую смесь быстро охлаждают. При этом часть расплава не успевает закристаллизоваться и застывает в виде стеклообразной фазы. В ней остаются незакристаллизованными почти весь алюмоферрит и часть C_3A . Таким образом, портландцементный клинкер содержит в основном трехкальцевый силикат, двухкальцевый силикат, трехкальцевый алюминат, алюмоферрит и стекловидную фазу — клинкерное стекло.

Помимо четырех главных оксидов вместе с сырьевыми материалами, золой топлива, а также из огнеупорной футеровки печей в клинкер попадают и другие оксиды, массовая доля которых составляет (%): 0,1—5 MgO ; 0,05—1,5 K_2O ; 0,03—0,95 Na_2O ; до 2 SO_3 ; 0,02—0,8 TiO_2 ; 0,01—1,2 Mn_2O_3 ; 0,01—0,5 P_2O_5 ; 0,01—1,85 SrO ; до 0,05 Cr_2O_3 . Всего может содержаться до 15 примесных элементов.

Большинство примесей входит в минералы портландцементного клинкера, замещая в них часть основных ионов, или растворяется в жидком стекле, однако часть MgO выкристалливается самостоятельно в виде минерала периклаза. Часть CaO за время технологического процесса не успевает связаться с кислотными оксидами и остается в виде отдельного минерала, называемого свободной известью.

Четыре главных минерала (C_3S , C_2S , C_3A и алюмоферрит) не образуются в клинкере в чистом виде, они все содержат примеси, значительно изменяющие кристаллическую структуру и свойства клинкерных минералов.

Наибольшее количество примесей может содержать алюминат — до 13 %, алюмоферрит — до 10 %, двухкальцевый силикат — до 6 % и трехкальцевый силикат — до 4 %.

Разновидность C_3S , содержащаяся в портландцементном клинкере и видоизмененная характерными для него примесями, называется алитом. Последний существует в нескольких полиморфных модификациях в виде моноклинных или триклинных кристаллов, но чаще других образуется моноклинная модификация, в которой содержатся преимущественно MgO и Al_2O_3 .

Под микроскопом при рассматривании полированных шлифов клинкера в отраженном свете алит обнаруживается в виде сравнительно крупных кристаллов гексагональной или призматической формы (рис. 1, *a*).

Двукальциевый силикат известен в нескольких полиморфных модификациях. При высокой температуре он существует в α -, α' - и β -модификациях. При медленном охлаждении они переходят в γ -модификацию. Благодаря быстрому охлаждению в портландцементном клинкере двукальциевый силикат фикси-

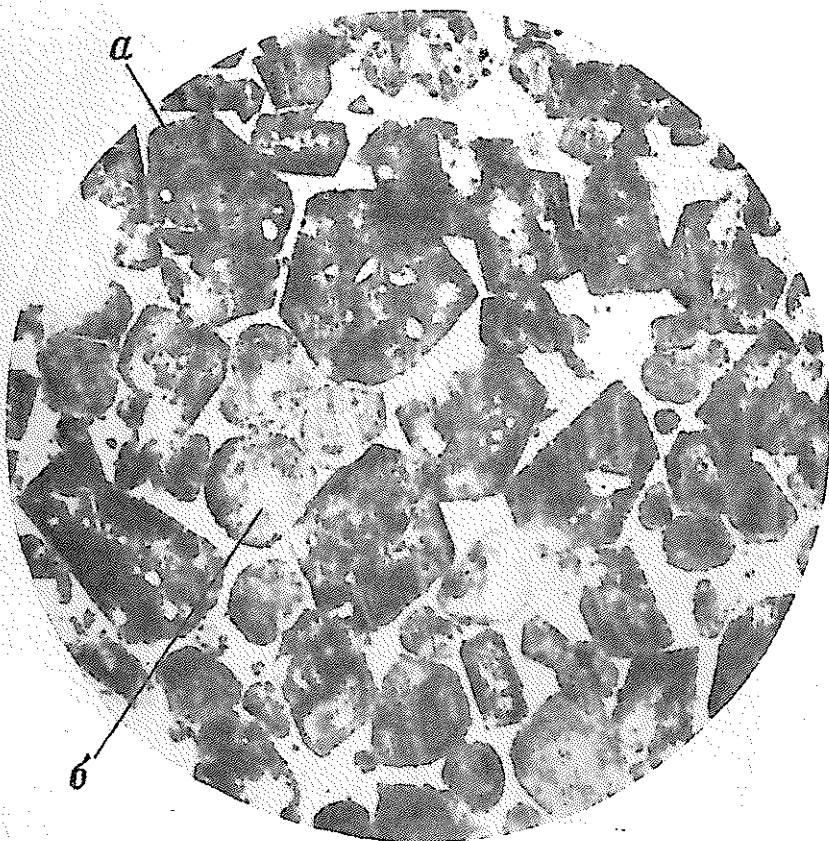


Рис. 1. Микрофотография шлифа портландцементного клинкера:
a — призматические кристаллы алита; *б* — округлые кристаллы белита

руется большей частью в β -модификации, содержащей примеси оксидов марганца, хрома, серы, фосфора. Может сохраниться также высокотемпературная α' -модификация, содержащая примесь оксида калия.

Разновидность β -модификации двухкальциевого силиката, присутствующая в портландцементном клинкере, имеет минералогическое название белит. Разновидность β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, встречающаяся в природе в зонах контакта известняков с изверженными горными породами, называется ларнитом.

При медленном охлаждении β -модификация двухкальциевого силиката переходит в γ -модификацию. Переход сопровождается увеличением объема вещества на 12 % (плотность β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ равна 3400 кг/м^3 , плотность γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ составляет 2980 кг/м^3), что вызывает растрескивание как самих кристаллов двухкальциевого силиката, так и содержащего его материала.

Двухкальциевый силикат в γ -модификации обладает значительно меньшей химической активностью, чем в β -модификации, поэтому в портландцементном клинкере переход $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ из β - в γ -модификацию крайне нежелателен. В современном портландцементном производстве он предотвращается быстрым охлаждением клинкера. Однако существуют шлаки ферросплавных производств, по химическому составу близкие к $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, которые при охлаждении рассыпаются в тонкий порошок вследствие перехода из β - в γ -модификацию. Этот порошкообразный шлак используется в качестве базового компонента высокотемпературных тампонажных материалов.

Белит в портландцементном клинкере присутствует в виде округлых кристаллов, несколько меньших по размеру, чем кристаллы алита (рис. 1, б). Кристаллы трехкальциевого алюмината и алюмоферрита значительно меньше по размеру и встречаются в небольшом количестве среди клинкерного стекла, так как большая часть этих минералов не успевает выкристаллизоваться из расплава при быстром охлаждении клинкера. При минералогическом описании клинкера все эти фазы относят к промежуточному (между кристаллами алита и белита) веществу, которое иногда называют целитом. В качестве примесей в алюминате присутствуют оксид натрия, хлорид кальция, оксиды магния и хрома. Оксид серы также может связываться с алюминатом.

В алюмоферритах в качестве примесей содержатся оксиды марганца, фосфора, в стекловидной фазе растворена большая часть оксида магния.

Массовая доля отдельных минералов в портландцементном клинкере колеблется в следующих пределах (%): 40—60 алита; 15—35 белита; 2—6 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; 4—13 алюмоферрита; 5—15 стекловидной фазы.

Влияние минералогического состава клинкера на свойства портландцемента

Алит — важнейший минерал портландцементного клинкера. Он обеспечивает главное качество портландцемента как вяжущего вещества — быстрое твердение при умеренно быстром схватывании.

Белит вступает в реакцию с водой значительно медленнее. При температуре, близкой к средней (20°C), его реакция с водой продолжается много лет. Это — важный фактор долговечности затвердевшего цементного камня, так как благодаря этому поддерживается благоприятный для его стабильности состав поровой жидкости и сохраняются условия для ликвидации микротрещин, появляющихся при механических и химических воздействиях.

При повышении температуры скорость химических реакций с водой у белита повышается в значительно большей степени, чем у алита, и портландцемент (как высокотемпературный тампонажный материал), содержащий преимущественно белит, обладает лучшими технологическими свойствами и долговечностью, чем содержащий преимущественно алит.

Соотношение между алитом и белитом определяет степень основности (СО) портландцементного клинкера. При $\text{СО}=2$ в клинкере содержался бы только двухкальциевый силикат, при $\text{СО}=3$ — только трехкальциевый алюминат. Последнее было бы желательно для низкотемпературных условий применения, однако при промышленном производстве этого трудно достичь — потребовались бы значительная продолжительность обжига и большой расход топлива. Из клинкера с $\text{СО}=2$ можно приготовить тампонажный материал, пригодный только для повышенных температур, т. е. такой вяжущий материал был бы менее универсален по сравнению с портландцементом. Кроме того, имеется достаточно промышленных отходов, состоящих преимущественно из $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

В США выпускается специальный тампонажный цемент HTS (относящийся к классу J), не содержащий алита и состоящий в основном из $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. В смеси с измельченным кварцем его используют для цементирования наиболее высокотемпературных скважин, например геотермальных.

В большинстве портландцементов, в том числе и применяемых в составе тампонажных цементов, $\text{СО}=2,5\div 2,8$. Максимальной степени основности портландцементного клинкера соответствуют: алит — трехкальциевый силикат для силикатов, трехкальциевый алюминат для алюминатов и двухкальциевый феррит $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ для ферритов.

Без учета примесей и стекловидной фазы в таком идеальном клинкере (при максимальной степени основности) может связаться следующее количество CaO : 2,8; 1,65 и 0,7 % с 1 % соответственно SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Если принять, что все ко-

личество Fe_2O_3 связывается в $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (это ближе к реальности), то 1 % Fe_2O_3 связывает только 0,35 % CaO .

Отношение действительного содержания CaO в клинкере к теоретически возможному называется коэффициентом насыщения KH :

$$KH = \frac{\text{CaO} - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3}{2,8\text{SiO}_2} \quad (1.1)$$

При $KH=1$ в клинкере практически отсутствует белит, при $KH>1$ не может быть достигнуто полное связывание оксида кальция, избыток остается в свободном состоянии. Такие клинкеры используют для получения высокотемпературных расширяющихся тампонажных цементов.

Портландцементные клинкеры, применяемые для получения тампонажных цементов, имеют обычно $KH=0,86 \div 0,94$. Чем выше коэффициент насыщения, тем труднее обжигать сырьевую смесь до полного связывания оксида кальция (нужны более высокие температуры, более продолжительный обжиг), но тем химически активнее получается портландцемент. Раствор из такого портландцемента быстрее схватывается и твердеет, особенно при невысоких температурах, конечная прочность и долговечность цементного камня уменьшаются. Портландцементы из таких клинкеров особенно благоприятны для приготовления тампонажных растворов, содержащих кремнеземистые добавки для снижения плотности.

Трехкальциевый алюминат обладает наибольшей химической активностью, его присутствие в значительных количествах ускоряет схватывание и твердение портландцементного раствора при низких температурах и способствует быстрому химическому связыванию большого количества воды, а также интенсивному тепловыделению. Поэтому в условиях низких температур желательно повышение его содержания, при более высоких температурах — нежелательно. При повышенном содержании трехкальцевого алюмината ослабляется устойчивость затвердевшего цементного камня в средах, содержащих сульфаты и сероводород.

Алюмоферрит так же влияет на свойства портландцемента, как и алюминат, но его химическая активность значительно меньше и снижается с увеличением содержания Fe_2O_3 в алюмоферритном твердом растворе. В соответствии с этим его влияние на ускорение схватывания и тепловыделение меньше, а повышение содержания алюмоферрита за счет введения алюмината повышает сульфатостойкость затвердевшего тампонажного материала.

Стекловидная фаза оказывает на свойства портландцемента такое же действие, как алюмоферрит, но ее химическая активность выше. Химическая активность стекловидной фазы повышается при увеличении в ней отношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Периклаз (MgO) относится к вредным примесям в портландцементном клинкере. При твердении в условиях не очень высоких температур он вызывает растрескивание цементного камня. Поэтому общее содержание MgO в клинкере не должно быть выше 5 %. Нежелательным является также присутствие больше 1 % оксидов щелочных металлов — Na_2O и K_2O и более 2 % несвязанного оксида кальция.

Для нормальных температур лучшим базовым тампонажным материалом была бы смесь минералов алита и белита. Однако в промышленных условиях получить эти минералы без одновременного присутствия трехкальциевого алюмината и алюмоферрита невозможно. Без достаточного количества в обжигаемой смеси оксидов алюминия и железа не образуется жидкая фаза (расплав), присутствие которой необходимо для реакции между CaO и $2CaO \cdot SiO_2$ и кристаллизации алита. Поэтому алюминат и алюмоферрит называют минералами-плавнями.

Чем больше минералов-плавней по сравнению с минералами-силикатами (алитом и белитом), тем легче обжигается сырьевая смесь, быстрее схватывается портландцементный раствор, выше начальная скорость твердения цементного камня, больше и интенсивнее тепловыделение, но ниже конечная прочность и коррозионная стойкость камня. Относительное содержание минералов-плавней характеризуется силикатным модулем n сырьевой смеси, равным отношению массы оксида кремния к сумме масс оксидов алюминия и железа.

$$n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}. \quad (I.2)$$

В портландцементе $n = 1,5 \div 3,5$.

От соотношения между содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 зависит и количество трехкальциевого алюмината в клинкере, и состав алюмоферритного твердого раствора. Соотношение между этими двумя оксидами определяется глиноземным модулем p :

$$p = Al_2O_3 / Fe_2O_3. \quad (I.3)$$

Чем выше глиноземный модуль, тем быстрее схватывается портландцементный раствор, быстрее твердение в начальный период, что особенно важно при низких температурах применения. Чем ниже глиноземный модуль, тем ниже температура плавления обжигаемого материала, больше образуется расплав, быстрее получается алит, повышается также сульфатостойкость портландцементного камня. Глиноземный модуль поддерживают обычно в пределах 1—3.

Методы определения минералогического состава клинкера

Петрографический метод определения минералогического состава клинкера — наиболее точный. Он заключается в изучении клинкера с помощью светового минералогического

микроскопа. Наиболее удобно исследование полированных шлифов в отраженном свете и использование металлографического микроскопа.

Полированную поверхность шлифа клинкера протравливают спиртовым раствором уксусной кислоты, при этом кристаллы алита приобретают светло-голубую окраску, белита — коричневую, а применяя органические красители, можно окрасить и кристаллы алюминатов. Минералогический состав клинкера определяют путем подсчета площади, занимаемой зернами отдельных минералов в поле зрения микроскопа. При этом необходимо исследовать несколько зерен клинкера, каждое в нескольких точках. Метод трудоемкий, требует больших затрат времени и может применяться только при анализе портландцементного клинкера, так как неприменим к портландцементному порошку.

Петрографическое исследование портландцементного порошка возможно в иммерсионных жидкостях. При этом необходимо дополнительно очень тонко диспергировать порошок (растирать в агатовой ступке или другими методами) и отдельно определять содержание каждого минерала клинкера и добавок, введенных при помоле. Этот метод еще более трудоемок и длителен.

Количественный рентгеноструктурный анализ позволяет значительно быстрее определить состав как порошка чистого специально измельченного клинкера, так и готового портландцемента. Метод основан на различии кристаллической микроструктуры отдельных минералов. Различные структуры кристаллов дают в монохроматических рентгеновских лучах различное дифракционное отражение, анализируя которое, можно выделить тот или иной минерал, а по интенсивности отражения определить его содержание. К сожалению, точность этого метода меньше, чем петрографического, и он требует применения специальной, довольно сложной аппаратуры, специального обслуживания и мер безопасности. К недостаткам его относится также невозможность определения стекловидной фазы клинкера, а в готовом портландцементе — шлаков, топливных зол, вулканических пород и пород типа диатомитов, не дающих четкого дифракционного отражения.

По мере развития рентгеновской аппаратуры и автоматизации метода он будет все больше применяться вследствие высокой оперативности его.

Химический анализ в настоящее время используется наиболее широко. По его результатам рассчитывают условный минералогический состав клинкера. Химический анализ обычно производится традиционными методами растворения в кислотах и поочередного осаждения с последующим определением массы соответствующего оксида. В будущем все большее применение будут находить методы рентгеноспектрального анализа и термолюминесцентной спектроскопии, что намного ускорит проведение химического анализа.

Условность расчетного минералогического состава заключается в идеализации состава клинкера. При этом принимают, что, во-первых, в клинкере содержатся чистые (без примесей) минералы: трехкальциевый силикат, двухкальциевый силикат, трехкальциевый алюминат и алюмоферритная фаза в виде четырехкальциевого алюмоферрита; во-вторых, что минералы клинкера закристаллизовались полностью и отсутствует жидкая фаза. В результате этих допущений расчетный минералогический состав отличается от действительного. По расчету C_3S получается меньше, чем алита, C_2S больше, чем белита. В результате предположения о полной кристаллизации расплава расчетное содержание C_3A и C_4AF значительно больше, чем алюмината и алюмоферрита в клинкере.

Несмотря на эти несоответствия, расчет условного минералогического состава имеет большую практическую ценность. Многолетняя практика применения портландцемента позволила выявить устойчивые зависимости между расчетным минералогическим составом клинкера и свойствами получаемого из него портландцемента.

Важно помнить также, что этот метод нельзя использовать для исследования готового портландцемента, так как химический анализ не позволяет отделить оксиды, которые содержатся в добавках, введенных при помоле, от оксидов, находящихся в клинкере. Большей частью в качестве добавок применяют вещества с теми же оксидами, что и клинкер. Поэтому при исследовании готового портландцемента необходимо либо знать содержание и состав добавок (а с достаточной точностью это обычно неизвестно), либо перед анализом отделить клинкерную часть пробы от добавок, например, в тяжелых жидкостях.

Чтобы был более понятен рассматриваемый метод, приведем вывод формул. Для этого необходимо знать молекулярные массы оксидов и минералов.

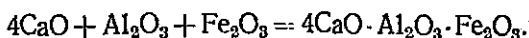
Оксид	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Молекулярная масса	56	60	102
Минерал	3CaO·SiO ₂	2CaO·SiO ₂	3CaO·Al ₂ O ₃
Молекулярная масса	228	172	270

Продолжение

Оксид	Fe ₂ O ₃
Молекулярная масса	160
Минерал	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃
Молекулярная масса	486
	2CaO·Fe ₂ O ₃
	272

Принимают, что первым минералом, образующимся при обжиге клинкера, является C_4AF , в состав которого входит весь Fe_2O_3 . С ним связывается определенное количество CaO и Al_2O_3 .

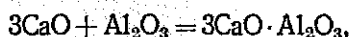
Уравнение реакции:



При этом единица массы Fe_2O_3 связывает $4 \cdot 56/160 = 1,48$ единицы массы CaO и $102/160 = 0,64$ единицы массы Al_2O_3 , образуя $486/160 = 3,04$ единиц массы минерала C_4AF . Если за единицу массы взять массовую долю оксида железа в клинкере (в %), то массовая доля (в %) C_4AF в клинкере получается по формуле

$$\text{C}_4\text{AF} = 3,04\text{Fe}_2\text{O}_3. \quad (1.4)$$

Трехкальциевый алюминат C_3A образуется из оставшегося несвязанным количества Al_2O_3 по реакции



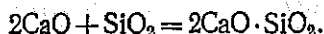
т. е. каждый оставшийся несвязанным процент массовой доли Al_2O_3 связывает $3 \cdot 56/102 = 1,65$ % CaO и образует $270/102 = 2,65$ C_3A . Это количество C_3A получается из Al_2O_3 за вычетом связанного с Fe_2O_3 , т. е. $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,64 \text{Fe}_2\text{O}_3$. Отсюда формула для определения массовой доли C_3A (в %)

$$\text{C}_3\text{A} = 2,65(\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,64\text{Fe}_2\text{O}_3). \quad (1.5)$$

Оставшееся после получения C_4AF и C_3A несвязанным количество CaO идет на образование силикатов. Это количество можно определить, вычитая из общего количества оксида кальция связавшийся CaO (в %):

$$\begin{aligned} \text{CaO} - 1,48\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,65(\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,64\text{Fe}_2\text{O}_3) = \\ = \text{CaO} - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3. \end{aligned}$$

Теперь необходимо решить задачу распределения этого количества CaO между C_3S и C_2S . Так же, как и в процессе обжига, принимаем, что сначала весь SiO_2 связывается с CaO с образованием C_2S по реакции



При этом 1 % SiO_2 связывает $2 \cdot 56/60 = 1,87$ % CaO и образует $172/60 = 2,86$ % $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

После этого на образование C_3S остается CaO :

$$\text{CaO} - 1,87\text{SiO}_2 - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3.$$

Принимаем, что это количество CaO связывается с соответствующим количеством C_2S и образует C_3S :



т. е. 1 % оставшегося CaO дает $228/56 = 4,07$ % C_3S .

Отсюда формула для определения количества C_3S в клинкере (в %):

$$\begin{aligned} \text{C}_3\text{S} = 4,07(\text{CaO} - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,87\text{SiO}_2) = \\ = 4,07\text{CaO} - 6,72\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,42\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7,60\text{SiO}_2. \end{aligned} \quad (1.6)$$

При образовании C_3S на каждый процент его содержания связывается $60/228=0,26\%$ SiO_2 , откуда количество SiO_2 , связывающееся при образовании C_3S , равно

$$0,26 (4,07CaO - 6,72Al_2O_3 - 1,42Fe_2O_3 - 7,60SiO_2).$$

Остальное количество SiO_2 дает C_2S , причем из 1% SiO_2 образуется $2,86\%$ C_2S . Отсюда формула для определения C_2S :

$$C_2S = 2,86 [SiO_2 - 0,26 (4,07CaO - 6,72Al_2O_3 - 1,42Fe_2O_3 - 7,60SiO_2)] = 8,60SiO_2 + 5,07Al_2O_3 + 1,07Fe_2O_3 - 3,07CaO. \quad (I.7)$$

В C_4AF массовое отношение $Al_2O_3/Fe_2O_3=0,64$. Выведенные выше формулы, основанные на предположении об образовании C_4AF и C_3A , действительны только для $A/F < 0,64$. При $A/F \geq 0,64$ принимают, что весь Al_2O_3 связывается с C_4AF и остается несвязанным некоторое количество Fe_2O_3 , которое включают в двухкальцевый феррит — $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (C_2F). В действительности при этом образуется алюмоферрит с пониженным содержанием Al_2O_3 , например C_6AF_2 , а феррит кальция C_2F редко встречается в реальных клинкерах.

Расчетный минералогический состав клинкера выпускаемых в настоящее время промышленностью портландцементов находится обычно в следующих пределах:

Состав клинкера	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Содержание, %	40—65	10—35	2—15	5—20

Существует классификация клинкеров по минералогическому составу. При массовой доле $C_3S \geq 60\%$ клинкер называется алитовым, при массовой доле $C_2S > 37\%$ — белитовым, при массовой доле $C_3A \geq 13\%$ — алюминатным, при массовой доле $C_4AF \geq 15\%$ — алюмоферритным или целитовым. Соответственно могут быть алито-алюминатные, белито-алюминатные и другие клинкеры. Клинкеры, составы которых находятся внутри этих ограничений, называются нормальными.

Для тампонажных цементов в большинстве случаев используются алитовые и нормальные клинкеры, но для особых случаев можно приготовить самые разнообразные специальные составы.

Для тампонажных цементов, используемых при температурах ниже $20^\circ C$, желательно иметь сумму массовых долей $C_3S + C_2S$ в клинкере не менее 74% , $C_3S \geq 62\%$, $KH \geq 0,93$, $p \geq 1,5$, $C_3A > 10\%$. Для портландцемента, используемого при температурах выше $40^\circ C$, желательно иметь сумму $C_3S + C_2S \geq 76\%$, $C_3S < 58\%$, $KH < 0,9$, $p < 1$, $C_3A < 5\%$.

В табл. I.1 приведены данные о прочности затвердевших чи-

Таблица 1.1 Прочность затвердевших чистых аналогов клинкерных минералов ($B/T = 0,5$, $T = 20^\circ \text{C}$)

Минерал	Предел прочности при сжатии, МПа, через							
	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут	3 мес	6 мес	1 год	2 года
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	10,2	19,7	42	49,8	59,8	68,1	72,4	79,4
$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	0	0,4	1	6,4	36,3	53,2	71,8	101
$\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	0	0	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	2,3
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,2	1,2	1,8	4,2	4,7	6,3	7,2	5,6
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0	2,1	2	2,5	2,7	4,1	4,6	5,1
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0	0	0	0	0	0	0	0
$85\% 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 15\% 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	14,2	25,6	40	40,3	40,7	47,4	50,4	47,8

стых аналогов клинкерных минералов, синтезированных в лаборатории из чистых оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Они поясняют роль реальных клинкерных минералов в процессе твердения портландцемента.

Как видно из табл. 1.1, наибольшей конечной прочности достигает $\beta\text{-C}_2\text{S}$; $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ затвердевает при нормальной температуре очень медленно; C_3A и C_4AF при самостоятельном твердении не показывают высокой прочности, несмотря на высокую химическую активность, проявляющуюся при взаимодействии с водой. Смесь C_3S и C_3A вначале твердеет значительно быстрее, чем чистый C_3S , но конечная прочность получается значительно меньше.

Добавки, вводимые при помоле портландцемента

Сульфат кальция в виде природного гипсового камня, содержащего 65—90 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вводят в состав портландцемента на стадии помола в количестве 3—7 % для регулирования скорости схватывания. При нормальных температурах цемент, не содержащий добавки гипса, при низких водоцементных отношениях ($<0,35$) может схватиться практически мгновенно. Для водоцементных пульп (цементных растворов) с водоцементным отношением $>0,4$ гипс является ускорителем схватывания. Действие гипса как ускорителя особенно проявляется при пониженных температурах. При температурах выше 100—120 °C его влияние на скорость схватывания незначительно.

Считалось, что добавка гипса всегда замедляет схватывание, но в 1962 г. случайно столкнулись с неожиданным явлением. В лаборатории цементирования скважин МИНГ им. И. М. Губкина разрабатывали специальные тампонажные цементы для первой в СССР сверхглубокой скважины СГ-1

Аралсор с проектной глубиной 7000 м. При подробном исследовании влияния добавки гипса на схватывание портландцементных суспензий выяснилось, что добавка гипса устойчиво действует как замедлитель схватывания в достаточно густых портландцементных суспензиях, характеризующихся отношением массы воды к массе порошка $B/C < 0,4$, и при достаточно большом расчетном содержании C_3A (табл. I.2).

Как видно из табл. I.2, при наиболее характерном для применения тампонажных портландцементов $B/C = 0,5$ время начала схватывания при отсутствии гипса очень большое.

Влияние добавки гипса на схватывание портландцементных суспензий приведено в табл. I.3 на примере клинкера с 10 % C_3A при $B/C = 0,5$.

Данные табл. I.3 подтвердили, что для портландцементных суспензий с водосодержанием, характерным для тампонажных растворов, гипс является не замедлителем, а ускорителем загустевания и схватывания. Добавка гипса к тампонажным цементам для повышенных температур намного ухудшает свойства раствора в отношении скорости схватывания, делает необходимым введение в него замедлителей схватывания.

В состав тампонажных цементов на основе портландцемента гипс вводят прежде всего для сохранения их универсальности. Тампонажные портландцементные суспензии без добавки гипса

Таблица I.2. Скорость схватывания суспензий клинкеров без добавки гипса

Расчетная массовая доля C_3A в клинкере, %	Начало схватывания, ч/мин, при 22° С и B/C , равном		
	0,3	0,4	0,5
3	1—15	6—35	14—00
10	0—02	0—20	17—20

Таблица I.3 Скорость схватывания портландцементных суспензий с различным содержанием гипса

Массовая доля гипса, %	Начало схватывания, ч/мин, при температуре, °С		
	25	75	90
0	17—20	3—25	2—15
1	9—20	0—50	0—40
3	7—10	0—40	0—40
6	7—10	0—32	0—30

можно было бы применять только при повышенных температурах. При температуре, близкой к нормальной, и тем более при пониженных температурах суспензии без гипса схватывались бы недопустимо медленно. Это хорошо знают специалисты цементных заводов, выпускающих тампонажные портландцементы для низких и нормальных температур по ГОСТ 1581—85. Они стремятся вводить гипс в максимально допустимых стандартом количествах.

Важное значение имеет и то обстоятельство, что тампонажный портландцемент составляет только часть продукции выпускающих его цементных заводов. В этих условиях при помоле части портландцемента без добавки гипса возникают трудности, вызванные необходимостью тщательного разделения технологических потоков тампонажного и строительных портландцементов, введение гипса в состав которых обязательно.

И, наконец, при цементировании может происходить обезвоживание тампонажного раствора в результате отфильтровывания жидкости в пористые пласты. При отсутствии гипса опасность потери подвижности увеличивается, так как в обезвоженном тампонажном растворе водоцементное отношение может снизиться до 0,3 и раствор без гипса схватится быстрее, чем с гипсом.

В процессе помола в результате повышения температуры и особенно при помоле недостаточно охлажденного клинкера двухводный сульфат кальция, содержащийся в гипсовом камне, переходит в полугидрат (полуводный гипс) — $\text{CaSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, влияние которого на свойства цементных растворов проявляется сильнее. Присутствие полуводного гипса может быть причиной «ложного схватывания» — явления преждевременного загустевания, которое исчезает при интенсивном перемешивании, но может вызвать значительный рост сопротивлений при прокачивании. Цемент, характеризующийся «ложным схватыванием», следует оставить для более длительного хранения, в результате которого это явление обычно исчезает.

Массовая доля сульфатов в портландцементе в расчете на SO_3 по действующим стандартам должно быть не менее 1,5 и не более 3,5 %.

Добавка гипса влияет также на прочность цементного камня. Оптимальная добавка его повышает прочность камня, добавка выше оптимальной снижает прочность камня. Величина оптимальной добавки зависит от минералогического состава клинкера, главным образом от содержания трехкальцевого алюмината и четырехкальцевого алюмоферрита.

Инертные минеральные добавки — добавки минерального происхождения, которые в обычных условиях лишь незначительно химически взаимодействуют с основным веществом портландцемента в процессе твердения. В качестве инертных минеральных добавок чаще других используют известняк и кварцевый песок.

Потребители всегда против введения в портландцемент минеральных добавок, производители, напротив, всегда старались такие добавки ввести. Объясняется это значительно меньшей стоимостью большинства минеральных добавок по сравнению с клинкером. В условиях строительного производства и тампонажных работ с помощью сравнительно несложного определения средней объемной массы частиц порошка в пикнометре можно отличить портландцемент, содержащий минеральные добавки, от не содержащего их. Значительно труднее определить вид и количество добавки. Если введено до 10 % инертной добавки, это мало сказывается на прочности затвердевшего портландцементного раствора, еще меньше — на прочности бетона, но заметно ухудшается седиментационная устойчивость раствора, несколько улучшается его подвижность, часто ухудшается сохранность цемента.

В настоящее время стандарты запрещают введение инертных минеральных добавок в большинство разновидностей строительных портландцементов. В тампонажный портландцемент, выпускаемый по ГОСТ 1581—85, допускается введение до 10 % инертных минеральных добавок.

При значительном отклонении условий твердения от нормальных инертные добавки могут стать активными. Кварц, измельченный или в виде песка, становится активной добавкой при температурах выше 60 °С.

Активные минеральные добавки содержат существенное количество веществ, способных к химическому взаимодействию с основным веществом портландцемента в процессе твердения.

Активность минеральных добавок определяют по способности затвердевать после затворения водной смеси порошка добавки с гидратной известью, содержащей в основном гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, причем затвердевшее на воздухе тесто должно продолжать твердеть под водой.

Большинство активных минеральных добавок имеет кислый характер и химически взаимодействует с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющимся из портландцементного раствора в процессе твердения. По ГОСТ 6259—75 активные минеральные добавки разделяются на две группы: I группа — природные (естественные) и II группа — искусственные.

I группа добавок

Добавки осадочного происхождения:

а) диатомиты — горные породы, состоящие преимущественно из скопления микроскопических панцирей диатомовых водорослей и содержащие в основном оксид кремния в аморфном состоянии;

б) трепелы — горные породы, состоящие из микроскопических преимущественно округлых зерен и содержащие главным образом оксид кремния в аморфном состоянии;

в) опоки — уплотненные диатомиты и трепелы;

г) глинжи — породы, образующиеся в результате природного обжига глины при подземных пожарах в угольных пластах; содержат в основном оксиды кремния, алюминия и железа.

Добавки вулканического происхождения:

а) пеплы — породы, содержащие алюмосиликаты и находящиеся в природе в виде рыхлых, частично уплотненных отложений;

б) туфы — уплотненные и сцементированные вулканические породы;

в) пемзы — камневидные породы, характеризующиеся пористым губчатым строением (вспученное вулканическое стекло);

г) трассы — метаморфизованные разновидности вулканических туфов.

Добавки вулканического происхождения содержат 45—70 % SiO_2 , 10—20 % Al_2O_3 , до 10 % CaO .

II группа добавок

а) кремнеземистые отходы — отходы, богатые оксидом кремния, получают главным образом после извлечения оксида алюминия из глины;

б) обожженные глины (глиниты) — продукты искусственного обжига глинистых пород и самовозгорающихся в отвалах пустых шахтных пород (глинистые и углистые сланцы);

в) топливные золы и шлаки — побочный твердый продукт, образующийся при сжигании при определенном температурном режиме некоторых видов топлива, в составе минеральной части которых преобладают кислотные оксиды, за исключением зол от сжигания сланцев, в которых массовая доля CaO составляет от 10 до 40 %;

г) доменные гранулированные шлаки (кислые и основные) — силикатные расплавы, получаемые при выплавке чугуна и обрабатываемые в мелкозернистые путем грануляции, сопровождающейся быстрым охлаждением.

Чаще других вводят доменные гранулированные шлаки и опоки. Активные минеральные добавки осадочного происхождения, если массовая доля их в портландцементе более 5 %, ухудшают подвижность раствора и повышают седиментационную устойчивость его. Цементы с этими добавками хуже сохраняют свои свойства при длительном хранении. Металлургические шлаки улучшают подвижность, но снижают седиментационную устойчивость, когда массовая доля их составляет более 10 %. Все активные минеральные добавки повышают коррозионную стойкость портландцементного камня в сульфатных водах, а добавка шлака повышает стойкость к магниевой коррозии. Чем больше содержится минеральных добавок в портландцементе, тем меньше выделение тепла в начальной стадии твердения раствора.

Пластифицирующие добавки, вводимые на стадии помола,—это поверхностно-активные вещества (ПАВ): лигно-сульфонаты кальция, аммония, натрия, сульфит-спиртовая барда (ССБ); сульфит-дрожжевая бражка (СДБ) и др. Массовая доля пластифицирующих добавок—менее 1 % в массе портландцемента. Их вводят для улучшения подвижности цементных растворов и бетонов, они могут вызывать вспенивание цементного раствора при приготовлении.

Гидрофобизирующие добавки вводят для улучшения сохранности цемента при длительном хранении. В качестве гидрофобизирующих добавок применяют асидол (0,1 %), мыло-нафт (0,2 %), олеиновую кислоту (0,1 %).

Ускорители твердения вводят при помоле портландцемента для ускорения твердения раствора (например, кренты—обожженные алуниты и каолины, сульфоалюминатно-и сульфодерритосиликатные продукты). Массовая доля их не превышает 5 %. Указанные добавки действуют чаще как затравки и подложки для кристаллизации минералов цементного камня.

Разновидности портландцемента

Портландцементы, применяемые в строительстве, имеют несколько разновидностей, большинство из которых может быть использовано в качестве тампонажных материалов. Качество портландцемента строительных разновидностей характеризуется обычно маркой, которая определяется по величине предела прочности при сжатии обломков образцов—призм (балочек) размером $4 \times 4 \times 16$ см, предварительно испытанных на изгиб.

В соответствии с ГОСТ 310.4—81 призмы готовят из смеси испытываемого портландцемента со стандартизированным (нормальным) однофракционным вольским песком при отношении массы цемента и песка 1:3. Вода для затворения берется в количестве, обеспечивающем стандартную пластичность теста (обычно соответствует отношению масс воды и цемента в пределах 0,35—0,42). До испытания призмы твердеют в воде 28 сут при температуре около 20 °С.

Портландцемент общестроительного назначения выпускается четырех марок—400, 500, 550 и 600. В табл. 1.4 приведены требования по прочности для указанных марок.

Портландцемент общестроительного назначения выпускают: 1) без добавок, кроме гипса, 2) с активными минеральными добавками до 5 % (допускается содержание любых активных минеральных добавок не более 5 %), 3) с минеральными добавками (гранулированные доменные шлаки 5—20 %, активные минеральные добавки осадочного происхождения до 5—10 %, другие активные минеральные добавки 5—15 %).

Таблица 1.4. Требования к прочности портландцемента

Марка портландцемента	Предел прочности, МПа, не менее	
	при сжатии	при изгибе
400	40	5,5
500	50	6,0
550	55	6,2
600	60	6,5

Если вводится смесь различных активных минеральных добавок, то ее содержание в портландцементе с минеральными добавками не превышает 15 %, при этом в смеси не должно быть более 10 % активных минеральных добавок осадочного происхождения.

Высокопрочный портландцемент характеризуется маркой 600, 700 и 800, повышенным расчетным содержанием C_3S в клинкере (до 75 %), более тонким измельчением цементного порошка, небольшим (до 5 %) содержанием активных минеральных добавок.

Быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) характеризуется быстрым нарастанием прочности в начальные сроки твердения до 7 сут. Выпускают БТЦ марок 400 и 500 и особобыстротвердеющий цемент (ОБТЦ) марки 700. Эти цементы содержат повышенное количество C_3S и C_3A в клинкере, имеют большую по сравнению с обычным портландцементом тонкость измельчения.

Сульфатостойкий портландцемент отличается нормированным составом клинкера, в котором содержание трехкальциевого алюмината не должно быть выше 5 %, а сумма расчетного содержания минералов-плавней $C_3A + C_4AF$ не должна превышать 22 %. Он выпускается как с минеральными добавками, так и без добавок, в последнем случае в его клинкере расчетное содержание трехкальциевого силиката ограничено 50 %. Поэтому прочностные свойства у сульфатостойкого портландцемента без добавок обычно хуже, чем с минеральными добавками.

Дорожный портландцемент отличается высоким содержанием трехкальциевого силиката и ограниченным расчетным содержанием трехкальциевого алюмината (до 10 %). Из активных минеральных добавок он содержит обычно только доменный шлак, может содержать пластифицирующие добавки.

Портландцемент для асбестоцементных изделий имеет нормированный состав клинкера: ≥ 50 %

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\leq 8\%$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, массовая доля минеральных добавок не превышает 3 %, степень дисперсности несколько выше, чем у обычного портландцемента.

Белый портландцемент имеет декоративное назначение, выпускается в незначительных масштабах и представляет интерес вследствие небольшого содержания железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,45\%$), высокого содержания трехкальциевого алюмината ($\leq 17\%$), низкого содержания трехкальциевого силиката ($35\text{—}50\%$ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $35\text{—}50\%$ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Это объясняется трудностью обжига смеси, имеющей одновременно высокие глиноземный модуль и коэффициент насыщения.

Пластифицированный портландцемент содержит пластифицирующую добавку, в качестве которой применяют различные поверхностно-активные вещества, являющиеся понизителями вязкости суспензий. Массовая доля пластифицирующей добавки, как правило, составляет 0,1—0,4 %. Обычно применяют спиртово-дрожжевую бражку и другие препараты на основе солей лигносульфоновых кислот.

Пластифицированные портландцементы образуют более подвижные водоцементные суспензии, характеризующиеся замедленным твердением. Приготовление растворов из них в гидросмесителе может сопровождаться пенообразованием.

Гидрофобный портландцемент содержит гидрофобизирующую добавку для уменьшения гидратации поверхности цементных зерен в результате взаимодействия с влагой воздуха (или увлажнения) при длительном хранении и предотвращения вызываемого этим ухудшения качества цемента. Гидрофобизирующими добавками чаще других являются олеиновая кислота, асидол, мылонафт в количестве 0,1—0,3 % от массы цемента.

Гидротехнический портландцемент отличается пониженным расчетным содержанием $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($< 50\%$) и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($< 7\%$), замедленным схватыванием, повышенной стойкостью к сульфатам и уменьшенным тепловыделением.

Песчанистый портландцемент содержит 25—40 % кварцевого песка, размолотого совместно с портландцементным клинкером и гипсом. Он характеризуется замедленными твердением и тепловыделением, плохой седиментационной устойчивостью. При содержании песка более 30 % термостоек при длительном твердении в гидротермальных условиях.

Шлакопортландцемент содержит, кроме клинкера и гипса, измельченный доменный гранулированный или электро-термофосфорный шлак обычно в количестве 30—60 %. Шлакопортландцемент обладает повышенной коррозионной стойкостью к солям магния и сульфатам, замедленными схватыванием, твердением и тепловыделением, особенно при невысоких температурах. При высоких температурах скорости схватывания и твердения значительно повышаются, приближаясь к таковым для портландцемента. Шлакопортландцемент имеет худшую по

сравнению с портландцементом седиментационную устойчивость. Он имеет ряд разновидностей.

Быстротвердеющий шлакопортландцемент содержит менее 50 % шлака и тоньше обычного измельчен.

Сульфатостойкий шлакопортландцемент содержит клинкер с ограниченным до 8 % количеством трехкальциевого алюмината.

Гидротехнический шлакопортландцемент содержит клинкер с ограниченным количеством трехкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината.

Пуццолановый портландцемент содержит совместно с клинкером и гипсом измельченные минеральные добавки осадочного (20—30 %) или вулканического (25—40 %) происхождения. Из числа добавок осадочного происхождения чаще других вводят опоку, трепел, диатомит и глиеж (глина естественно жженная), из числа добавок вулканического происхождения — пемзу, вулканический шлак, вулканический пепел, туф, порфиройд.

Пуццолановый портландцемент обладает замедленными схватыванием и твердением при пониженных температурах и ускоренными — при повышенных, замедленным тепловыделением, повышенной сульфатостойкостью. Скорость схватывания плохо поддается регулированию замедлителями. Для получения растворов равной подвижности требуется значительно большее количество воды по сравнению с другими видами портландцемента. При содержании активных минеральных добавок более 30 % он имеет повышенную термостойкость при длительном твердении в гидротермальных условиях.

Сульфатостойкий и гидротехнический пуццолановые портландцементы — разновидности пуццоланового портландцемента, содержащие в клинкере ограниченное количество трехкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината.

Физические свойства порошка портландцемента

Обычный портландцемент представляет собой порошок от светло-серого до темно-серого цвета. Специальные тампонажные портландцементы могут иметь светло-желтый (облегченные и термостойкие), красно-бурый (утяжеленные с гематитом) и другие цвета. Дисперсность, так называемая степень измельчения или тонкость помола, — важнейшая характеристика цементного порошка. Степень дисперсности точно характеризует кривая распределения массы зерен по их размерам (рис. 2), определенная функцией распределения:

$$dM/dL = f(L), \quad (1.8)$$

где M — масса частиц; L — поперечный размер частиц.

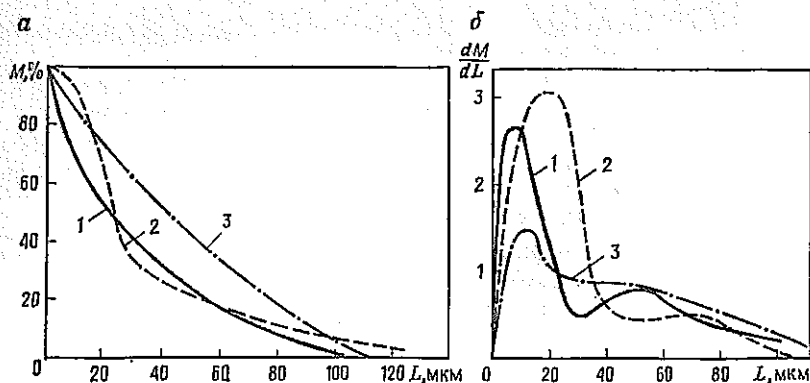


Рис. 2. Кривые гранулометрического состава портландцементов:
 $a - M = f(L)$; $b - dM/dL = f(L)$; 1 — бездобавочный; 2 — пуццолановый; 3 — песчаный

Форма кривой определяется особенностями измельчения в трубных (шаровых) мельницах и различной твердостью компонентов цемента — минералов портландцементного клинкера и добавок. Количественные характеристики кривых распределения зависят от продолжительности измельчения, соотношения между объемами мелющих тел и материала в мельнице, степени вентиляции, внутримельничного пространства, размеров и количества мелющих тел (шаров и цилиндров), состава цемента и других факторов. Помол в других по принципу измельчения устройствах дает другой вид кривой распределения.

Точно построить кривую распределения трудно. Только в последнее время созданы автоматические установки, работающие по принципу сканирования экрана, на который через микроскоп проецируются в увеличенном виде частицы порошка. Вычислительная машина анализирует изображение и рассчитывает кривую

$$dS/dL = f(L) \quad (1.9)$$

(S — число частиц определенного размера).

Большинство других методов дает дискретное распределение с разделением порошка на узкие фракции по размерам частиц и определением массы частиц каждой фракции. Разделение на фракции производится рассеиванием на ситах, седиментационным разделением или разделением в воздушном потоке. Примерный гранулометрический состав тампонажных портландцементов трех важнейших типов приведен в табл. 1.5.

Для свойств тампонажных суспензий имеет значение как относительное содержание отдельных фракций, так и дисперсия размеров частиц. При одинаковом среднем размере уменьшение дисперсии размеров частиц (значительное преобладание частиц одной фракции) повышает подвижность тампонажной суспен-

Т а б л и ц а 1.5. Гранулометрический состав тампонажных цементов

Вид цемента	Массовая доля частиц, %, в пределах фракций, мкм (помол в шаровой мельнице)						
	5	5—10	10—20	20—30	30—50	50—80	80
Обычный портландцемент	8—20	18—30	10—20	5—15	10—20	10—15	5—15
Облегченный с опоккой	20—35	30—40	5—15	1—5	1—5	1—5	5—10
Утяжеленный с гематитом	5—10	10—15	20—25	10—15	10—15	15—20	15—20

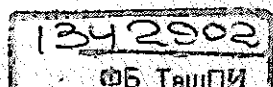
Продолжение табл. 1.5

Вид цемента	Массовая доля частиц, %, в пределах фракций, мкм (помол в дезинтеграторе)						
	5	5—10	10—20	20—30	30—50	50—80	80
Обычный портландцемент	10—25	25—35	15—25	5—10	10—20	5—10	5—20
Облегченный с опоккой	30—40	25—35	10—20	1—5	5—10	5—10	5—10
Утяжеленный с гематитом	5—10	15—20	15—20	15—20	5—10	15—20	15—20

зии, но ухудшает седиментационную устойчивость. Для быстрого затвердевания необходимо присутствие в достаточном количестве самых мелких частиц, для повышения долговечности затвердевшего тампонажного материала — наличие относительно крупных частиц.

Построение полной кривой распределения требует сложной аппаратуры и трудоемко. При производственном контроле степени измельчения портландцемента ограничиваются рассеиванием на две фракции на сите с размером ячейки 80 мкм. Содержание фракции размером менее 80 мкм включено в качестве приемочной характеристики в большинство нормативных документов, содержащих технические требования к тампонажным материалам. Важно всегда помнить, что эта условная характеристика дисперсности применима только к тому виду цемента и тому технологическому процессу, для которого она установлена. При одинаковом содержании этой фракции (меньше 80 мкм) разные цементы, а также один и тот же цемент, но измельченный в различных по принципу действия помольных устройствах, могут иметь совершенно различные кривые распределения внутри этой фракции.

Удельная поверхность — интегральная характеристика степени дисперсности цементного порошка. Она представ-



ляет собой суммарную поверхность всех частиц, содержащихся в единице массы или единице объема порошка, и может быть рассчитана по кривой распределения, если известна преобладающая форма частиц:

для куба

$$S_{уд} = 6/L\rho; \quad (I.10)$$

для сферы

$$S_{уд} = 6/d\rho, \quad (I.11)$$

где L , d — соответственно сторона куба и диаметр средней по размерам частицы; ρ — плотность вещества частицы.

В общем виде

$$S_{уд} = K/a\rho, \quad (I.12)$$

где K — фактор формы; a — средневзвешенный размер частицы.

Удельная поверхность порошков может быть измерена непосредственно. Для этого существует несколько методов. Наиболее точный метод — метод Брунауэра — Эммета — Теллера или метод БЭТ — по адсорбции химически нейтрального вещества. Для неорганических веществ, в том числе цементов, применяется метод низкотемпературной сорбции азота. Измеряется масса или объем (а следовательно, и количество молекул) азота, адсорбированного поверхностью единицы массы порошка при температуре кипения жидкого азота. А поскольку известна площадь, занимаемая при этом одной молекулой, то может быть определена полная поверхность частиц, включая поверхность открытых полостей и трещин, в которые могут проникнуть молекулы азота.

В последнее время создана автоматическая аппаратура, которая в сочетании с вычислительной техникой позволяет быстро определять сорбционную удельную поверхность. Этот метод наиболее полно характеризует поверхность, способную вступать в химическую реакцию, адсорбировать примеси из жидкой фазы суспензии и т. д.

Для характеристики реологических свойств больше подходит метод измерения «обтекаемой» поверхности частиц, так называемый метод воздухопроницаемости, основанный на теории Козени — Кармана для фильтрации газа через пористые тела. По этому методу удельная поверхность рассчитывается на основе данных о сопротивлении уплотненного слоя порошка проходящему через него воздуху. На этом принципе работают советские приборы типа ПСХ (приборы Саминского — Ходакова) и прибор Блейна, применяемый в США и других странах. В США используется также метод Вагнера, основанный на светопроницаемости суспензий порошка в нейтральных жидкостях с эмпирическим пересчетом на удельную поверхность (прибор Вагнера).

Удельная поверхность, измеренная по методам воздухо- и светопроницаемости, значительно меньше, чем полученная по ме-

тоту сорбции, т. е. в большой степени отличается от действительной поверхности частиц. Но, как указывалось выше, удельная поверхность, измеряемая по методу воздухопроницаемости, наиболее полно отражает влияние дисперсности порошка на реологические и фильтрационные свойства суспензий тампонажных материалов, так как эти свойства определяются процессами обтекания частиц жидкой фазой суспензии (в процессе измерения — газом).

Удельная поверхность цементного порошка, измеренная сорбционным методом, составляет для обычного тампонажного портландцемента 700—900 м²/кг, по методу воздухопроницаемости — 300—350 м²/кг, по методу Вагнера (по светопроницаемости) — 160—200 м²/кг.

Следует учитывать, что в процессе совместного измельчения компоненты тампонажных цемента приобретают различную дисперсность в соответствии с их способностью к измельчению. По размалываемости компоненты тампонажных цемента располагаются в следующий ряд: диатомит > опока, трепел > > гипс > мел > барит > гематит > портландцемент > шлак > > кварц.

При совместном измельчении тампонажного портландцемента, содержащего в качестве добавки 5 % гипса и 10 % опоки, удельная поверхность порошка обычно находится в пределах 320—350 м²/кг. При этом удельная поверхность частиц гипса составляет около 1000 м²/кг, опоки — 1500 м²/кг, а частиц портландцемента — всего 150—200 м²/кг.

Ниже приведены характерные значения удельной поверхности (м²/кг) тампонажных портландцементов, измеренной по методу воздухопроницаемости.

С минеральными добавками до 20 %	280—350
Утяжеленный	180—300
Песчанистый для нормальных температур	250—320
Песчанистый для более высоких температур	220—280
Облегченный с 30—50 % опоки или диатомита	800—1400
Облегченный с 30—50 % золы ТЭЦ	600—800
Облегченный с 30—40 % фильтроперлита	700—1000

Плотность частиц цементного порошка имеет большое значение для технологических свойств тампонажных растворов. Поскольку тампонажные портландцементы состоят из нескольких компонентов, а зерна некоторых компонентов также неоднородны по минеральному составу, то правильнее говорить не о плотности, а о средней объемной массе частиц цементного порошка. В расчетах плотность тампонажных растворов можно принимать как среднеобъемную плотность твердой фазы

$$\rho_d = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{\rho_i}}, \quad (I.13)$$

где ρ_d — плотность цементного порошка; C_i — массовая доля

i -го компонента в смеси (в цементе); ρ_i — плотность i -го компонента.

Если состав цемента неизвестен, то плотность цементного порошка можно легко измерить экспериментально с помощью пикнометра в инертной по отношению к цементу жидкости (например, в углеводородной). Другой, менее точный метод заключается в приготовлении водоцементной суспензии известного состава и определении ее плотности с помощью ареометра, а также взвешиванием мерного стакана на рычажных или чашечных весах.

Плотность твердой фазы (кг/м^3) рассчитывают по формуле

$$\rho_{\text{ц}} = M_{\text{ц}} / \left(\frac{M_{\text{ц}} + M_{\text{в}}}{\rho_{\text{р}}} - V_{\text{в}} \right), \quad (\text{I.14})$$

где $M_{\text{ц}}$ и $M_{\text{в}}$ — масса соответственно цемента и воды, взятых для приготовления суспензии, кг; $V_{\text{в}}$ — объем воды, взятой для

Таблица I.6. Плотность веществ, встречающихся в составе тампонажных портландцементов

Вещества	Плотность, кг/м^3	Удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-3}$
Портландцемент тампонажный с минеральными добавками до 20%	3000—3100	0,32—0,33
Портландцемент тампонажный облегченный	2600—2900	0,34—0,38
Портландцемент тампонажный утяжеленный	3600—4000	0,25—0,28
Портландцемент тампонажный песчанистый	2700—2900	0,34—0,37
Портландцементный клинкер	3100—3200	0,31—0,32
Кварцевый песок	2600—2700	0,37—0,38
Известняк	2700—2900	0,34—0,37
Мел	2600—2800	0,35—0,38
Шлаки металлургические доменные	2700—3200	0,31—0,37
Гипс	2200—2400	0,41—0,45
Диатомит	2100—2500	0,40—0,48
Опока, трепел	2300—2700	0,37—0,43
Зола ТЭЦ	2000—2100	0,48—0,50
Известь негашеная	2300—2900	0,34—0,43
Известь гашеная	2200—2300	0,43—0,45
Пемза	2400—2500	0,40—0,41
Огарки колчеданные (пиритные)	3200—3600	0,27—0,31
Гематит	4900—5100	0,19—0,20
Барит	4300—4400	0,22—0,23
Титановый концентрат	4500—5300	0,18—0,22
Свинцовый шлак	3800—3900	0,25—0,26
Шлак производства ферротитана	3500—3700	0,27—0,29
Глинопорошок	2300—2700	0,37—0,43
Глинеж	2600—2700	0,37—0,38
Резиновая крошка	1300—1400	0,07—0,08
Пыль электрофильтров цементно-обжига- тельных печей	2600—2800	0,35—0,38
Керамзитовая пыль	2500—2700	0,37—0,40

Таблица 1.7. Снижение активности тампонажного портландцемента при хранении в стандартных крафт-мешках или в емкостях механизированных складов

Удельная поверхность по методу воздухо- проницаемости, м²/кг	Относительная влажность воздуха 50%						Относительная влажность воздуха 90%					
	Продолжительность хранения, мес											
	0,2	1	3	6	9	12	0,2	1	3	6	9	12
150	1	1	1	0,95	0,9	0,8	1	1	0,95	0,9	0,8	0,7
250	1	1	0,9	0,85	0,8	0,7	1	0,9	0,85	0,8	0,7	0,6
300	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	1	0,8	0,75	0,6	0,5	0,4
350	1	0,85	0,7	0,75	0,7	0,4	0,9	0,7	0,6	0,5	0,4	0,2
400	1	0,7	0,6	0,5	0,4	0,2	0,85	0,6	0,4	0,2	0,1	0

Примечание. Активность свежеприготовленного портландцемента принята за 1.

приготовления суспензии, м³; ρ_p — плотность водоцементной суспензии, кг/м³.

Во многих расчетах удобнее пользоваться средним удельным объемом цементного порошка — величиной, обратной плотности. Значения плотности и удельного объема некоторых тампонажных цементов и составляющих их компонентов приведены в табл. 1.6.

Насыпная масса — масса порошка, вмещающаяся в емкость объемом 1 м³. Эта масса непостоянна, она зависит от степени дисперсности и степени уплотнения (например, самоуплотнения при транспортировке). Насыпная масса тампонажных цементов в рыхлом (свеженасыпанном) состоянии составляет 800—1200 кг/м³, в уплотненном состоянии — 1700—1900 кг/м³.

При хранении тампонажные цементы теряют активность и слеживаются (комкуются), особенно если хранятся в условиях повышенной влажности (табл. 1.7). Чем выше дисперсность и влажность входящих в цемент добавок, тем быстрее происходят потери активности и слеживание.

Физико-химические процессы твердения тампонажных суспензий

В основе твердения портландцементных суспензий лежат несколько взаимосвязанных процессов, которые обусловлены особенностями физико-химической природы минералов портландцементного клинкера:

минералы портландцементного клинкера химически реагируют с водой с образованием малорастворимых в воде соединений;

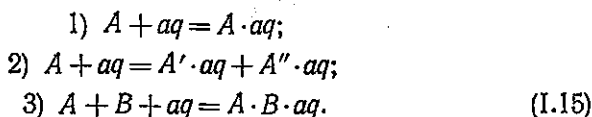
в результате химического присоединения воды значительно увеличивается объем твердой фазы суспензии;

возникающие при химических реакциях с водой новые соединения (так называемые новообразования) обладают очень высокой дисперсностью и, как правило, имеют анизодиаметричную форму кристаллов;

образуются термодинамически устойчивые соединения, поэтому реакции сопровождаются выделением тепла;

образуются соединения с большей степенью полимеризации кремнекислородных радикалов.

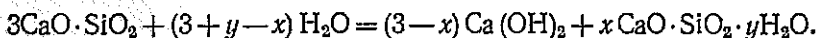
В процессах взаимодействия тампонажных портландцементов с водой возможны реакции трех типов:



Первая реакция представляет собой реакцию гидратации — присоединения воды, во второй реакции гидратация сопровождается гидролизом, т. е. разложением водой. В третьей реакции гидратация сопровождается синтезом. Реакции этого типа быстрее протекают при повышенных температурах и поэтому называются реакциями гидротермального синтеза. Все они называются обычно реакциями гидратации, а получаемые продукты — продуктами гидратации.

Гидратация силикатных минералов портландцемента

При действии воды на алит, являющийся разновидностью трехкальциевого силиката, протекает реакция, которая в общем виде может быть записана следующим образом:



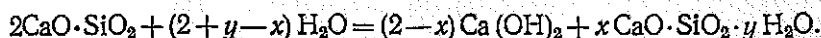
Значения коэффициентов x и y могут меняться в зависимости от внешних условий протекания реакции гидратации.

Из приведенной схемы реакции видно, что гидратация сопровождается гидролизом с выделением гидроксида кальция и гидросиликата кальция. В соответствующих условиях значение x может быть равно нулю, т. е. гидролиз происходит до конца, и продуктами гидратации трехкальциевого силиката являются гидроксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ и гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Возможен и другой предельный случай, когда $x=3$, т. е. гидратация трехкальциевого силиката протекает без гидролиза. Обычно реакция протекает в несколько стадий. В одних случаях на начальных стадиях возможно получение гидросиликата с относительно высоким содержанием CaO , который затем гидролизуются, выделяя $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В других реакция гидратации может на начальных стадиях сопровождаться усиленным гидролизом, а затем в результате реакции продуктов гидролиза между собой образуется гидросиликат с высоким содержанием

CaO, например $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Такие процессы характерны для гидротермальных условий с повышенной температурой.

Полный гидролиз может произойти, если вода для гидратации непрерывно обновляется. Если же образуется раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то в зависимости от его концентрации в равновесии с ним находится гидросиликат с определенным значением x . По достижении предельной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ гидратация не прекращается, а из раствора выпадает гидроксид кальция.

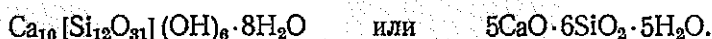
Гидратация белита (двухкальциевого силиката) протекает по аналогичной схеме, но в случае образования гидросиликата того же состава выделяется соответственно меньшее количество гидроксида кальция:



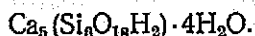
Гидратация силикатной части клинкера протекает с образованием различных продуктов в зависимости от температуры, содержания воды в реакционном объеме, наличия примесей и некоторых других условий.

При нормальной температуре продукт гидратации алита и белита — один и тот же гидросиликат, у которого $x \approx y \approx 1,5 \div 2$. Этот гидросиликат обозначается C-S-H (II) или $\text{C}_2\text{S} \cdot \text{H}_2$. В затвердевшем портландцементе он может содержать в своем составе, кроме CaO и SiO_2 , небольшое количество Al_2O_3 .

Гидросиликат C-S-H (II) относится к так называемым тоберморитоподобным гидросиликатам. Их кристаллическая структура сходна с природным минералом тоберморитом, имеющим состав



Более новые исследования дают формулу, лучше соответствующую составу $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$:



Для структуры тоберморитоподобных гидросиликатов характерно слоистое строение, сходное со слоистым строением монтмориллонита. Вода между слоями находится в молекулярной форме. В зависимости от температуры и влажности окружающей среды содержание межслоевой воды может меняться без нарушения структуры, составляя 3; 8 или 18 H_2O в одной ячейке, при этом расстояние между слоями будет соответственно 9; 11 или 14 Å. При твердении тампонажных цементов чаще всего обнаруживается тоберморит с межплоскостным расстоянием 11 Å.

Частицы C-S-H (II) имеют вид лент или листов толщиной в два-три слоя, т. е. 20—30 Å. Ширина лент составляет 0,04—0,06 мкм, а длина может достигать 1 мкм. Эти ленты в поперечном направлении могут скручиваться в волокна. Коллоид-

ный размер частиц гидросиликатов обуславливает их огромную удельную поверхность, которая составляет $(3 \div 4) \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$.

В отличие от гидросиликата $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образуется в виде сравнительно крупных гексагональных кристаллов.

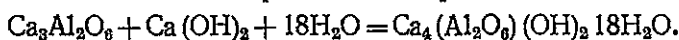
При повышении температуры до $90\text{--}110^\circ\text{C}$ образуется тот же гидросиликат C-S-H (II) , но с более высоким содержанием оксида кальция. При 80°C отношение CaO/SiO_2 достигает предельного значения, равного двум.

Гидросиликат C-S-H (II) — первая гидросиликатная фаза, образующаяся и при более высоких температурах. Затем он превращается в гидросиликат $\text{C}_2\text{SH(A)}$ или α -гидрат C_2S и имеет состав $\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)\text{OH}$ или C_2SH . Температурный интервал устойчивости этого гидросиликата $120\text{--}200^\circ\text{C}$. При более высоких температурах он переходит в гидросиликат $\text{C}_2\text{SH(C)}$ (γ -гидрат C_2S), который представляет собой смесь гидросиликатов — кальциевого хондродита $\text{Ca}(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ и килхоанита $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$. Его состав приблизительно отвечает формуле $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$. При температуре выше 160°C может образовываться гидросиликат C_3SH_2 , полная формула которого $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$.

При гидратации силикатных минералов клинкера при температурах выше 120°C образуется также гиллебрандит [β -гидрат C_2S , $\text{C}_2\text{SH(B)}$], состав которого $\text{Ca}_{12}(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_{14}$. Гидросиликаты кальция, появляющиеся при повышенных температурах, образуются в виде значительно более крупных кристаллов, чем C-S-H(II) .

Гидратация алюминатных алюмоферритных минералов портландцемента

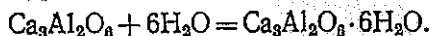
При нормальной температуре взаимодействие с водой трехкальциевого алюмината происходит по реакции



В сокращенной записи продукт реакции можно представить как $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CH} \cdot \text{H}_{18}$.

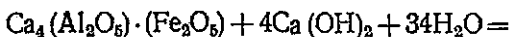
В реакцию вступает гидроксид кальция, выделившийся при гидролизе силикатов кальция. Образующееся соединение называется четырехкальциевым гидроалюминатом и обозначается $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$.

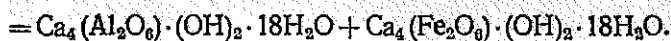
При температуре выше 60°C образуется другое соединение:



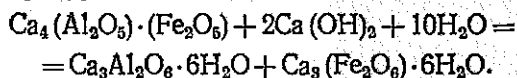
Это соединение называется трехкальциевым шестиводным гидроалюминатом и обозначается чаще $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или C_3AH_6 . Реакции гидратации четырехкальциевого алюмоферрита дают гидроалюминаты и гидроферриты кальция.

При температурах ниже 60°C

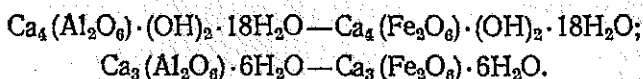




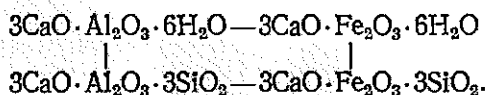
При температурах выше 60 °C



Образующиеся в этих реакциях четырех- и трехкальциевый гидроферриты структурно подобны соответствующим гидроалюминатам и дают с ними непрерывные ряды твердых растворов:



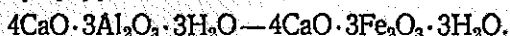
Твердые растворы четырехкальциевых гидроалюмоферритов кристаллизуются в гексагональной сингонии и называются иногда гексагональными гидроалюмоферритами. Твердые растворы трехкальциевых гидроалюмоферритов кристаллизуются в кубической сингонии. По структуре они подобны минералам гранатовой группы — гроссуляру $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ (или $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{SiO}_2$) и андрадиту $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$ (или $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$). При взаимодействии с водой полиминеральных цементов, содержащих силикаты, алюминаты и ферриты кальция, образуются твердые растворы гидроалюмоферритов и алюможелезистых гранатов:



В этих твердых растворах одна молекула SiO_2 в гранатах замещается двумя молекулами H_2O , и поэтому такие твердые растворы называются гидрогранатами. Всю группу соединений с общей формулой $3\text{CaO} \cdot (1-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot (6-2y) \times \text{H}_2\text{O}$ называют «фазой гидрограната». Сокращенное написание формулы $\text{C}_3\text{A}_{(1-x)}\text{F}_x\text{S}_y\text{H}_{(6-2y)}$.

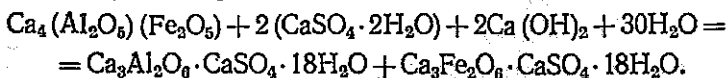
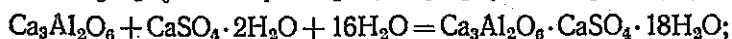
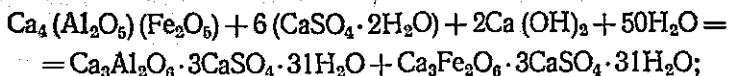
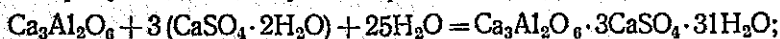
Значения x и y зависят от минералогического состава цемента, содержания добавок, температуры и других условий. При нормальной температуре $y=0,3$, при повышении температуры его значение увеличивается и при 200 °C $y=2$.

При температурах выше 160 °C гидратация алюминатных и ферритных минералов клинкера идет с образованием гидроалюминатов и гидроферритов:



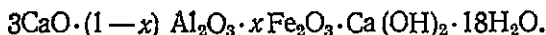
При гидратации трехкальцевого алюмината и алюмоферритной фазы в присутствии гипса вместо гидроалюмоферритного твердого раствора образуются гидросульфоалюмоферриты кальция. Существуют две формы гидросульфоалюмоферритов — высоко-, или трехсульфатная, имеющая состав $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times (\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, и низко-, или моносulfат-

ная, имеющая состав $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, которые образуются по следующим реакциям:

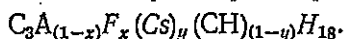


Гидросульфоалюминаты и соответствующие им гидросульфоферриты кальция структурно подобны и образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов с общими формулами $\text{C}_3\text{A}_{(1-x)}\text{F}_x \cdot (\text{Cs})_3 \cdot \text{H}_{31}$ и $\text{C}_3\text{A}_{(1-x)}\text{F}_x \cdot \text{Cs} \cdot \text{H}_{18}$.

Моносульфоалюмоферрит схож по кристаллической структуре также с четырехкальциевым гидроалюмоферритом и образует с ним твердые растворы. Это становится понятным, если формулу четырехкальциевого гидроалюмоферрита представить в виде



Общая формула такого твердого раствора:



Высокосульфатная форма может содержать в составе также другие оксиды, например Cr_2O_3 , и другие ионы (кроме SO_4^{2-}) — CO_3^{2-} , Cl^- . Эта группа минералов называется этtringитовой фазой (по названию минерала этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$), а также фазой *AFt*. Твердый раствор гидромоносульфоалюмоферрита и четырехкальциевого гидроалюмоферрита называется фазой *AFm* (от английских слов three — три, topo — одно).

При затворении цемента водой она быстро насыщается CaSO_4 , который вступает в реакцию с алюминатом и алюмоферритом кальция. Сначала образуется *AFt*-фаза. Затем по мере израсходования сульфата кальция начинается образование *AFm*-фазы. При этом уже образовавшаяся *AFt*-фаза также может переходить в *AFm*-фазу. Кинетика этих процессов зависит от содержания в портландцементе алюминатов, алюмоферритов и гипса.

При температуре выше 60°C *AFt*-фаза разлагается с выделением сульфата кальция и *AFm*-фазы. Последняя, в свою очередь, при температуре выше 100°C разлагается на сульфат кальция и фазу гидрограната.

Термодинамика и термохимия реакции гидратации

При высоких температурах в процессе обжига портландцементного клинкера образуются искусственные минералы, обладающие высокой химической активностью. Она связана с тер-

модинамической неустойчивостью этих минералов. В контакте с водой эти минералы превращаются в термодинамически более устойчивые соединения, образующиеся в ходе химических реакций присоединения воды — реакций гидратации. Это означает, что все реакции гидратации экзотермические, т. е. идут с выделением тепла.

Абсолютная величина и интенсивность тепловыделения при гидратации отдельных клинкерных минералов находятся в соответствии с их химической активностью (табл. I.8).

Тепловыделение при гидратации порошка портландцемента складывается из парциальных тепловых эффектов при гидратации содержащихся в них минералов. Изменяя содержание отдельных минералов в портландцементном клинкере, можно регулировать процесс тепловыделения цемента (табл. I.9).

Большое влияние на интенсивность тепловыделения оказывает дисперсность цемента. Скорость экзотермических реакций гидратации, а следовательно, и скорость тепловыделения в начале процесса пропорциональны истинной удельной поверхности частиц портландцементного клинкера. Со временем влияние дисперсности на интенсивность тепловыделения уменьшается, на конечную величину тепловыделения (суммарное количество выделившегося тепла до завершения процессов гидратации) дисперсность исходного порошка не влияет.

На интенсивность тепловыделения и его конечную величину влияют содержащиеся в портландцементе добавки. Хотя реакции активных добавок с веществом портландцемента также,

Таблица I.8. Тепловыделение при гидратации минералов портландцементного клинкера

Минерал	Тепловыделение, кДж/кг, за различное время						
	3 сут	7 сут	28 сут	3 мес	1 год	6 лет	13 лет
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	243	264	335	436	412	490	511
$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	50	84	105	176	226	230	247
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	888	1307	1337	1344	1362	1374	1374
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	289	494	494	494	502	507	511

Таблица I.9. Тепловыделение при твердении портландцемента различного состава

Массовая доля клинкера, %				Тепловыделение, кДж/кг, за различное время					
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	3 сут	7 сут	28 сут	3 мес	1 год	6 лет
64	10	12	14	318	381	427	448	478	503
54	21	12	13	256	331	402	436	490	494
51	24	3	22	172	209	277	310	339	356

как правило, экзотермичны, их экзотермический эффект значительно меньше. Тепловыделение в процессе твердения и особенно его скорость уменьшаются с увеличением срока хранения цемента до применения. Все добавки — замедлители схватывания и твердения — замедляют одновременно и тепловыделение.

Механизм и кинетика процесса гидратации

Различная термодинамическая устойчивость минералов портландцемента и продуктов их взаимодействия с водой — движущая сила процесса гидратации, являющаяся следствием кристаллохимических особенностей их микроструктур. Минералы портландцементного клинкера, продуктов его взаимодействия с водой, как и минералы многих других вяжущих веществ, представляют собой силикаты, алюминаты, ферриты и алюмосиликаты. Общим для них, как и для минералов глин, является наличие в кристаллических структурах тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ или $[\text{FeO}_4]^{5-}$. Существуют как «островные» структуры, в которых тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ располагаются изолированно друг от друга, окружая катионы, так и конденсированные структуры, в которых тетраэдры соединяются друг с другом в комплексы через общую кислородную вершину двух соседних тетраэдров с образованием силоксановой связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Если конденсируются по два тетраэдра, то образуются «островные» силикаты с группой $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. При соединении кремнекислородных тетраэдров через вершину может образоваться бесконечная цепочка $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$, а при соединении двух цепочек — лента, например ксонотлитовая $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$, как это показано на рис. 3. При соединении большого числа цепочек в двух измерениях приводит к образованию слоев, таких как у тоберморита, — $[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}]_n^{14-}$.

Кристаллические структуры негидратированных минералов-силикатов содержат «островные» тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, а образующиеся при их гидратации минералы — конденсированные структуры.

Структура β -двухкальциевого силиката (ортосиликата кальция Ca_2SiO_4), приведенная на рис. 4, образована «островными» тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, связь между которыми осуществляется через ионы Ca^{2+} . Половина ионов кальция расположена над и под тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, остальные — между тетраэдрами.

В трехкальциевом силикате $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4) \cdot (\text{CaO})$ присутствие дополнительной молекулы CaO приводит к значительному усложнению кристаллической структуры (рис. 5). Кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, соединенные через ионы кальция, расположены по оси a . Они разделены расположенными на оси b ионами кислорода, не входящими в кремнекислородные тетраэдры, а окруженными ионами кальция. Такая структура оказывается более химически активной.

Если же рассмотреть другие безводные силикаты кальция, то можно заметить, что γ -двухкальциевый силикат (также пред-

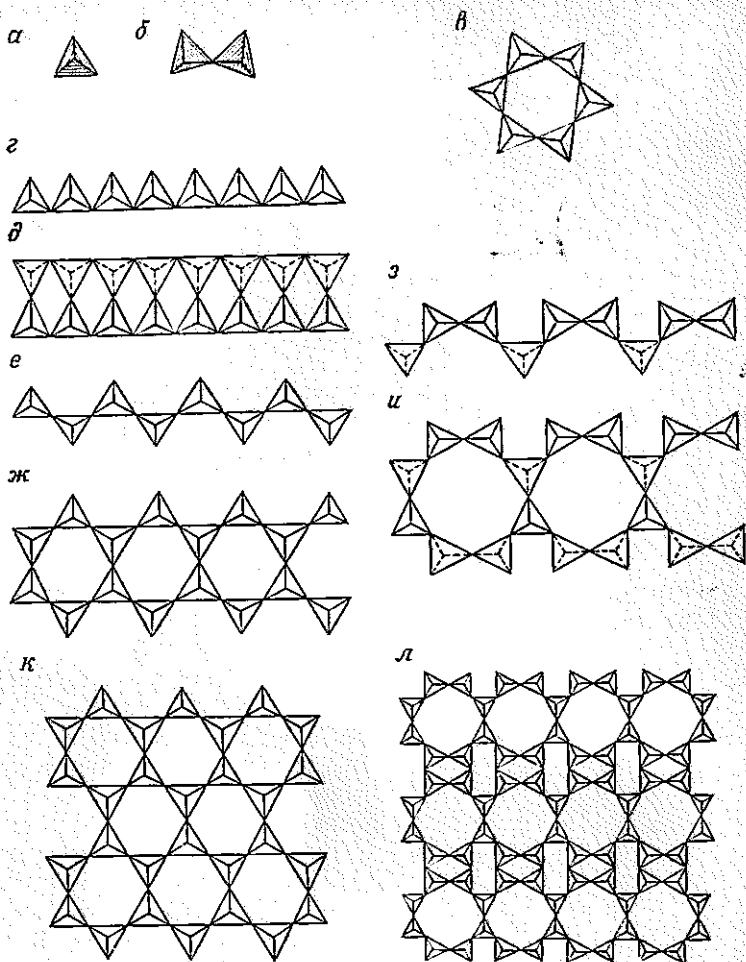


Рис. 3. Кремнекислородные радикалы:

а — одиночный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$; б — сопряженные через вершину тетраэдры $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$; в — шестичленное кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$; г — простейшая цепочка $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$; д — силлиманитовая цепочка $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2-}$; е — пироксеновая цепочка $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$; ж — амфиболовая лента $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6-}$; з — волластонитовая цепочка $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$; и — ксонотлитовая лента $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_n^{10-}$; к — пиррофиллитовый слой $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2-}$; л — тоберморитовый слой $[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}]^{14-}$ — формула относится к удвоенному слою

ставляющий собой Ca_2SiO_4), который образуется при медленном охлаждении некоторых металлургических шлаков, имеет более правильную кристаллическую структуру (рис. 6). В ней ионы кальция равномерно распределены между изолирован-

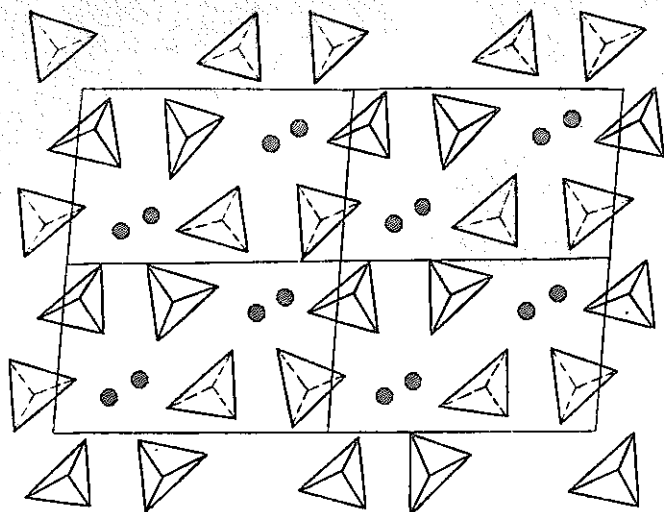


Рис. 4. Кристаллическая структура β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

ными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, и эта разновидность двухкальциевого силиката имеет значительно меньшую химическую активность, чем β -модификация.

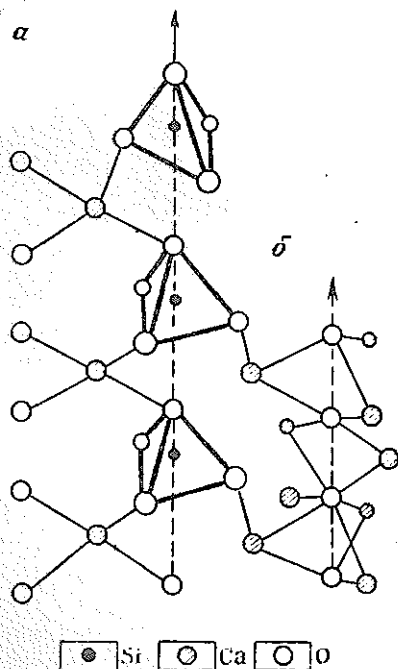


Рис. 5. Кристаллическая структура $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Другой минерал шлаков — ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ или $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, в кристаллической структуре которого кремнекислородные тетраэдры связаны в группе $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, имеет еще меньшую химическую активность, чем γ - Ca_2SiO_4 , а силикат кальция — волластонит CaSiO_3 или $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, в котором кремнекислородные тетраэдры образуют длинные цепочки $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$, инертен по отношению к воде.

В результате химической реакции с водой последняя оказывается связанной в кристаллическую решетку гидратированных соединений в виде гидроксильной группы OH^- , компенсирующей избыток ионов Ca^{2+} , протонов H^+ в случае их недостатка, а также в виде кристаллогидратов или межслоевой воды, как в глинах.

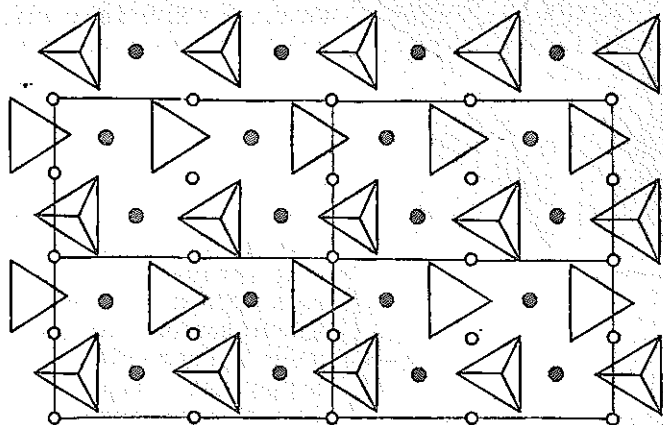


Рис. 6. Кристаллическая структура $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

Таким образом, в продуктах гидратации кремнекислородные тетраэдры в различной степени конденсированы. В ксонолите они образуют характерные восьмизвенные ленты (см. рис. 3, и). В другом, часто встречающемся продукте гидратации силикатов кальция — тоберморите — эти ленты сконденсированы в слои $[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}]^{16-}$, между которыми располагаются ионы Ca^{2+} , OH^- -ионы и молекулы воды, часть которых может удаляться при сушке, вызывая уменьшение расстояния между слоями.

В процессе гидратации переход в более выгодное энергетическое состояние происходит путем конденсации кремнекислородных тетраэдров с образованием связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и присоединения воды с образованием связей $\text{Ca}-\text{OH}$ и $\text{Si}-\text{OH}$. При соприкосновении с водой на поверхности гидратирующихся минералов кристаллическая решетка разрушается и ее элементы образуют промежуточные аквакомплексы. Последние способны определенное время существовать самостоятельно, образуя пересыщенный по отношению к кристаллическим продуктам гидратации раствор. В этом растворе образуются зародыши новой кристаллической фазы, которая после достижения предельного пересыщения кристаллизуется из раствора.

Кинетику гидратации выражают обычно кривой или аналитическим выражением зависимости степени гидратации m от времени протекания реакции. Степень гидратации — это отношение массы исходного вяжущего вещества, вступившей в реакцию гидратации, ко всей массе исходного вяжущего вещества (в долях единицы или процентах).

Непосредственное наблюдение ранних стадий гидратации затруднено, поэтому обычно о кинетике этих реакций судят по

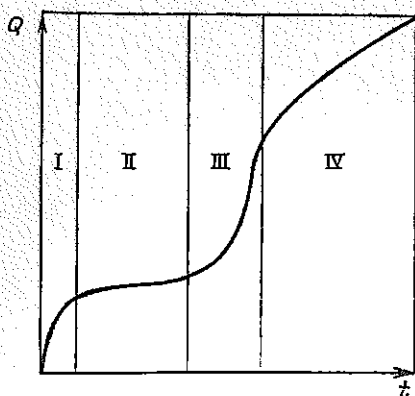


Рис. 7. Кинетика гидратации тепло-
выделения портландцемента

кинетики сопутствующих явлений, например тепловыделения. Кривая кинетики гидратации портландцемента, построенная по результатам измерения тепловыделения, приведена на рис. 7. Короткая начальная стадия I интенсивного тепловыделения связана с присоединением воды на поверхности и образованием аквакомплексов. Затем наступает продолжительный инкубационный период — стадия II, в течение которого тепловыделение происходит очень медленно. Природа существования этого периода окончательно не выяснена. Многие ученые связывают наступление инкубационного периода с образованием блокирующих пленок продуктов гидратации вокруг зерен исходного цемента, препятствующих поступлению к ним воды. По другим представлениям, инкубационный период необходим для превращения аквакомплексов в зародыши новой кристаллической фазы. Его продолжительность в этом случае зависит от соотношения скоростей растворения исходного вещества и роста кристаллов новой фазы, а также удельных поверхностей их частиц. Чем выше удельная поверхность и скорость растворения исходного вещества, тем короче инкубационный период.

После инкубационного периода наступает стадия III — ускорение реакций гидратации, а следовательно, и тепловыделения, что связано с ростом кристаллов новой фазы или, по другим гипотезам, с разрушением блокирующих пленок, механизм которого еще не объяснен, предположительно он имеет осмотический характер. Последняя стадия IV — стадия затухающей реакции — связана с постепенным расходом реагирующего вещества в процессе гидратации. Кинетика гидратации на этой стадии выражается уравнением

$$\frac{dm}{dt} \approx \kappa (1-m)^i, \quad (I.16)$$

где m — степень гидратации; t — время; κ — коэффициент, зависящий от разности растворимостей исходного вещества и продукта гидратации, скорости растворения и поверхности исходного вещества; i — показатель степени — зависит от степени полидисперсности цементного порошка.

На последней стадии кинетика гидратации может быть измерена непосредственно по изменению соотношения между количествами негидратированных и вступивших в реакцию минералов.

Скорость гидратации портландцемента зависит от ряда факторов. К числу важнейших из них относится минералогический состав цемента. Содержащиеся в цементном порошке минералы гидратируются с относительной скоростью, соответствующей их химической активности. Быстрее других протекает гидратация трехкальциевого алюмината, а остатки зерен белита длительное время (иногда десятки лет) сохраняются в цементном камне. При этом содержащиеся в портландцементном порошке минералы оказывают взаимное влияние на скорость гидратации друг друга.

В табл. I.10 приведен минералогический состав двух портландцементов, а в табл. I.11 — изменение степени гидратации отдельных минералов и портландцементов в целом в течение 6 мес твердения.

В цементе № 1, где алита содержится больше, он гидратируется медленнее, чем в цементе № 2, однако вследствие повышенного содержания активных минералов в целом цемент № 1 гидратируется быстрее.

Другой важный фактор — степень дисперсности цементного порошка. Чем тоньше измолот цемент, тем быстрее протекают

Таблица I.10. Минералогический состав цементов

Номер цемента	Массовая доля минералов в цементе, %			
	Алит	Белит	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Ферритная фаза
1	53	26	7	10
2	26	53	10	6

Таблица I.11. Гидратация отдельных минералов в портландцементях

Гидратирующаяся фаза	Номер цемента	Степень гидратации по истечении времени											
		2 ч	6 ч	1 сут	2 сут	3 сут	4 сут	7 сут	14 сут	18 сут	3 мес	6 мес	
Алит	1	0	0,22	0,42	0,58	0,66	0,72	0,78	0,85	0,89	0,96	0,98	
«	2	0,04	0,26	0,6	0,76	0,3	0,82	0,86	0,88	0,90	0,98	0,98	
Белит	1	0,02	0,03	0,06	0,17	0,24	0,34	0,42	0,47	0,47	0,87	0,92	
«	2	0	0	0,02	0,03	0,04	0,14	0,17	0,24	0,55	0,65	0,71	
3CaO·Al ₂ O ₃	1	0,22	0,43	0,64	0,70	0,77	0,83	0,86	0,88	0,99	0,99	1	
«	2	0,10	0,30	0,6	0,70	—	—	—	0,9	1	1	1	
Ферритная фаза	1	—	0,10	0,16	0,35	0,46	0,55	0,61	0,75	0,78	0,9	0,9	
То же	2	—	—	—	0,06	0,1	0,12	0,2	—	0,38	0,58	0,93	
Цемент № 1 в целом		0,05	0,12	0,42	0,52	0,57	0,61	0,69	0,77	0,83	0,9	0,93	
Цемент № 2 в целом		0	0,07	0,25	0,34	0,37	0,4	0,45	0,48	0,62	0,77	0,82	

реакции гидратации. Приближенно можно принять, что скорость гидратации прямо пропорциональна удельной поверхности. Скорость реакций гидратации зависит от концентрации портландцементной суспензии. В тех пределах концентраций, которые допустимы по технологическим соображениям, скорость гидратации увеличивается с уменьшением концентрации суспензии. Скорость гидратации увеличивается также при повышении гидравлического давления.

На скорость гидратации значительно влияет температура. С некоторыми оговорками можно принять, что зависимость скорости гидратации подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (I.17)$$

где K — константа скорости реакции; E — энергия активации, Дж; $R=8,314$ Дж/(моль · К) — универсальная газовая постоянная; T — температура реакции, К.

Из уравнения (I.17) следует выражение для температурного коэффициента скорости реакции гидратации:

$$\lg \gamma^n \approx 10E/2,3RT_1T_2, \quad (I.18)$$

где T_1 и T_2 — температура реакции, К; $n=(T_2-T_1)/10$.

Температурный коэффициент реакции γ показывает, во сколько раз увеличивается ее скорость (константа скорости) при повышении температуры на 10 К или 10 °С между температурами T_1 и T_2 .

Зная температурный коэффициент, можно приблизительно рассчитать скорость гидратации при температуре $T+10n$, если известна скорость гидратации при температуре T :

$$\left(\frac{dm}{dt}\right)_{T+10n} = \left(\frac{dm}{dt}\right)_T \gamma^n. \quad (I.19)$$

Так как скорость гидратации dm/dt в свою очередь зависит от степени гидратации m , как это следует из выражения (I.16), то можно вычислить время достижения равной степени гидратации при различной температуре, но не величину степени гидратации, достигаемую за равное время.

Механизм процесса гидратации на разных стадиях различен. В связи с этим энергия активации меняется как в ходе самого процесса, так и при изменении внешних условий. Для ориентировочных расчетов на двух последних стадиях процесса гидратации тапонажного портландцемента в температурном интервале от 280 до 360 К значение энергии активации может быть принято 40 кДж/моль при $m=0,2 \div 0,5$ и 20 кДж/моль при $m>0,5$.

После длительного хранения цемента скорость гидратации, как правило, снижается, особенно при низких температурах

твердения. При высоких температурах возможно ускорение гидратации и схватывания в результате длительного хранения до применения. Механизм этого явления рассмотрен ниже.

Механизм процесса структурообразования

При смешивании (затворении) порошкообразного портландцемента с жидкостью затворения образуется суспензия той или иной концентрации, которая характеризуется водоцементным отношением (B/C) — отношением массы воды (или другой жидкости затворения) к массе цемента. Для тампонажных растворов на основе портландцемента обычно $B/C = 0,4 \div 0,7$.

В суспензиях тампонажного портландцемента, частицы которого имеют плотность 3100 кг/м^3 и удельную поверхность $320 \text{ м}^2/\text{кг}$, твердая фаза занимает меньшую часть объема, однако вследствие большой ее удельной поверхности расстояния между частицами малы.

Соотношение между объемами твердой и жидкой фаз в суспензии можно характеризовать условным коэффициентом пористости

$$\Pi_0 = \frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{ж}} + V_{\text{т}}} = \frac{B/C}{B/C + \rho_{\text{ж}}/\rho_{\text{т}}}, \quad (1.20)$$

где $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{т}}$ — объемы соответственно жидкой и твердой фаз; $\rho_{\text{ж}}$ и $\rho_{\text{т}}$ — плотности соответственно жидкой и твердой фаз.

В табл. 1.12 приведены значения коэффициента пористости и среднего расстояния между частицами для различных значений B/C .

При приведенных в табл. 1.12 расстояниях между частицами в суспензии образуется коагуляционная структура, обладающая незначительной прочностью. В процессе твердения через непродолжительное время эта суспензия превращается в пористое камневидное тело с высокой прочностью и практически ничтожной водопроницаемостью. Процесс твердения связан с химическим взаимодействием между жидкими и твердыми фазами суспензии и является результатом появления новообразований — продуктов химического взаимодействия.

Таблица 1.12 Коэффициент пористости и расстояние между частицами в цементной суспензии

Водоцементное отношение	Π_0	Расчетное среднее расстояние между частицами, мм
0,4	0,56	0,8—1,6
0,5	0,61	1—2
0,6	0,66	1,2—2,4
0,7	0,69	1,4—2,8

Структура, образующаяся в портландцементной суспензии, уже через несколько минут после распределения цементного порошка в воде не является чисто коагуляционной структурой. С самого начала, кроме коагуляционных контактов, в ней возникают контакты, образующиеся путем срастания кристалликов новообразований, выкристаллизовывающихся из пересыщенной водной среды. Поэтому разрушение такой структуры, даже в самый начальный момент после затворения, не полностью обратимо — контакты срастания разрушаются необратимо. Относительное количество контактов срастания зависит от минералогического состава цемента. На ранних стадиях процесса гидратации контакты срастания образуют преимущественно продукты гидратации алюминатов и алюмоферритов кальция.

По мере прохождения процесса гидратации количество жидкой фазы (воды) уменьшается, количество твердой фазы увеличивается за счет того, что часть воды, вступившей в реакцию с твердой фазой, входит в ее состав. Кроме того, новообразования имеют значительно меньшие размеры, чем зерна исходного порошка.

Если удельная поверхность цементного порошка, измеренная методами сорбции, составляет $(2 \div 3) \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$, то образующиеся продукты гидратации имеют удельную поверхность до $3 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Как правило, большинство кристаллов сильно вытянуто в одном направлении. Они образуются в виде призм, игл, скрученных лент. Заполняя первоначальное поровое пространство, продукты гидратации «раздробляют» жидкую фазу. Среднее расстояние между частицами уменьшается до $(0,5 \div 2) \times 10^{-2} \text{ мкм}$.

Вода в таких тонких порах значительно отличается от воды, существующей в макрообъеме. Она обладает сдвиговой прочностью, пониженной диэлектрической проницаемостью, плотность ее отличается от плотности обычной воды. При таких расстояниях между частицами и изменении свойств воды энергетический барьер преодолевается легче и частицы переходят из дальней коагуляции в ближнюю.

По мере протекания процесса гидратации в твердеющей суспензии все больше образуется контактов срастания. Сначала образуются точечные контакты, а затем по мере обрастания пространства вокруг контакта кристаллизующимися веществами — фазовые контакты, означающие переход от одного к другому сросшемуся кристаллу по непрерывной твердой фазе.

Однако новообразования располагаются в первоначальном поровом пространстве неравномерно. Они концентрируются вокруг остатков зерен исходного цемента, образуя тонкопористую массу (так называемый цементный гель) переплетающихся и частично сросшихся вытянутых кристаллов. Размеры пор цементного геля меньше, чем размер элементарной ячейки кристаллов продуктов гидратации. Поэтому их кристаллизация в порах геля невозможна. Она происходит после диффузии

ионов и аквакомплексов через оболочку цементного геля в окружающую зерна цемента несвязанную жидкую фазу (в так называемое межчастичное пространство). В нем сначала образуются более крупные кристаллы гидроксида кальция, затем фазы AFI и AFm . Эти кристаллы впоследствии обволакиваются цементным гелем, состоящим в основном из гидросиликатов кальция.

Постепенно большая часть первоначального межчастичного пространства зарастает тонкопористым цементным гелем. Вследствие анизодиаметричной формы кристаллов и высокой их удельной поверхности возникает очень большое число контактов. Хотя только часть их является фазовыми контактами срастания, прочность которых приближается к прочности самих кристаллов, а остальные связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами (коагуляционные контакты), большая суммарная площадь контактов обуславливает высокие прочность и жесткость структуры. Для практического применения портландцемента в составе тампонажных цементах большую роль играет кинетика структурообразования, под которой понимается скорость изменения во времени структурно-механических параметров, характеризующих степень развития структуры. В качестве таких параметров обычно выбирают предел прочности (чаще всего на сдвиг), модуль упругости, собственную частоту колебаний, эффективную вязкость.

Кривые кинетики структурообразования находящейся в покое цементной суспензии (рис. 8), выраженные через изменение во времени предела прочности на сдвиг $\sigma_{сдв}$, модуля условно-мгновенной упругости E и собственной частоты колебаний ν , имеют характерную форму, сходную с формой кривой кинетики тепловыделения при гидратации (см. рис. 7).

Практически мгновенно после прекращения перемешивания (I стадия), связанного с приготовлением портландцементной суспензии, в ней образуется пространственная структура, быстро достигающая определенных значений прочности и других структурно-механических свойств. Затем в течение некоторого времени (II стадия), называемого инкубационным периодом, структурно-механические параметры не изменяются или изменяются незначительно.

На I и II стадиях свойства структуры в значительной степени определяются контактами

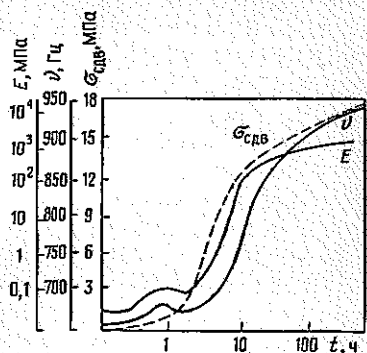


Рис. 8. Кривые изменения во времени структурно-механических параметров затвердевающей портландцементной суспензии:

$\sigma_{сдв}$ — предел прочности на сдвиг; E — условно-мгновенный модуль упругости; ν — частота собственных колебаний

коагуляционного типа. Новообразования концентрируются в виде тонкой оболочки вокруг зерен исходного цемента. Структура обладает тиксотропией. В отличие от глинистых суспензий тиксотропия портландцементных суспензий несовершенна — после разрушения структура восстанавливается не полностью. Имеющиеся в структуре контакты конденсационно-кристаллизационного типа разрушаются необратимо, однако возникают новые контакты такого типа. Поэтому правильнее говорить о псевдотиксотропии портландцементных суспензий.

В зависимости от количественного соотношения отдельных минералов в портландцементе разрушение структуры (перемешивание, встряхивание, вибрация) во время инкубационного периода сказывается на кинетике последующего структурообразования. Если структура разрушается на самой ранней стадии, то это может ускорить последующее структурообразование. Разрушение структуры в конце инкубационного периода замедляет последующее структурообразование вследствие слишком большого количества необратимо разрушенных кристаллизационных контактов.

Окончание II стадии процесса структурообразования совпадает по времени с окончанием инкубационного периода процесса гидратации. В пространстве между частицами появляется большое число кристаллов новообразований, быстро уменьшается среднее расстояние между частицами твердой фазы, сокращается объем воды, остающейся в свободном состоянии (вне поля действия поверхностных сил), значительно увеличивается число контактов конденсационно-кристаллизационного типа. Это приводит к интенсивному нарастанию структурно-механических свойств, потере свойства тиксотропии и быстрому развитию упругохрупких свойств. Структура, разрушенная на III стадии, на которой происходит схватывание портландцементной суспензии, не восстанавливается, IV стадия характеризуется менее интенсивным возрастанием структурно-механических свойств, связанным с постепенным заполнением пространства между частицами «цементным гелем».

Условия тампонажных работ связаны с длительным непрерывным разрушением структуры во время прокачивания раствора к заполняемому пространству. Это вносит существенные изменения в условия структурообразования.

В дисперсных системах в условиях непрерывного разрушения структуры структурообразование изучается с помощью специальных вискозиметров, позволяющих измерять вязкость при различных скоростях потока жидкости или наблюдать изменение вязкости во времени при фиксированной скорости потока (при фиксированном градиенте скорости сдвига). Приборы, основанные на первом принципе, используют для получения реологических констант тампонажных растворов, необходимых при гидравлических расчетах. Подобные измерения можно проводить только во время II стадии, когда структурно-механические

свойства портландцементной суспензии меньше изменяются во времени.

Для изучения кинетики структурообразования тампонажных растворов в условиях непрерывного разрушения структуры применяются консистометры. Они фиксируют сопротивление, оказываемое суспензией перемешиванию при постоянной частоте вращения мешалки. Измеряемая величина (консистенция) характеризует эффективную вязкость суспензии при интенсивности перемешивания, примерно соответствующей реальным условиям цементирования глубоких скважин.

В этих условиях на процессы кристаллизации новообразований и возникновения контактов между ними накладывается одновременно происходящий процесс разрушения контактов. При коагуляционном механизме структурообразования разрушенные контакты сохраняют способность к обратимому восстановлению, поэтому структурно-механические свойства суспензии в большей степени зависят от количества и дисперсности новообразований.

При преобладающем конденсационно-кристаллизационном механизме структурообразования разрушенные контакты не восстанавливаются и на структурно-механические свойства значительно влияет соотношение скоростей процесса разрушения контактов и образования новых. Если в единицу времени разрушается меньше контактов, чем возникает новых, то структурно-механические свойства суспензии возрастают (эффективная вязкость увеличивается). Если поступление новообразований, а следовательно, образование новых контактов происходит с недостаточной скоростью, то в результате преобладающего процесса разрушения контактов структурно-механические свойства суспензий ухудшаются, суспензия «разжижается». Если в процессе предварительного перемешивания будет разрушено слишком много контактов, то это отрицательно скажется на конечной прочности цементного камня.

На рис. 9 приведены кривые возрастания прочности на сдвиг суспензий отдельных клинкерных минералов, затвердевавших как в покое (кривые 1—3), так и после непрерывного перемешивания (кривые 1'—3') в течение времени, на 10 % превышающего продолжительность инкубационного периода.

Кривые изменения эффективной вязкости во времени, характеризующие кинетику структурообразования при непрерывном перемешивании портландцементной суспензии, приведены на рис. 10.

На I стадии наблюдается снижение эффективной вязкости, связанное с разрушением структуры до степени, соответствующей выбранной интенсивности перемешивания. Затем следует инкубационный период, в течение которого эффективная вязкость изменяется незначительно. Инкубационный период сменяется стадией интенсивного нарастания эффективной вязкости. Течение процесса структурообразования по кривой 1 наиболее

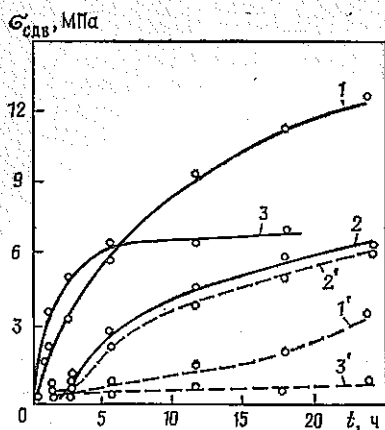


Рис. 9. Кривые изменения во времени прочности на сдвиг суспензий некоторых чистых минералов портландцементного клинкера:

1, 1' — $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; 2, 2' — $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; 3, 3' — $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

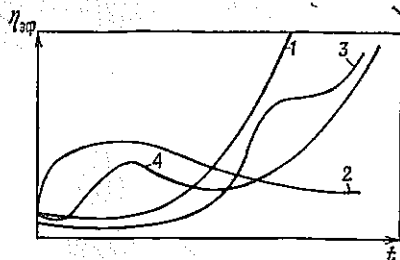


Рис. 10. Кривые изменения во времени эффективной вязкости (консистенции) суспензий различных минеральных вяжущих веществ в процессе структурообразования при непрерывном перемешивании

характерно для портландцементных суспензий в той концентрации, в которой они обычно применяются при цементировании скважин. Однако могут быть и другие формы кривой структурообразования. Если в структуре суспензии явно преобладают контакты конденсационно-кристаллизационного типа, например при образовании структуры гидросульфалюминатом кальция, то в процессе перемешивания по мере разрушения контактов происходит снижение эффективной вязкости (кривая 2).

Для сильно разбавленных суспензий кривая кинетики структурообразования может иметь ступенчатый характер (кривая 3), а присутствие в суспензии веществ, участвующих в химических реакциях с продуктами гидратации, например диатомита, может в еще большей степени усложнять форму кривой (кривая 4). Эти изменения в кинетике структурообразования связаны с изменением числа и площади контактов в единице объема суспензии и их природы.

Кинетику структурообразования можно регулировать изменением состава цемента, дисперсности цементного порошка, концентрации суспензии, введением добавок, механическим воздействием.

Из числа содержащихся в портландцементном клинкере минералов на скорость структурообразования в ранних стадиях больше всего влияет содержание алюминатов и алюмоферритов. Портландцементы с высоким расчетным содержанием трехкальцевого алюмината имеют более высокую скорость структурообразования. Продукты гидратации алюминатов и алюмоферритов дают выраженную картину конденсационно-кристаллизационного структурообразования с характерным для него необратимым разрушением структуры при перемешивании (кривая 2

на рис. 10) — при достаточно продолжительном перемешивании эффективная вязкость снижается, а после окончания перемешивания прочной структуры не образуется.

Поскольку в составе портландцемента массовая доля этих минералов в сумме составляет менее 25 %, разрушение первоначально образовавшейся конденсационно-кристаллизационной структуры фаз AFt и AFm не оказывает особенно вредного действия на последующий процесс структурообразования. При достаточно раннем прекращении разрушения первоначальной структуры прочность конечной структуры может даже повыситься.

На кинетику структурообразования в более поздних стадиях влияет главным образом содержание силикатных минералов клинкера — алита и белита. Повышение содержания алита за счет белита ускоряет структурообразование, особенно при невысоких температурах.

С повышением степени дисперсности увеличивается поверхность реакции гидратации, а следовательно, и ее скорость. В результате ускоряется появление новообразований. Кроме того, с повышением дисперсности, а следовательно, и суммарной поверхности частиц уменьшается расстояние между ними, что значительно повышает структурно-механические свойства и ускоряет образование сплошной пространственной структуры. При этом эффективная вязкость суспензии возрастает быстрее.

Повышение концентрации цементной суспензии вследствие сокращения расстояния между частицами ускоряет процесс структурообразования. Это проявляется не только в ускорении формирования цементного камня, но и в ухудшении подвижности тампонажной суспензии.

Добавки — регуляторы структурообразования — вводят чаще всего в воду затворения перед приготовлением тампонажного раствора. Их выбор и дозировка зависят от геолого-технических условий и вида тампонажного раствора. По механизму действия добавки подразделяются на два класса: физико-химического и химического механизма действия. К первому классу относятся добавки четырех групп: электролиты, органические ПАВ, добавки, являющиеся центрами кристаллизации (кренты), и структурообразователи.

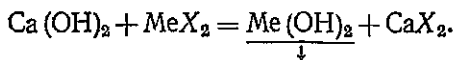
Электролиты, которые не участвуют в химических реакциях с вяжущим веществом (т. е. относятся к первому классу), влияют на изменение растворимости исходного вяжущего вещества и новообразований. Электролиты, не имеющие одноименного иона с вяжущим веществом (например, $NaCl$), повышают растворимость исходного вяжущего вещества и новообразований вследствие увеличения ионной силы раствора, ускоряют тем самым гидратацию и появление новообразований. Добавки, содержащие одноименный ион [например хорошо растворимые соли кальция — $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$], снижают растворимость вяжущего вещества, но одновременно способствуют возникнове-

нию большого числа зародышей новой фазы, что приводит к ускорению структурообразования на ранних стадиях.

Механизм действия ПАВ заключается в адсорбции на поверхности частиц исходного вяжущего вещества и новообразованиях (в первую очередь на активных центрах этих поверхностей), в препятствии контактообразованию и замедлению структурообразования.

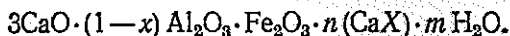
Добавки третьей группы, являющиеся центрами кристаллизации, снижают степень пересыщения жидкой фазы, изменяют направление процесса кристаллизации, препятствуют образованию экранирующих пленок на частицах вяжущего вещества. Так же действуют кристаллы продуктов гидратации, образовавшиеся при реакции с влагой воздуха в процессе хранения.

К добавкам четвертой группы относятся вещества, образующие собственную структурную сетку в цементных суспензиях. Такими добавками являются диспергированные глинистые минералы, а также коллоидно-дисперсные труднорастворимые гидроксиды, которые образуются в жидкой фазе цементной суспензии при реакции гидроксида кальция, выделяющегося при гидролизе минералов цементного клинкера с добавкой соли:



Коллоидно-дисперсный гидроксид образует собственную коагуляционную (или конденсационно-кристаллизационную) структуру, иммобилизующую большое количество жидкой фазы, и значительно повышает структурно-механические свойства портландцементной суспензии. Эти добавки одновременно относятся ко второму классу, так как гидроксиды образуются в результате химических реакций.

Добавки второго класса воздействуют на процесс структурообразования, участвуя в химических реакциях с вяжущим веществом или новообразованиями. Ко второму классу относятся несколько групп добавок. В первую группу входят добавки, участвующие в реакциях присоединения с образованием двойных солей или комплексных соединений, чаще всего с алюминий- и железосодержащими новообразованиями. Это сравнительно хорошо растворимые соли — сульфаты, хлориды, карбонаты, нитраты, нитриты, хроматы. Общая формула двойных солей:



Эти соединения сходны с соединениями, образующими фазы AFt и AFm . Наиболее выраженная склонность к образованию таких соединений присуща сульфатам. К этому виду добавок относится и сульфат кальция, вводимый в состав портландцемента при помоле клинкера в виде гипса.

В малых дозах добавки, образующие двойные соли, действуют как замедлители схватывания, в больших дозах, напротив, ускоряют процесс структурообразования. При больших расстояниях между цементными частицами игольчатые, пластинчатые или призматические кристаллы двойных солей являются дополнительной структурообразующей фазой.

Вторую группу образуют добавки, способные к обменным химическим реакциям с продуктами гидратации минералов портландцемента, из числа которых чаще других в такие реакции вступает гидроксид кальция. Один из видов реакций, приводящих к образованию труднорастворимых гидроксидов, описан выше. Другой часто используемый вид обменных реакций приводит к образованию труднорастворимых солей кальция. К таким добавкам относятся борная кислота, виннокаменная (или винная) кислота, щавелевая кислота, а также растворимые соли этих кислот. Труднорастворимые кальциевые соли этих кислот откладываются в виде плотной пленки вокруг частиц клинкера, препятствуя процессу гидратации. К этой группе добавок относятся самые сильные замедлители схватывания портландцементных суспензий.

Химическое взаимодействие добавок с минералами цементного клинкера и продуктами их гидратации с образованием нерастворимых соединений часто сопровождается хемосорбцией. Последняя происходит за счет остаточных валентных ионных или координационных сил поверхности. Процессы хемосорбции в первую очередь протекают на активных участках поверхности, например на углах или ребрах кристаллов, обладающих большой валентной ненасыщенностью. Хемосорбция сопровождается образованием химических соединений и тонкой, но прочной защитной пленки на поверхности сорбента.

Для практики важно знать, как влияют на процесс структурообразования химические вещества, например используемые для химической обработки глинистых суспензий.

Из минеральных солей ускорителями являются CaCl_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MgCl_2 , Na_2SO_4 , замедлителями — все бораты, фосфаты и хроматы. Хлорид натрия, сульфаты железа и меди могут быть как ускорителями, так и замедлителями, в зависимости от концентрации и температуры.

Большинство органических реагентов — замедлители. Наибольшим замедляющим действием обладают таннины, лигносульфонаты, водорастворимые эфиры целлюлозы, лигниты. Большинство акрилатов — замедлители, так же как и крахмальные реагенты и пеногасители. Щелочные растворы гуматов (УЩР, ТЩР) действуют неопределенно в зависимости от состава, так же как и фенолы. ПФЛХ обычно действует как замедлитель.

В качестве специальных замедлителей процесса структурообразования тампонажных портландцементных суспензий при-

меняют соли винной, щавелевой, лимонной, яблочной, триоксиглутаровой кислот, фурфурол.

Помимо химических методов процесс структурообразования можно регулировать физико-механическими методами. Для этого применяются вибрационные воздействия, ультразвуковые, кавитационные, электрогидравлические, электромагнитные, электромеханические и др. Все они направлены на ускорение процесса структурообразования и улучшение свойств образующегося цементного камня. Механизм их действия заключается в разрушении экранирующих пленок продуктов гидратации вокруг зерен цемента, препятствующих массообмену между зоной реакции и окружающей жидкой фазой и замедляющих тем самым процесс гидратации. Другое назначение этих методов состоит в разрушении коагуляционных и непрочных конденсационно-кристаллизационных контактов, образующихся на ранней стадии твердения. Тем самым улучшаются реологические свойства цементной суспензии (повышается ее подвижность) и улучшаются условия образования конечной структуры.

Микроструктура цементного камня

Свойства цементного камня в значительной степени определяются его микроструктурой. Параметры микроструктуры: морфология (габитус) частиц новообразований, их дисперсность, пористость, распределение объема пор по их размерам, форма пор, степень связности порового пространства, природа связи между элементами микроструктуры.

Изучение фазово-минералогического состава и микроструктуры цементного камня представляет большие трудности. Соединения, из которых состоит цементный камень, близки между собой по химической природе и поэтому трудно разделяются чисто химическими методами. Размеры кристаллов настолько малы, что применение световой минералогической микроскопии также неэффективно. В шлифах цементного камня удастся различить лишь негидратированные частицы и наиболее крупные кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, иногда фазу AFt .

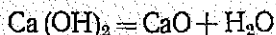
Для исследования фазово-минералогического состава и микроструктуры цементного камня используют комплекс сложных физико-химических методов. Важное место в этом комплексе занимает качественный и количественный рентгеноструктурный анализ. С его помощью можно определить присутствие в цементном камне хорошо закристаллизованных фаз $\text{Ca}(\text{OH})_2$, AFt , AFm , CaCO_3 (карбонат кальция всегда присутствует, если цементный камень имел контакт с углекислотой, содержащейся в воздухе или в пластовых флюидах), а также гидросиликатов, если его твердение происходило при температурах выше 100°C . Гидросиликаты C-S-H(I) и C-S-H(II) , имеющие низкую степень кристаллизации, плохо определяются рентгеноструктурными методами. Число минералогически различных веществ

в цементном камне бывает еще большим, чем в исходном цементе, поэтому расшифровка рентгенограмм оказывается довольно сложной, и в ней трудно выделить отражения, характерные для минералов, присутствующих в относительно небольшом количестве.

Количественный рентгеноструктурный метод используется для определения степени гидратации портландцемента. При этом обычно сравнивают величину интенсивности отражения, характерную для наиболее представительного минерала портландцемента — алита (1,76 Å), в частично прогидратировавшем цементе и в исходном, негидратированном цементе, в котором интенсивность этого отражения принимают равной 100 %.

При исследовании гидратированного цемента и других гидратационно твердеющих вяжущих веществ эффективным оказывается дифференциально-термический анализ. Если постепенно нагревать продукты гидратации, то в них происходят химические и физические превращения, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла, потерей массы, усадкой и т. д. Регистрация этих изменений в функции температуры лежит в основе различных термических методов. Чаще других используют дифференциальные термический ДТА и термогравиметрический (ДТГ) методы, обычно в сочетании. По этим методам пробу материала нагревают параллельно с пробой химически инертного в исследуемом температурном интервале материала (например, корунда, если температура остается в пределах 100—1000 °С), который служит эталоном, и регистрируют разницу температур обеих проб. Если в исследуемом материале происходит эндотермическая реакция, например дегидратация, то температура пробы «отстает» от температуры эталона, и на кривой ДТА появляется пик, обращенный вниз. Если протекает экзотермическая реакция, например полимеризации или окисления, то появляется пик, направленный вверх. На одновременно записываемой кривой ДТГ появляется эффект потери массы (дегидратация) или увеличения массы (окисление). Зная температуру этих превращений, можно определить, к какому веществу они относятся и сколько этого вещества в пробе.

Например, реакция дегидратации гидроксида кальция в процессе термического анализа



происходит с поглощением тепла при температуре 500—600 °С и сопровождается потерей 24,4 % массы. Зафиксировав эндоефект и величину потери массы в этом температурном интервале, можно установить количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне.

Важную информацию получают при исследовании поверхности излома цементного камня методами электронной микроскопии, особенно растровой электронной микроскопии в сочетании с рентгеновским микроанализатором. Эти методы позволяют на-

блюдают форму и размеры кристаллов при увеличении в 50—100 тыс. раз, характер их взаимного расположения и срастания, форму и размер пор.

Важная характеристика затвердевшего цементного камня — объем пор и распределение объема пор по размерам, т. е. относительное количество пор различных размеров. Существуют несколько методов порометрии, однако наибольшее применение для цементного камня нашел метод ртутной порометрии. По этому методу в высушенный образец исследуемого цементного камня вдавливаются ртуть. Чем выше давление, тем в поры меньшего размера проникает ртуть. Измеряя объем ртути, вошедшей в поры под различным давлением, рассчитывают объем пор различного размера.

Цементный камень, образующийся при затвердевании тампонажных цементных растворов, содержит твердую, жидкую и газообразную фазы. Твердая фаза в свою очередь состоит из нескольких минералогически различных фаз: остатков негидратированных зерен портландцемента, продуктов гидратации, частиц инертных или не вступивших в реакцию активных добавок, кристаллов солей, введенных с водой затворения и выкристаллизовавшихся из жидкой фазы. В жидкую фазу входят вода с растворенными в ней веществами. Возможно присутствие и второй жидкой фазы — эмульгированной в воде нерастворимой в ней жидкости, например углеводородной. Существуют тампонажные суспензии, в которых дисперсионная среда — углеводородная жидкость, а в ней эмульгирована вода. Газообразная фаза представлена обычно вовлеченным при приготовлении суспензии воздухом, могут присутствовать также газы, попавшие в тампонажный раствор из пластов и выделившиеся в ходе химических реакций в самом тампонажном растворе.

Твердая фаза продуктов гидратации в основном состоит на 40—60 % из гидросиликатов кальция, 20—25 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 10—25 % фазы AFm и 5—15 % фазы AFt . При повышенных температурах вместо фаз AFm и AFt содержатся фаза гидрограната и 2—5 % свободного сульфата кальция.

На рис. 11 показана схема микроструктуры цементного камня затвердевшего портландцемента. В процессе гидратации частицы исходного портландцемента уменьшаются в размере, но длительное время присутствуют в структуре цементного камня. Вокруг остатков негидратированных зерен, вблизи их поверхности располагаются тонкодисперсные частицы новообразований, характеризующиеся минимальной растворимостью, — в основном гидросиликаты кальция. Они образуют вокруг остатков негидратированных зерен оболочку «цементного геля».

На рис. 12 приведен электронно-микроскопический снимок микроструктуры цементного камня при увеличении в 20 000 раз. На нем отчетливо видны серая ватообразная масса цементного геля, обволакивающая частицы негидратированного цемента,

светлые вытянутые кристаллы, промежуточные поры между ними и темные участки, представляющие собой капиллярные поры.

Из единицы объема зерен исходного цемента образуется 2—2,2 объема пористого геля, постепенно заполняющего межчастичное пространство. Пористость цементного геля составляет около 30 %. Массу геля и часть межчастичного пространства пронизывают более крупные игольчатые (или столбчатые) кристаллы фаз AFm и Aft . Между этими кристаллами расположены промежуточные поры, размеры которых составляют $(2 \div 6) \cdot 10^{-2}$ мкм. Оставшееся незаполненным межзерновое пространство образует связанную систему пор, называемых капиллярными. Их размеры могут достигать нескольких микрометров и зависят (как и объем) от исходной концентрации суспензии и степени гидратации вяжущего вещества.

На рис. 13 приведены типичные кривые распределения объема пор по размерам в цементном камне из портландцемента. В общем виде на кривой имеются три максимума, соответствующие наиболее характерному размеру определенного вида пор: левый максимум — гелевым порам, правый — капиллярным, средний — промежуточным. По мере протекания реакций гидратации размер пор геля не меняется, увеличивается только объем гелевых пор, т. е. толщина оболочки «цементного геля» вокруг гидратирующихся частиц. Размер пор геля, равный $(30 \div 60) \cdot 10^{-4}$ мкм, соответствует плотнейшей упаковке его частиц — вытянутых в одном направлении кристаллов гидросиликатов. Это объясняется их очень небольшой растворимостью.

Частицы геля откладываются вблизи поверхности гидратирующихся частиц цемента до тех пор, пока не достигается плотнейшая упаковка. После этого силикатные анионы $[SiO_4]^{4-}$, имеющие размер $2,7 \cdot 10^{-4}$ мкм, и катионы $[Ca]^{2+}$, имеющие размер $1,06 \cdot 10^{-4}$ мкм, диффундируют в поровой жидкости от поверхности исходной частицы к наружной поверхности оболочки «цементного геля». Выходя «наружу», эти ионы получают воз-

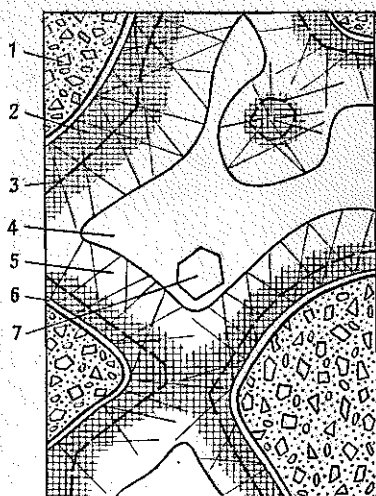


Рис. 11. Схема микроструктуры цементного камня затвердевшего портландцемента:

1 — негидратированные остатки частиц исходного цемента; 2 — цементный гель; 3 — исходная граница негидратированных частиц; 4 — незаполненное капиллярное пространство; 5 — промежуточные поры; 6 — переходная зона; 7 — кристалл гидроксида кальция

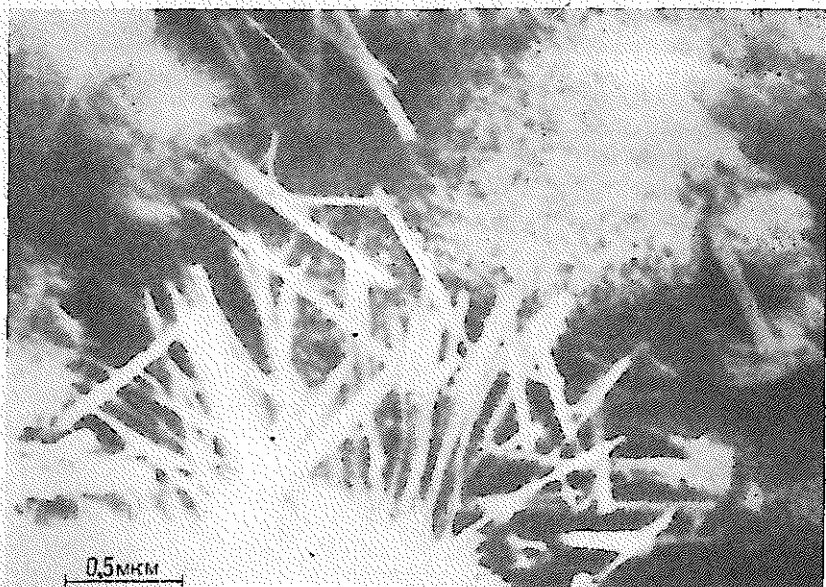


Рис. 12. Поверхность свежего скола цементного камня

возможность объединиться в кристаллы соответствующего внешним условиям гидратации гидросиликата кальция.

Внутри пор геля их объединение невозможно вследствие того, что размер элементарной ячейки, например, тоберморито-

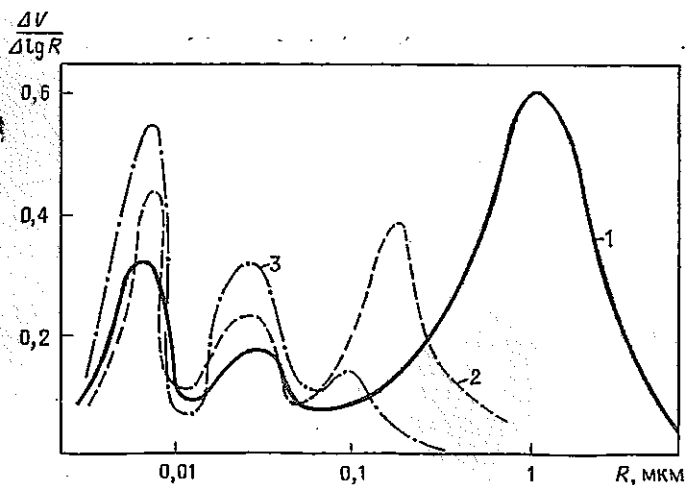


Рис. 13. Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам в цементном камне, твердевшем при 22 °С в течение:

1 — 1 сут, 2 — 7 сут, 3 — 28 сут

подобных гидросиликатов, к которым относятся C-S-H(I) и C-S-H(II), по одной из осей приближается к размеру пор. Новый кристалл не может разместиться внутри пространства, оставленного незанятым ранее образовавшимися кристаллами. Поэтому увеличение пространства между частицами (увеличение V/C) также не влияет на объем и размер гелевых пор и пористость геля.

По мере заполнения межчастичного пространства «цементным гелем», а еще быстрее крупными анизометричными кристаллами фаз AFt и AFm объем пространства, относящегося к капиллярным порам, сокращается и уменьшается размер пор. Поэтому в процессе твердения правый максимум, соответствующий капиллярным порам, уменьшается по высоте и смещается влево.

В процессе твердения при комнатной температуре обычного портландцементного раствора, приготовленного при $V/C < 0,4$, наступает момент, когда все первоначальное межчастичное пространство зарастает «цементным гелем», тогда исчезают оба правых максимума.

Средний максимум отражает размеры и объем промежуточных пор. Размер их определен размерами и формой кристаллов фаз AFt и AFm , степенью их растворимости в конкретных условиях и объемом пространства между частицами. В соответствии с этим размер промежуточных пор увеличивается с ростом V/C , как у капиллярных пор. Но в отличие от последних их объем возрастает с повышением степени гидратации — как у гелевых пор. Однако увеличение объема промежуточных пор прекращается, когда слагающие их кристаллы «заращивают» весь объем капиллярных пор. После этого рост объема промежуточных пор прекращается, они постепенно заполняются «цементным гелем».

В ходе всех этих процессов общий объем пор в цементном камне сокращается, что выражается в уменьшении коэффициента общей пористости:

$$p_0 = 1 - \frac{(1-m)v_{ж} + mv_{гц}(1+B_r/C)}{v_{ц} + (Ж/C)_0 v_{ж} + (И/C)v_{ц}}, \quad (I.21)$$

где p_0 — коэффициент общей пористости; m — степень гидратации; $v_{ц}$ — средний удельный объем исходного цемента, m^3/kg ; $v_{гц}$ — средний удельный объем гидратированного цемента, m^3/kg ; $v_{ж}$ — удельный объем жидкости затворения, m^3/kg ; $v_{ц}$ — средний удельный объем инертного наполнителя, m^3/kg ; $(Ж/C)_0$ — отношение массы жидкости затворения к массе цемента в исходном цементном растворе после прекращения седиментации; $И/C$ — отношение массы инертного наполнителя к массе цемента; B_r/C — гидратационное водоцементное отношение — отношение массы химически связанной воды к массе цемента при $m=1$.

Если в выражение (I.21) вместо $v_{гц}$ подставить средний удельный объем цементного геля (с порами, заполненными

водой), то получится выражение для капиллярной пористости (объем промежуточных пор включается в объем капиллярных пор):

$$p_k = \frac{V_k}{V_t + V_{г.п}} = \frac{(1 - m) v_{нц} v_{г.п} (1 + B_{г.п}/C)}{v_{нц} + (Ж/C) v_{ж} + (И/C) v_{н}}, \quad (1.22)$$

где p_k — коэффициент капиллярной пористости; V_k — объем капиллярных пор, м³; V_t — объем твердой фазы, м³; $V_{г.п}$ — объем гелевых пор, м³; $v_{г.п}$ — средний удельный объем «цементного геля», м³/кг.

Свойства цементного раствора

В технологии тампонажных работ цементный раствор — это водоцементная суспензия. Кроме собственно цемента (например, портландцемента) она содержит частицы порошка измельченной добавки. В воде могут быть растворены неорганические и органические вещества, газы, эмульгированы не растворяющиеся в воде жидкости.

В химии и химической технологии под раствором понимаются гомогенные системы. В строительной технологии цементный раствор — это смесь портландцемента с песком и водой, в отличие от бетона, содержащего кроме песка крупный заполнитель. Смесь цемента с водой в строительной технологии называют тестом при малом содержании воды (при $B/C=0,3$) или водоцементной пульпой при большем содержании воды.

Особенность портландцементных тампонажных растворов — узкий предел концентраций, при котором они сохраняют технологически приемлемые свойства. В гидротехническом и шахтном строительстве концентрацию тампонажных растворов выражают также содержанием портландцемента и других веществ в 1 м³ раствора.

Без введения специальных добавок при $B/C < 0,4$ водоцементная суспензия получается обычно настолько густой, что ее невозможно перекачивать насосами. Поэтому она не может быть использована в качестве тампонажного раствора. При $B/C > 0,55$ портландцементная суспензия оказывается седиментационно неустойчивой и расслаивается.

Пределы допустимого водосодержания зависят от химической природы компонентов цементного порошка, степени его дисперсности, величины и конфигурации смачиваемой поверхности.

В табл. 1.13 приведены коэффициенты водопотребности K_v основных компонентов тампонажных цементов, определяющие количество воды на единицу поверхности материала, отвечающее требованиям седиментационной устойчивости и подвижности тампонажного раствора (поверхность материала измерялась методом воздухопроницаемости).

Таблица 1.13. Коэффициент водопотребности K_B различных материалов, используемых в составе тампонажных цементов

Материал	$K_B, \text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$		
	минимальный	средний	максимальный
Портландцементный клинкер	1,2	1,4	1,7
Шлак доменный гранулированный	0,8	1,0	1,2
Барит	0,8	1,1	1,2
Кварц	0,9	1,0	1,1
Гематит	1,3	1,5	1,7
Зола ТЭЦ	0,9	1,1	1,2
Фольтроперлит	2,8	3,2	3,5
Диатомит	0,9	1,1	1,3
Опока, трепел	0,9	1,0	1,2
Известь гашеная	0,6	0,8	1,0

Из свойств тампонажного раствора наибольшее значение имеют плотность, подвижность (реологические свойства), вододерживающая способность (фильтрационные свойства) и скорость перехода из жидкого состояния в твердое (скорость схватывания).

Плотность тампонажного раствора, если он не содержит сжимающихся под давлением веществ (прежде всего, газов), однозначно определяется плотностями входящих в его состав веществ или материалов и количественным соотношением между ними:

$$\rho_{ц.р} = \frac{(1 + V/Ц) \rho_{ц} \rho_{ж}}{(V/Ц) \rho_{ц} + \rho_{ж}}. \quad (1.23)$$

Без применения специальных добавок для снижения или повышения плотности можно приготовить тампонажные растворы плотностью 1760—2130 кг/м^3 .

Подвижность цементного раствора не может быть однозначно охарактеризована вязкостью, так как он не является ньютоновской жидкостью. Кроме сил внутреннего трения гомогенной жидкой фазы суспензии сопротивление течению оказывают силы взаимодействия частиц между собой, которые могут иметь как чисто физическую природу, так и физико-химическую.

Максимальное сопротивление сдвигу имеет тампонажный раствор, находившийся некоторое время в покое. Чтобы заставить его течь, необходимо приложить некоторое начальное напряжение, называемое предельным статическим напряжением сдвига.

Статическое напряжение сдвига θ для портландцементных суспензий составляет 10—10³ Па. Это—сопротивление ненарушенной структуры, образовавшейся к данному моменту в цементной суспензии.

Течение означает разрушение структуры. По мере возрастания скорости течения структура все больше разрушается, и при некоторой скорости наступает полное (условно) разрушение структуры, при котором в единицу времени разрушается столько же контактов между частицами, сколько возникает новых.

В этом состоянии течение портландцементного раствора подчиняется уравнению Шведова—Бингама:

$$\tau = \eta_{пл} \frac{du}{dn} + \tau_0, \quad (I.24)$$

где τ — напряжение сдвига; $\eta_{пл}$ — коэффициент структурной (пластической) вязкости; du/dn — градиент скорости сдвига; τ_0 — динамическое напряжение сдвига.

Кривая течения портландцементного тампонажного раствора приведена на рис. 14. Особенность тампонажных суспензий, отличающая их, в частности, от глинистых, — непостоянство значений $\eta_{пл}$ и τ_0 во времени, поэтому эти величины могут быть определены лишь приблизительно. В зависимости от В/Ц значения бингамовских реологических параметров тампонажных суспензий, возрастая во времени, колеблются в пределах: $\eta_{пл} = 20 \div 50$ МПа·с, $\tau_0 = 10 \div 80$ Па.

Наибольшее влияние на эти параметры оказывает величина В/Ц. При уменьшении В/Ц значительно возрастает $\eta_{пл}$ по сравнению с τ_0 . При увеличении удельной поверхности частиц портландцементного клинкера больше возрастает τ_0 по сравнению с $\eta_{пл}$. Напротив, при введении тонкодисперсных добавок, имеющих большую удельную поверхность, чем частицы портландцементного клинкера, но меньшую химическую активность, $\eta_{пл}$

увеличивается, в то время как τ_0 снижается. С повышением температуры $\eta_{пл}$ вначале снижается, затем медленно возрастает, а τ_0 быстро возрастает.

Введение в состав жидкости затворения пластифицирующих добавок, являющихся одновременно замедлителями схватывания, $\eta_{пл}$ изменяется мало, τ_0 сильно снижается. Добавки — понизители водоотдачи, замедляющие схватывание, — повышают $\eta_{пл}$ при одновременном значительном снижении τ_0 . Ускорители схва-

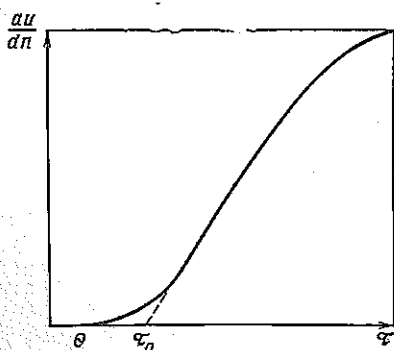


Рис. 14. Кривая течения портландцементного тампонажного раствора

тывания в зависимости от их природы чаще всего одновременно повышают $\eta_{пл}$ и τ_0 , но могут ускорить рост τ_0 при медленном увеличении $\eta_{пл}$.

Измерить реологические параметры трудно. Их значения необходимо знать для расчета гидравлических потерь и вычисления критической скорости потока при течении тампонажных растворов по трубам и цементируемому пространству (если известны его геометрические размеры).

Для подбора рецелтуры тампонажного раствора и оценки времени сохранения его прокачиваемости в условиях проведения тампонажных работ применяют реологические характеристики, которые легче определить. Наиболее распространенный метод оценки подвижности тампонажных растворов — определение растекаемости по конусу АзНИИ. Он основан на измерении диаметра расплыва D_p тампонажного раствора, который помещают в коническую форму стандартных размеров, установленную на стеклянную поверхность, после того как форму поднимают с поверхности вертикально вверх (рис. 15).

Этот метод ввиду простоты прочно укоренился в практике испытания тампонажных растворов, хотя условность и чисто сравнительный характер показателя растекаемости очевидны. Благодаря простоте он вытеснил применявшийся в СССР метод оценки подвижности тампонажных растворов с применением воронки, сходной с воронкой для измерения вязкости буровых растворов, но с большим диаметром трубки, этот метод несколько больше соответствовал условиям применения тампонажных растворов.

В практике исследования подвижности тампонажных цементных растворов широко используется метод измерения условной вязкости по сопротивлению, оказываемому цементным раствором перемешиванию лопастной мешалкой при усредненно-постоянном, но неизменяемом градиенте скорости сдвига (интенсивности перемешивания). Измеряемую при этом методе величину называют обычно консистенцией и выражают в единицах вязкости при условных единицах консистенции (УЕК). Приборы, называемые консистометрами (рис. 16), градуируют по истинно вязким жидкостям. При этом величина консистенции, выражаемая в условных единицах или единицах вязкости, показывает, что данный цементный раствор оказывает такое же сопротивление перемешиванию, как и истинно вязкая жидкость вязкостью, численно равной консистенции при той же интенсивности перемешивания.

Консистенция — это эффективная вязкость, измеренная при неизвестных, но ограниченных градиенте скорости деформации и напряжении сдвига и неопределенной степени разрушения структуры. В течение инкубационного периода для большинства тампонажных растворов перемешивание в консистометре обеспечивает, вероятно, степень разрушения структуры, близкую к практически полному разрушению. Однако если структурооб-

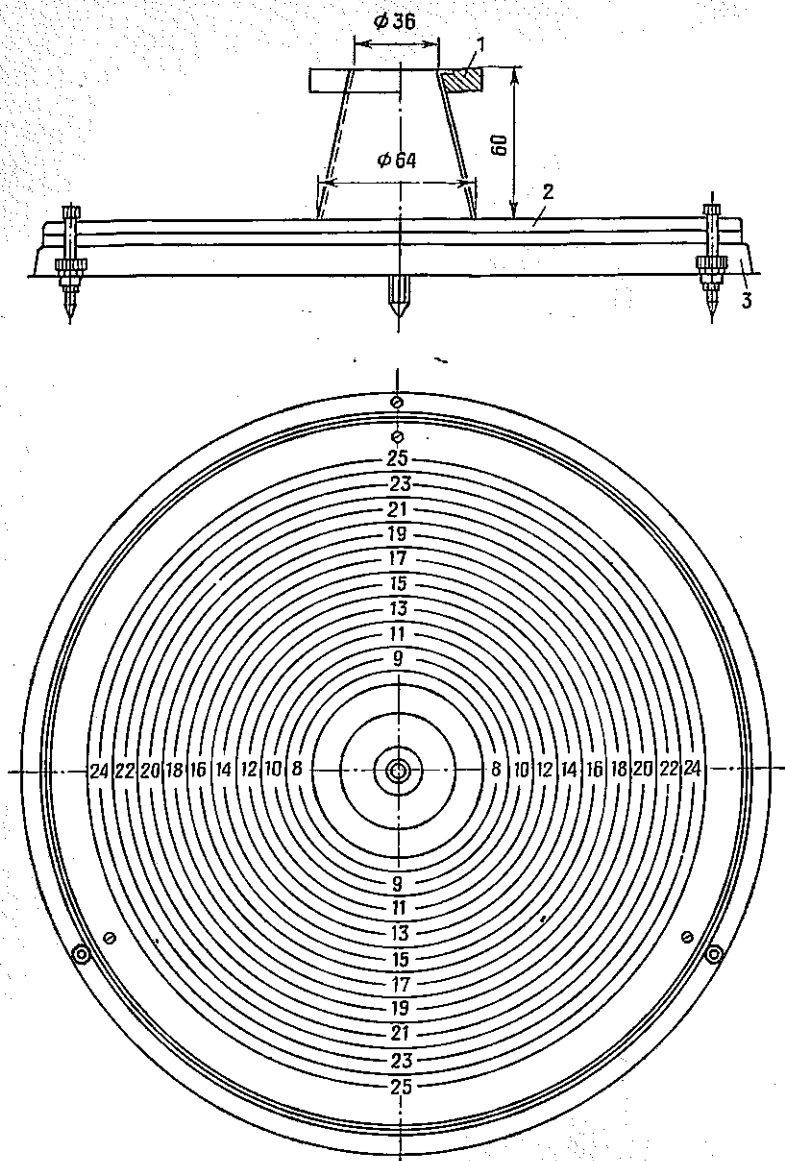


Рис. 15. Прибор (конус) АзНИИ для определения растекаемости тампонажных растворов:

1 — конус стандартных размеров; 2 — стекло со шкалой; 3 — подставка

разование происходит достаточно быстро, то степень ее разрушения уменьшается и становится неопределенной.

Таким образом, консистометрия позволяет получить данные об относительной величине эффективной вязкости и ее измене-

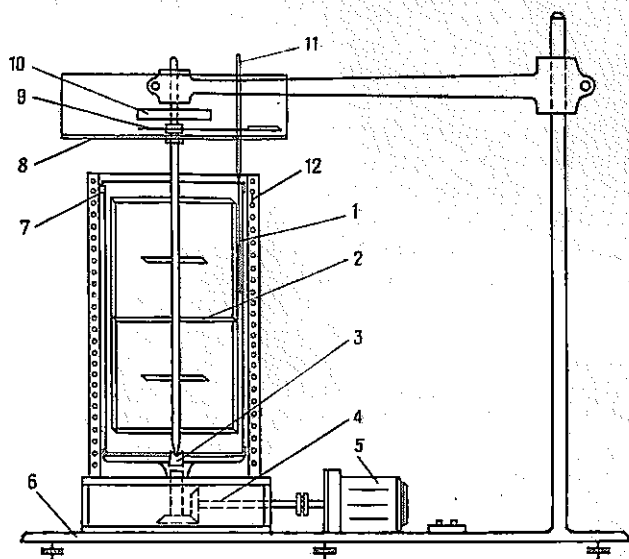


Рис. 16. Схема консистометра:

1 — стакан; 2 — лопасти мешалки; 3 — упор мешалки; 4 — редуктор; 5 — электродвигатель; 6 — опорная плита; 7 — крышка; 8 — измерительная шкала; 9 — стрелка; 10 — пружина; 11 — термометр; 12 — нагреватель

нии во времени в ограниченных условиях эксперимента. Эти данные могут характеризовать степень прокачиваемости цементного раствора и время ее сохранения ниже заданного уровня при правильно выбранных условиях эксперимента. Для успешного практического применения этого метода необходимо соответствие кинематических условий консистометра условиям в скважине при цементировании.

Усредненный режим перемешивания в консистометре, рекомендованный стандартами СССР и США, соответствует градиенту скорости сдвига, приблизительно равному 30 с^{-1} , или усредненному градиенту скорости потока цементного раствора при прокачивании его по обсадным трубам диаметром 146 мм с расходом $30\text{--}40 \text{ дм}^3/\text{с}$. Максимальный градиент скорости сдвига в консистометрах составляет около 100 с^{-1} .

По мере изменения условий цементирования эта величина меняется.

Частота вращения стакана консистометра и конфигурация мешалок, предусмотренные конструкциями консистометров, обеспечивают высокую степень разрушения структуры, при которой эффективная вязкость и скорость восстановления структуры незначительно зависят от градиента скорости сдвига.

Более чем 40-летний опыт широкого применения консистометров для определения подвижности и времени загустевания

тампонажных растворов показал хорошее соответствие метода реальным условиям цементирования.

После окончания инкубационного периода в большинстве случаев происходит лавинообразное структурообразование, поэтому отклонения сроков загустевания оказываются практически приемлемыми для оценки и регулирования не только подвижности, но и сроков загустевания большинства тампонажных цементных растворов. Принцип измерения консистенции оказался удобным для конструктивного решения проблем испытания цементных растворов при высоких температурах и давлениях. Он позволяет продолжать опыт при высокой степени загустевания, при которой невозможно измерение реологических параметров бингамовских жидкостей. Однако только знание последних позволяет выполнять гидравлические расчеты.

Примерные значения реологических параметров портландцементных суспензий, взятые главным образом из работ Е. М. Соловьева и его сотрудников, приведены в табл. I.14—I.16.

На рис. 17 приведена типичная кривая загустевания¹ тампонажных портландцементных растворов. Она имеет три характерных участка: разжижения (I), стабилизации (II) и загустевания (III). Снижение эффективной вязкости на участке I связано с разрушением структуры, образовавшейся до начала вращения стакана консистометра. Этот участок отчетливо проявляется у более концентрированных суспензий и у суспензий с высокой начальной консистенцией. На кривых загустевания менее концентрированных растворов (при высоких значениях В/Ц) участок I обычно отсутствует.

Величина эффективной вязкости в инкубационном периоде (участок II) и его продолжительность имеют большое практическое значение. Если продолжительность инкубационного пе-

Т а б л и ц а I.14. Параметры подвижности тампонажного портландцементного раствора при различном водосодержании ($s = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$ и $T = 20^\circ\text{C}$)

В/Т	t , мин	Растекаемость, см	η_k , УЕК	$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , Па
0,4	3	16	22	26	58
0,45	3	18	15	19	30
0,5	3	20	11	25	12
0,4	90	10	28	53	55
0,45	90	14	21	26	42
0,5	90	18	14	26	40

¹ Здесь и далее кривыми загустевания называются кривые изменения консистенции во времени.

Т а б л и ц а I.15. Параметры подвижности тампонажного
портландцементного раствора при различной температуре
($s = 300 \text{ м}^2/\text{кг}$, $B/C = 0,5$)

$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	Растекае- мость, см	$\eta_k, \text{УЕК}$	$\eta_{пл}, \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\tau_0, \text{Па}$
20	3	24	6	22	11
50	3	24	6	22	11
70	3	24	6	22	11
90	3	24	6	22	11
20	20	22	8	25	18
50	20	18	14	15	12
70	20	16	16	4	51
90	20	14	18	6	54
20	60	20	16	28	12
50	60	14	32	27	41
70	60	12	36	46	53
90	60	9	65	58	68

Т а б л и ц а I.16. Параметры подвижности тампонажных портландцементных
растворов с различными добавками в жидкость затворения

Добавка	Массовая до- ля добавки в жидкости затворения, %	B/C	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{мин}$	Растекае- мость, см	$\eta_k, \text{УЕК}$	$\eta_{пл}, \text{мПа}\cdot\text{с}$	$\tau_0, \text{Па}$
NaCl	5	0,5	20	60	22	5	22	10
	5	0,5	70	60	16	10	70	50
	15	0,5	20	60	24	4	25	5
CaCl ₂	15	0,5	70	60	18	10	45	30
	2	0,45	20	60	16	—	16	22
	4	0,45	20	60	14	—	14	30
Лигносulfонат кальция	0,5	0,5	20	3	24	5	20	7
	2,0	0,5	20	3	24	3	19	5
	0,4	0,4	95	60	15	32	26	103
	0,6	0,4	95	60	16	26	19	77
	1,0	0,4	95	60	18	14	14	8
Водорастворимые эфи- ры целлюлозы	0,25	0,5	20	3	24	5	20	14
	0,5	0,5	20	3	18	7	42	12
	0,5	0,5	20	360	17	7	47	10
	0,5	0,5	95	60	—	—	5	14
	0,75	0,5	95	60	—	—	9	5
Виннокаменная кис- лота (ВКК)	0,05	0,4	95	60	—	—	20	82
	0,2	0,4	95	60	—	—	14	8
	0,5	0,4	95	60	—	—	15	7

риода превышает продолжительность процесса цементирования, то значительно уменьшается опасность осложнений, связанных с повышением гидравлических сопротивлений. Некоторые замедлители схватывания, особенно вызывающие пленкообразование на поверхности частиц цемента, способствуют удлинению инку-

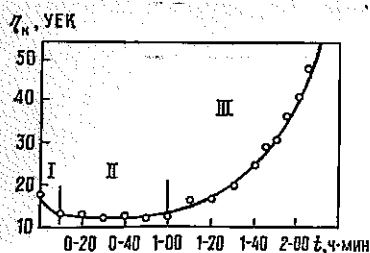


Рис. 17. Типичная кривая загустевания портландцементного тампонажного раствора

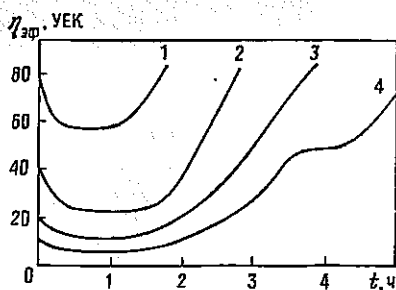


Рис. 18. Кривые загустевания портландцементных тампонажных растворов с различным водосодержанием:

1 — 0,35; 2 — 0,4; 3 — 0,5; 4 — 0,55

бационного периода, который сменяется периодом быстрого возрастания вязкости (участок III).

На рис. 18 приведены кривые загустевания цементных растворов с различными водоцементными отношениями. На рис. 19 показано влияние температуры и давления на процесс загустевания тампонажных цементов.

Значительное ускорение загустевания портландцементных растворов при повышении температуры и давления было обна-

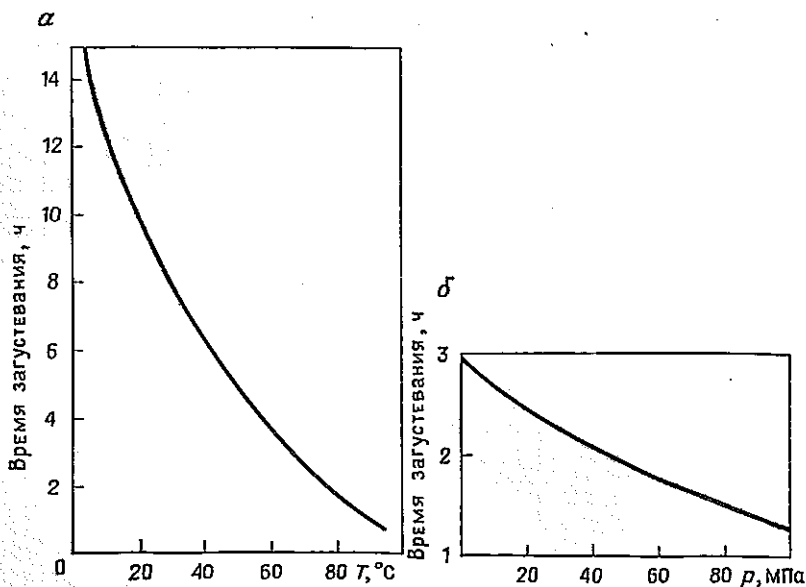


Рис. 19. Зависимость времени загустевания портландцементного тампонажного раствора с В/Ц=0,5 от температуры при атмосферном давлении а и от давления при температуре 75 °С б

ружено при применении портландцементов в глубоких скважинах, но это удалось сравнительно легко устранить введением в раствор замедлителей схватывания. Процесс загустевания очень чувствителен к изменениям минералогического состава цементов, присутствию в них небольших примесей, тонкости помола.

В инкубационном периоде приближенно можно принять, что консистенция определяется объемным содержанием входящих в состав твердой фазы тампонажного раствора веществ и их структурообразующей способностью, причем

$$\eta_k = \sum_{i=1}^m \theta C_i, \quad (1.25)$$

где η_k — консистенция, УЕК (при градуировке консистометра 1 УЕК принимается соответствующим 1 дПа·с); θ — коэффициент структурообразующей способности вещества, УЕК; C — объемная доля вещества в тампонажном растворе; m — число различных твердых веществ (различных твердых фаз) в растворе.

В период загустевания консистенция является функцией не только концентрации отдельной твердой фазы и ее структурообразующей способности, но и скорости повышения концентрации фазы в процессе гидратации. Однако относительное влияние отдельных фаз на процесс загустевания остается примерно таким же, как и на консистенцию в инкубационном периоде (табл. 1.17).

По формуле (1.25) можно с небольшой точностью рассчитать консистенцию тампонажного раствора, если известен состав его твердой фазы в интересующий момент времени. Эти данные могут быть полезны для учета влияния отдельных компонентов на подвижность и скорость загустевания при выборе состава тампонажного цемента и раствора.

Фильтрационные свойства цементной суспензии характеризуют ее водоудерживающую способность и водопроницаемость. Цементная суспензия седиментационно и агрегативно неустойчива. По сравнению с глинистой суспензией ее устойчивость значительно хуже вследствие меньшей степени дисперсности твердой фазы и разноименности зарядов поверхности различных минералов портландцементного клинкера и продуктов их гидратации.

Выделение воды из цементной суспензии наблюдается в двух процессах: при седиментации в гравитационном поле и на границе с пористой средой, если по обе стороны границы имеется перепад давления, а давление со стороны цементного раствора больше.

В процессе седиментации цементной суспензии, сжимаясь, оседает весь ее структурный каркас. При этом над поверхностью оседающей суспензии собирается фильтрующаяся через

Т а б л и ц а 1.17. Ориентировочные значения θ и s для некоторых компонентов тампонажных растворов

Вид компонента	Характеристика дисперсности и морфологии компонента	θ , у.е.к на 100 м ² /кг	s , м ² /кг
Измельченный портланд-цементный клинкер	Грубодисперсный кристаллический	0,10	300
Измельченный природный или фосфогипс*	То же	0,08	400
Кварц*	»	0,03	200
Гематит*	»	0,05	3500
Магнетит*	»	0,05	300
Барит*	»	0,04	400
Диатомит*	Грубодисперсный аморфный	0,15	2400
Трепел*	То же	0,12	1600
Опока*	»	0,10	900
Пылевидная зола*	»	0,06	600
Пемза измельченная*	»	0,07	600
Природные пуццоланы*	»	0,07	700
Гидрогранаты кальция	Тонкодисперсный изометричный	0,05	2000
Портландит	То же	0,06	500
α -гидрат C_2S	»	0,07	2000
Этtringит	Тонкодисперсный анизометричный	1,2	500
Гидросиликат C-S-H (I)	То же	2	$1 \cdot 10^5$
Гидросиликат C-S-H (II)	»	1,5	$2 \cdot 10^5$
AFt-фаза	»	0,07	500

* При совместном помоле с клинкером.

нее жидкая фаза, и это явление носит название седиментационного водоотделения. Водоотделение в пористую среду под действием перепада давления применительно к тампонажным растворам называют обычно водоотдачей или фильтратоотдачей.

Фильтрационные свойства цементных растворов можно характеризовать следующими количественными показателями:

начальной скоростью седиментационного водоотделения (в м/с);

предельной величиной седиментационного водоотделения (в % от исходного объема суспензии);

начальной скоростью водоотдачи (в м³/с);

предельной величиной водоотдачи (в % от объема суспензии, контактирующей с пористой средой).

На практике пользуются коэффициентом водоотделения и водоотдачей (последняя называется также показателем фильтрации). Коэффициент водоотделения характеризует объемную долю жидкой фазы (в %), выделяющуюся из единицы объема цементного раствора, помещенного в сосуд (обычно стеклянный

цилиндр) определенных геометрических размеров, за определенное время, обычно за 3 ч.

Водоотдача характеризует количество жидкости (обычно в см³) отфильтровываемое из некоторого объема цементного раствора при определенном перепаде давления (обычно 0,1 или 0,7 МПа) за некоторое время, обычно за 30 мин. Объем раствора, перепад давления, площадь и характеристика фильтра, время фильтрации стандартизованы. Водоотдача, или показатель, фильтрации, таким образом, характеризует некоторую условную скорость водоотделения и зависит не только от свойств цементного раствора, но и от параметров прибора. Параметры прибора (геометрические размеры, состояние стенок) влияют также на коэффициент водоотделения.

Скорость водоотделения (относительного перемещения твердой и жидкой фаз) в процессе седиментации для обыкновенного цементного раствора составляет 1—5 мкм/с. Для описания скорости водоотделения может быть использовано выражение, полученное на основе фильтрационной теории Козени—Кармана:

$$u = \frac{I}{K(1-\omega)\eta(\rho_T s_T)^2} \frac{(n-\omega)^3}{(1-n)^2}, \quad (1.26)$$

где u — скорость водоотделения, м/с; I — градиент давления, Па/м; $I = (\rho_T - \rho_{ж})g$ — при седиментации; ρ_T , $\rho_{ж}$ — плотности твердой и жидкой фаз, кг/м³; η — вязкость жидкой фазы, Па·с; s_T — удельная поверхность частиц твердой фазы, м²/кг, измеренная методом воздухопроницаемости; n — отношение объема, заполненного жидкостью, к объему суспензии, $n = (Ж/Т)/(Ж/Т + \rho_{ж}/\rho_T)$; $Ж/Т$ — отношение массы жидкости к массе твердой фазы; K , ω — эмпирические коэффициенты.

Коэффициент ω характеризует объем иммобилизованной жидкости. Произведение $K(1-\omega)$ соответствует коэффициенту формы (извилистости) в уравнении Козени—Кармана. Для портландцемента $K(1-\omega) \approx 5$.

Если пренебречь изменением коэффициентов K и ω в ходе процесса гидратации и n в ходе процесса седиментации, то скорость фильтрации (или скорость оседания частиц) в течение некоторого времени постоянна. Однако процесс водоотделения представляет собой сжатие пространственной структуры цементной суспензии, сопровождающееся изменением пористости.

Седиментация такой коагулированной суспензии происходит не по закону Стокса и без классификации частиц по размерам, а выделившаяся вода почти не содержит частиц твердой фазы. Если процесс водоотделения происходит до конца, то образующийся в результате осадок однороден по размерам частиц и концентрации твердой фазы. В действительности такому прохождению процесса седиментации препятствуют одновременно протекающие процессы гидратации и суффозионного разрушения структуры суспензии.

В обычных условиях при схватывании раствора прекращается процесс седиментации. Образовавшийся цементный камень получается неоднородным по высоте и поперечному сечению. Нижняя часть столба цементного раствора имеет наивысшую концентрацию твердой фазы, близкую к предельной, которая может быть достигнута при прохождении процесса седиментации до конца. Верхний участок характеризуется убывающей по высоте концентрацией.

Движущийся навстречу оседающей твердой фазе поток жидкости раздвигает частицы в местах с наименее прочной связью, вымывает наиболее растворимые и слабосвязанные мелкие частицы, ломает наименее прочные кристаллы. После схватывания в этих местах образуются каналы, по которым в цементном камне могут фильтроваться жидкости и газы.

Для расчета скорости водоотделения необходимо знать коэффициенты K и ω .

Условием применимости уравнения (1.26) для описания начальной скорости водоотдачи является большая проницаемость фильтрующей среды по сравнению с проницаемостью цементного раствора. В противном случае скорость водоотдачи будет определяться проницаемостью фильтрующей среды. Применение уравнения (1.26) для расчета действительной скорости водоотдачи под давлением затруднительно, прежде всего вследствие значительного изменения ϵ в процессе водоотдачи, а также влияния образующейся корки. Однако это уравнение может быть с успехом использовано для оценки влияния основных факторов на процесс водоотдачи.

В наибольшей степени на скорость седиментации и водоотдачи влияют удельная поверхность цемента и исходное водоцементное отношение. Увеличение удельной поверхности твердой фазы за счет повышения тонкости помола цемента или введения тонкодисперсных добавок значительно повышает водоудерживающую способность цементного раствора.

Важный и поддающийся регулированию фактор — вязкость жидкой фазы. Влияние химико-минералогического и гранулометрического составов цемента на скорость седиментационного водоотделения и водоотдачи учитывается коэффициентами ω и K , отражающими количество связанной частицами воды и способность цементного раствора к структурообразованию.

В процессе водоотделения происходит некоторое разрушение структуры и ее обломки уплотняют ту часть суспензии, которая граничит с фильтрующей средой. В этом случае, хотя водоотдача заканчивается до схватывания, затвердевший камень получается неоднородным.

Скорость водоотдачи можно считать приблизительно пропорциональной перепаду давления.

Температура также влияет на скорость водоотдачи, так как при изменении температуры изменяются вязкость жидкой фазы и скорость гидратации. Таким образом, с повышением темпе-

ратуры скорость водоотдачи на ранней стадии затвердевания увеличивается, а затем уменьшается в результате более интенсивного протекания реакций гидратации.

Для повышения водоудерживающей способности цементных растворов вводят добавки, например бентонитовые глины, а чаще обрабатывают цементные растворы химическими реагентами, обычно аналогичными понизителям водоотдачи буровых растворов. Как правило, повышение водоудерживающей способности сопровождается ухудшением подвижности цементных растворов.

Предельная величина седиментационного водоотделения и водоотдачи под давлением (в %) определяется из уравнения

$$B = \frac{(Ж/Т - \omega \cdot \rho_{ж}/\rho_T) 100}{Ж/Т + \rho_{ж}/\rho_T} \quad (1.27)$$

Коэффициент иммобилизованной жидкости пропорционален величине полной удельной поверхности твердой фазы (измеряемой методами сорбции):

$$\omega = as, \quad (1.28)$$

где s — удельная поверхность, $м^2/м^3$; a — коэффициент физико-химической активности твердой фазы, $м^3/м^2$.

Коэффициент a соответствует объему воды, удерживающейся у единицы поверхности твердой фазы, а также в тупиковых порах структурного каркаса. Величина a зависит от степени гидрофильности поверхности твердой фазы и способности ее частиц к структурообразованию в водной суспензии.

Трудность точного определения значений a и ω заключается в том, что в уравнении (1.28) необходимо использовать величину истинной удельной поверхности твердой фазы, определяемой адсорбционными методами. Она зависит от химической природы адсорбента и для воды не может быть точно определена.

Величина a зависит также от I . Ее можно принимать постоянной при $I < 10^5$ Па/м и $I > 10^8$ Па/м. В интервале градиентов давления от 10^5 до 10^8 Па/м значение a уменьшается примерно в 2 раза. Ориентировочные значения ω для $I < 10^5$ Па/м даны в § 1 гл. II.

В табл. 1.18 даны ориентировочные значения предельного седиментационного водоотделения суспензий из тампонажного портландцемента с различной степенью дисперсности, при измерении в стеклянных цилиндрах диаметром 36 мм, высоте столба цементного раствора 230 мм.

Высокая проницаемость цементного раствора обуславливает возможность фильтрации через него не только собственной жидкой фазы, но и пластовых флюидов, если давление в пласте выше, чем в цементном растворе. Движение жидкостей и газов через незатвердевший цементный раствор сопровождается на-

Таблица 1.18. Предельное седиментационное водоотделение [в %]
растворов тампонажного портландцемента

Удельная поверхность портландцемента, измеренная методом воздухопроницаемости, м ² /кг	Температура испытания, °С	Исходное водоцементное отношение		
		0,4	0,5	0,6
350	22	0,5—2	1—6	10—40
280	75	1—3	2—8	20—60

рушением его структуры. Образующиеся в результате «раздвижения» элементов структуры микроканалы могут остаться в образовавшемся цементном камне и служить путями проникновения в него агрессивных пластовых агентов.

Проницаемость цементного раствора зависит от тех же факторов, от которых зависит проницаемость цементного камня, и может быть ориентировочно рассчитана по формуле (в м²)

$$k = 0,18p^5 \cdot R^2,$$

где $R = \frac{Ж/Т}{\rho_{ж} \cdot s}$ — среднее расстояние между частицами твердой фазы в растворе, м; s — удельная поверхность твердой фазы, измеренная методом воздухопроницаемости, м²/кг.

Скорость затвердевания

После окончания закачки и продавки тампонажного раствора дальнейшее структурообразование происходит в покое. Интенсивность нарастания прочности структуры зависит от продолжительности и интенсивности перемешивания цементного раствора в течение инкубационного периода.

В практике тампонажных работ для определения скорости начального затвердевания тампонажных растворов широко пользуются иглой Вика. Метод заключается в измерении глубины погружения в испытуемый материал, помещенный в сосуд стандартных размеров, иглы с площадью поперечного сечения в 1 мм² под действием стержня массой 0,3 кг. Обычно фиксируют два условных момента — начало схватывания, когда игла погружается в испытуемое тело на 39 мм (не доходит до дна вмещающего сосуда — кольца Вика — на 1 мм), и конец схватывания, когда игла погружается в тело не более чем на 1 мм. Этот простейший метод позволяет ориентировочно определять временные границы двух условных стадий структурообразования, но не дает никакой количественной характеристики структурно-механических свойств твердеющих суспензий.

Более совершенным методом, широко применяемым в научно-исследовательских работах, был метод конического пла-

стометра (рис. 20), разработанный акад. П. А. Ребиндером и его сотрудниками. По этому методу характеристикой структурообразования в суспензии служит величина пластической прочности

$$P_m = K_\alpha \frac{F}{h_m^2}, \quad (I.29)$$

где P_m — пластическая прочность, Па; F — нагрузка на конус, Н; h_m — предельное погружение конуса, м; K_α — коэффициент, зависящий от угла вершины конуса,

$$K_\alpha = \frac{1}{\pi} \cos^2 \frac{\alpha}{2} \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} \quad (I.30)$$

(α — угол осевого сечения конуса при вершине).

Пластическая прочность структуры близка к предельному статическому напряжению сдвига. Понятие пластической прочности относится к коагуляционным структурам. Когда же в цементном растворе появляется конденсационно-кристаллизационная структура, то при погружении конуса вместо пластического

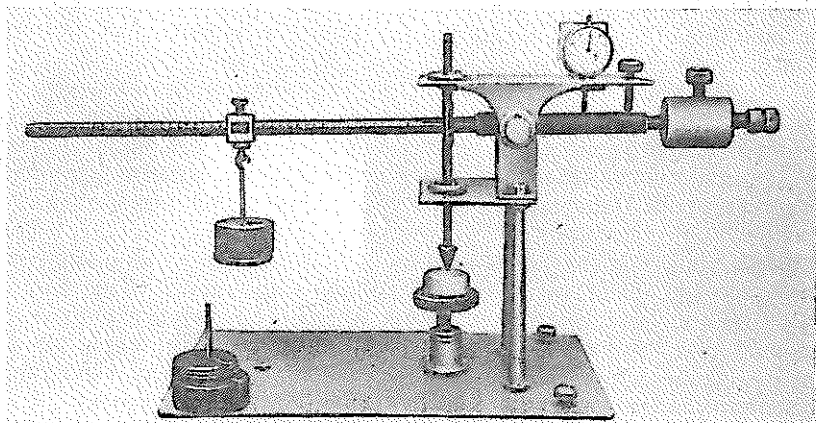
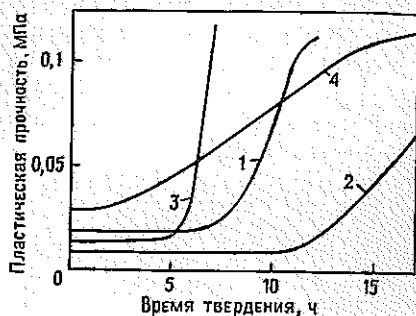


Рис. 20. Конический пластометр рычажного типа

Рис. 21. Кривые изменения пластической прочности при затворении портландцементных тампонажных растворов:

1 — после 3 мин перемешивания; 2 — после 8 ч перемешивания; 3 — с добавкой 3 % CaCl_2 к массе цемента; 4 — с добавкой 30 % аморфного оксида кремния к массе цемента (температура 20 °С, В/Т=0,5)



течения происходит смятие и измеряемую в этих случаях с помощью пластометра величину лишь условно можно назвать пластической прочностью.

Преимущество пластометра перед прибором Вика состоит прежде всего в том, что этот метод позволяет характеризовать кинетику изменения пластической прочности непрерывной кривой. С помощью же прибора Вика получают лишь две «точечные» характеристики — начало и конец схватывания.

В последние годы были разработаны хорошо физически обоснованные и весьма чувствительные методы исследования структурообразования, основанные на измерении модулей упругих и эластических деформаций. Эти методы требуют значительно более сложной аппаратуры, чем пластометр П. А. Ребиндера, и предназначены для научных исследований. Все эти методы позволяют получить кривые кинетики упрочнения структуры, типичный характер которых показан на рис. 8.

При перемешивании упрочнение структуры, находящейся в покое, имеет инкубационный период, сменяющийся стадией интенсивного нарастания прочности, после которой наступает стадия замедления упрочнения. В зависимости от состава цементной суспензии, продолжительности и интенсивности перемешивания упрочнение может иметь различную кинетику (кривые 1 и 2 на рис. 21).

Характеризуя тампонажный портландцемент по скорости затвердевания (раннего структурообразования), следует отметить, что это процесс в еще большей степени, чем процесс загустевания, чувствителен к минералогическому составу, концентрации твердой фазы, температуре, химической обработке.

Стадия начального структурообразования существенно влияет на свойства образующегося камня, что можно ориентировочно предсказать по форме кривой упрочнения. Так, крутой восходящий участок кривой 3 на рис. 21 свидетельствует о напряженной структуре цементного камня и возможной низкой его долговечности. Пологая кривая 4 свидетельствует об образовании более устойчивой структуры цементного камня.

Изменение кинетики упрочнения выражается в изменении продолжительности отдельных стадий и скорости упрочнения внутри стадий. Эти изменения могут быть направленно вызваны введением в состав раствора замедлителей и ускорителей схватывания. Различные реагенты в зависимости от природы специфически влияют на кинетику упрочнения и продолжительность стадий, могут замедлять его на одних стадиях и при этом ускорять на других.

Кинетика и термодинамика изменения свойств

Важная особенность цементного камня из портландцемента (как и из большинства других минеральных вяжущих веществ) — непрерывное изменение его свойств во времени. Процесс структурообразования, приведший к переходу жидкой портландцементной суспензии в твердое тело — цементный камень, продолжается по мере протекания реакций гидратации. Но после завершения этих реакций цементный камень не остается неизменным — еще до их полного завершения начинаются деструктивные процессы.

Гидратные новообразования устойчивы при определенной близкой к насыщению концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе. При снижении концентрации начинается гидролиз новообразований с выделением гидроксида кальция в жидкую фазу и переходом новообразований в менее основную форму, содержащую в своей структуре меньше CaO . Пока в цементном камне присутствуют не вступившие в реакцию с водой остатки частиц клинкера, этот уровень концентрации Ca(OH)_2 поддерживается за счет гидролиза при гидратации минералов-силикатов.

Выделяющийся Ca(OH)_2 расходуется на образование фазы AFm и связывается в малорастворимый карбонат кальция при реакции с CO_2 , поступающим из окружающей среды, поэтому прекращение гидратации силикатов приводит к снижению концентрации Ca(OH)_2 и постепенному разложению большинства соединений, слагающих цементный камень.

Другой вид деструктивных процессов имеет термодинамический характер.

Гидратные новообразования портландцемента выкристаллизовываются из пересыщенного по отношению к ним раствора в тонкодисперсном состоянии с большой величиной свободной поверхности. Тонкодисперсные частицы термодинамически неустойчивы по отношению к находящимся с ними в одной системе более крупным частицам того же состава. Тонкодисперсные частицы, например кристаллы новообразований, вследствие большей величины удельной поверхности имеют большую растворимость, чем относительно крупные частицы, поэтому первые растворяются, а вторые растут, отбирая из раствора вещество растворившихся тонкодисперсных частиц. В результате этого процесса происходит самопроизвольное сокращение свободной поверхности системы, т. е. уменьшение свободной энергии.

В первую очередь растворяются контакты в местах срастания кристаллов новообразований. Эти «мостики» неизбежно имеют искаженную кристаллическую решетку, так как оси кристаллов только случайно могут оказаться параллельными,

а значит, они и термодинамически менее устойчивы по сравнению со свободно выросшими кристаллами. Растворение контактов срастания приводит к постепенному разрушению структуры, распаду ее на отдельные кристаллы или их агломераты (сростки).

Третий вид деструктивных процессов, которые также имеют термодинамическую основу, связан с кинетическими особенностями процесса структурообразования. При большой скорости гидратации быстро достигаются высокие степени пересыщения — из пересыщенного раствора лавинообразно выделяются продукты гидратации. Одновременно выпадают и совместно кристаллизуются новообразования различного состава, образуя как бы наспех сформированную структуру.

Различные по составу гидратные новообразования имеют разную степень термодинамической устойчивости в определенных условиях окружающей среды. В присутствии жидкой фазы, из которой они выкристаллизовались, менее устойчивые новообразования растворяются и за счет их вещества растут кристаллы более устойчивых новообразований. Структура при этом неизбежно разрушается, что сопровождается снижением прочности и повышением проницаемости цементного камня.

Таким образом, у цементного камня (как, впрочем, и у большинства других развивающихся систем, что соответствует законам материалистической диалектики) наблюдаются две главные стадии — стадия развития — структурообразования (рост прочности, модуля упругости, снижение проницаемости) и стадия «старения» — деструкции (снижение прочности, модуля упругости, повышение проницаемости). Чем выше температура и чем активнее исходный цемент (например, чем выше степень его дисперсности), тем быстрее заканчивается первая стадия и начинается вторая стадия.

Чем быстрее протекает процесс гидратации, чем интенсивнее идет процесс формирования структуры, тем раньше начинается и тем интенсивнее протекает процесс деструкции. Поэтому чем ниже активность исходного цемента и меньше кристаллизационно твердеющих компонентов, чем ниже растворимость продуктов гидратации, тем выше долговечность цементного камня.

Большое значение для процессов формирования структуры цементного камня и его свойств имеет влажность окружающей среды. Когда цементный камень образуется из водной суспензии цементного порошка, его поры заполнены водой. Для понимания процессов его формирования важно иметь в виду, что внешний объем цементного камня после перехода жидкой суспензии в твердое тело изменяется очень мало. По мере протекания химических процессов гидратации вещества исходного цемента расходуется вода, заполняющая поры, но ее место занимают новообразования. Их объем складывается из объема вступивших в реакцию исходного цемента и воды, но, так как вода

в кристаллах новообразований упакована плотнее, чем в капельно-жидкой среде, сумма объемов вошедших в реакцию воды и исходного цемента оказывается больше объема новообразований. Это явление называется химической контракцией. Здесь важно подчеркнуть, что вследствие контракции поры будут частично освобождаться от воды, если нет условий ее поглощения из окружающей среды. Поэтому условия твердения цементного камня подразделяются на:

водные (твердение в воде);

нормально-влажные (нет испарения воды, но и нет условий для поглощения извне);

воздушно-сухие (существуют условия для испарения воды в окружающую среду).

При твердении тампонажных цементов в подземных сооружениях испарения воды, как правило, не происходит, однако возможно поглощение ее, например, гигроскопичными горными породами.

Наилучшие условия для процесса гидратации создаются при твердении цементного камня в воде или в контакте с водонасыщенными горными породами, когда поступление воды из окружающей среды полностью компенсирует ее убыток в результате контракции. Несколько медленнее протекает гидратация, а соответственно и твердение, когда поры частично освобождаются от воды. Наихудшие условия для твердения наблюдаются при испарении (или удалении) воды из пор цементного камня. При полном удалении воды, например при высушивании или при замещении воды углеводородной или другой химически нейтральной жидкостью, процессы гидратации и твердения прекращаются, как прекращаются и деструктивные процессы. При выборе режима выдерживания лабораторных проб (образцов) цементного камня для определения его свойств и скорости твердения важно учитывать условия твердения в сооружении. Большинство методов испытания тампонажных цементов, в том числе и стандартные, предусматривают выдерживание затвердевших образцов в воде, как наиболее близкое к условиям подземных сооружений, а также наиболее легко воспроизводимое в лаборатории.

Прочность цементного камня

Прочность цементного камня нестабильна во времени, особенно в условиях повышенных температур. На рис. 22 приведены характерные кривые изменения прочности цементного камня во времени при различных температурах окружающей среды (твердение в воде). Эти кривые построены по результатам исследований длительного твердения цементного камня при различных температуре и давлении.

В зависимости от минералогического состава, тонкости помола, исходного водосодержания суспензии кинетика роста

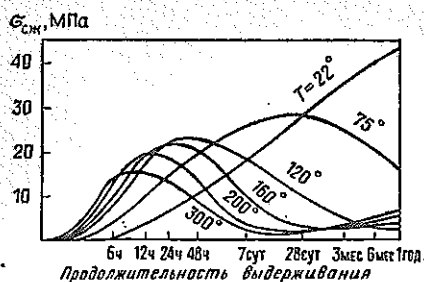


Рис. 22. Кривые изменения прочности камня затвердевшего портландцемента во времени при различных условиях твердения

Таблица 1.19. Прочность цементного камня при различной температуре твердения

Температура, °С	Предел прочности при изгибе, МПа, через					
	2 сут	7 сут	28 сут	3 мес	6 мес	1 год
Цемент завода «Красный Октябрь»						
22	2,9	4,6	6,6	10,8	11,1	11,0
75	6,3	6,9	8,4	10,1	7,7	6,4
Цемент Стерлитамакского содово-цементного комбината						
22	3,0	5,1	6,9	10,6	9,7	9,6
75	5,5	6,3	7,8	8,1	6,0	4,8

прочности цементного камня до максимальной величины, максимальная его прочность, момент начала снижения прочности, кинетика снижения прочности изменяются в довольно широких пределах. Однако для всех портландцементов характерны общие процессы и явления.

Долгое время существовало мнение, что повышение температуры лишь ускоряет твердение цементного камня и улучшает его свойства. И хотя уже в 1933 г. советские ученые А. А. Строгоцкий и Е. К. Мачинский опубликовали результаты своих исследований, показавших отрицательное влияние повышенной температуры на последующую прочность цементного камня, этому не придали серьезного значения. Лишь в 50-х годах стали изучать это явление и пришли к выводу, что быстрое снижение прочности цементного камня при длительном твердении в гидротермальных условиях — важнейшая проблема цементирования глубоких скважин.

Считается, что недопустимо быстрое снижение прочности цементного камня происходит при температурах выше 110—120 °С. Однако у большинства затвердевших портландцементных растворов снижение прочности наблюдается уже после 3—6 мес твердения при температуре выше 60 °С. В табл. 1.19 приведены результаты измерения прочности цементного камня, длительно твердевшего при комнатной температуре и при 75 °С. Исследовали тампонажные цементы двух заводов с различным минералогическим составом клинкера.

Снижение прочности при 75 °С быстрее наступает у цементного камня из портландцемента Стерлитамакского содово-цементного комбината, содержание трехкальцевого алюмината в клинкере которого выше.

Сопротивление цементного камня разрушению неодинаково при различных способах нагружения. Прочность при изгибе со-

ставляет 0,25—0,5 от прочности на сжатие, а прочность при растяжении — 0,1—0,15 от прочности на сжатие. На ранних стадиях твердения разница меньше, на поздних — больше.

При недостатке воды твердение цементного камня замедляется, однако осторожно высушенный цементный камень имеет более высокую прочность, чем водонасыщенный. При быстром нагружении цементный камень способен выдержать большие напряжения, чем при медленном. Это следует учитывать при лабораторных испытаниях цементного камня на прочность. Скорость нагружения должна быть регламентирована и во всех испытаниях одинакова.

Прочность пористого твердого тела зависит от концентрации твердой фазы в его объеме. По формуле М. Ю. Бальшина, справедливой для однородной твердой фазы:

$$\sigma = \sigma_0 [V_T / (V_T + V_{\text{пор}})]^n, \quad (\text{I.31})$$

где σ — предел прочности пористого твердого тела; σ_0 — прочность твердой фазы, взятой в виде монолита; V_T — объем твердой фазы; $V_{\text{пор}}$ — объем пор; n — эмпирический коэффициент, для изотропной твердой фазы $n \approx 3$.

В цементном камне твердая фаза неоднородна, неоднородно также и поровое пространство, если оно заполнено водой. В очень тонких порах (например, в порах геля) вода находится в физически связанном с поверхностью твердой фазы состоянии и оказывает иное влияние на общую прочность, чем вода, находящаяся в более крупных порах в гидравлически свободном состоянии.

Поэтому для такого сложного тела, как цементный камень, выражение М. Ю. Бальшина следует записать с учетом объемов и структурно-механических свойств всех элементов структуры. Например, для цементного камня из портландцемента:

$$\sigma = \sigma_0 [(a_1 V_a + b_2 V_b + c V_c + d V_d + e V_e + f V_f + g V_g + h V_h + l V_l) / \Sigma V]^n. \quad (\text{I.32})$$

Примем, что a — структурно-механический фактор для остатков негидратированных частиц; V_a — объем негидратированных частиц; b и V_b — то же, для гидросиликата; c и V_c — то же, для гидроксида кальция; d и V_d — то же, для фазы Aft ; e и V_e — то же, для фазы AFm ; f и V_f — то же, для инертных включений; g и V_g — то же, для пор геля; h и V_h — то же, для капиллярных пор; l и V_l — то же, для пузырьков воздуха; ΣV — общий объем цементного камня.

Естественно, что капиллярные поры и пузырьки воздуха не способствуют упрочению гетерогенного твердого тела, поэтому примем $h=l=0$. Влияние других твердых фаз на прочность гетерогенного тела зависит от их прочности, деформативных

свойств и характера связи с другими элементами структуры. Все это влияет на степень концентрации напряжений на границе раздела фаз, во многом определяющей характер разрушения гетерогенного тела.

Разрушение при нагружении происходит по наиболее слабым зонам в гетерогенной структуре цементного камня. Если имеется фаза, преобладающая в объеме тела или обеспечивающая его связность вследствие морфологических особенностей (назовем ее главной структурообразующей фазой), а разрушение идет по границам наполняющих ее других фаз, то σ_0 характеризует прочность самой этой твердой фазы, ее структурно-механический фактор равен единице, а соответствующие факторы для других фаз равны нулю. Величина n зависит от формы частиц главной структурообразующей фазы и характера контактов между ними. Это справедливо, например, для портландцементного камня, твердеющего при температуре до 90 °C при степени гидратации $m=1$ и $V/C>0,4$. Главная структурообразующая фаза в нем — гидросиликат C-S-H(II). Если в порах не содержится воды, то $b=1$, $a=c=d=e=f=g=0$, а σ_0 равно прочности на растяжение нитевидных кристаллов гидросиликата C-S-H(II), составляющей в зависимости от их толщины 700—1000 МПа. Эти нитевидные кристаллы частично переплетены, и разрушение сопровождается разрывом нитей.

Если же поры заполнены водой, то объем гелевых пор приходится причислять к объему твердой фазы. В этом случае главная структурообразующая фаза — цементный гель, т. е. фаза C-S-H(II) вместе с гелевыми порами, а величина σ_0 характеризует прочность этой сложной системы, которая значительно меньше, чем прочность кристаллов. При этом формула (I.32) принимает вид

$$\sigma = \sigma_0 [(V_b + V_g)/\Sigma V]^n, \quad (I.33)$$

где $\sigma_0 \approx 340$; $n=2,6$.

Роль негидратированных частиц иллюстрируется раствором электронно-микроскопическим снимком (рис. 23). Разрушение происходит по переходной зоне, хорошо различимой на этом снимке. Поэтому объем негидратированных частиц в формуле прочности следует суммировать с объемом капиллярных пор. Однако при низких значениях водосодержания объем негидратированных частиц приходится включать в объем структурообразующей фазы с поправочным коэффициентом, который находится эмпирически.

Так, для $V/C < 0,4$ и $m=0,1 \div 0,3$

$$\sigma = \sigma_0 [(V_a + V_b + V_{г.п} + V_d + V_g)/\Sigma V]^n, \quad (I.34)$$

где $\sigma_0 \approx 140$ МПа; $n \approx 3,5$.

Для $V/C=0,4 \div 0,5$ и $m=0,3 \div 0,5$ более точные результаты дает формула

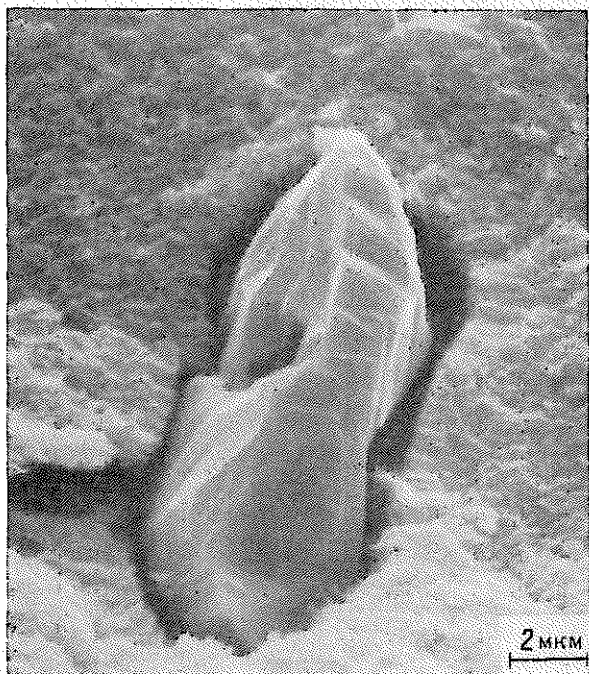


Рис. 23. Растровый электронно-микроскопический снимок переходной зоны между негидратированным остатком частицы и цементным гелем

$$\sigma = \sigma_0 [(0,5V_a + V_b + V_g)/\Sigma V]^n, \quad (I.35)$$

где $\sigma_0 \approx 140$ МПа; $n \approx 3$.

На ранних стадиях процесса гидратации ($m < 0,1$) и соответственно структурообразования основная структурообразующая фаза — AF t . При этом

$$\sigma = \sigma_0 (V_d/\Sigma V)^n, \quad (I.36)$$

где $\sigma_0 \approx 20$ МПа; $n = 3$.

Для большинства инертных наполнителей при их объемной концентрации не более 60 % $f = 0$, если же инертный наполнитель имеет сильно развитую кавернозную поверхность, значение f может достигать единицы. Это означает, что разрушение идет не по границе раздела фаз, а по главной структурообразующей фазе. Для каждой фазы имеется предельное значение концентрации, ниже которого сплошная структурная сетка не образуется. Это значение зависит от морфологии и дисперсности кристаллов.

В соответствии с изложенным выше для расчета ожидаемой в процессе твердения прочности водонасыщенного цементного

камня (или состава цементного раствора по заданной прочности) могут быть использованы следующие формулы:

при $Ж/Ц < 0,5$, $m = 0,1 \div 0,3$

$$\sigma = \sigma_0 \left[\frac{(1-m)v_{нц} + Nm v_{нц}}{v_{нц} + v_{ж}(Ж/Ц) + v_{и}(И/Ц)} \right]^n; \quad (I.37)$$

при $Ж/Ц \geq 0,5$, $m = 0,3 \div 0,5$

$$\sigma = \sigma_0 \left[\frac{0,5(1-m)v_{нц} + Nm v_{нц}}{v_{нц} + v_{ж}(Ж/Ц) + v_{и}(И/Ц)} \right]^n; \quad (I.38)$$

при $m > 0,5$

$$\sigma = \sigma_0 \left[\frac{Nm v_{нц}}{v_{нц} + v_{ж}(Ж/Ц) + v_{и}(И/Ц)} \right]^n. \quad (I.39)$$

Здесь $v_{нц}$ — удельный объем исходного цемента, $\text{м}^3/\text{кг}$; $v_{ж}$ — удельный объем жидкости затворения, $\text{м}^3/\text{кг}$; $Ж/Ц$ — отношение массы жидкости затворения к массе цемента; $v_{и}$ — удельный объем инертного наполнителя или не вступившей в реакцию части активной добавки, $\text{м}^3/\text{кг}$; $И/Ц$ — отношение массы этого материала к массе цемента.

Величина N характеризует относительное увеличение объема твердой фазы в результате гидратации

$$N = N_k + N_r, \quad (I.40)$$

$$N_k = \frac{b v_{гк}(1 + B_{гк}/Ц)}{v_{нц}}, \quad (I.41)$$

$$N_r = \frac{(1-b)v_r(1 + B_{гг}/Ц)}{v_{нц}}, \quad (I.42)$$

где b — степень кристалличности новообразований, или отношение массы исходного цемента, дающей при гидратации крупнокристаллические продукты, ко всей массе исходного цемента; $v_{гк}$ — удельный объем крупнокристаллических гидратных новообразований, $\text{м}^3/\text{кг}$; $B_{гк}/Ц$ — гидратационное водоцементное отношение в крупнокристаллических гидратных новообразованиях, равное отношению химически связанной воды к массе исходного цемента; v_r — удельный объем цементного геля, $\text{м}^3/\text{кг}$; $B_{гг}/Ц$ — отношение массы химически связанной воды к массе цемента в гелеобразующих продуктах гидратации при $m=1$.

Величина N_r относится к тонкодисперсным гидратным новообразованиям, дающим так называемый «цементный гель». В его объем включают гелевые поры, к которым условно относят поры шириной менее 0,01 мкм. На это значение размера пор приходится расположение минимума объема между порами геля и промежуточными порами на дифференциальных кривых.

Формулы (I.37) — (I.39) относятся к случаю некавернозной поверхности наполнителя и справедливы при $И/Ц < 0,6$.

При кавернозной поверхности наполнителя, $Ж/Т < 0,5$ и $m = 0,1 \div 0,3$

$$\sigma = \sigma_0 \left[\frac{(1-m)v_{\text{нц}} + Nmv_{\text{нц}} + 0,5v_{\text{н}}И/Ц}{v_{\text{нц}} + v_{\text{ж}}(Ж/Ц) + v_{\text{н}}(И/Ц)} \right]^n. \quad (I.43)$$

Для высушенного цементного камня

$$\sigma = \sigma_0 \left[\frac{(1-m)v_{\text{нц}} + (1+b)(1+B_{\text{гг}}/Ц)mv_{\text{гг}} + b(1+B_{\text{гк}}/Ц)mv_{\text{гк}} + 0,5v_{\text{н}}И/Ц}{v_{\text{нц}} + v_{\text{ж}}(Ж/Ц) + v_{\text{н}}(И/Ц)} \right]^n, \quad (I.44)$$

где $v_{\text{гг}}$ — удельный объем продуктов гидратации, образующих цементный гель, $\text{м}^3/\text{кг}$.

Повышение прочности является следствием зарастания контактных зон продуктами, растворенными в воде, при ее испарении.

Если установлено, или предполагается, что в цементном камне преобладает гелевая фаза ($b < 0,5$), то в выражениях (I.37) — (I.43) принимается $N = N_{\text{г}} (N_{\text{к}} = 0)$, если $b > 0,5$, то $N = N_{\text{к}} (N_{\text{г}} = 0)$.

Для определения эмпирических коэффициентов в формулах (I.37) — (I.44) могут быть использованы: результаты ДТА и количественного рентгеноструктурного анализа для определения m , $B_{\text{гг}}/Ц$ и $B_{\text{гк}}/Ц$; результаты адсорбционной и ртутной порометрии для определения размера и объема пор; результаты измерений плотности и общей пористости для определения удельных объемов (плотности) гидратных новообразований.

Для фаз с высокой анизотрией формы частиц (C-S-H(I), C-S-H(II). Al-замещенный тоберморит) можно принять $n = 2,6$. Для фаз с умеренной анизотрией (гиллебрандит, ксонотлит, тоберморит, гиролит, фазы AFt и AFm) $n \approx 3$, для фаз с высокой степенью изометричности формы частиц (α - и γ -гидраты C_2S , фаза Y , C_3AH_6 гидрогранаты) $n = 4,3$. Значения всех необходимых в расчетах величин для важнейших случаев применения портландцемента и некоторых других вяжущих веществ в составе тампонажных материалов приведены в табл. I.20.

Главное затруднение при практическом пользовании этими методами расчетов заключается в определении степени гидратации вяжущего вещества (величины m) в практических условиях. Однако, когда скорость гидратации велика (например при повышенной температуре), m быстро достигает значений, близких к единице, член $(1-m)v_{\text{нц}} \rightarrow 0$ и точность расчетов возрастает. Не всегда известны также состав портландцементного клинкера и содержание добавок.

Расчеты по этим формулам целесообразно вести, например, для определения конечной прочности по результатам измерения ранней прочности и соответствующей ей степени гидратации. Зная табличные значения N , n и $v_{\text{нц}}$, можно экспериментально

Таблица 1.20. Значение эмпирических коэффициентов в формулах для цементного камня

Вязущее вещество	Условия твердения	Гидратная фаза	Главная структурообразующая фаза	b	$B_{гг}/Ц$	$B_{гк}/Ц$
C_3S	В портландцементе, $T < 120^\circ C$	C-S-H (II)	C-S-H (II)	0,25	0,19	0,32
$\beta-C_2S$	В портландцементе и шлаках	То же	То же	0	0,19	0
C_3A	В портландцементе, $T < 45^\circ C$	C_4AH_{13}	»	1	—	0,94
$C_3A + \text{гипс}$	То же, $T < 60^\circ C$, $\frac{SO_3}{C_3A + C_4AF} \geq 3$	Эттрингит	»	1	—	0,57
$C_4AF + \text{гипс}$	То же, $T < 100^\circ C$	AFI	»	1	—	0,54
C_3A	В портландцементе, $T > 60^\circ C$	C_3AH_6	»	1	—	0,40
C_4AF	То же, $T > 100^\circ C$	$C_3(AF)H_6$	»	1	—	0,28
$C_3S + SiO_2$ (кварц)	В цементно-диатомитовых и цементно-золевых смесях; $C/S = 0,5 \div 1,2$; $T < 160^\circ C$	C-S-H (I)	C-S-H (I)	0	0,16	—
$\beta-C_2S + SiO_2$ (кварц)	В цементно-, шлако-диатомитовых и золевых смесях, белитотрепельном цементе, $C/S = 0,5 \div 1,2$, $T < 160^\circ C$	То же	То же	1	0,16	—
$CH + SiO_2$ (кварц)	В известково-диатомитовых и золевых смесях, $C/S = 0,5 \div 1,2$, $T < 160^\circ C$	C-S-H (I)	»	0	—	—
$C_3S + SiO_2$ (кварц)	В цементно-песчаных смесях, $C/S = 0,5 \div 1,2$; $T < 160^\circ C$	C-S-H (I)	C-S-H (I)	0	0,16	—

расчета параметров поровой структуры, прочности и проницаемости

$\sigma_{\text{ц}},$ $\text{м}^2/\text{кг} \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{\text{гг}},$ $\text{м}^2/\text{кг} \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{\text{гк}},$ $\text{м}^2/\text{кг} \cdot 10^{-3}$	$\sigma_{\text{г}},$ $\text{м}^2/\text{кг} \cdot 10^{-3}$	$N_{\text{г}}$	$N_{\text{к}}$	$\sigma_{\text{ог}} (\sigma_{\text{ок}}),$ МПа	n	$\delta_{\text{г}},$ $\text{м}^2/\text{кг} \cdot 10^3$	$\delta_{\text{к}},$ $\text{м}^2/\text{кг} \cdot 10^3$	Примечание
0,32	0,41	0,45	0,67	1,89	0,49	1500	2,6	2	0,005	
0,30	0,41	0,45	0,67	2,66	0	1500	2,6	2	—	
0,33	—	0,55	—	—	3	—	—	—	0,05	
0,39	—	0,58	—	—	2,33	—	—	—	0,05	Связывается 1,9 кг $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 1 кг C_3A
0,32	—	0,58	—	—	2,7	—	—	—	0,05	
0,33	—	0,4	—	—	1,69	—	—	—	0,02	
0,26	—	0,4	—	—	1,96	—	—	—	0,02	
0,36	0,41	—	0,79	2,55	—	150	2,6	1	—	Связывается 0,5 кг SiO_2 с 1 кг C_3S
0,34	0,41	—	0,79	2,70	—	150	2,6	1	—	Связывается 0,35 кг SiO_2 с 1 кг C_3S
0,45	0,41	—	0,79	1,77	—	150	2,6	—	1	Связывается 0,8 кг SiO_2 с 1 кг $\text{Ca}(\text{OH})_2$
0,34	0,41	—	0,79	2,7	—	150	2,6	1	—	Связывается 0,5 кг SiO_2 с 1 кг C_3S

Продолжение табл. 1.20

Вяжущее вещество	Условия твердения	Гидратная фаза	Главная структуро- образующая фаза	δ	$V_{гг}/\%$	$V_{гк}/\%$
$\beta\text{-C}_2\text{S} + \text{SiO}_2$ (кварц)	В цементно- и шлако-песчаных смесях, белито- кремнеземистых цементях, $C/S =$ $= 0,5 \div 1,2$, $T <$ $< 160^\circ\text{C}$	C-S-H (I)	C-S-H (I)	0	0,16	—
$\gamma\text{-C}_2\text{S} + \text{S}$ (кварц)	В шлако-песча- ных смесях, $C/S = 0,5 \div 1,2$, $T < 160^\circ\text{C}$	»	»	0	0,16	—
$\text{C}_3\text{S} + \text{SiO}_2$ (кварц)	В цементно-пес- чаных смесях, $C/S = 0,8 \div 1,2$, $T = 160 \div 200^\circ\text{C}$	Тобермо- рит	Тобермо- рит	1	—	0,14
$\beta\text{-C}_2\text{S} + \text{SiO}_2$ (кварц)	В цементно- и шлако-песчаных смесях, белито- кремнеземистых цементях, $C/S =$ $= 0,8 \div 1,2$, $T =$ $= 160 \div 200^\circ\text{C}$	То же	То же	1	—	0,14
$\gamma\text{-C}_2\text{S} + \text{SiO}_2$ (кварц)	В шлако-песчаных смесях, $C/S =$ $= 0,8 \div 1,2$, $T =$ $= 160 \div 200^\circ\text{C}$	»	»	1	—	0,14
$\text{C}_3\text{S} + \text{SiO}_2$ (кварц)	В цементно-пес- чаных смесях, $C/S = 0,8 \div 1,2$, $T > 200^\circ\text{C}$	Ксонотлит	Ксонотлит	1	—	0,03
$\beta\text{-C}_2\text{S} + \text{SiO}_2$ (кварц)	В цементно-шла- ко-песчаных сме- сях, БКЦ, $C/S =$ $= 0,8 \div 1,2$, $T >$ $> 200^\circ\text{C}$	»	»	1	—	0,03
$\gamma\text{-C}_2\text{S} + \text{SiO}_2$ (кварц)	В шлако-песча- ных смесях, $C/S = 0,8 \div 1,2$, $T > 200^\circ\text{C}$	»	»	1	—	0,03

$v_{ц},$ м ² /кг · 10 ⁻³	$v_{гг},$ м ² /кг · 10 ⁻³	$v_{гк},$ м ² /кг · 10 ⁻³	$v_{г},$ м ² /кг · 10 ⁻³	$N_{г}$	$N_{к}$	$\sigma_{ог}(\sigma_{ок}),$ МПа	n	$s_{г},$ м ² /кг · 10 ³	$s_{к},$ м ² /кг · 10 ³	Примечание
0,32	0,41	—	0,79	2,8	—	150	2,6	1	—	Связывается 0,35 кг SiO ₂ с 1 кг C ₂ S
0,36	0,41	—	0,79	2,55	—	150	2,6	1	—	То же
0,34	—	0,4	—	—	1,37	900	3	—	0,5	Связывается 0,5 кг SiO ₂ и 0,06 кг Al ₂ O ₃ с 1 кг C ₃ S
0,32	—	0,4	—	—	1,4	900	3	—	0,5	Связывается 0,35 кг SiO ₂ и 0,04 кг Al ₂ O ₃ с 1 кг β-C ₂ S
0,35	—	0,4	—	—	1,34	900	3	—	0,5	То же
0,34	—	0,37	—	—	1,13	700	3	—	0,1	Связывается 0,8 кг SiO ₂ с 1 кг Са (ОН) ₂
0,32	—	0,37	—	—	1,18	700	3	—	0,1	Связывается 0,35 кг SiO ₂ с 1 кг C ₃ S
0,34	—	0,37	—	—	1,06	700				

определить σ и m , рассчитать σ_0 и использовать эту величину для расчета прочности при $m=1$. Для повышения точности расчета можно определить m и σ в два ранних момента времени, например через 1 и 2 или через 2 и 7 сут твердения или при разных В/Ц. По этим экспериментальным данным можно уточнить величину n , построив в логарифмических координатах графики зависимости

$$\sigma = f \left[\frac{N m v_{\text{иц}}}{v_{\text{иц}} + v_{\text{ж}} (\text{Ж/Ц}) + v_{\text{н}} (\text{И/Ц})} \right]. \quad (\text{I.45})$$

Тангенс угла наклона прямой, проведенной через две точки, дает уточненное значение n , а величина этого отношения при $\sigma=0$ показывает критическое значение концентрации новообразования, ниже которого связного твердого тела не образуется.

С помощью подобных расчетов можно без лабораторных исследований определить ориентировочно прочность цементного камня из растворов различного водосодержания, если известны прочность и степень гидратации при одном значении В/Ц.

При неизвестных эмпирических коэффициентах формулы (I.37) — (I.44) с успехом могут быть использованы для выбора путей регулирования прочности цементного камня и оценки степени влияния на нее различных факторов. Так, для применения с высоким Ж/Ц или при необходимости введения больших количеств инертного наполнителя желательно выбирать цементы, дающие продукты гидратации с низким значением n и высоким N . При этом прочность меньше снижается при уменьшении объемной доли вяжущего вещества в цементном камне. В то же время при низких значениях Ж/Ц образование фаз с высоким N может приводить к снижению прочности вследствие возникновения внутренних напряжений. В стесненных условиях возможно также прекращение гидратации.

Представляет большой практический интерес тот факт, что при

$$\frac{N m v_{\text{иц}}}{v_{\text{иц}} + v_{\text{ж}} (\text{Ж/Ц})} \approx 1$$

может быть получена высокая прочность цементного камня, сформованного фазами с высокой степенью изометрии формы частиц, т. е. α - и γ -гидратами C_2S , C_3AH_6 , гидрогранатами и т. д. Это означает, что при низких значениях Ж/Ц высокоосновные цементы могут образовывать прочный камень и при повышенных температурах. Высокая концентрация твердой фазы должна быть особенно благоприятной для цементов гидрогранатного типа. Это подтверждено экспериментально.

Для сугубо ориентировочных расчетов в табл. I.21 даны усредненные для важнейших промышленных цементов значения σ_0 , N и n .

Т а б л и ц а 1.21. Приближенные величины $v_{\text{нц}}$, σ_0 , N и n для промышленных цементов

Цемент	Температура твердения, °С	$v_{\text{нц}} \cdot 10^3$, м ³ /кг	σ_0 при сжатии, МПа	N	n
Портландцемент	22	0,32	100	2,1	2,6
	75	0,32	80	2,0	3,0
Гельцемент (20 % бентонита в массе цемента)	22	0,34	100	1,6	2,6
То же	75	0,34	80	1,6	3,0
Песчанистый портландцемент (25 % молотого кварцевого песка в массе цемента)	22	0,34	100	2,1	2,6
Песчанистый портландцемент (40 % молотого кварцевого песка в массе цемента)	160	0,35	900	1,2	3,0
Портландцемент с добавкой опоки (40 % в массе цемента)	22	0,36	100	2,2*	2,6
То же	75	0,36	100	2,2	2,6
»	160	0,36	900	1,2	3,0
Шлако-песчаный цемент	200	0,36	700	1,3	3,0
Известково-кремнеземистый цемент	75—200	0,45	1000	1,05	3,0

* После длительного твердения.

Деформативные свойства цементного камня

Цементный камень представляет собой упруговязкопластичное тело. Он имеет характерный график деформации под нагрузкой (рис. 24). В момент t_1 приложения нагрузки, вызывающей напряжение σ , происходит относительная деформация ε_1 , которой соответствует условно-мгновенный модуль упругости $E_1 = \sigma/\varepsilon_1$. В дальнейшем под действием неизменной нагрузки развивается деформация, называемая ползучестью, — цементный камень деформируется в течение нескольких лет. Если нагрузку снять в момент t_2 , то упругая деформация ε_1 исчезает со скоростью звука. Затем относительно медленно снимается деформация ε_2 , которой соответствует модуль медленной эластической деформации $E_2 = \sigma/\varepsilon_2$. Процесс снятия деформации ε_2 называется упругим последствием.

Остаточная деформация ε_3 остается как результат ползучести и пластичности. Эта необратимая деформация — следствие нарушения части контактов в структуре. Мгновенная пластическая (необратимая) деформация появляется, если приложенное напряжение превышает предел истинной упругости цементного камня. Чем «моложе» структура цементного камня, тем меньше

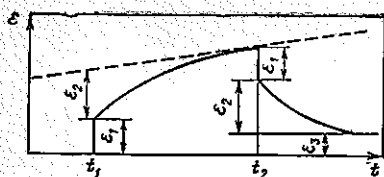


Рис. 24. График деформации портландцементного камня под нагрузкой

процессе твердения сходен с характером изменения прочности. Способность цементного камня к медленной эластической деформации, к пластической деформации и ползучести в процессе твердения уменьшается, но в дальнейшем, по мере «старения», может вновь увеличиться.

Зависимость этих свойств от параметров структуры цементного камня изучена значительно меньше, чем прочность камня. Для модуля упругости справедливо выражение

$$E_1 = E_0(1 - p_0)^p, \quad (1.46)$$

где E_1 — условно-мгновенный модуль упругости, МПа; E_0 и p — эмпирические коэффициенты; p_0 — коэффициент общей пористости.

Для цементного камня, сложенного гидросиликатами с выраженной анизометрией формы кристаллов (ксонотлит, тоберморит), $E_0 = 3,30 \cdot 10^4$ МПа, $p = 2$. Для цементного камня, содержащего большое количество минерального инертного наполнителя и негидратированных частиц, а также сложенного изометричными кристаллами, $E_0 = 7,6 \cdot 10^4$ МПа, $p = 4$, для портландцементного камня на поздней стадии твердения при температуре ниже 90°C $E_0 = 7,6 \cdot 10^4$ МПа, $p = 3$. Дисперсность и механические свойства наполнителя значительно больше влияют на величину модуля упругости, чем на прочность, поэтому приведенные выше значения эмпирических коэффициентов следует считать сугубо ориентировочными.

Объемные изменения в цементном камне

Помимо увеличения объема твердой фазы и сокращения объема пор в цементном камне в процессе твердения происходят объемные изменения, связанные как с химическими процессами, так и с физическими воздействиями окружающей среды. К объемным изменениям относятся контракция, набухание и усадка, самопроизвольное расширение.

Контракцией называется уменьшение суммарного объема системы в химических или физических процессах. Контракция свойственна многим процессам растворения (объем рас-

твора меньше суммы объемов растворителя и растворенного вещества) и гидратационного твердения минеральных вяжущих веществ.

В результате контракции сумма истинных объемов конечных продуктов химических процессов, приводящих к затвердеванию, меньше суммы объемов исходных продуктов. При этом объем твердой фазы в результате химических процессов, как правило, возрастает, а кажущийся объем затвердевшей системы, включающий поры, может увеличиваться или уменьшаться в зависимости от внешних условий.

По природе процессов контракцию разделяют на молекулярную и физическую.

Молекулярная контракция при гидратации минеральных вяжущих веществ объясняется в основном тем, что вода, входящая в состав новообразований, занимает в их кристаллической структуре меньший объем, чем в свободном состоянии, а расстояние между другими элементами кристаллической структуры (например Ca—O , Si—O) не меняется или изменяется незначительно. Поэтому, хотя удельный объем твердой фазы в результате гидратации увеличивается, это увеличение не компенсирует уменьшение объема свободной воды.

Молекулярная контракция ($\text{м}^3/\text{кг}$) для каждой реакции гидратации может быть рассчитана по выражению

$$K = \frac{M_{н1}v_{н1} + M_{н2}v_{н2} + \dots + M_{нn}v_{нn} - (M_{к1}v_{к1} + M_{к2}v_{к2} + \dots + M_{кn}v_{кn})}{M_{ит1} + M_{ит2} + \dots + M_{итn}}, \quad (1.47)$$

где $M_{н1}$, $M_{н2}$, ..., $M_{нn}$ — масса вступающих в реакцию компонентов исходного вещества, кг; $v_{н1}$, $v_{н2}$, ..., $v_{нn}$ — удельный объем компонентов исходного вяжущего вещества, $\text{м}^3/\text{кг}$; $M_{к1}$, $M_{к2}$, ..., $M_{кn}$ — масса новообразований, кг; $v_{к1}$, $v_{к2}$, ..., $v_{кn}$ — удельный объем новообразований, $\text{м}^3/\text{кг}$; $M_{ит1}$, $M_{ит2}$, ..., $M_{итn}$ — масса твердых компонентов исходного вяжущего вещества, кг.

Уравнения важнейших химических реакций гидратации, значения удельных объемов (величина, обратная плотности) портландцементных минералов и продуктов их гидратации приведены в справочных руководствах, некоторые из них даны в табл. 1.22.

Если известны состав портландцемента, уравнения реакций гидратации в данных условиях и степень гидратации отдельных минералов (масса вступивших в реакцию веществ), то может быть определена величина молекулярной контракции твердеющего портландцемента.

В качестве примера рассчитаем молекулярную контракцию при гидратации трехкальциевого силиката при степени гидратации $m=1$.

Т а б л и ц а 1.22. Данные для расчета и расчетные величины контракции при

Реакция гидратации	Плотность вещества, кг/м³				Удель	
	исходного		конечного		исход	
	формула	величина	формула	величина	формула	
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$	CaO H ₂ O	3320 1000	Ca(OH) ₂	2230	CaO H ₂ O	
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} =$ $= \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \times$ $\times 2\text{H}_2\text{O}$	C ₃ S H ₂ O	3200 1000	Ca(OH) ₂ C-S-H (II)	2230 2460	C ₃ S H ₂ O	
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	β-C ₂ S H ₂ O	3280 1000	C-S-H (II)	2460	β-C ₂ S H ₂ O	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 +$ $+ 18\text{H}_2\text{O} = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times$ $\times 19\text{H}_2\text{O}$	C ₃ A Ca(OH) ₂ H ₂ O	3040 2230 1000	C ₄ AH ₁₉	1810	C ₃ A Ca(OH) ₂ H ₂ O	
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 +$ $+ 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 10\text{H}_2\text{O} =$ $= 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{H}_2\text{O} +$ $+ 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C ₄ AF Ca(OH) ₂ H ₂ O	3770 2230 1000	C ₃ AH ₆ C ₃ FH ₆	2520 2800	C ₄ AF Ca(OH) ₂ H ₂ O	
твёрдый раствор C ₃ A (F) H ₉						
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} =$ $= 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C ₃ A H ₂ O	3040 1000	C ₃ AH ₆	2520	C ₃ A H ₂ O	
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 +$ $+ 19\text{H}_2\text{O} = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times$ $\times \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	C ₄ AF H ₂ O	3770 1000	C ₄ AFH ₁₉	2220	C ₄ AF H ₂ O	
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4 \times$ $\times 2\text{H}_2\text{O} + 16\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \times$ $\times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	C ₃ A Cs·H ₂ H ₂ O	3040 2310 1000	C ₃ ACsH ₁₈	1850	C ₃ A H ₂ O CsH ₂	
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 +$ $+ 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} +$ $+ 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 30\text{H}_2\text{O} =$ $= 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \times$ $\times 18\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \times$ $\times \text{CaSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ твёрдый раствор «AFm» (H ₁₈)	C ₄ AF CsH ₂ Ca(OH) ₂ H ₂ O	3770 2310 2230 1000	AFm (H ₁₈)	2020	C ₄ AF CsH ₂ Ca(OH) ₂ H ₂ O	
$6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{SiO}_2 \text{ (кварц)} =$ $= 6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ксонот- лит) + 5H ₂ O	Ca(OH) ₂ SiO ₂	2230 2650	C ₆ S ₆ H H ₂ O	2700 1000	Ca(OH) ₂ SiO ₂	

гидратации важнейших вяжущих веществ

Исходный объем вещества, м³/кг·10⁻⁴			Относительная масса вещества				Контракция		
Исходного		Конечного		Исходного		Конечного		Относительная, %	на единицу массы исходной твердой фазы, м³/кг·10⁻³
величина	формула	величина	формула	величина	формула	величина			
3,01 10	Ca (OH)₂	4,48	CaO H₂O	56 18	Ca (OH)₂	74	4,85	3,02	
3,13 10	Ca (OH)₂ C-S-H (II)	4,48 4,07	C₃S 3H₂O	228 54	C-S-H (II) Ca (OH)₂	208 74	6,00	3,30	
3,05 10	C-S-H (II)	4,07	C₂S 2H₂O	172 36	C-S-H (II)	208	2,36	1,19	
3,29 4,48 10	C₄AH₁₈	5,52	C₃A Ca (OH)₂ 18H₂O	270 74 324	C₄AH₁₈	668	17,17	22,28	
2,65 4,48 10	C₃AH₆ C₃FH₆	3,97 3,57	C₄AF 2Ca (OH)₂ 10H₂O	486 148 480	C₃AH₆ C₃FH₆	378 436	18,53	10,97	
3,29 10	C₃AH₆	3,97	C₃A 6H₂O	270 108	C₃AH₆	378	23,68	17,34	
2,65 10	C₄AFH₁₈	4,50	C₄AF 19H₂O	486 342	C₄AFH₁₈	828	20,80	20,15	
3,29 10 4,33	C₃ACsH₁₈	5,41	C₃A CsH₂ 16H₂O	270 172 288	C₃ACsH₁₈	730	10,38	12,86	
2,65 4,33 4,48 10	AF m (H₁₈)	4,95	C₄AF 2CsH₂ 2CH 30H₂O	486 344 148 540	2AFm (H₁₈)	1528	14,008	12,8	
4,48 3,77	C₆S₆H H₂O	3,70 10	6C₃ (OH)₂ 6SiO₂	444 360	C₆S₆H- 2H₂O	714 90	—5,79	—2,41	

Реакция гидратации	Плотность вещества, кг/м³				Удель	
	исходного		конечного		исход	
	формула	величина	формула	величина	формула	
5 [3CaO·SiO ₂] + 13SiO ₂ (кварц) + 15H ₂ O = = 3 [5CaO·6SiO ₂ ·5H ₂ O] (тоберморит)	C ₃ S SiO ₂ H ₂ O	3200 2650 1000	C ₅ S ₆ H ₅	2440	C ₃ S SiO ₂ H ₂ O	
5 [β-2CaO·SiO ₂] + 7SiO ₂ (кварц) + 10H ₂ O = 2[5CaO × 5SiO ₂ ·5H ₂ O] (тоберморит)	β-C ₂ S SiO ₂ H ₂ O	3280 2650 1000	C ₅ S ₆ H ₅	2440	β-C ₂ S SiO ₂ H ₂ O	
2 [3CaO·SiO ₂] + 4SiO ₂ (кварц) + H ₂ O = 6CaO × × 6SiO ₂ ·H ₂ O (ксонотлит)	C ₃ S SiO ₂ H ₂ O	3200 2650 1000	C ₆ S ₆ H	2700	C ₃ S SiO ₂ H ₂ O	
3 [β-2CaO·SiO ₂] + 3SiO ₂ (кварц) + H ₂ O = 6CaO × × 6SiO ₂ ·H ₂ O (ксонотлит)	β-C ₂ S SiO ₂ H ₂ O	3280 2650 1000	C ₆ S ₆ H	2700	β-C ₂ S SiO ₂ H ₂ O	
3CaO·SiO ₂ + 2SiO ₂ (диатомит) + 3H ₂ O = 3[CaO × × SiO ₂ × H ₂ O] [гидросиликат C-S-H (I)]	C ₃ S SiO ₂ H ₂ O	3200 2400 1000	CSH (I)	2430	C ₃ S SiO ₂ H ₂ O	
3 (γ-2CaO·SiO ₂) + 3SiO ₂ (кварц) + H ₂ O = 6CaO × × 6SiO ₂ ·H ₂ O (ксонотлит)	γ-C ₂ S SiO ₂ H ₂ O	2970 2650 1000	C ₆ S ₅ H	2700	γ-C ₂ S SiO ₂ H ₂ O	

Уравнение реакции . . . 3CaO·SiO₂ + 3H₂O = 2CaO·SiO₂·2H₂O + Ca (OH)₂

Масса реагирующих веществ, кг	228	18.3	208	74
Удельный объем, м³/кг × 10⁴	3,125	10	4,065	4,484
Объем веществ, м³ · 10⁴	712,5	540	844,6	331,8
Сумма объемов веществ, м³ · 10⁴:				
исходных	1252,5			
конечных			1177,3	
Контракция на единицу массы исходной твердой фазы, м³/кг	$\frac{(1252,5 - 1177,3) \cdot 10^{-4}}{228} = 3,298 \cdot 10^{-8}$			
Относительная контракция, %	$\frac{(1252,5 - 1177,3) \cdot 100}{1252,5} = 6$			

Исходный объем вещества м ³ /кг · 10 ⁻⁴				Относительная масса вещества				Контракция	
исходного		конечного		исходного		конечного		относитель- ная, %	на единицу массы исход- ной твердой фазы, м ³ /кг · 10 ⁻⁴
вели- чина	формула	вели- чина	формула	вели- чина	формула	вели- чина	формула		
3,13 3,77 10	C ₆ S ₆ H ₆	5,00	5C ₃ S 13SiO ₂ 15H ₂ O	1140 780 270	3C ₆ S ₆ H ₆	2190		2,50	1,2
3,05 3,77 10	C ₆ S ₆ H ₆	5,00	5C ₃ S 7SiO ₂ 10H ₂ O	860 420 180	2C ₆ S ₆ H ₆	1460		0,39	0,18
3,13 3,77 10	C ₆ S ₆ H	3,70	2C ₃ S 4SiO ₂ H ₂ O	456 240 18	C ₆ S ₆ H	714		-5,32	-1,92
3,05 3,77 10	C ₆ S ₆ H	3,70	3C ₃ S 3SiO ₂ H ₂ O	516 180 18	C ₆ S ₆ H	714		-9,6	-3,16
3,13 3,77 10	CSH (I)	4,12	C ₃ S 2SiO ₂ 3H ₂ O	228 120 54	3CSH(I)	402		5,60	2,82
3,37 3,77 10	C ₆ S ₆ H	3,70	3C ₃ S 3SiO ₂ H ₂ O	516 180 18	C ₆ S ₆ H	714		-5	-1,5

В данном случае молекулярная контракция составляет 6 % к объему исходных веществ.

Физическая контракция связана с межмолекулярным взаимодействием в жидкой фазе и на поверхности раздела фаз. Контракцией сопровождаются адсорбция, сольватация и некоторые другие процессы. Физическая контракция в твердеющих суспензиях вяжущих веществ может достигать значительных величин при большой удельной поверхности новообразований ($>10^4$ м²/кг), которая характерна для твердения при относительно невысокой температуре (<60 °C). При более высоких температурах образуются продукты гидратации с меньшей дисперсностью и с меньшей долей физической контракции.

При твердении портландцемента после полной гидратации суммарная контракция составляет $(5 \div 7) \cdot 10^{-5}$ м³/кг. Чем больше воды связывается при гидратации, тем больше контрак-

ция. Поэтому цементы, содержащие повышенное количество алюминатных и алюмоферритных минералов, имеют большую контракцию при твердении. Кинетика контракции соответствует кинетике гидратации.

Контракция вызывает уменьшение внешнего объема цементной суспензии только в начальный период, когда в ней еще не образовалась достаточно прочная структура. После этого контракция непосредственно не влияет на внешний объем твердеющего тела. В результате ее происходит поглощение жидкости из окружающей среды или частичное удаление воды из пор цементного камня, если окружающая среда не содержит жидкости.

Как следует из данных табл. 1.22, не все реакции фазообразования сопровождаются контракцией. В определенных условиях твердение может происходить с увеличением суммарного объема конечных продуктов по сравнению с объемом исходных веществ, т. е. с «отрицательной контракцией». Типичным случаем является затвердевание системы $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при высокой температуре, когда образуется ксонотлит. В реакции образования ксонотлита из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 вода не присоединяется, а выделяется, чем и объясняется «отрицательная контракция».

Отрицательная контракция может быть также при твердении цемента, затворенного на растворах солей, близких к насыщению. В результате расходования воды на гидратацию происходят пересыщение поровой жидкости по отношению к соли и выкристаллизация последней. При этом если при растворении соли наблюдалась контракция, то при кристаллизации ее из раствора происходит соответствующее увеличение объема, т. е. отрицательная контракция. То же проявляется при выведении из поровой жидкости сильно гидратированного иона в составе труднорастворимого осадка, например катиона магния в составе $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Контракция может быть причиной ряда негативных явлений при тампонажных работах. К ним относятся проникновение пластовых флюидов из окружающей среды в результате развития вакуума в поровой системе цементного камня, обезвоживание остатков глинистого раствора на непроницаемых породах и металле обсадных труб и др. Для уменьшения контракции при невысоких температурах твердения замещают в тампонажном цементе часть активного вяжущего вещества инертным материалом. При этом, однако, снижается прочность и ухудшаются некоторые другие свойства цементного камня. Заметно снижают контракцию добавки солей CaCl_2 и MgSO_4 , но они ускоряют схватывание и поэтому могут применяться только при пониженных температурах.

При высоких температурах контракцию можно снизить введением активных минеральных добавок, способствующих образованию ксонотлита, например эквимольярной смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 .

Несмотря на то что процессы гидратации и твердения цементного камня сопровождаются образованием дополнительного количества твердой фазы в порах уже сформировавшегося жесткого каркаса, увеличения объема, т. е. расширения цементного камня в результате «расталкивающего» действия новообразований, не наблюдается. Причина этого рассматривалась выше. Новообразования с большими размерами элементарной ячейки кристалла могут кристаллизироваться только в свободном поровом пространстве. Когда оно заполняется «цементным гелем», а поры геля — продуктами растворения вяжущего вещества в ионной форме (их нельзя еще назвать ни продуктами гидратации, ни новообразованиями), процесс гидратации останавливается.

Однако как капиллярно-пористое тело цементный камень чувствителен к изменению влажности окружающей среды. При неограниченном поступлении воды извне в поровое пространство цементного камня в процессе твердения наблюдается некоторое увеличение внешнего объема цементного камня, называемое набуханием (рис. 25). Удаление воды из пор цементного камня приводит к уменьшению его объема, называемому усадкой. Последняя связана с капиллярными явлениями, а также сжатием слоистых минералов при удалении межслоевой воды. Усадка, как и набухание, зависит от минералогического состава клинкера и содержания добавок. Склонность к этим деформациям возрастает при увеличении содержания алюмоферритных минералов и тонкодисперсных наполнителей, таких как глина, диатомит, опока, трепел. В отличие от контракции изменения внешнего объема цементного камня больше связаны с явлениями физического, чем химического, характера.

С повышением температуры твердения способность цементного камня к усадке и набуханию уменьшается. Некоторые цементы при повышенных температурах твердеют с усадкой даже

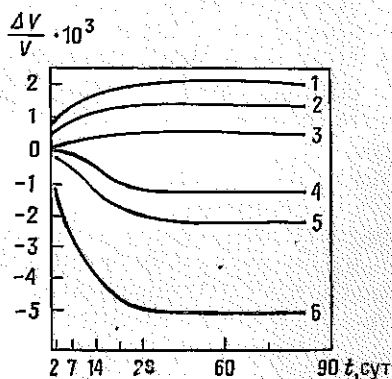


Рис. 25. Кривые изменения внешнего объема цементного камня из портландцемента при твердении в различных условиях:

1—3 — в воде; 4—6 — на воздухе; 1 и 6 — $В/Ц=0,55$; 2 и 5 — $В/Ц=0,5$; 3 и 4 — $В/Ц=0,45$

в воде. Усадочные деформации цементного камня тампонажных цементов нежелательны ввиду особой важности его изоляционных функций.

Неконтролируемое самопроизвольное расширение

Помимо равномерного объемного расширения, не сопровождающегося значительными внутренними напряжениями, в твердеющем цементном камне могут происходить процессы, сопровождающиеся неравномерным расширением и растрескиванием.

Оксидное расширение наблюдается в тех случаях, когда в портландцементном клинкере содержится недопустимо большое количество несвязанных оксидов кальция (более 2 % к массе клинкера) или магния (более 5 % к массе клинкера). В процессе обжига клинкера при обычных для производства портландцемента температурах 1400—1500 °C эти оксиды приобретают плотную структуру и очень медленно реагируют с водой. Образующиеся при этом соответствующие гидроксиды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ вызывают местное увеличение объема твердой фазы в уже сформировавшейся и потерявшей способность к пластической деформации структуре цементного камня. Это приводит к появлению внутренних напряжений и растрескиванию цементного камня.

Несвязанный оксид кальция в обожженном клинкере остается в тех случаях, когда для данной продолжительности и температуры обжига количество CaCO_3 в сырьевой смеси было больше допустимого (высокий коэффициент насыщения KH). В современном производстве это случается редко. Свободный оксид магния появляется в результате обжига сырьевой смеси с примесью магнезита или доломита. Такие примеси содержатся во всех карбонатных породах, поэтому для производства портландцемента выбирают те из них, в которых количество магниевых примесей ограничено.

Гипсовое расширение — следствие неправильной дозировки гипса. Если при помоле портландцемента гипса введено больше, чем может быть химически связано в фазы AFm и AFt на ранней стадии твердения, то, образуясь на поздней стадии твердения, эти фазы вызывают неравномерное расширение (их кристаллы имеют вид удлиненных призм или игл) и растрескивание цементного камня.

Щелочное расширение возникает при повышенном содержании в клинкере оксидов щелочных металлов. Оксиды связаны в алюмоферритной фазе, а также в сульфатах. Выделяясь в процессе гидратации, они вступают в химические реакции с активными минеральными и другими добавками и вызывают неравномерное расширение цементного камня.

Проницаемость для жидкостей и газов является следствием наличия в цементном камне связанной системы пор. Для характеристики свойства проницаемости цементного камня важны следующие обстоятельства:

в цементном камне имеются поры с очень широким диапазоном размеров — от 10^{-9} до 10^{-3} м;

поры цементного камня заполнены водой затворения, освобождение пор от воды может происходить при испарении в окружающую среду, поглощении ею воды и частично в результате контракции;

частицы, слагающие цементный камень («стенки» пор), несут электрический заряд и электростатически взаимодействуют с полярной жидкостью;

количественные характеристики пористости цементного камня непрерывно изменяются во времени — сначала непрерывно и интенсивно уменьшаются объем пор и их средний размер, а на поздних стадиях твердения и в процессе старения средний размер пор медленно увеличивается, причем скорость протекания этих процессов зависит от температуры.

В связи с указанными обстоятельствами фильтрация жидкостей и газов через цементный камень не подчиняется закону Дарси (за исключением фильтрации газа через полностью высушенный цементный камень). При небольших градиентах давления открыты для фильтрации только наиболее крупные капиллярные поры. В порах небольшого размера вода находится в электростатически связанном состоянии. По мере повышения градиента давления и сдвигового напряжения все большее число пор «включается» в процесс фильтрации. Однако вся вода в гелевых порах связана настолько прочно, что они оказываются практически нефiltrующими.

Поэтому точно измерить водопроницаемость, а также газ- или нефтепроницаемость водонасыщенного цементного камня невозможно. Достаточно точные для практики результаты удается получить при градиенте давления более 10 кПа/м. При этом можно считать, что фильтруют все капиллярные поры, в которых в связанном состоянии остается только вода в очень тонкой пленке, состоящей из трех-пяти молекулярных слоев.

Измеренная таким образом проницаемость зависит от относительного объема капиллярных пор (т. е. от коэффициента капиллярной пористости p_k), их среднего размера, формы и способа соединения, который упрощенно называют извилистостью. Если характеризовать проницаемость пористого тела коэффициентом проницаемости по Дарси

$$k = QL\eta/\Delta pF, \quad (I.48)$$

где k — коэффициент проницаемости, м^2 ; Q — расход фильтрующегося флюида, $\text{м}^3/\text{с}$; L — длина фильтрующего тела, м; η — вяз-

кость фильтрующегося флюида, Па·с; Δp — перепад давления, Па; F — площадь поперечного сечения фильтрующего тела, м².
 то зависимость проницаемости от параметров, характеризующих поровое пространство, в общем виде может быть выражена как

$$k = f_1(c) f_2(p) f_3(R), \quad (1.49)$$

где c — фактор формы; p — коэффициент пористости; R — средний радиус пор.

В результате обработки большого числа экспериментальных данных, выполненной в МИНГ им. И. М. Губкина К. А. Джабаровым, для цементного камня получена следующая зависимость:

$$k = 0,182 p_k^{4,75} R_k^2, \quad (1.50)$$

где R_k — среднеобъемный радиус капиллярных пор, м.

Величину R_k можно приближенно выразить через гидравлический радиус:

$$R_k = 2 \frac{v_{ж} (Ж/Ц) - (N-1) m v_{иц}}{B v_{иц} s_{иц} + c b m (1 + B_{гк}/Ц) s_{кр} + s_{и} (И/Ц) v_{и}}; \quad (1.51)$$

$$B = \{m[N_{гг} + (1-C) N_k - 1] + 1\}^2; \quad (1.52)$$

$$C = \frac{v_{ж} (Ж/Ц) - (N_{гг} - 1) m v_{иц}}{v_{ж} (Ж/Ц) + m v_{иц}}, \quad (1.53)$$

где $s_{иц}$, $s_{кр}$, $s_{и}$ — удельные поверхности соответственно исходного цемента, крупнокристаллических новообразований и инертного наполнителя.

Значения эмпирических величин даны в табл. 1.21.

Величина B отражает относительное увеличение условной поверхности частиц исходного цемента при их обрастании «цементным гелем» с «утопленными» в нем крупнокристаллическими гидратными новообразованиями. Величина C соответствует доле объема крупнокристаллических гидратных новообразований, оставшейся не поглощенной цементным гелем.

Анализ формул (1.50) — (1.53) раскрывает влияние таких факторов, как $Ж/Ц$, степени гидратации m , природы вяжущего вещества (значения N , $B_{гк}/Ц$), состава цемента, дисперсности (тонкость помола) исходного цемента.

На рис. 26 приведены экспериментальные кривые изменения водопроницаемости цементного камня.

Большое значение для определения проницаемости цементного камня имеет, например, тот факт, что два цементных камня при равной пористости могут иметь водопроницаемость, отличающуюся на несколько порядков. Это можно объяснить большой разницей в размере пор, которые в первую очередь зависят от размера и формы частиц гидратных новообразований.

Важно помнить, что в процессе твердения водопроницаемость снижается от 10^3 мкм² (жидкий цементный раствор) до

10^{-4} мкм² (цементный камень после продолжительного твердения).

Газопроницаемость высушенного цементного камня также ориентировочно может быть определена по формулам (1.50—1.53), при этом вместо p_k необходимо подставить p_0 [формула (1.20)], а в формулах (1.52) и (1.53) вместо величины $N_{гг}$ — выражение $(1-b)v_{гг}(1+B_{гг}/C)/v_{щц}$.

При наличии микротрещин водо- и газопроницаемость цементного камня значительно (на несколько порядков) возрастают, поэтому для сохранения низкой проницаемости необходимо воспрепятствовать каким-либо механическим нарушениям структуры, а также быстрому высушиванию при больших градиентах температуры и влажности с окружающей средой.

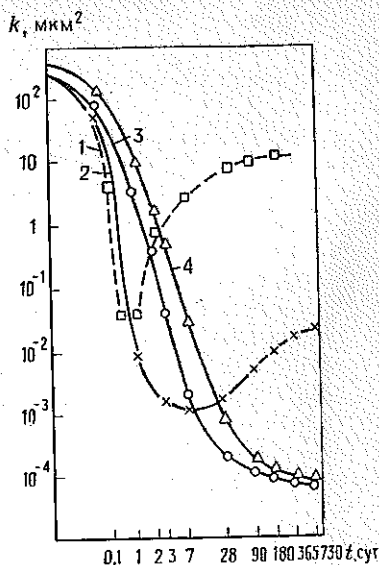


Рис. 26. Кривые изменения водопроницаемости цементного камня во времени при различной температуре твердения: 1 — 200 °C; 2 — 75 °C; 3 и 4 — 22 °C соответственно для $s=250$ и $s=360$ м²/кг

Химическая устойчивость цементного камня

Высокая реакционная способность портландцементного порошка, обуславливающая его способность к образованию твердеющих суспензий, не реализуется полностью в процессе образования цементного камня. Уровень остаточной химической активности слагающих цементный камень соединений по отношению к окружающей среде остается значительным, и это определяет его коррозионную стойкость. Слабая химическая устойчивость ко многим природным и искусственным средам — один из существенных недостатков портландцемента как тампонажного материала.

Большинство агрессивных по отношению к портландцементу веществ имеют неорганическое происхождение, органические вещества, как правило, менее агрессивны. Из неорганических соединений кислоты более агрессивны, чем щелочи. Это следует учитывать и при оценке агрессивности гидролизующихся солей. Наибольшую опасность представляют водные растворы коррозионных агентов, хотя во многих случаях наблюдается разрушение цементного камня в контакте с твердыми солевыми породами и с сухими газами, особенно если поры цементного камня заполнены водой.

По степени агрессивности в отношении цементного камня из портландцемента вещества, встречающиеся в недрах, можно расположить в следующем порядке (в сторону уменьшения):

газообразный сероводород при высоком (выше 10 МПа) давлении;

соли магния (хлориды более агрессивны, чем сульфаты);

растворенный сероводород;

растворенная уголекислота;

сульфиды щелочных металлов;

сульфаты (при невысоких температурах);

углекислый газ;

хлорид кальция при концентрации выше 20 г/дм³;

пластовые воды с $pH < 6$, особенно обладающие буферной емкостью;

хлорид натрия при концентрации выше 100 г/дм³.

Скорость коррозионных процессов зависит от многих факторов.

Концентрация агрессивного агента сложно влияет на скорость коррозии. В большинстве случаев с повышением концентрации коррозия ускоряется. Для некоторых агрессивных сред существуют предельные концентрации, например, сульфатов, ниже которых коррозия невозможна. Величина предельных концентраций зависит от многих внешних факторов. Важную роль играет присутствие других веществ, в том числе имеющих собственную агрессивность. Так, хлориды могут ослаблять агрессивность сульфатов.

Температура ускоряет большинство коррозионных процессов, но имеются и исключения; например, сульфаталюминиевая коррозия прекращается при температуре выше 100 °С.

Давление ускоряет коррозию, если процессы коррозии сопровождаются молекулярной контракцией.

Проницаемость цементного камня для большинства коррозионных процессов — важнейший фактор, ускоряющий коррозию. Однако при осмотическом механизме коррозионное разрушение наступает только после потери цементным камнем гидравлической проницаемости.

Геометрические размеры цементного камня, прежде всего его модуль поверхности (отношение поверхности тела к его объему), имеют большое значение.

Механическое напряжение ускоряет коррозию.

Многообразие, взаимосвязь и сложность учета всех этих факторов, а также невозможность наблюдения затрудняют оценку скорости коррозии в подземных сооружениях. Исследования в условиях, близких к натурным, указывают на возможность полного разрушения цементного камня при контакте с газообразным сероводородом при 30 МПа в течение 1—2 мес с концентрированными растворами магниезальных солей в течение 2—3 мес, в сероводородной воде через 6 мес — 1 год, в суль-

фатных и хлоридных средах значительное снижение прочности наступает через 3—5 лет.

Вначале контакт с большинством агрессивных агентов вызывает ускорение твердения, увеличение прочности по сравнению с твердением в неагрессивной среде. Это неоднократно приводило к ошибочному заключению о безвредности или даже полезности среды, в действительности являющейся агрессивной.

При фильтрации растворов солей и пластовых вод сначала наблюдается снижение проницаемости цементного камня, затем происходят растрескивание и увеличение проницаемости. Во многих агрессивных средах разрушению предшествует увеличение объема цементного камня. На рис. 27 приведены характерные случаи разрушения цементного камня пластовыми средами.

Выделяют несколько видов коррозионных процессов.

Коррозия выщелачивания происходит вследствие способности продуктов гидратации минералов портландцемента к гидролизу. Они представляют собой водные силикаты, алюминаты и ферриты кальция, а также гидроксид кальция. Большинство соединений в цементном камне устойчиво при $\text{pH} > 11$ и в присутствии определенной концентрации ионов кальция. При отсутствии химической агрессии необходимое значение pH и концентрация ионов кальция обеспечиваются наличием в порах цементного камня и у его поверхности (если он находится в воде) насыщенного раствора гидроксида кальция, образующегося в результате выделения гидроксида кальция при гидролизе клинкерных минералов. Однако обновления пресной или мягкой воды у поверхности цементного камня достаточно для медленного его разрушения в результате постепенного вымывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и последующего разрушения других соединений.

Растворимость гидроксида кальция в воде составляет около $1,8 \text{ кг/м}^3$, поэтому большая часть его находится в порах цементного камня в виде кристаллов минерала портландита — $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Раствор имеет $\text{pH} > 12$. Если в воде присутствуют



Рис. 27. Образцы цементного камня, разрушенные в среде газообразного сероводорода

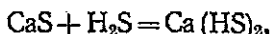
вещества, повышающие растворимость, ускоряющие растворение и удаление $\text{Ca}(\text{OH})_2$, например NaCl , то коррозия значительно усиливается.

Разложение гидроалюмоферритов кальция начинается при уменьшении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до $1,08 \text{ кг/м}^3$, а гидросиликатов кальция — при $0,07 \text{ кг/м}^3$. При этом минералы цементного камня растворяются инконгруэнтно, т. е. с разложением, выделяя в поровую жидкость $\text{Ca}(\text{OH})_2$, пока не будет достигнута концентрация, необходимая для устойчивого существования данного соединения. Если же $\text{Ca}(\text{OH})_2$ продолжает выноситься фильтрующей или омывающей водой, то происходит дальнейшее разложение гидроалюминатов и гидросиликатов с образованием в качестве конечных фаз гидрогелей кремния и алюминия (коллоидных гидроксидов).

Схема реакции разложения гидросиликатов следующая:

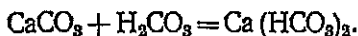
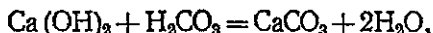


Кислотная коррозия характерна для сред, содержащих кислоты, которые образуют с гидроксидом кальция хорошо растворимые соли. Например, в пластовых водах, природном газе часто содержится сероводород H_2S , который вызывает интенсивную кислотную коррозию тампонажных цементов. При этом протекают следующие реакции:



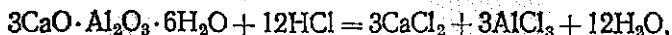
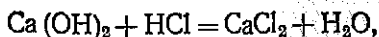
где $\text{Ca}(\text{HS})_2$ — гидросульфид кальция, он хорошо растворяется в воде и вымывается из цементного камня.

По такой же схеме протекает уголекислотная коррозия:



Гидрокарбонат кальция хорошо растворим и вымывается водой.

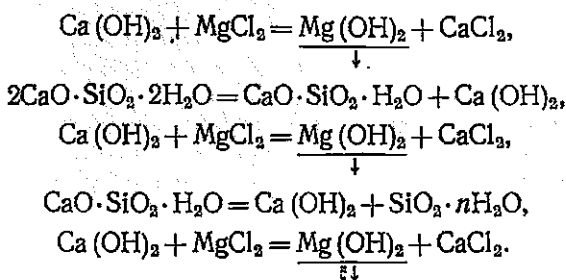
В дальнейшем разрушение происходит по той же схеме, что и при коррозии выщелачивания. При действии сильноокислых сред (растворы сильных кислот) может произойти полное разложение цементного камня, например, в ходе реакций



При этом образуются растворимые соли кальция, алюминия и железа, а также рыхлая масса гидрогеля кремниевой кислоты. Такие среды встречаются в промышленных отходах, закачиваемых в глубокозалегающие горизонты.

Кислотная коррозия может происходить также под действием кислых солей, а также солей сильных кислот и слабых оснований, растворы которых имеют пониженные значения pH. Так, в пластовых водах, содержащих большое количество хлорида кальция, наблюдается коррозия, сопровождающаяся растворением $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Магнезиальная коррозия часто наблюдается в контакте с пластовыми водами, содержащими ион Mg^{2+} . Схематично она протекает по уравнениям



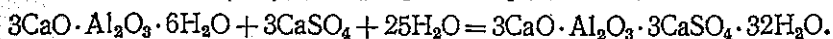
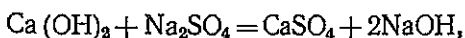
Раствор, находящийся в равновесии с труднорастворимым $\text{Mg}(\text{OH})_2$, имеет $\text{pH} = 10,5$. Это ниже значений, необходимых для устойчивого существования почти всех соединений, слагающих цементный камень. Поэтому соединения разлагаются с выделением $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который снова вступает в реакцию с MgCl_2 , и так продолжается до тех пор, пока не разложатся все соединения цементного камня.

Кристаллизационная коррозия цементного камня протекает в поровом объеме. С этим связано прохождение специфических процессов коррозии, вызванных ростом в порах кристаллов, образующихся в результате химического взаимодействия агрессивной среды с веществами цементного камня.

К таким коррозионным процессам относится часто встречающаяся сульфатная коррозия, вызванная проникновением в поры цементного камня ионов SO_4^{2-} . Они реагируют с ионами Ca^{2+} , растворенными в поровой жидкости, с образованием двухводного сульфата кальция — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворимость этого соединения составляет около $2,1 \text{ кг/м}^3$ при 18°C и $1,6 \text{ кг/м}^3$ при 100°C . Кристаллизуясь в порах цементного камня, двухводный сульфат кальция образует вытянутые в одном направлении столбчатые кристаллы. Их рост, ограниченный стенками пор, сопровождается появлением кристаллизационного давления. Когда его величина превышает прочность контактов между элементами, связи элементов цементного камня разрушаются. Эта разновидность сульфатной коррозии называется гипсово-сульфатной коррозией.

Сульфат-ион вступает в реакцию также с фазой AFm и фазой гидрограната и образует в присутствии достаточного количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ этtringит — гидросульфалоуминат кальция

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$. Рост кристаллов этtringита, вытянутых в одном направлении, в порах сформировавшейся структуры цементного камня вызывает внутренние напряжения и его разрушение. При этом протекают реакции



Эта разновидность сульфатной коррозии называется сульфоалюминатной коррозией. Для ее возникновения нужна значительно меньшая концентрация сульфат-иона ($0,25 \text{ кг/м}^3$), чем для гипсовой коррозии. Чем выше содержание Al_2O_3 и CaO в портландцементном клинкере, тем сильнее подвержен цементный камень сульфатной коррозии.

Особенность этого вида коррозии — значительное ослабление ее с повышением температуры. Выше 60°C этtringит не образуется, вместо него появляется моносulfатная форма, аналогичная фазе *AFm* и характеризующаяся меньшим объемом вновь образующейся твердой фазы и меньшей величиной кристаллизационного давления. При температуре выше 100°C значительно уменьшается вероятность образования и моносulfатной формы. Опасность возникновения сульфатной коррозии уменьшается при одновременном присутствии хлоридов, если их концентрация превышает 50 кг/м^3 в пластовой воде. Поэтому в сильноминерализованных пластовых водах глубокозалегающих горизонтов сульфатная коррозия обычно не наблюдается.

Менее характерны, но также возможны в определенных условиях коррозионные процессы, вызванные образованием другой комплексной соли: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Кристаллизационным давлением может сопровождаться выпадение некоторых малорастворимых сульфидов.

Коррозия катионного обмена заключается в замещении в кристаллических структурах алюминатов и силикатов кальция алюминатами и силикатами натрия, если последний имеет высокую концентрацию в контактирующей с цементным камнем среде, как это часто наблюдается в сильноминерализованных пластовых водах. В результате вместо малорастворимых силикатов и алюминатов кальция образуются хорошо растворимые силикаты и алюминаты натрия, цементный камень при этом медленно размягчается.

Многие природные среды, контактирующие с цементным камнем, вызывают не один, а несколько видов коррозионных процессов, накладывающихся друг на друга или протекающих последовательно, усиливающих или ослабляющих при взаимодействии.

Сероводородная коррозия — один из наиболее сложных коррозионных процессов. В сероводородсодержащих пластовых водах наблюдается кислотная коррозия с вымыванием хорошо растворимого гидросульфида кальция. Однако раз-

рушение в сероводородной среде протекает значительно быстрее, чем это происходило бы при только кислотной коррозии.

Сероводород — сильный восстановитель. Между тем в цементном камне содержится трехвалентное железо, которое при взаимодействии с сероводородом переходит в двухвалентное. Этот процесс захватывает фазы AFm и Aft , которые могут составлять до 40 % объема цементного камня. Переход трехвалентного иона железа в двухвалентный приводит к разрушению этих структурных элементов. Получающийся при этом сульфид железа FeS заполняет поры цементного камня, образуя в наружном его слое полупроницаемую перегородку и вызывая осмотические явления, которые сопровождаются ростом осмотического давления, что также способствует разрушению. Восстанавливая железо, сероводород в свою очередь окисляется до элементарной серы и затем до сульфатной, образуя ион SO_4^{2-} , который вызывает сульфатную коррозию. Этим многообразием коррозионных процессов объясняются и высокая скорость разрушения цементного камня, и трудность его защиты в среде сероводорода.

Коррозия в концентрированных солевых средах наблюдается при контакте цементного камня с галитом, карналлитом, бишофитом. Насыщение поровой жидкости этими солями приводит к тому, что в результате расходования воды на гидратацию раствор становится перенасыщенным и соли выкристаллизуются в порах. Сначала это приводит к снижению проницаемости и повышению прочности цементного камня, но затем он разрушается в результате кристаллизационного давления. При высокой концентрации магния во внешнем слое цементного камня откладывается гидроксид магния, придающий этому слою свойства полупроницаемой перегородки. Развивающееся осмотическое давление вызывает внутренние напряжения, являющиеся в данном случае причиной коррозионного разрушения.

Интересно отметить, что при небольшой концентрации сульфат магния более опасен, чем хлорид магния, при высокой концентрации. — напротив. В процессе взаимодействия с сульфатом магния одновременно с магниевой протекает сульфатная коррозия. При небольшой концентрации это ускоряет разрушение цементного камня, при высокой концентрации присутствие сульфат-иона, напротив, замедляет разрушение, так как образование микротрещин, вызванное кристаллизацией двухводного сульфата кальция, нарушает полупроницаемую перегородку и препятствует развитию осмотического давления.

Деструктивные явления при замерзании поровой жидкости

При температуре окружающей среды ниже 0 °C возникает опасность замерзания поровой жидкости. Так как в ней содержатся растворимые вещества, вода в порах замерзает при тем-

пературе ниже 0 °С. При температуре, близкой к нулю, вода замерзает в крупных капиллярных порах. В порах, близких по размерам к промежуточным, вода замерзает при температуре около —10 °С, в гелевых порах она остается в неизменном состоянии и при этой температуре. Причина нарушения структуры цементного камня — одновременность замерзания воды в порах различного размера. В результате этого возникают участки защемленной воды, при увеличении объема которой в процессе перехода в твердое состояние возникают давления, вызывающие микроразрывы в структуре. Чем меньше в структуре цементного камня капиллярных пор, тем меньше опасность замораживания. Особенно опасно попеременное замораживание и оттаивание, когда разрушающие силы действуют многократно.

Деструктивный эффект замораживания особенно велик на ранней стадии твердения, когда основной структурный каркас уже сформировался, но еще сохраняется большой объем капиллярных пор. В процессе твердения сокращается объем капиллярных пор, уменьшается количество воды, способной к замерзанию, увеличиваются число и прочность контактов между элементами структуры, при этом снижается степень нарушения структуры при замерзании воды в порах. Поэтому камень большей морозостойкости образуют быстрогидратирующиеся цементы.

§ 2. КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Защита цементного камня от корродирующего действия высокоминерализованных пластовых вод и кислых газов (H_2S и CO_2) — трудная задача. Применение защитных покрытий невозможно, а специальное повышение плотности цементного камня с целью защиты от коррозии технологически затруднено. Эти два приема наиболее часто применяются для защиты портландцементного бетона в сооружениях на поверхности. Пластовые флюиды более агрессивны, чем природные среды на поверхности, а тонкое цементное кольцо в заколонном пространстве скважин и закрепном пространстве шахт более уязвимо, чем элементы других гидротехнических сооружений. Поэтому практически единственной мерой защиты является применение цемента с повышенной коррозионной устойчивостью.

Пуццолановые цементы

Пуццолановые цементы, содержащие гидравлически активные кислые минеральные добавки, образуют цементный камень повышенной сульфатостойкости. Эти добавки способны связывать гидроксид кальция, выделяющийся при гидролизе цементных минералов, понижать его равновесную концентрацию и препятствовать тем самым образованию гидросульфатоалюмината кальция, вызывающему разрушение цементного камня.

К материалам, обладающим пуццоланизирующим действием, относятся вулканические туфы, трассы и пемзы, кремнеземистые породы осадочного происхождения, прокаленные глинистые породы (глиежи), пылевидные золы бурых и каменных углей и др. В составе тампонажных цементов используются почти все известные пуццолановые добавки, однако лучшая и наиболее широко применяемая — пылевидные золы углей и сланцев. В отличие от других пуццолановых добавок она не требует повышения водосодержания вследствие невысокой водопотребности. Это имеет большое значение при опасности возникновения коррозии, так как увеличение водосодержания раствора неизбежно приводит к росту проницаемости образующегося камня.

Пуццолановые цементы обеспечивают повышение стойкости к сульфатной коррозии и коррозии выщелачивания. Оба эти вида коррозии более опасны при низких и нормальных, чем при повышенных, температурах. Пуццолановые цементы, особенно с кремнеземистыми добавками осадочного происхождения, обладают худшей стойкостью против магниальной коррозии, чем обыкновенный портландцемент. Несколько лучше в этих средах применять цементы с добавкой пылевидной золы.

Глиноземистый и гипсоглиноземистый цементы

Глиноземистый цемент — быстротвердеющее вяжущее вещество, получаемое при тонком помоле продуктов спекания или плавления сырьевой смеси, состоящей из боксита и извести (известняка). Глиноземистый цемент состоит в основном из низкоосновных алюминатов кальция, иногда в него вводят до 20—30 % кислого доменного гранулированного шлака. При этом снижается стоимость цемента, уменьшаются усадка и тепловыделение при твердении.

Химический состав различных глиноземистых цементов колеблется в широких пределах (массовые доли, %): Al_2O_3 — 30—50; CaO — 35—45; SiO_2 — 5—15; Fe_2O_3 — 5—15; TiO_2 — 1,5—2,5; MgO — 0,5—1,5; SO_3 — 0—1,25; K_2O — 0—0,4; Na_2O — 0—0,6. Химический состав зависит от состава сырья и способа производства. При получении глиноземистого цемента способом плавки в доменной печи в восстановительной атмосфере железо содержится в небольшом количестве в виде FeO и металлического железа, а в цементе, получаемом спеканием в окислительной среде, содержится до 16—30 % оксидов железа, при этом преобладает Fe_2O_3 .

В зависимости от химического состава шихты при полной кристаллизации клинкерного расплава глиноземистого цемента образуются следующие минералы: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Высокоглиноземистый цемент — цемент, в котором содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 > 72\%$ и главный минерал $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA}_2)$.

Высокая прочность глиноземистого цемента обеспечивается соединением $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, которое очень быстро гидратируется. Соединение $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ также дает камень значительной прочности, которая со временем снижается вследствие перехода гексагональных гидратов в кубическую шестиводную форму.

При наличии оксида кремния в составе глиноземистого цемента появляется $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и геленит. Образование значительного количества этих минералов приводит к снижению качества глиноземистого цемента. Оксиды железа образуют непрерывный ряд твердых растворов $\text{C}_6\text{A}_2\text{F} - \text{C}_2\text{F}$. MgO может образовать шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, а иногда и периклаз или окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Оксид алюминия Al_2O_3 обеспечивает плавление шихты при температуре производства глиноземистого цемента и входит в состав низкоосновных алюминатов — носителей вяжущих свойств глиноземистого цемента. Содержание Al_2O_3 должно быть не менее 30—32 % во избежание образования $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, имеющего низкую прочность. Однако если Al_2O_3 содержится больше 50 %, то прочность также падает вследствие образования алюминатов кальция типа CA_2 и CA_3 . Если CaO составляет менее 40 %, то образуется в основном CA , а если более 40 %, то наряду с CA появляется C_{12}A_7 .

Оксиды железа n в количестве 5—10 % положительно влияют на процесс плавки шихты и кристаллизацию новообразований, однако если их содержится больше 15 %, то качество глиноземистого цемента резко ухудшается. Содержание 3—5 % SiO_2 способствует плавлению шихты и полному протеканию процесса минералообразования. Если количество SiO_2 превышает 10 %, качество глиноземистого цемента снижается вследствие образования низкоосновных силикатов кальция и геленита. Содержание свыше 1 % таких оксидов, как MgO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , отрицательно влияет на свойства глиноземистого цемента.

Основные свойства глиноземистого цемента определяют минералы — алюминаты. В зависимости от количества CaO глиноземистые цементы делятся на две группы: высокоизвестковые, в которых содержится более 40 % CaO , и малоизвестковые, в которых содержится менее 40 % CaO . В высокоизвестковых глиноземистых цементах кроме $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ находится значительное количество $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, а в низкоизвестковых — $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Однокальциевый алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA})$ состоит из 35,5 % CaO и 64,5 % Al_2O_3 . Температура его плавления 1600 °С. Он трудно поддается кристаллооптическому определению вследствие мелкокристаллической структуры и образования двойников. При получении глиноземистого клинкера методом спекания в окислительной среде CA образует твердые растворы с Fe_2O_3 и однокальциевым ферритом. CA способен растворять в себе до 10 % Fe_2O_3 и 15 % однокальциевого феррита.

В зависимости от химического состава шихты, условий обжига (плавление или спекание) и охлаждения кристаллы $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ приобретают различную форму. При быстром охлаждении расплава однокальциевый алюминат кристаллизуется в скелетных формах, вследствие чего образуется тонкозернистая масса СА, пронизанная кристаллами геленита. Образование кристаллов $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ускоряется при введении в шихту борного ангидрида и фтористых соединений.

Двенадцатикальциевый семиалюминат $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_{12}\text{A}_7)$ встречается в глиноземистых цементах в двух модификациях: устойчивой и неустойчивой. В этом минерале содержится 48,53 % СаО и 51,47 % Al_2O_3 . В восстановительной среде кристаллы C_{12}A_7 имеют травянисто-зеленую окраску. В цементах, полученных плавлением в окислительной среде и содержащих Fe_2O_3 , зеленые кристаллы $\alpha\text{-C}_{12}\text{A}_7$ обычно не встречаются. В этих условиях образуется α' -модификация C_{12}A_7 , которая неустойчива в чистых двойных расплавах. Значительно легче она образуется в системах, содержащих SiO_2 .

Кристаллизуется α' -модификация C_{12}A_7 в виде бледно-зеленых таблитчатых или игольчатых кристаллов, собранных в сферолиты. При нагревании она переходит в устойчивую α -модификацию. При очень большом количестве C_{12}A_7 глиноземистый цемент быстро схватывается, что затрудняет использование его на практике. Если содержание C_{12}A_7 небольшое (до 20 %), твердение глиноземистого цемента ускоряется.

Однокальциевый двухалюминат $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA}_2)$ состоит из 21,6 % СаО и 78,4 % Al_2O_3 . При температуре 1770 °С он incongruently плавится, разлагаясь на Al_2O_3 и расплав. Однокальциевый двухалюминат существует в двух модификациях. Устойчивая форма CA_2 кристаллизуется в моноклинной системе. Ее твердость 6,5. Неустойчивая модификация CA_2 в технических продуктах не встречается. Она образуется при очень быстром охлаждении расплава. При добавлении к чистому однокальциевому двухалюминату 30—35 % СА получают продукт, равноценный чистому однокальциевому алюминату. По прочности цементного камня лучшим был бы цемент, состоящий из 67 % СА и 33 % CA_2 .

В однокальциевом шестиалюминате $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA}_6)$ содержится 9,35 % СаО и 90,65 % Al_2O_3 . Он образует гексагональные кристаллы. Его плотность 3310—3420 кг/м³.

Сырьевые материалы для производства глиноземистого цемента — известняк и боксит, хотя глиноземсодержащие породы очень распространены в природе. Боксит принадлежит к группе природных минералов, известных под названием латериты. Эти породы представляют собой глиноподобную массу различных плотностей и цвета.

По структуре бокситы — это механическая смесь коллоидных оксидов алюминия, железа и титана. Оксид алюминия Al_2O_3 образует бемит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, диаспор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и

гидраргиллит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Примесями чаще всего являются оксиды железа и глины. Качество бокситов как сырья для глиноземистого цемента определяется коэффициентом качества, который представляет собой отношение содержания Al_2O_3 к SiO_2 . Для производства глиноземистого цемента применяются бокситы марок Б-2, Б-3 и Б-7 с коэффициентом качества соответственно 7; 5; 5,6.

В известняке, который используется для получения глиноземистого цемента, должно быть ограничено содержание примесей: SiO_2 — до 1,5 % и MgO — до 2 %.

Существуют два способа производства глиноземистого цемента: спекания и плавления. При обжиге до спекания можно использовать вращающиеся и шахтные печи, а также спекательные решетки. Тщательно измельченная и хорошо перемешанная смесь боксита и известняка обжигается до спекания при температуре 1150—1250 °С. Полученный продукт подвергается помолу в шаровых мельницах. Можно применять как сухой, так и мокрый способ производства. При обжиге в шахтных печах шихту надо брикетировать.

При спекании возникают трудности, связанные с небольшим интервалом плавкости шихты глиноземистого цемента. Поскольку присадка золы существенно снижает качество глиноземистого цемента, обжиг целесообразно проводить с использованием газа или мазута. Для получения глиноземистого цемента способом спекания требуются более чистые бокситы с небольшим количеством SiO_2 (до 8 %) и Fe_2O_3 (до 10 %). Высокие требования к качеству сырья препятствуют распространению способа спекания, несмотря на меньший расход топлива и более легкую размалываемость клинкера.

Более распространен способ производства глиноземистого цемента плавлением. Для этого используют вагранки, электрические и доменные печи, а также конвертеры. В состав шихты кроме боксита и извести входят кокс и металлическая стружка. Кокс способствует восстановлению SiO_2 до кремния. В дальнейшем в процессе электроплавки кремний образует ферросилиций, который легко отделяется вследствие различной плотности (ферросилиций — 6500 кг/м³, а высокоглиноземистый шлак — 3000 кг/м³). Ферросилиций и глиноземистый расплав при температуре 1550—1650 °С периодически выпускают через летки в изложницы. Электроплавка дает возможность получать из низкосортных бокситов качественный глиноземистый цемент. В электропечах можно получать глиноземистый цемент и в окислительной атмосфере. При этом в шихту не вводят кокс и резко повышают требования к бокситу в отношении содержания SiO_2 .

При доменном способе получения чугуна и глиноземистого расплава шихта составляется из железистого боксита, известняка, металлического лома и кокса. В верхней части печи образуется глиноземистый расплав ($T=1600\div1700$ °С), в нижней — чугун ($T=1450\div1550$ °С). При доменном способе коли-

чество Fe_2O_3 в боксите не ограничивается, а количество SiO_2 должно быть небольшим, так как кремнезем восстанавливается незначительно. Коэффициент качества боксита должен быть не менее 7.

Глиноземистый цемент охлаждают по строго заданному режиму. До температуры примерно 1400°C он должен охлаждаться быстро, чтобы геленит не успел закристаллизоваться и остался в гидравлически более активном стекловидном состоянии. Дальнейшее охлаждение должно проходить медленно, так как активность низкоосновных алюминатов в кристаллическом состоянии значительно выше, чем их стекловидных аналогов.

При гидратации низкоосновных алюминатов кальция вначале образуется гидроалюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который затем переходит в $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с выделением гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в форме гиббсита. Гидратация $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию гексагонального гидроалюмината $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$. Все эти гидраты метастабильны и постепенно переходят в кубический гидроалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гиббсит. Процесс перекристаллизации вызывает постепенное снижение прочности цементного камня.

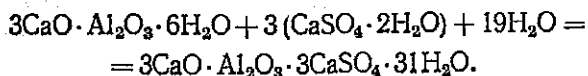
Растворы из глиноземистого цемента отличаются быстрым схватыванием и быстрым твердением, особенно при низких температурах. Они значительно превосходят в этом отношении портландцемент. Глиноземистый цемент выпускается в небольших количествах и значительно дороже портландцемента. Одна из особенностей его — высокая стойкость в агрессивных средах. Помимо меньшей химической активности низкоосновных гидроалюминатов кальция и гиббсита к кислым средам по сравнению с гидратными соединениями портландцемента, большую роль играет уплотняющее действие гидроксида алюминия, который делает камень из этого цемента менее проницаемым для агрессивной среды.

Отсутствие свободного гидроксида кальция предохраняет глиноземистый цемент от сульфатной коррозии. Его получают большей частью из шлаков доменного процесса, проходящего в восстановительной среде. Поэтому он не вступает в реакции окисления — восстановления с сероводородом.

Применение глиноземистого цемента для цементирования скважин ограничено отрицательным действием на него высокой температуры. Он может применяться только в «холодных» скважинах, где статическая температура на забое не превышает $20\text{—}25^\circ\text{C}$. При более высоких температурах значительно ускоряются процессы перекристаллизации гидроалюминатов и прочность камня резко снижается. Это — единственный из всех других тампонажных материалов стойкий против сероводородсодержащих пластовых вод и газов.

Прибавляя к глиноземистому цементу 25—30 % сульфата кальция в виде гипса или ангидрита, получают гипсоглинозе-

мистый цемент. В основе процесса его затвердевания лежит образование этtringита:



Цементный камень из гипсоглиноземистого цемента устойчив при температуре до 60 °С и в сульфатных средах, но не устойчив при действии сероводорода и солей магния.

Карбонатный цемент

Экспериментально была установлена высокая стойкость в сульфатсодержащих минерализованных пластовых водах кислотнорастворимого карбонатного цемента, содержащего 40—45 % измельченного карбоната кальция. Этот цемент применяется в тех случаях, когда нужно поставить временный мост или удалить часть цементного стакана. При обработке соляной кислотой этот цемент быстро растворяется.

Благоприятное действие карбоната кальция на стойкость портландцемента может быть объяснено реакцией карбоната с алюмосодержащими минералами клинкера. При этом образуется карбоалюминат кальция — $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, алюминатная составляющая цементного камня оказывается химически связанной до вступления его в контакт с сульфатами внешней среды.

Песчанистый портландцемент

Более высокая стойкость в пластовых водах, содержащих соли магния, характерна для портландцемента с добавкой 30—50 % кварцевого песка при твердении в условиях невысоких температур. Добавка кварцевого песка весьма эффективна в условиях сульфатной коррозии при повышении температуры до 40—50 °С. Увеличивая стойкость, добавка песка несколько уменьшает начальную прочность и замедляет схватывание.

Шлакопортландцемент

Шлакопортландцемент обладает большей стойкостью против действия сульфатных и магнезиальных агрессивных сред, чем обычный портландцемент. При невысоких температурах тампонажный цемент, содержащий значительную добавку шлака, имеет низкую раннюю прочность. Твердение может быть значительно ускорено добавкой небольшого количества (1—2 % от массы цемента) хлорида кальция, силиката или карбоната натрия.

С повышением температуры твердение шлакопортландцемента значительно ускоряется. Используя это свойство, Е. К. Мачинский и А. И. Булатов разработали шлакоцементные смеси

различного состава в зависимости от температуры применения. При температуре, соответствующей «холодным» скважинам, рекомендуется вводить в смесь не более 40 % шлака, при 70—75 °С добавка может быть увеличена до 60—70 %. При более высоких температурах (до 125 °С) хорошие результаты дает введение в шлакопортландцемент кварцевого песка.

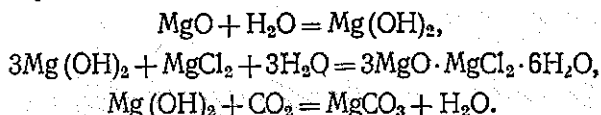
Магнезиальный цемент

Высокой стойкостью при контакте с кристаллическими солями магния обладает магнезиальный цемент. Он представляет собой каустический магнезит (состоит в основном из MgO) или каустический доломит ($MgO + CaCO_3$), затворенный на концентрированных растворах хлорида магния (цемент Сореля) или некоторых других солей.

Для получения каустического магнезита и доломита природные магнезит и доломит обжигают при температурах 700—800 °С, продукт обжига измельчают до дисперсности порошка, примерно такой же, как у портландцемента. Применяют также кальцинированный магнезит — пылеунос вращающихся печей обжига магнезита, содержащий смесь MgO , $MgCO_3$, CaO и $CaCO_3$.

Магнезиальный цемент представляет собой воздушное вяжущее вещество. Образующий из него искусственный камень неводостоек, однако в контакте с содержащими магний солями породами и при отсутствии пластовых вод он обладает значительно большей стойкостью, чем другие цементные камни из минеральных вяжущих веществ.

При затворении на воде каустический доломит и каустический магнезит твердеют очень медленно. При затворении на растворах солей магния, чаще всего хлорида, получается быстросхватывающаяся и быстротвердеющая суспензия. При этом протекают реакции



Для затворения на 1000 кг MgO берут около 0,5 м³ концентрированного (плотность около 1200 кг/м³) раствора $MgCl_2$. Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ мало растворим в воде — менее 0,01 кг/м³, но гидроксидхлорид магния разлагается в воде, поэтому магнезиальные вяжущие вещества относятся к воздушным. Они применяются в качестве тампонажных материалов для цементирования тех участков ствола скважин, которые сложены солями магния (бишофиты, карналлиты).

Для повышения водостойкости к каустическому магнезиту добавляют суперфосфат, измельченные металлургические шлаки обрабатывают органическими химическими реагентами, стой-

кими в кислых средах. Магнезиальный цемент обладает быстрым схватыванием и быстрым твердением, хорошей адгезией к металлу, органическим (опилки, волокна) и минеральным наполнителям. Низкое значение pH поровой жидкости вызывает опасность коррозии металла, находящегося в контакте с затвердевшим магнезиальным цементом. Он не разрушается сероводородом, но и не связывает его, не препятствует его доступу, например, к остальным обсадным трубам.

Модифицирование тампонажных цементов с целью повышения их коррозионной стойкости

Если нет возможности по какой-либо причине применить специальный коррозионностойкий цемент, то можно повысить стойкость цементного камня к той или иной агрессивной среде, вводя некоторые добавки к цементу. Для повышения стойкости против магнезиальной коррозии в состав цемента можно вводить вещества, препятствующие (или замедляющие) образованию полупроницаемых перегородок. К ним относятся, например, барит (в цементе ТЩ) и мелкий (или молотый) кварцевый песок в количестве 30—40 % в составе смеси (в песчанистом портландцементе). При этом увеличивается гидродинамическая проницаемость и снижается свойство полупроницаемости. Замедлению магнезиальной коррозии способствует введение в жидкость затворения 1—3 % карбоната калия или карбоната натрия. При этом в процессе твердения в порах цементного камня образуется не гидроксид, а карбонат кальция. Образующиеся щелочные гидроскиды уходят в окружающую среду и образуют гидроксид магния не в порах цементного камня, а за его пределами, не придавая цементному камню свойства полупроницаемости.

Для повышения сульфатостойкости полезно затворять портландцемент на растворе сульфата натрия или других водорастворимых сульфатов 1—3 %-ной концентрации. При этом наиболее активная часть алюмоферритной фазы связывается в AFm - и AFt -фазы до образования жесткой, непластичной структуры цементного камня, и уменьшается ее количество, вступающее в реакцию с сульфат-ионами среды на поздней стадии, когда это может вызвать внутренние напряжения в цементном камне.

Для повышения устойчивости к сероводороду можно вводить в состав жидкости затворения сульфаты или хлориды металлов, дающих малорастворимые сульфиды при реакции с сероводородом. При этом сероводород, проникающий в поровую жидкость цементного камня, связывается в химически инертные и закупоривающие поровую систему вещества еще до того, как может вступить в реакцию с веществом цементного камня. Однако вид и дозировку добавки нужно выбирать очень тщательно, так

как для успеха этого своеобразного ингибирования необходимо избежать появления внутренних напряжений от кристаллизационного давления при слишком большом количестве образующегося в порах кристаллического осадка, а также образования полупроницаемой перегородки при плотной упаковке аморфного осадка.

Безопаснее, хотя и менее эффективно введение в жидкость затвердения веществ, образующих в порах смолоподобные сгустки. Этого можно достичь, вводя в цементный раствор водорастворимые мономеры, полимеризующиеся в порах цементного камня. Можно замещать часть воды в порах органической жидкостью — углеводородной в обращенных нефтеэмульсионных цементных растворах или в растворах с добавками таких промышленных отходов, как Т-66. На определенное время органическая жидкость препятствует проникновению сероводорода к веществу цементного камня.

Снижение проницаемости цементного камня заполнением порового пространства жидким или лучше твердым гидрофобным веществом положительно влияет на коррозионную стойкость цементного камня ко всем минеральным агрессивным средам. Положительно сказывается также обработка органическими реагентами, адсорбирующимися на поверхности кристаллов новообразований. При этом образуется защитная оболочка, затрудняющая доступ агрессивного агента к элементам структуры цементного камня. Важно, чтобы реагенты были устойчивы (не разлагались) при статической температуре в интервале применения тампонажного материала. В большинстве случаев полезно снижение водосодержания цементного раствора.

§ 3. ТЕРМОСТОЙКИЕ ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Важнейшее условие термостойкости цементного камня — образование в процессе его затвердевания термодинамически устойчивых в данных гидротермальных условиях соединений. Кроме того, необходимо, чтобы эти соединения обладали хорошими структурообразующими свойствами, — без этого нельзя получить высокую прочность и низкую проницаемость образующегося пористого тела. Хорошие структурообразующие свойства имеют кристаллы с высокой степенью дисперсности и анизодиаметричности формы и с выраженной способностью к образованию фазовых контактов — контактов срастания. Желательно, чтобы эти устойчивые соединения образовывались не из промежуточных так называемых метастабильных соединений, а сразу же на первых стадиях процесса твердения. Каждый процесс перекристаллизации в уже сформировавшейся структуре цементного камня сопровождается ее разупрочнением.

Наименее термостойки глиноземистый и гипсоглиноземистый цементы. Высоководные гидроалюминаты затвердевшего глиноземистого цемента перекристаллизуются в шестиводный

кубический гидроалюминат, относящийся к фазе гидрограната, — $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с одновременным образованием гидроксида алюминия уже при температуре 26—30 °С. Гидроалюминаты фазы *AFm* переходят в фазу гидрограната $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3(2\text{H}_2\text{O}, \text{SiO}_2)$ при температуре 60—70 °С. Если в этой фазе содержится сульфат-ион, то термостойкость повышается до 100 °С (для гидросульфоалюмината).

Фаза *AFt* переходит в фазу *AFm* при 60—70 °С. Эти фазы занимают 25—40 % объема твердой фазы цементного камня, поэтому перекристаллизационные процессы в них отрицательно сказываются на прочности цементного камня при температуре уже выше 60 °С. После 6 мес твердения при 75 °С прочность цементного камня из портландцемента снижается до 60—70 % от максимальной, достигаемой к 14—28 сут твердения. Поэтому для повышения термостойкости в температурном интервале 60—100 °С следует стремиться к применению портландцемента с минимальным содержанием минералов-плавней.

При температуре выше 100 °С решающую роль играют процессы перекристаллизации гидросиликатов кальция. В случае высокого содержания кальция в системе образуются устойчивые в данных условиях островные гидросиликаты: α -гидрат $\text{C}_2\text{S} - \text{Ca}_2(\text{HSiO}_4) \cdot (\text{OH})$, γ -гидрат $\text{C}_2\text{S} - \text{смесь минералов кальциевого хондродита } \text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2 \text{ и килхоанита } \text{Ca}_6(\text{SiO}_4) \times (\text{Si}_3\text{O}_{10})$. Состав γ -гидрата C_2S соответствует формуле $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}_2$. Образуются также групповые силикаты: фаза *Y* — $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2$ или сокращенно $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$, трехкальциевый гидросиликат C_3SH_2 (называемый также TSH) со структурной формулой $\text{Ca}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_6$ и скоутит $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, называвшийся до расшифровки структуры гидросиликатом CSH(A).

Если кальция недостаточно для разбивки структуры на «острова» $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и группы из двух шестичленных комплексов, то образуются ленточные или слоистые гидросиликаты. К ним относятся слоистые тоберморит $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_{12}\text{O}_{31})(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$, гидролит $\text{Ca}_{16}(\text{Si}_8\text{O}_{20})_3 \cdot (\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ и трускоттит $\text{Ca}_{14}(\text{Si}_8\text{O}_{20}) \cdot (\text{Si}_{16}\text{O}_{38})(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ленточный ксонотлит $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2 - \text{C}_6\text{S}_6\text{H}$. Все эти гидросиликаты характеризуются высокими анизодиаметричностью формы и удельной поверхностью кристаллов, образуются при мольном соотношении CaO/SiO_2 в системе менее 1,2. Поэтому главным условием термостойкости тампонажных цементов, содержащих в основном силикаты кальция, является низкая степень основности (CO) вяжущего вещества (менее 1,2). Такие цементы называются низкоосновными.

Упрощенная диаграмма составов продуктов гидратации силикатной части цементов в зависимости от температуры и мольного соотношения CaO/SiO_2 приведена на рис. 28.

При большом содержании алюминатов в качестве устойчивой фазы образуется островной гидроалюмосиликат — гидро-

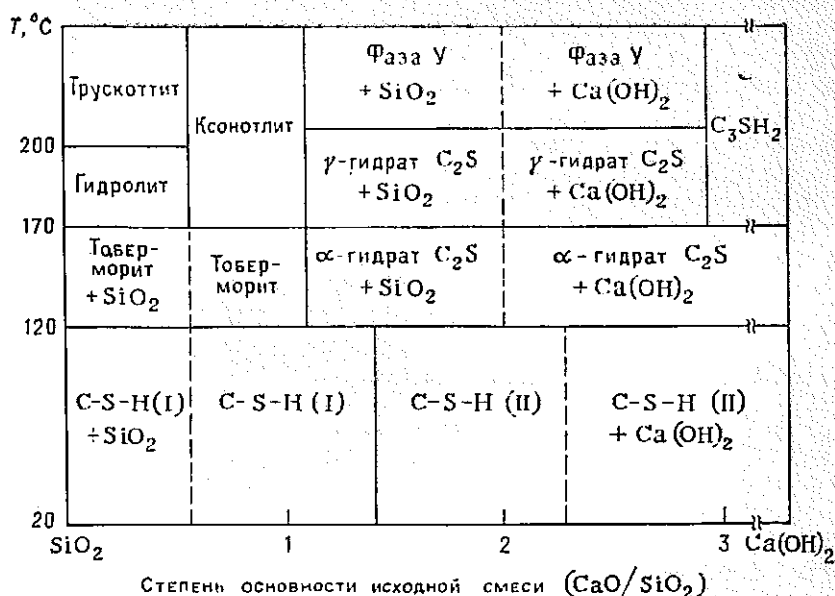


Рис. 28. Упрощенная диаграмма составов гидросиликатов кальция в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от CO и температуры

гранат $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_3]$, в котором некоторое количество анионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ заменено четырьмя группами OH каждый. Этот минерал устойчив при высокой температуре в гидротермальных условиях, но кристаллизуется в кубической сингонии, т. е. образует изометричные кристаллы, обуславливающие высокое значение n в выражениях (I.37) — (I.44). Высокой прочности цементного камня, состоящего преимущественно из гидрограната, можно достигнуть только при очень низких значениях B/C , равных 0,2—0,3.

Поэтому при выборе состава термостойких цементов ориентируются на получение главным образом низкоосновных гидросиликатов: тоберморита или подобного ему C-S-H(I), ксонотлита, гидролита, трускоттита. Для этого к высокоосновным силикатным вяжущим веществам добавляют оксид кремния.

Если температура в недрах в интервале применения цементных растворов до 120 °C, то используют смеси портландцемента с различными видами оксида кремния. Портландцемент в качестве базового вяжущего материала целесообразно применять в некоторых случаях и до 160 °C. Однако уже выше 120 °C возможно, а выше 160 °C, безусловно, целесообразно использовать менее активные вяжущие вещества, содержащие двухкальциевый силикат в β - и γ -форме. В этих условиях нерационально применение в качестве основы высокоактивного вяжущего вещества, так как его производство обходится дороже и, кроме того,

приходится вводить замедлители схватывания. Причем присутствие в смеси высокоактивного компонента вызывает образование на первых стадиях твердения многочисленных метастабильных соединений, последующая перекристаллизация которых в конечные устойчивые соединения приводит к ухудшению свойств цементного камня.

В качестве кальцийсодержащего компонента во многих случаях успешно используются промышленные отходы — шлаки доменного и специальных чугунов, нефелиновый шлак и др. Термостойкие цементы из этих материалов наиболее экономичны и термостойки.

Расчет состава термостойких цементов

Количество кремнеземистой (содержащей оксид кремния SiO_2) добавки, которое необходимо ввести для получения наибольшей термостойкости цементного камня, можно рассчитать, если известны составы кальцийсодержащего вяжущего вещества и добавки.

В температурном интервале 60—90 °С для повышения термостойкости следует избегать применения добавок, содержащих глинистые минералы. Другие добавки желательно вводить в количестве, способствующем образованию C-S-H(I), как наиболее устойчивой в данных условиях и обладающей хорошими структурообразующими свойствами. Для этого состав цемента должен отвечать условию

$$CO = 0,178C_c / 0,167S \leq 0,8, \quad (I.54)$$

где C_c — массовая доля CaO , связанного в силикаты в базовом вяжущем веществе; S — массовая доля SiO_2 в смеси вяжущего и добавки.

Максимальная прочность обеспечивается при равенстве данного соотношения 0,8.

Количество добавки вычисляется по формуле для

$$a_d = \frac{C_n - 1,65A_n - 0,35F_n - 0,75S_n}{0,75S_d - C_d}, \quad (I.55)$$

где a_d — отношение массы добавки к массе базового вяжущего вещества; C_n , A_n , F_n и S_n — содержание соответственно CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и SiO_2 в портландцементе или шлаке, массовые доли; S_d и C_d — содержание SiO_2 и CaO в добавке.

Основные условия термостойкости при температуре 90—120 °С те же, однако для повышения устойчивости фазы C-S-H(I) следует увеличить содержание SiO_2 в цементе сверх стехиометрически необходимого для образования этой фазы:

$$CO = 0,178C_c / 0,167S \leq 0,6. \quad (I.56)$$

При этом

$$a_d = \frac{C_n - 1,65A_n - 0,35F_n - 0,56S_n}{0,56S_d - C_d} \quad (I.57)$$

Желательно, чтобы это избыточное количество SiO_2 находилось в цементе в виде кристаллического оксида кремния, например кварцевого песка. Тогда может стать необходимым введение двух добавок: добавки 1, содержащей активный оксид кремния, ее количество a_{n1} соответствует формуле (I.55), и добавки 2, содержащей кристаллический оксид кремния. Ее содержание можно найти по формуле

$$a_{d2} = \frac{C_n - 1,65A_n - 0,35F_n - 0,56S_n}{0,56S_{d2} - C_{d2}} - \frac{C_n - 1,65A_n - 0,35F_n - 0,75S_n}{0,75S_{d1} - C_{d1}} \quad (I.58)$$

При расчете состава известково-кремнеземистых цементов для этих же температурных интервалов можно пользоваться формулами (I.54) — (I.58), принимая $A_n = F_n = 0$, C_n и S_n — содержание CaO и SiO_2 в извести.

В температурном интервале 120—200 °C наряду с портландцементом широко используют доменные шлаки и другие вяжущие материалы. Оксид алюминия, содержащийся в этих материалах, входит в структуру Al-замещенного тоберморита $A/S \leq 0,12$ или Al-замещенного тоберморита и гидрогранатов ($A/S > 0,12$). Это приходится учитывать при расчете состава цемента.

Наибольшая устойчивость и лучшие свойства цементного камня получаются при максимальном содержании Al-замещенного тоберморита. Если в готовом цементе выдерживается отношение $A/S \leq 0,12$, что возможно при применении в качестве кальцийсодержащего компонента извести, нефелинового шлама или шлаков флюсового феррохрома и относительно чистых кремнеземистых материалов, то для образования Al-замещенного тоберморита необходимо выдержать соотношение

$$CO = \frac{0,173C}{0,167S + 0,196A} = 0,8. \quad (I.59)$$

При этом

$$a_d = \frac{C_b - 0,75S_b - 0,88A_b}{0,75S_d + 0,88A_d - C_d}, \quad (I.60)$$

где C_b , S_b и A_b — содержание соответственно CaO , SiO_2 и Al_2O_3 в базовом вяжущем компоненте; C_d , S_d и A_d — то же, в добавке.

При большом содержании Al_2O_3 необходимо введение второй добавки, имеющей возможно большее количество SiO_2 . В этом случае условия полного связывания CaO , SiO_2 и Al_2O_3

в Al-замещенный тоберморит будут выполнены при содержании добавок:

$$a_{d1} = (ce - bf)/(he - bg), \quad (I.61)$$

$$a_{d2} = (hf - cd)/(he - bd), \quad (I.62)$$

где a_{d1} — необходимое количество добавки 1, содержащей $A > 0,12 S$; a_{d2} — необходимое количество добавки 2, содержащей $A < 0,12 S$; $h = C_{d1} - 7,08 A_{d1}$; $b = C_{d2} - 7,08 A_{d2}$; $c = 7,08 A_b - C_b$; $d = S_{d1} - 8,3 A_{d1}$; $e = S_{d2} - 8,3 A_{d2}$; $f = 8,3 A_b - S_b$; C_b , S_b , A_b — содержание соответственно CaO, SiO₂ и Al₂O₃ в вяжущем компоненте; C_{d1} , S_{d1} , A_{d1} — содержание соответственно CaO, SiO₂ и Al₂O₃ в добавке 1; C_{d2} , S_{d2} , A_{d2} — содержание соответственно CaO, SiO₂ и Al₂O₃ в добавке 2.

В температурном интервале 200—300 °C наилучшей устойчивостью и хорошими свойствами обладает ксонотлит при его образовании на ранней стадии твердения. Это отвечает условию $A/S=0$, т. е. желательно применять материалы, содержащие возможно меньшее количество Al₂O₃ и других примесей. Стехиометрическое соотношение массовых долей CaO и SiO₂ в ксонотлите

$$CO = 0,178C/0,167S = 1. \quad (I.63)$$

При этом необходимое количество добавки

$$a_d = \frac{C_b - 0,93S_b}{0,93S_d - C_d}. \quad (I.64)$$

Дополнительное условие получения температуроустойчивого цементного камня — выбор вещественного состава и физического состояния компонентов в соответствии с условиями применения. Для получения в данных условиях гидратных фаз с наибольшей устойчивостью следует выбирать вещественный состав и физическое состояние компонентов смеси такими, чтобы они имели наименьшую химическую активность. В этом случае стабильность структуры оказывается наилучшей. Наибольшая стабильность и конечная прочность наблюдаются при твердении смесей γ -C₂S и молотого кварцевого песка, когда уже к первым суткам твердения при 300 °C не наблюдается промежуточных фаз. Наименьшая стабильность и конечная прочность силикатно-кальциевых систем при применении извести Ca(OH)₂ и диатомита. Естественно, на этот выбор влияют другие свойства цементного раствора и цементного камня — седиментационная устойчивость, время загустевания, скорость твердения и др.

Цементно-кремнеземистые смеси

Термостойкий тампонажный цемент впервые получили путем добавки тонкоизмельченного (до полного прохождения через сито 0,074 мм) кварцевого песка к обычному тампонажному це-

менту. В США до настоящего времени цементно-песчаные смеси — наиболее применяемые термостойкие цементы. Рекомендуется смешивать измельченный кварцевый песок с цементом в соотношении от 1:3 до 1:1. Измельченный кварцевый песок — добавка, которая хорошо сочетается с большинством цементов и почти не влияет на другие свойства цементного раствора. Для сохранения седиментационной устойчивости при неизменном водосодержании и быстрого химического взаимодействия кварца с продуктами гидратации цемента необходима высокая степень дисперсности песка. При недостаточной степени дисперсности песка приходится уменьшать водосодержание раствора, что влечет за собой повышение плотности последнего.

Цементно-песчаные смеси при невысоких температурах характеризуются замедленными по сравнению с обычным цементным раствором загустеванием и схватыванием. При высоких температурах наблюдается лишь небольшое замедление загустевания по сравнению с раствором из портландцемента без добавки, что не позволяет отказаться от применения замедлителей, но для цементно-песчаных смесей эффективность использования замедлителей выше, чем для обычного цемента, так как зерна кварца адсорбируют их незначительно.

В США измельченный кварц вводят в цемент обычно на месте приготовления раствора. В СССР в заводских условиях изготавливают тампонажный песчаный портландцемент совместного помола, содержащий 30—40 % кварцевого песка.

Длительное гидротермальное воздействие, характерное для условий применения тампонажных цементов, делает возможным использование мелкого кварцевого песка без измельчения. Несмотря на то что он неполностью вступает в химическую реакцию, повышенная скорость его поверхностного растворения при высоких температурах обеспечивает значительное повышение термостойкости при увеличении содержания по сравнению с молотым песком.

Характерная особенность растворов с немолотым кварцевым песком — их существенно пониженное водосодержание, снижение которого необходимо для предотвращения седиментационного расслоения. Опасность последнего обуславливает применение замедлителей схватывания, являющихся одновременно понизителями водоотдачи. При добавке пластификаторов увеличивается опасность выпадения песка.

Шлако-песчаные цементы

Способность портландцемента образовывать затвердевающие водные суспензии обусловлена высокой химической активностью составляющих его соединений. Такая активность, необходимая для получения достаточной скорости реакции при невысоких температурах, обеспечивается соответствующим составом соеди-

нений и высокой температурой обжига в процессе производства.

В условиях глубоких скважин повышение температуры значительно ускоряет химические реакции и делает возможным достаточно быстрое затвердевание суспензий менее активных вяжущих веществ. При высоких температурах скорость гидратации портландцемента излишне высокая, требующая применения замедлителей, поэтому поиски низкоактивных вяжущих веществ прежде всего преследовали цель получить медленносхватывающиеся тампонажные цементы. Из числа низкоактивных вяжущих веществ для цементирования скважин в СССР наиболее широко используются доменные шлаки, в США — известково-пуццолановые вяжущие.

Доменные шлаки содержат в основном те же оксиды, что и портландцементный клинкер. Но в них содержится значительно меньше оксида кальция и больше оксидов кремния и алюминия. При охлаждении шлака низкое содержание оксида кальция обуславливает кристаллизацию соединений с низкой по сравнению с клинкерными минералами основностью. К этим соединениям относятся β - и γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, твердый раствор геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ с окерманитом $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (меллититы), магнезиальная шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и другие соединения, которые в гидратационном отношении менее активны, чем минералы портландцементного клинкера. При комнатной температуре способностью к медленному твердению обладает лишь β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Если шлак быстро охладить, что достигается при грануляции, то он застывает в стекловидном состоянии. Гидратационная активность его при этом значительно повышается. Гранулированные доменные шлаки при затворении на воде и введении небольшого количества химических возбудителей (оксида кальция, портландцемента, сульфатов) способны медленно затвердевать.

Гидратационная активность шлаков увеличивается при повышении температуры. В этом случае проявляют способность к твердению и закристаллизованные (отвальные) шлаки. Эта их способность была использована при применении молотых доменных (гранулированные и отвальные) шлаков, как основы для получения медленносхватывающихся и термостойких тампонажных цементов. Скорость схватывания суспензий измельченных шлаков не намного меньше, чем портландцемента, однако схватывание значительно замедляется при их смешении с кварцевым песком, особенно молотым.

При исследовании свойств шлаковых растворов выяснилось, что в условиях повышенных температур (выше 100°C) они образуют к двум суткам твердения более прочный цементный камень, чем портландцементные растворы. Однако при длительном гидротермальном воздействии цемент в виде молотого шлака, а также облегченный шлако-бентонитовый цемент тер-

мостойки только до 120—160 °С. При более высоких температурах термостойким является только шлако-песчаный цемент, который даже при высокой тонкости помола компонентов образует растворы с пониженной седиментационной устойчивостью, поэтому его приходится затворять при $V/C < 0,5$ или вводить стабилизирующие добавки (бентонит, диатомит).

Процесс загустевания растворов на шлаковой основе очень чувствителен к колебаниям состава шлака, соотношению шлак:песок и примесям. Кислые шлаки обычно дают быстро-загустевающие растворы, мало реагирующие на разбавление песком. Основные шлаки, которые главным образом и применяются в качестве тампонажного материала, в смеси с молотым кварцевым песком загустевают медленно. Неблагоприятная особенность растворов на шлаковой основе — их быстрое загустевание в присутствии небольших примесей портландцемента. Другой недостаток — широкие пределы колебания состава шлаков и свойств цемента в различных партиях.

Белито-кремнеземистый цемент (БКЦ)

Нестабильность свойств шлако-песчаных цементов связана с разнообразием их минералогического состава. Шлаки — побочный продукт металлургических производств, их состав сильно колеблется в зависимости от вида металлургического сырья, состава шихты, особенностей технологического процесса.

Между тем известны малоактивные вяжущие вещества, имеющие менее сложный состав. К их числу относятся нефелиновые шламы (отход производства глинозема из нефелиновых пород), которые состоят в основном из $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Этот силикат кальция — один из компонентов портландцементного клинкера, он отличается медленным твердением при невысоких температурах и значительным ускорением твердения в гидротермальных условиях.

С. М. Рояк и А. М. Дмитриев предложили использовать смесь нефелинового шлама с измельченным кварцем в качестве тампонажного цемента, названного ими белито-кремнеземистым цементом (БКЦ). Последний содержит нефелиновый шлам и кварц в отношении от 3:1 до 1:1. От шлако-песчаных цементов он отличается замедленным схватыванием при высоких температурах и замедленным начальным твердением. Так же как и для шлаковых цементов, для БКЦ характерна пониженная седиментационная устойчивость водных суспензий.

Высокая термостойкость, стабильность состава и свойств, благоприятная реакция на химическую обработку делают БКЦ одним из лучших цементов для высокотемпературных скважин.

Аналог этого цемента выпускается цементной промышленностью США на основе специального клинкера, силикатная часть которого представлена только $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Цемент относится к классу I и имеет марку HTS.

Разновидность БКЦ — так называемый γ -БКЦ. Нефелиновый шлак в нем заменен саморассыпающимся шлаком ферросплавного производства, состоящим на 70—80 % из γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. При охлаждении расплава этих шлаков сначала кристаллизуется β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, однако при медленном охлаждении он переходит в γ -форму, что сопровождается увеличением удельного объема кристаллической фазы и самопроизвольным рассыпанием шлака в тонкий порошок, называемый ферропылью. Удельная поверхность порошка составляет 300—400 м²/кг, что позволяет применять его без дополнительного измельчения.

Двухкальциевый силикат в γ -форме при температурах, обычных для поверхности земли, реагирует с водой очень медленно, однако при высоких температурах (выше 120 °С) его водные суспензии приобретают способность достаточно быстро схватываться, а при добавке 30—50 % песка образуют цементный камень высокой термостойкости.

Следует отметить, что и нефелиновый шлак, и саморассыпающийся шлак в водных суспензиях без оксида кремния при высоких температурах затвердевают в высокопрочный камень; однако он не термостойкий в гидротермальных условиях. Степень основности исходного цемента и образующихся гидросиликатов в этом случае равна 2, поэтому в процессе твердения образуются α - и γ -гидраты C_2S , прочность камня со временем снижается в несколько раз.

В США в качестве термостойкого тампонажного цемента широко применяются смеси извести с различными веществами, содержащими оксид кремния; измельченным кварцевым песком, диатомитом, пылевидной золой теплоэлектростанций. Естественно, что соотношение извести и кремнеземсодержащей добавки берется таким, чтобы в смеси $\text{CO} = 0,8 \div 1,2$.

Известково-кремнеземистые цементы

При реакции гидроксида кальция (суспензия готовится, как правило, на основе гашеной извести — пушенки) с оксидом кремния образуются гидросиликаты кальция:



Вид и состав гидросиликата зависят от степени основности (CO) исходной смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 и температуры в соответствии с диаграммой на рис. 28. Например, при $\text{CO} = 1$ и $T = 150$ °С образуется тоберморит. При температурах ниже 40 °С реакция синтеза гидросиликата из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 идет очень медленно, даже если оксид кремния брать в высокоактивной форме в виде диатомита или силикагеля. Применение ускорителей схватывания и твердения при этом неэффективно.

В температурном интервале 40—80 °С следует применять смеси гашеной извести-пушенки с диатомитом, трепелом или

пылевидной золой каменных углей. При этом получают седиментационноустойчивые суспензии с высоким водосодержанием, быстротвердеющие, особенно при добавках фторидов натрия, кальция, алюминия, но нуждающиеся в замедлении схватывания. Эффективными замедлителями являются соли винной, фосфорной и борной кислот.

Суспензии извести и кристаллического кремнезема достаточно быстро затвердевают при температурах выше 120 °С, при этом без добавки замедлителя схватывания время сохранения прокачиваемости их незначительное.

При температурах выше 120 °С прочность цементного камня и известково-кремнеземистых тампонажных растворов постепенно снижается и повышается проницаемость вследствие перекристаллизации первоначально образовавшихся метастабильных гидросиликатов кальция в термодинамически устойчивые гиллебрандит, ксонотлит, тоберморит или гиролит в зависимости от степени основности исходной смеси. Поэтому наиболее благоприятная область применения этих материалов — от 40 до 120 °С в составе тампонажных растворов пониженной плотности.

При использовании известково-зольных смесей плотностью 1600—1700 кг/м³ при $V/T=0,55\div 0,6$ прочность образующегося камня выше, чем камня из других тампонажных растворов такой плотности.

§ 4. РАСШИРЯЮЩИЕСЯ ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

Цементный камень из многих тампонажных цементах имеет тенденцию к деформациям усадки, что нежелательно для тампонажных работ. Поэтому целесообразно было бы придать различным по составу тампонажным цементам свойство расширения при затвердевании. Важно отметить, что величина расширения тампонажных цементах должна быть значительно большей по сравнению, например, со строительными. Поперечное сечение цементного камня в конструкциях скважин, шахтной крепи и других подземных сооружениях сравнительно невелико. Для эффективного уплотнения фильтрационной корки промывочных жидкостей на пористых горных породах и контакта с рыхлыми породами величина расширения камня зависит от соотношения толщин цементного камня и фильтрационной корки.

Как было показано выше, цементный камень представляет собой пористое тело. Изменение внешнего объема его может происходить без изменения истинной плотности отдельных фаз за счет изменения соотношения объемов фаз с различной плотностью, а именно, за счет увеличения объема порового пространства. Такое расширение цементного камня может быть следствием действия собственных напряжений, вызывающих деформацию структуры. Если эти напряжения возникают в до-

статочны малых объемах и дезориентированы, то происходит равномерное всестороннее «раздвижение» элементов структуры цементного камня, называемое расширением.

Способы управления процессом расширения цементного камня

Проблема получения расширяющегося цементного камня сводится к созданию и регулированию его напряжений. Для того чтобы собственные напряжения привели к значительному расширению без ухудшения свойств цементного камня, последний должен быть способен к своеобразной пластической деформации, при которой нарушенные смещением контакты между элементами структуры восстанавливались бы в ходе последующего твердения. По мере гидратации исходного вяжущего вещества количество и прочность структурных связей возрастают и одновременно уменьшается способность к подобной пластической деформации. В то же время давление расширения зависит от прочности структуры: оно тем выше, чем выше прочность цементного камня.

Таким образом, если структура цементного камня имеет большую прочность и малую пластичность, она способна без разрушения воспринимать лишь незначительное расширение, но должна оказывать при этом на окружающую среду большое давление. Напротив, малопрочная и пластичная структура цементного камня (на ранней стадии твердения) может не только воспринимать значительно бóльшую величину расширения, но и способна к самозалечиванию микроразрывов, если они возникают при расширении. Из этого следует, что значительное расширение при небольшом давлении расширения может быть получено на определенной стадии твердения цементного камня.

Известны два способа придания цементному камню свойства расширения. По первому способу в состав цементного раствора можно ввести вещества, образующие при химической реакции между собой или с веществами цементного раствора газообразные продукты. Увеличение количества газа в ходе реакции (а также повышение температуры) вызывает расширение пузырьков газа и возникновение собственных напряжений. Этот путь широко используется для цементов, твердеющих на поверхности, однако при применении тампонажных растворов на большой глубине расширению пузырьков газа, как правило, препятствует гидравлическое давление. Исключения составляют некоторые случаи цементирования зон поглощений, где такое расширение возможно.

По второму способу вводят вещества (расширяющие добавки), которые при химической реакции между собой или с другими веществами цементного раствора образуют кристаллические продукты. Рост кристаллов этих веществ в порах цементного камня является причиной появления собственных

напряжений, вызванных кристаллизационным давлением. На ранней стадии твердения цементному камню присуща открытая пористость, поэтому гидравлическое давление не препятствует деформации среды и существенно не влияет на расширение. Собственные напряжения в этом случае регулируются кинетикой развития и величиной кристаллизационного давления и определяются выбором расширяющей добавки применительно к свойствам цемента и условиям твердения.

В большинстве строительных расширяющихся цементов используется кристаллизационное давление при образовании гидросульфатоалюмината кальция в трехсульфатной форме. Для кристаллизации этого соединения необходимо присутствие в водном растворе ионов Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , при достаточно высоком pH среды ($\geq 10,2$). В этих цементах расширяющей добавкой могут быть гипс (в гипсоглиноземистом цементе), смесь гипса с высокоглиноземистым шлаком, смесь гипса со специально приготовленным алюминатом кальция, специально приготовленный безводный сульфатоалюминат кальция.

Применение реакции образования гидросульфатоалюмината кальция для получения расширяющихся тампонажных цементов сопряжено с рядом трудностей. Опасность позднего расширения может быть исключена лишь при точном регулировании скорости этой сложной химической реакции. Поэтому она применяется для получения цементов с небольшим расширением, которое допускает менее строгие требования к ограничению периода расширения. Кроме того, цементы с гидросульфатоалюминатом кальция в большинстве своем являются быстросхватывающимися.

Недостатком цементов, содержащих большое количество гидросульфатоалюмината кальция, а также других алюминатов кальция, является их низкая термостойкость — они разрушаются при температурах выше 100 °C.

Для тампонажных цементов значительно больше подходят расширяющие добавки на оксидной основе. Они создают кристаллизационное давление в результате кристаллизации труднорастворимых гидроксидов при гидратации оксидов. Известно явление расширения цементных растворов и бетонов, вызванное присутствием в них не связанных при обжиге клинкера оксидов кальция и магния. Высокая температура обжига клинкера обусловила образование их в клинкере в виде неравномерно распределенных плотных кристаллических фаз с малой химической активностью, вследствие которой при невысокой температуре среды твердения они гидратируются очень медленно, вызывая локальные собственные напряжения на поздних стадиях твердения. Поэтому расширение, вызванное этими оксидами, сопровождается трещинообразованием и снижением прочности цементного камня. Однако простая бимолекулярная реакция гидратации этих оксидов легко поддается регулированию, и ее скорость можно подобрать такой, чтобы реакция закончи-

лась на нужной стадии твердения цементного камня. Скорость гидратации оксидов кальция и магния технологически достаточно просто регулируется температурой их обжига при получении из соответствующих карбонатов и дисперсностью (степенью измельчения).

Эти положения легко подтверждаются простыми опытами. Расширение тампонажной суспензии можно измерить на простом приборе (рис. 29). Цементный раствор 8 после трехминутного перемешивания заливают в предварительно смазанный тонким слоем минерального масла стакан 6, на поддон 9 которого положен вырезанный по внутреннему диаметру стакана кружок фильтровальной бумаги так, чтобы высота слоя раствора в стакане составляла около 10 мм. Через 10—15 мин сверху на цементный раствор укладывают такой же кружок фильтровальной бумаги, устанавливают поршень 7, а затем крышку 5. После этого погружают стакан с цементным раствором в сосуд 10 с водой или другой жидкостью 4 заданной температуры, установленный на штатив 1. Затем нагружают испытуемый образец грузом 2 определенной величины, и производят запись показаний индикатора 3 через каждый час.

Величину расширения Δ рассчитывают по следующей формуле:

$$\Delta = \frac{a-b}{c-a} 100\%, \quad (I.65)$$

где a и b — показания индикатора соответственно в конце опыта и в момент, принятый за начало отсчета; c — толщина образца, извлеченного из прибора.

Давление расширения рассчитывают на единицу площади поперечного сечения цементного образца, имеющего цилиндрическую форму.

На рис. 30 приведены кривые расширения без нагрузки $\Delta V/V$ (кривая 1), тепловыделения Q (кривая 2) и прочности структуры σ (кривая 3) для суспензий, твердевших при 20 °С. Суспензии содержали 90 масс. ч. портландцемента и 10 масс. ч. молотой негашеной извести с 87 % CaO, обожженной при различной температуре. Кривые скорости тепловыделения характеризуют скорость гидратации извести.

Цементные растворы с известью, обожженной при 850 и 1200 °С, несмотря на сравнительно большую величину расширения, образуют неразрушающийся цементный камень, а цементный раствор с известью, обожженной при 1400 °С, дает типичную картину неравномерности изменения объема. Разница в свойствах цементного камня объясняется различным соотношением скоростей структурообразования в суспензии и гидратации расширяющей добавки. Если скорость гидратации извести слишком велика (температура обжига 850 °С), то цементный раствор показывает некоторое расширение, которое закан-

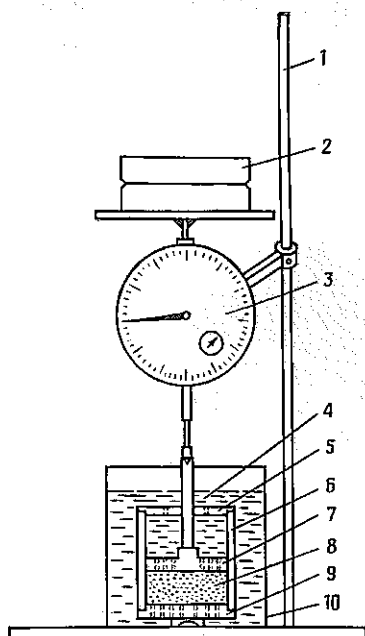


Рис. 29. Прибор Жигача—Ярова для измерения объемных изменений твердеющего тампонажного материала

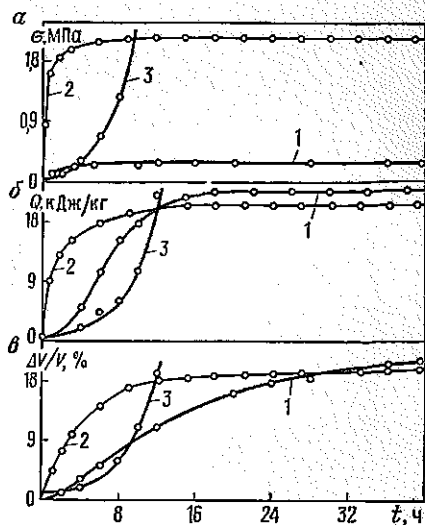


Рис. 30. Кривые расширения для портландцементных суспензий с добавкой молотой негашеной извести: температура обжига негашеной извести, °С: а — 850; б — 1200; в — 1400

чивается до момента начала схватывания. По мере замедления скорости гидратации извести (повышение температуры обжига до 1200 °С) кривая расширения становится более пологой, а абсолютная величина расширения возрастает. Большая часть расширения в этом случае приходится на стадию пластического состояния системы, и, несмотря на большую величину расширения, цементный камень не разрушается. Если же скорость тепловыделения, а следовательно, и гидратации оксида кальция уменьшается, то недопустимо большое расширение (более 1 %) происходит уже после того, как пластическая прочность превысила величину 1 МПа. Цементный камень в этом случае разрушается под действием внутренних напряжений.

На рис. 31 приведена зависимость расширения от нагрузки (P) для цементного камня, содержащего известь, обожженную при 850, 1200 и 1400 °С (кривые соответственно 1, 2 и 3). Величина нагрузки, при которой прекращалось расширение, составляла соответственно 80, 360, 490 Н. С учетом площади поршня (в данном случае 6,2 см²) при температуре 21 °С давление расширения составляло соответственно 0,13; 0,58 и 0,79 МПа. Эти данные наглядно иллюстрируют зависимость давления расширения от стадии твердения цементного камня.

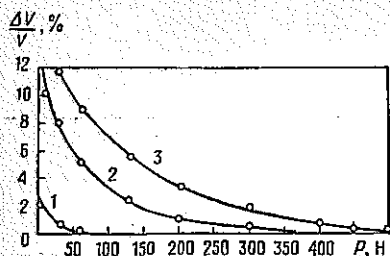


Рис. 31. Кривые расширения цементного камня при различной нагрузке

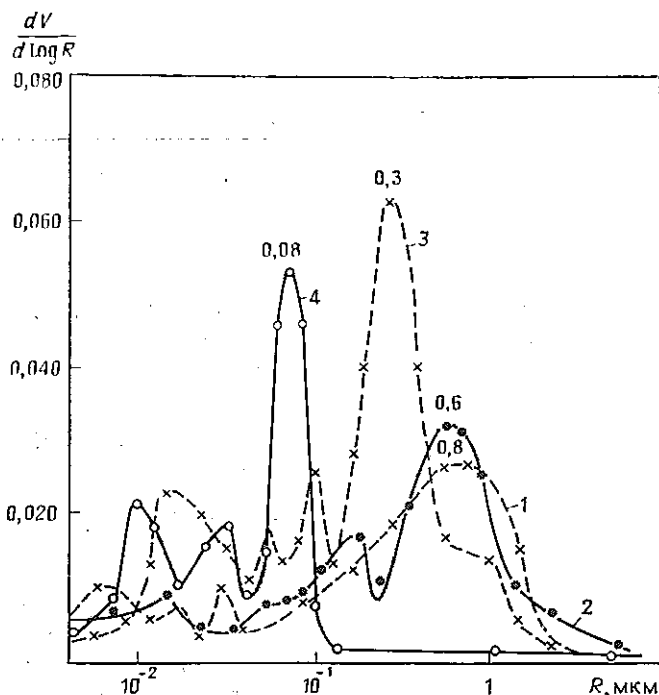


Рис. 32. Кривые распределения объема пор по размерам в обычном и расширяющемся цементном камне

Интересные и важные для понимания процесса расширения данные могут быть получены при изучении пористости цементного камня из обычного и расширяющегося цемента. Например, исследовались образцы цементного камня из портландцемента при $V/C=0,5$, твердевшие 30 ч при 22°C . Образцы твердели в картонных формах, минимально ограничивающих расширение, и в закрытых стальных формах, максимально препятствующих расширению.

В табл. 1.23 приведены данные о свойствах цементного камня, а на рис. 32 — кривые распределения пор по размерам.

Как следует из приведенных данных, цементный камень из обычного тампонажного цемента имеет широкий максимум на

Т а б л и ц а 1. 23. Свойства цементного камня из обычного и расширяющегося тампонажных цемента, твердевшего в различных условиях ограничения расширения

Номер кривой на рис. 32	Вид цемента	Условия расширения	$\frac{\Delta V}{V}, \%$	$\sigma_{сж}, \%$	$k, \text{мкм}^2$	p_0
1	Обычный	Свободное	0,1	1,6	1,7	0,5
2	Обычный	Ограниченное	0	3,8	0,85	0,49
3	Расширяющийся	Свободное	23	2,6	0,61	0,56
4	Расширяющийся	Ограниченное	0	11	0,013	0,46

кривой распределения объема пор по размерам (кривая 1), соответствующий преобладанию пор радиусом около 0,8 мкм, которые представляют собой капиллярные поры. Ввиду небольшого количества продуктов гидратации на этой стадии твердения объем пор геля и промежуточных пор невелик. При ограничении расширения обычного цемента кривая 2 имеет максимум в области капиллярных пор, несколько смещенный в сторону пор меньшего размера (0,6 вместо 0,8 мкм).

Совершенно иное распределение пор по размерам характерно для цементного камня из расширяющегося цемента. Общая пористость p_0 на 12 % больше, чем у обычного цемента (табл. 1.23). Большая часть объема порового пространства относится на долю капиллярных пор, однако радиус этих пор значительно меньше — на кривой 3 наблюдается четкий максимум в области радиуса пор 0,3 мкм, имеется перегиб кривой в области 0,8 мкм, который указывает на заращивание первоначальных пор этого преимущественного размера. Появление на этой кривой второго большого максимума в интервале 0,02—0,03 мкм (промежуточные поры) свидетельствует о том, что происходит «перебивание» крупных капиллярных пор кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, как это видно на рис. 33.

При ограничении расширения (кривая 4 на рис. 32) эта тенденция проявляется еще более отчетливо. Заращивание капиллярных пор происходит в еще большей степени, и они имеют размер преимущественно около 0,08 мкм. Максимум, соответствующий промежуточным порам, также сдвинут в сторону меньших размеров. Обнаруженное распределение пор по размерам хорошо согласуется со свойствами цементного камня. Наименьшее количество и размер капиллярных пор соответствуют наибольшей прочности и наименьшей проницаемости.

В случае неограниченного расширения также наблюдается заращивание капиллярных пор. Этот процесс предшествует появлению внешнего расширения. Весьма характерным является тот факт, что при существенно большей общей пористости цементный камень из расширяющегося цемента обладает значи-



Рис. 33. Растровый электронно-микроскопический снимок цементного камня из расширяющегося цемента с добавкой молотой негашеной извести

тельно меньшей водопроницаемостью по сравнению с обычным.

На рис. 33 видны мелкодисперсные «игольчатые» кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которые в процессе роста «раздвигают» элементы микроструктуры камня расширяющегося цемента.

Повышение температуры вызывает ускорение расширения при уменьшении его абсолютной конечной величины, так как процесс гидратации извести и вызванное этим расширение ускоряются с повышением температуры в большей степени, чем процесс структурообразования цементного камня. Большая часть кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вырастает быстрее, чем появляется структурный каркас, и они не оказывают давления на его элементы.

Экстремум скорости расширения смещается при повышении температуры в сторону меньших величин прочности структуры, что облегчает релаксацию напряжений и уменьшает величину расширения.

Таким образом, задача получения расширяющихся тампонажных цементов с большой величиной расширения и достаточным давлением расширения сводится к подбору расширяющих добавок, скорость воздействия которых должна быть согласована со скоростью твердения соответствующего основного тампонажного материала. Трудность заключается в том, что тампонажные цементы, которые применяются при различных температурах, имеют в этих условиях разную скорость структурообразования, т. е. скорость схватывания и последующего твердения. Период пластичности по продолжительности может быть различным, поэтому трудно рассчитывать на подбор одной расширяющей добавки к цементам различного температурного интервала применения. Необходимо подобрать добавки, соответствующие по времени экстремума расширяющей реакции

стадии пластичности основного тампонажного материала при данной температуре. При этом должны быть сохранены остальные технологические свойства тампонажного материала.

Составы расширяющихся тампонажных цементов

В строительной практике применяются различные виды расширяющихся цементов, главным образом на сульфатоалюминатной основе. Известны водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ) и напрягающий цемент (НЦ). ВРЦ изготавливается путем тщательного смешения или совместного помола глиноземистого цемента (68—71 %), полуводного гипса (20—22 %) и высокоосновного гидроалюмината кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (10—11 %). Высокоосновный гидроалюминат находится в продукте, особо получаемом из смеси глиноземистого цемента с гидратной известью. НЦ же изготавливают путем тонкого совместного помола портландцементного клинкера, глиноземистого шлама (или глиноземистого цемента) и гипсового камня, обычно в соотношении 70 : 15 : 15.

Расширение ВРЦ и НЦ происходит вследствие образования в них вначале моногидросульфатоалюмината кальция, а затем высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31(32)\text{H}_2\text{O}$. Последний, образующийся через 1—3 сут твердения расширяющегося цемента, т. е. когда камень еще не затвердел, способствует равномерному расширению всей цементной системы.

Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент медленнее схватывается, чем ВРЦ. Он получается в результате совместного помола природного двухводного гипса и продуктов обжига до плавления или спекания сырьевой смеси из боксита и известняка в соотношении 70 : 30. Для его изготовления применяют также высокоглиноземистые шлаки, содержащие не более 11 % SiO_2 и 38—41 % CaO . В составе глиноземистой части вяжущего вещества должен преобладать моноалюминат кальция, а содержание высокоосновных алюминатов кальция должно быть минимальным. Относительная величина линейного расширения через 28 сут твердения в воде должна быть не менее 0,3 % и не более 1 %.

Известен расширяющийся цемент на основе портландцемента. Его состав 60—65 % портландцемента, 5—7 % глиноземистого цемента, 7—10 % двухводного гипса, 20—25 % гидравлической добавки. Расширение образцов при твердении в воде в течение суток составляет 0,15 %, а через 28 сут — до 0,3—1 %. Начало схватывания без специальной корректировки наступает через 30 мин.

В гидротехническом и шахтном строительстве, в нефтегазовой промышленности используется несколько видов специальных расширяющихся тампонажных цементов. Расширение большинства таких цементов вызывается образованием и ростом

при твердении кристаллов гидросульфоалюмината кальция. В последние годы используется также расширение при гидратации оксидов кальция и магния.

Гипсоглиноземистый цемент представляет собой продукт совместного помола высокоглиноземистого шлака и двухводного гипса, взятых в соотношении 3:1.

Ориентировочные параметры тампонажного раствора (при затворении этого вида цемента на водопроводной воде) при 22 °С

Водоцементное отношение	0,5
Растекаемость по конусу АзНИИ, см	22
Начало схватывания, ч-мин	1-00
Конец схватывания, ч-мин	1-30
Прочность камня на сжатие, МПа, через 48 ч	18

При креплении нефтяных и газовых скважин чаще применяют смесь тампонажного портландцемента и гипсоглиноземистого в соотношениях (75—85 %) : (25—15 %). В таких случаях при водоцементном отношении 0,45 и температуре 22 °С начало схватывания задерживается до 2,5—4 ч, прочностные показатели аналогичны тампонажным цементам, а расширение образцов достигает 2 %. С повышением температуры до 40 °С сроки схватывания сокращаются. Камень из этих цементов отличается повышенной коррозионной устойчивостью.

Гипсоглиноземистый цемент выпускается в промышленном масштабе Пашийским цементным заводом.

Тампонажный цемент с добавками магнезита и доломита представляет собой смесь тампонажного портландцемента с магнезитом ($MgCO_3$) или доломитом ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), обожженными при температуре 700—900 °С. Добавки к цементам обожженных магнезита и доломита соответственно 5—10 и 10—20 % обеспечивают расширение цементного камня в течение 48 ч до 0,5 % за счет гидратации оксидов MgO и смеси $MgO + CaO$ в цементном камне.

Расширяющиеся тампонажные цементы (РТЦ) с большой величиной расширения получают введением добавок молотых негашеной извести и периклаза, обожженных при определенных температурах.

В составе цемента для низких и нормальных температур предпочтительно применять известь сорта «медленногасящая», измельченную до удельной поверхности $s=250 \div 350 \text{ м}^2/\text{кг}$.

В зависимости от качества сырья, условий обжига и хранения негашеная известь может содержать различное количество активного CaO . При содержании его в цементе до 10 % и $B/T = 0,4 \div 0,5$ наблюдается линейная зависимость расширения и прочности от содержания CaO , переходящая затем в степенную. В области линейной зависимости (т. е. до 10 % активного CaO), несмотря на большую величину расширения, сплошность структуры цементного камня не нарушается и сохраняется его

высокая прочность. При больших добавках расширяющего компонента расширение настолько велико, что структура цементного камня даже на ранней стадии развития не может самозащищать микроразрывы и прочность камня резко снижается. Поэтому состав расширяющегося цемента следует подбирать с учетом содержания активного СаО в негашеной извести.

Ранняя прочность цементного камня из расширяющегося цемента несколько ниже прочности камня из исходного тампонажного цемента. Однако с течением времени в ходе твердения разница в прочности камней из расширяющегося и исходного цементов сокращается. Повышение водосодержания раствора уменьшает расширение.

Промышленная негашеная известь, которая представляет собой в основном мягкожженный оксид кальция, гидратируется с образованием тонкодисперсного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, имеющего достаточно высокую структурообразующую способность, что несколько ускоряет загустевание цементного раствора. Цементный раствор из расширяющегося цемента с негашеной известью имеет характерную форму кривой загустевания — участок низкой начальной консистенции быстро сменяется ростом консистенции, вызванным гидратацией оксида кальция. Вслед за этим наступает непродолжительный инкубационный период, в течение которого консистенция по абсолютному значению выше, чем у обычного тампонажного цемента. После инкубационного периода наступает процесс загустевания, вызываемый интенсивной гидратацией силикатных минералов и протекающий так же, как у обычных тампонажных портландцементов. Время загустевания у РТЦ несколько меньше, чем у исходного тампонажного цемента.

Для получения расширения в пределах 16—20 % от момента затворения (3—7 % от начала схватывания), что значительно больше, чем у других видов расширяющихся цементов, но безопасно для свойств цементного камня, необходимо на 100 массовых долей портландцемента ввести 10—20 массовых долей молотой негашеной извести. Количество введенной извести зависит от сроков схватывания исходного портландцемента, ее активности и скорости гашения, а также от условий применения цемента.

При умеренно высоких температурах проблема заключается в сохранении необходимой величины расширения и получении достаточного времени сохранения прокачиваемости раствора при повышенной температуре. С повышением температуры величина расширения, фиксируемого после начала схватывания, уменьшается, однако при 75 °С оксид кальция еще можно применять в качестве расширяющей добавки, особенно если выбирать известь с меньшей скоростью гашения. При получении больших партий извести, предназначенной для добавления в тампонажные цементы для умеренно высоких температур, можно ввести изменения в технологический процесс обжига

специально с целью получения пережженной извести. В эти цементы целесообразно вводить измельченный кварцевый песок, добавка которого способствует замедлению загустевания и схватывания цементного раствора, а также повышению прочности в процессе твердения в результате реакции между CaO и SiO_2 .

При температуре выше 75°C процесс гидратации извести идет настолько быстро, что значительная часть оксида кальция превращается в гидроксид еще до появления структуры, не вызывая расширения. Однако если частицы свободного оксида кальция заключены внутри частиц клинкера или пылевидной золы, то он гидратируется значительно медленнее, чем оксид кальция, добавляемый в виде негашеной извести, полученной при той же температуре обжига.

Портландцементный клинкер, содержащий свободный оксид кальция, может быть получен двумя способами: кратковременным обжигом при температуре $1100\text{--}1350^\circ\text{C}$ сырьевой смеси, составленной с расчетом на получение не менее 60 % трехкальцевого силиката (остаток свободной извести в клинкере в пределах 3—15 %), и обычным обжигом сырьевой смеси с $\text{KH} > 1$.

На основе таких клинкеров могут быть получены расширяющиеся цементы для скважин с температурой от 50 до 120°C . Клинкеры с $\text{KH} > 1$ можно применять при температуре не менее 80°C .

Преимущество расширяющихся тампонажных цементов на базе клинкера, содержащего свободный CaO , состоит в том, что наряду с обеспечением большой величины расширения при высоких температурах значительно упрощается технологический процесс изготовления такого цемента. Он может быть легко получен на любом из цементных заводов без существенных изменений технологических процессов. Такие цементы обладают лучшей сохранностью, чем с добавкой молотой негашеной извести. Следует добавить, что предпочтительно применять этот клинкер в составе термостойкого песчанистого цемента.

Экономически эффективный способ получения расширяющихся цементов на основе оксида кальция заключается во введении добавки пылевидных топливных зол, содержащих свободный оксид кальция. Такие золы остаются после сжигания некоторых видов углей и сланцев в пылеугольных топках на электростанциях, например, Украины и Прибалтики.

Для скважин с более высокими температурами целесообразно применять химически менее активную оксидную расширяющуюся добавку — оксид магния. Если оксид магния обжигать при $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$, то он может служить хорошей расширяющей добавкой в цементы для температур от 120 до 180°C .

При температурах выше 160°C расширяющей добавкой может служить оксид магния, обожженный при еще более высоких температурах. В металлургической промышленности для

Таблица 1.24. Свойства высокотемпературных расширяющихся цементов

В/Ц	Растекаемость, см	Т, °С	Время застывания, ч-мин	Прочность при сжатии, МПа, через период времени, сут			Расширение $\frac{\Delta V}{V}$, %
				2	7	28	
Шлако-песчаный цемент с 20 % хроматного шлама, $s = 320 \text{ м}^2/\text{кг}$							
0,5	18	120	3—30	5,0	19,8	28,0	7,2
0,5	18	120	2—20	18,0	24,5	33,0	7,6
γ-БКЦ с 5 % магнезитового порошка, $s = 380 \text{ м}^2/\text{кг}$							
0,7	20	160	2—00	5,5	20,5	22,5	8,3
0,7	20	200	1—30	14,0	20,0	35,5	10,5

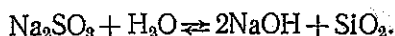
футеровки печей широко применяют металлургический магнезитовый порошок, полученный обжигом магнезита при 1500—1600 °С и содержащий более 50 % MgO. Оксид магния в магнезитовом порошке находится в виде периклаза, высокая температура обжига которого обуславливает его низкую реакционную способность. Добавка MgO в виде так называемого «мертворожденного» периклаза оказывается подходящей расширяющей добавкой для высокотемпературных тампонажных цементов (температура применения выше 180 °С). Такой периклаз содержится в количестве до 40 % в некоторых металлургических шлаках, которые также могут быть применены в качестве расширяющей добавки. Оксид магния, обожженный при 1200 °С, содержится, например, в количестве до 36 % в хроматном шламе — отходе от переработки хромитовых руд.

Естественно, что в качестве вяжущей основы для высокотемпературных расширяющихся тампонажных цементов необходимо применять температуростойкие медленносхватывающиеся цементы: шлако-песчаный цемент, БКЦ или цемент на основе саморассыпающегося шлака от производства рафинированного флюсового феррохрома (γ -БКЦ). Состав и некоторые свойства этих цементов приведены в табл. 1.24.

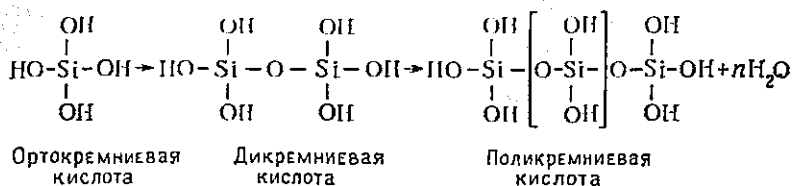
§ 5. ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вязущими свойствами обладают концентрированные растворы силикатов натрия и калия — растворимое (жидкое) стекло. В виде технического продукта они содержат смесь силикатов различной степени полимеризации: ортосиликат $\text{Na}_4\text{SiO}_4(2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$, метасиликат $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ и дисиликат $\text{Na}_2\text{SiO}_2\text{O}_5(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$.

В водных растворах силикатов натрия (калия) существует равновесие:



Для сохранения равновесия необходимо поддерживать $pH=10,5\div 11$. В этих условиях SiO_2 находится в деполимеризованном состоянии. Если под влиянием внешних условий или в результате введения специальных веществ pH снижается, то образуется кремниевая кислота, которая затем полимеризуется:

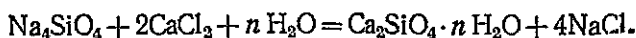


Конденсация приводит к образованию очень больших молекул поликремниевых кислот, являющихся типичными неорганическими полимерами. Наиболее энергично полимеризация идет при $pH=5\div 6$. Эффективный инициатор полимеризации — кремнефторид натрия Na_2SiF_6 .

Тампонажные растворы на основе растворимых силикатов представляют собой либо чистый раствор силиката (для цементирования пор трещин в породе), либо суспензию в нем наполнителя (для заполнения достаточно широких полостей). В растворенном состоянии или в составе суспензии может содержаться также инициатор полимеризации. В качестве наполнителя применяют измельченный кварц и других химически инертные минералы, а также измельченные материалы, не являющиеся химически инертными, например шлаки. В этом случае повышается водостойкость затвердевшего материала.

Однако вещества с высокой химической активностью вызывают быструю коагуляцию силиката и быстрое структурообразование. Поэтому в суспензиях с гидратационно-активной дисперсной фазой (портландцемент, шлаки) применяют небольшое количество растворимого силиката, и он выступает уже не как основной структурообразователь, а как ускоритель структурообразования, протекающего в основном по гидратационному типу.

Затвердевшие суспензии на основе растворимых силикатов стойки в растворах большинства кислот, но не стойкие в воде, щелочах, фосфорной и фтористоводородной кислотах. Наиболее часто щелочные силикаты применяют в качестве тампонажных растворов для закрепления грунтов методом силикатизации. Для этого в закрепленный грунт, поглощающие пласты или высокопроницаемые горизонты последовательно закачивают раствор силиката натрия (реже калия) и раствор хлорида кальция или другой соли, катион которой образует нерастворимые силикаты. При смешении растворов протекает следующая реакция:



Выпадающий в осадок тонкодисперсный гидросиликат кальция хорошо закупоривает поры и трещины в породе, скрепляет ее частицы между собой. При избытке силиката натрия образуется также гель поликремниевой кислоты, выпадению которого способствует добавление к раствору хлорида инициатора полимеризации, например кремнефторида натрия.

Известны составы кислотостойких тампонажных растворов на основе силикатов щелочных металлов. Они содержат кроме растворимого силиката и инициатора полимеризации также наполнитель в виде порошка кварца, диабаз или кислого шлака и пластификатор, в качестве которого применяют лигносульфонаты и другие устойчивые в щелочах органические химические реагенты — понизители вязкости суспензий.

Консистенция, скорость затвердевания и прочность камня таких тампонажных растворов регулируются плотностью раствора жидкого стекла и количеством добавляемых порошкообразных материалов, а водостойкость — степенью гидратационной активности наполнителя. Чтобы получить затвердевший тампонажный материал устойчивым в сильных кислотах, применяют химически инертный наполнитель, но такой материал не водостоек. Тампонажные растворы на основе щелочных силикатов с шлаковым порошком в качестве наполнителя более водостойки и устойчивы в слабых кислотах, например в сероводородной, что важно для цементирования нефтяных и газовых скважин на многих месторождениях.

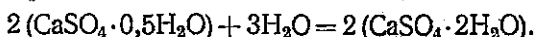
§ 6. ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Гипсовые вяжущие вещества получают путем термической обработки гипсового камня. Природный сульфат кальция — гипс — содержит две молекулы воды на одну молекулу сульфата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании он разлагается, теряя воду и образуя полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$:



Если термическая обработка гипса проводится в печах или открытых котлах при температуре 110—170 °С, то получается мелкокристаллический продукт, называемый α -полугидратом. Промышленный продукт, содержащий эту модификацию полугидрата сульфата кальция, называют строительным гипсом. Если же термическая обработка проводится в автоклаве при 115—200 °С, то образуется продукт в виде более крупных кристаллов — β -полугидрат. Для получения в смеси с водой пластичного теста или достаточно подвижной суспензии требуется меньше воды, поэтому затвердевший камень оказывается менее пористым и более прочным. Этот продукт называют высокопрочным гипсом.

Строительный и высокопрочный гипс — быстросхватывающиеся и быстротвердеющие вяжущие вещества. Гипсовая суспензия схватывается обычно за 15 мин, а конечную прочность она приобретает за несколько часов, при этом после высыхания строительный гипс дает прочность до 5 МПа, высокопрочный — до 20 МПа. Гипсовая суспензия затвердевает в результате присоединения воды к полугидрату с вторичным образованием дигидрата сульфата кальция:



Искусственный камень образуется переплетением микроскопических кристаллов двухводного гипса, имеющих форму игл. Вследствие сравнительно высокой растворимости сульфата кальция затвердевшие гипсовые вяжущие вещества размягчаются в воде и поэтому относятся к воздушным вяжущим веществам. Несмотря на этот недостаток, они применяются при цементировании скважин с добавлением веществ, замедляющих схватывание и повышающих водостойкость. Гипс можно использовать для цементирования скважин при температуре ниже 100 °С и отсутствии контакта с напорными водоносными пластами.

Важное преимущество гипса как тампонажного материала — небольшое увеличение объема при затвердевании. Двухводный и полуводный гипс применяется также, в качестве составных частей в других тампонажных цементах.

§ 7. ОРГАНИЧЕСКИЕ И ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ СКВАЖИН

Широко применяемые тампонажные растворы на основе минеральных вяжущих часто не обеспечивают надежного разобщения пластов. Проблема качественного тампонирувания скважин остается очень актуальной. Для ее решения необходимы такие материалы, технологические характеристики которых исключили бы недостатки, присущие минеральным вяжущим. Такими материалами могут быть тампонажные составы на основе макромолекулярных соединений.

Ценнейшие свойства искусственных и синтетических материалов выявлены сравнительно недавно. Область их применения расширяется из года в год. Пластические массы имеют необходимую плотность, они устойчивы к различного рода коррозиям, многие из них обладают высокой адгезией к металлам и горным породам. Благодаря этим ценным свойствам их все шире используют во многих отраслях техники. В строительной практике, например, широко применяют добавки полимеров к цементам для повышения их качества.

Задача о разработке полимерных тампонажных материалов в общем виде может быть сформулирована следующим образом: система, пригодная для производства тампонажных работ,

должна иметь невысокую начальную вязкость (не более 0,5 Па·с), регулируемое время загустевания и затвердевать в безусадочный камень с определенными физико-механическими свойствами.

Возможности молекулярной химии, способной решать задачи о превращении жидких систем в твердые тела, которые предполагается использовать в качестве тампонажного камня, велики. Твердые монолитные продукты из жидких могут образовываться в результате одной из трех основных реакций: полимеризации и сополимеризации, поликонденсации, макроаналогичных превращений.

Исследования ВНИИКРнефти позволили получить новые тампонажные материалы с использованием метода макроаналогичных превращений. Вулканизуемый поливинилхлорид (ПВХ) — наиболее интересный и изученный материал этого класса. Тампонирующий материал на его основе обладает всеми преимуществами полимерных материалов, лишен недостатков портландцементных и шлаковых камней. В его состав входят поливинилхлорид марки Е-62 в виде порошка, дибутилфталат, 0-оксилон, каолин и безводный хлористый цинк. Анализ показал, что наиболее рациональной является следующая рецептура:

а) объемная доля ПВХ 5—8 % соответствует максимуму прочности удовлетворительному времени загустевания, которое уменьшается при росте концентрации ПВХ;

б) объемная доля хлористого цинка в пределах 0,7—1,1 % соответствует среднему времени загустевания, прочность от концентрации хлористого цинка зависит слабо;

в) объемная доля каолина 18—20 % дает удовлетворительную растекаемость состава по конусу АзНИИ;

г) объемная доля ДБФ 18 % соответствует максимальной прочности и максимальному времени загустевания;

д) максимальная прочность при достаточно длительных сроках загустевания отмечается при температурах 80—135 °С.

Тампонажный раствор на основе поливинилхлорида можно успешно использовать при креплении скважин, температура в которых не превышает 135 °С. Наряду с указанными свойствами разработанный способ имеет важную особенность. В результате хранения камня в различных средах установлена его способность к набуханию в водной среде на 15—20 %, а в углеводородной среде давать усадку на 20—28 %. С учетом описанных преимуществ тампонажный раствор на основе поливинилхлорида может быть использован при креплении скважин и для борьбы с поглощениями, а также для ремонтных работ в эксплуатационных скважинах с целью селективной изоляции пластов.

Аналогично получены тампонирующие составы на основе гипана, поливинилового спирта, карбоксиметилцеллюлозы, полиакриламида.

Полимерные тампонажные материалы имеют ряд преимуществ перед растворами минеральных вяжущих веществ:

- 1) низкая плотность и возможность регулирования ее в широких пределах;
- 2) регулируемое время загустевания;
- 3) способность фильтрующихся жидких фаз твердеть, что при проникновении их в глинистую или битумную корку, а также в проницаемую породу обеспечивает сплошность тампонажного камня, глинистой корки и породы;
- 4) возможность обеспечить адгезию тампонажного камня к металлу колонн и горным породам;
- 5) высокая седиментационная устойчивость;
- 6) отсутствие контракционных процессов в период твердения;
- 7) практически полная непроницаемость камня во всех случаях;
- 8) инертность шлама пластмассового камня к глинистым растворам;
- 9) высокая инертность пластмасс к флюидам скважины.

Полиолефин-цементные композиции

Здесь рассматривается главным образом полиэтилен. Этот полимер термопластичен, температура стеклования его 115 °С, плавления 137 °С, предел прочности при разрыве 24,5 МПа, модуль упругости 210 МПа, разрывное удлинение 500 %. При температурах выше 130 °С при действии сильных окислителей связь С—Н способна диссоциировать, и полиэтилен в этих условиях может превращаться в трехмерную структуру.

Присутствие коллоидного полиэтилена улучшает свойства цементного камня и иногда весьма значительно: повышаются пластичность камня, его деформационная способность; увеличиваются пределы прочности на изгиб и на разрыв; возрастает химическая стойкость; резко снижается водопроницаемость.

Полиэтилен вводят в полиолефин-цементные композиции в виде твердых частиц или в виде дисперсии порошка полимера в воде или другой жидкости. Цементный камень, армированный полиэтиленовыми волокнами, имеет повышенную устойчивость к ударным нагрузкам. Дисперсию полиэтилена в воде можно с успехом применять для модификации свойств шлакового камня. Полиэтилен-шлаковые композиции могут быть рекомендованы для испытаний в «горячих» нефтяных и газовых скважинах.

Поливинилхлорид-цементные композиции

Поливинилхлорид — белый аморфный полимер с высокой поверхностной твердостью (НВ 15—16). Макромолекулы ПВХ представляют собой полуглеродные цепи большой длины, в ко-

торых 75 % свободных валентностей замещено атомами водорода и 25 % — атомами хлора. Температура стеклования его 81 °С, температура плавления 212 °С, но уже при 120 °С ПВХ начинает разлагаться, выделяя хлористый водород.

При использовании сополимеров с винилацетатом был получен безусадочный цементный камень с большой влагоустойчивостью.

Значительный интерес представляет использование латексов сополимеров ПВХ с полиакрилатами. Эти латексы не коагулируют под действием поливалентных катионов, и их с успехом можно применять для модификации цементных растворов. Введение латексов в цементные растворы повышает подвижность последних, улучшает их прокачиваемость и снижает проницаемость камня в десятки раз. Использование сополимера винилхлорида и ненасыщенной кислоты, ее ангидрида или амида повышает эластичность цементного камня и его однородность, снижает модуль упругости.

Приведенные данные указывают на то, что цементные композиции, содержащие поливинилхлоридные сополимеры, можно рекомендовать для крепления скважин с невысокой забойной температурой (до 50—60 °С) в условиях агрессии кислых вод.

Поливинилацетат-цементные композиции

При температуре ниже +80 °С поливинилацетат (ПВА) представляет собой стекловидный материал; выше этой температуры он размягчается и приобретает эластичные свойства. Последние сохраняются до 120—130 °С; выше 130 °С ПВА начинает разлагаться с выделением уксусной кислоты.

Поливинилацетат немного набухает в воде, нерастворим в бензине, керосине, хорошо растворим в полярных органических жидкостях и ароматических углеводородах, обладает высокой адгезией к силикатным материалам. Малая гидролитическая устойчивость его в щелочной среде цементного раствора не дает возможности сохранять длительно новые свойства камня. Процесс гидролиза резко ускоряется во влажной горячей среде.

В процессе гидролиза ПВА постепенно превращается в поливиниловый спирт. При степени превращения 60 % и выше поливиниловый спирт становится растворимым в воде и при перепаде гидростатического давления или в результате осмотических перетоков вымывается из цементного камня.

Твердение композиций представляет собой комбинированный процесс гидратационного твердения цементного клинкера и высыхания дисперсии полимера. На формирование структуры цементного камня с ПВА благоприятно влияет добавка хлористого кальция. Количество добавки ПВА к цементу может изменяться от долей процента до 20—30 %, а для изготовления цементного клея можно добавлять до 50 % ПВА.

С введением полимера в цементный раствор удлиняется начало схватывания, причем при конденсации полимера до 30 % это удлинение пропорционально содержанию полимера.

Поливинилацетат-цементные композиции обладают хорошими тампонажными свойствами, однако вследствие низкой гидролитической устойчивости ПВА и снижения прочности композиций во влажной среде их применение ограничивается. Композиции можно использовать для временной изоляции пластов при борьбе с поглощением бурового раствора и капитальном ремонте скважин.

Поливинилалкоголь-цементные композиции

Из синтетических полимеров алифатического ряда, содержащих в макромолекулах гидроксильные группы, в настоящее время промышленность выпускает в значительных количествах только поливиниловый спирт (ПВС). Это один из немногих полимеров, хорошо растворимых в воде, что облегчает его введение в цементный раствор.

Высокая степень полимеризации ПВС (молекулярная масса 10^6 и более) и развернутая форма макромолекул в водной среде позволяют эффективно снижать водоотдачу цементного раствора. Добавка 0,4 % ПВС снижает водоотдачу с 40 до 20 см³ за 30 мин, а добавка 0,8 % ПВС — до 5 см³.

Если 1—2 % ПВС вводить в цементно-песчаную смесь (1:2), то прочность камня при сжатии возрастает. Увеличение содержания ПВС до 10 % придает цементному раствору повышенную клейкость — он хорошо соединяется со старым цементным раствором.

Цементный камень в определенных условиях эксплуатации может быть улучшен добавлением ПВС, так как последний легко образует водонерастворимые комплексы со многими веществами, в частности с соединениями бора. Введение комплексообразователей в цементный раствор позволит удержать ПВС в цементном камне. ПВС вводят в те цементы, которые должны эксплуатироваться при температуре выше 100 °С. При этой и более высокой температуре, особенно в щелочной среде, ПВС превращается в трехмерную структуру, образуя очень прочный каркас. Исследования, проведенные во ВНИИКРнефти, показали, что ПВС может превратиться в трехмерную структуру в разбавленных растворах при температуре 30—100 °С обработкой полимера окислительно-восстановительной системой, содержащей бихромат аммония и тиосульфат натрия.

Полиакрил-цементные композиции

В эту группу веществ включены композиции на основе цемента с добавкой полиакриловой кислоты, ее солей или полиакриламида. Они хорошо растворимы в воде. В то же время

перечисленные мономеры легко вступают в реакции сополимеризации со многими полифункциональными мономерами, образуя трехмерные, водонерастворимые продукты. Реакции полимеризации и сополимеризации, а также реакции функциональных групп с компонентами цементного клинкера идут при невысоких температурах с достаточно большой скоростью.

Органический компонент может быть введен в цемент в виде мономера с последующей полимеризацией его при гидратации цемента или сразу в виде раствора полимера. Первый путь более распространен и применяется в горной и нефтедобывающей промышленности для крепления горных пород и цементирования скважин. Наряду с акриламидом для сополимеризации могут быть использованы акриловая, метакриловая кислоты и их водорастворимые соли (щелочных и щелочноземельных металлов). Эти добавки позволяют получить цементный камень с высокой ранней прочностью.

Второй путь использования в органо-цементных композициях производных акриловой кислоты — введение в цементный раствор полимера — также реализован промышленностью. Добавка в портландцемент небольшого количества полиакриламида способствует повышению начальной механической прочности камня.

Водные растворы полиакриловой кислоты (К-4) можно применять для получения быстросхватывающегося тампонажного материала в присутствии раствора хлористого кальция. Последний вводят для образования избытка ионов кальция, так как в противном случае полимер, выходя из реакции кристаллизации ионы кальция, входящие в цементный клинкер, вызовет ухудшение технологических и механических свойств цементного раствора и камня. Эти тампонажные смеси имеют небольшую плотность, схватываются и твердеют независимо от агрессивности пластовых вод.

Однако чаще водные растворы полиакриловой кислоты и полиакриламида используют в виде небольших добавок для предупреждения схватывания цементных растворов при цементировании нефтяных и газовых скважин, при проведении работ в условиях повышенных температур, для снижения водоотдачи цементных растворов, а также в качестве коагулятора высокоструктурных гелецементов.

Добавление 0,015—0,025 % полиакрилонитрила (гипана) также замедляет гидратацию цемента и уменьшает водопотребность его, а в дальнейшем сокращает сроки схватывания.

Полистирол-цементные композиции

Полистирол — прозрачный твердый полимер, очень прочный и устойчивый в химическом отношении против действия минеральных реагентов. Он нерастворим в воде, а в предельных углеводородах, в ароматических и высокополярных органиче-

ских жидкостях растворяется медленно. К числу преимуществ следует отнести высокую износостойкость полистирола, приближающуюся при трении к металлической сетке и при качении к износостойкости баббита.

Полистирол проявляет очень слабую тенденцию к кристаллизации, что обусловлено структурной нерегулярностью макроцепей. Ниже 100 °С — это стеклообразное тело, в интервале 100—150 °С — каучукоподобный полимер, выше 150 °С он начинает плавиться. Полистирол был применен для модификации свойств цементного камня тремя способами: затворением цемента на водополистирольной суспензии; затворением цемента на водостирольной эмульсии; введением в цементный раствор кусочков полистирола.

При добавлении 5—25 % сополимера в цементный раствор снижается водопотребность и повышается механическая прочность цементного камня. Композиции на основе цемента и дивинилстирольного латекса СКЗ-65ГП обладают высокой стойкостью к атмосферным осадкам.

Введение в воду затворения стирола — по существу видоизменение первого способа. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с первым способом (более равномерное распределение полимера в массе цементного камня, более высокое качество получаемой композиции и др.), однако имеет и существенные недостатки, основной из которых — необходимость проведения дополнительной полимеризации стирола.

Вместо стирола применяют и другие его производные. Например, добавка 1—5 % стиролакрилата позволяет значительно удлинить сроки схватывания цементного раствора. Цементное кольцо может быть пропитано стиролом при изоляции зон поглощения путем установки стирольной ванны в зоне разбуренного цементного моста в том случае, если цементный экран негерметичен. Перед закачкой в скважину в стирол необходимо вводить инициатор полимеризации. Выбор последнего зависит от температуры ствола скважины в зоне установки экрана. При 70—90 °С целесообразно использовать перекись бензоила, при 90—120 °С — перекись третбутилбензоила, при 120—140 °С — перекись дитретбутила.

Фенол-цементные композиции

Фенолоальдегидные поликонденсаты (ФАС) относятся к числу наиболее распространенных и доступных синтетических материалов. Поэтому широко проводятся исследования их совместимости с цементом. Существуют фенолоальдегидные ФАС кислотного и щелочного отверждения. Естественно, что первая группа не способна образовывать в среде цементного камня трехмерную пространственную структуру.

Рассмотрение механизма взаимодействия фенолов с компонентами цементного клинкера показало, что фенолы реагируют

с ионами кальция. Чем более многоатомным является фенол, тем длиннее и разветвленное образуются цепочки и тем выше начальная консистенция цементного раствора. Чем больше фенола вводят в цементный раствор, тем больше выводится из реакции затворения ионов кальция и тем больше замедляются сроки схватывания. Однако при определенной концентрации фенола в присутствии формальдегида реакция поликонденсации протекает быстрее реакции гидратации и скорость схватывания цементного теста возрастает. Начиная с концентрации фенола 10—12 % в смеси, фенолоальдегидный поликонденсат способен образовывать самостоятельную трехмерную структуру, отличающуюся высокой механической прочностью. Прочность цементных кристаллообразований снижается вследствие инактивации ионов кальция гидроксильными группами фенолов.

Добавка 25 % резорциноформальдегидного полимера в полимерцементную композицию приводит к увеличению в 2—3 раза прочности цементного камня и снижению до нуля его проницаемости. При замене моноальдегидов (формальдегида, ацетальдегида) полиальдегидами (глиоксалем, полиоксиметиленом) прочность камня также возрастает. При выделении из раствора способны отверждаться как чистый фильтрат, так и наполненный различными инертными наполнителями. Если фильтрат выделяется в скважине, то, попадая в глинистую корку, он упрочняет ее и увеличивает адгезию к цементному камню, что значительно повышает качество крепления скважины.

Введение ФАС в цементный раствор увеличивает химическую стойкость цементного камня, что подтверждается лабораторными исследованиями, и снижает его проницаемость, позволяет увеличить количество инертных недорогих добавок в цементный раствор, повышает морозостойкость камня, увеличивает его пластичность и т. д.

Полиамин-цементные композиции

В группу полимеров входят макромолекулярные соединения, содержащие аминный азот или в боковой, или в основной цепи. Эти соединения, как правило, хорошо растворимы в воде, имеют высокую степень полимеризации и способны к химическому взаимодействию с компонентами цементного клинкера, особенно с ионами кальция. Прочность образующейся связи C—N невысока: можно ожидать, что связь легко разрушится при повышении температуры цементного раствора в процессе гидратации. Появление свободных ионов кальция в прогидратировавших зернах клинкера должно вызывать увеличение прочности кристаллизационной структуры цементного камня.

И сами полиамины, и продукты их гидролиза или термического разложения имеют щелочную реакцию, что очень важно при совмещении полиаминов с высокощелочными цементными растворами.

Полиалкиленамины и полиалкиленполиамины, добавленные в количестве 0,05—0,08 масс. ч. на 100 масс. ч. сухого цемента, значительно снижают водоотдачу, что позволяет рекомендовать их для цементирования скважин. Вместе с тем полиамины незначительно влияют на сроки схватывания цементного раствора. Полиэтиленполиамин (ПЭПА) вызывает ускорение схватывания обычных портландцементов.

Полиэпоксид-цементные композиции

В последние 15—20 лет большое распространение получили продукты реакции этилхлоргидрина с многоатомными спиртами. Полиэпоксидные соединения широко применяются во многих отраслях техники. Это обусловлено рядом их ценных свойств. Высокая механическая прочность, изотропность, коррозионная устойчивость полиэпоксидов привлекли внимание в связи с необходимостью придания таких же свойств цементам. Полиэпоксиды хорошо совмещаются с цементом независимо от того, растворимы они в воде или нет. Свойства цементного камня при их добавлении, как правило, улучшаются.

Модифицируя облегченные цементные растворы триэтиленгликолем и полиэтиленполиамином, можно получить облегченный (плотностью 1500 кг/м³) цементный камень высокой механической прочности. Основная причина, препятствующая широкому внедрению полиэпоксидцементных композиций в практику крепления нефтяных скважин,— их высокая стоимость.

Полиэфир-цементные композиции

В эту группу веществ входят композиции, содержащие в качестве макромолекулярного компонента насыщенные или ненасыщенные сложные полиэфиры. В том случае, когда для модификации цемента используют ненасыщенный полиэфир, он образует собственную пространственную сетку, что приводит к значительному улучшению свойств цементного камня.

Выпускаемые в настоящее время полиэфиры сравнительно дешевы, хорошо совмещаются с цементным раствором и камнем. Композиции, содержащие в качестве полимерного компонента полиэфиры на основе природных глицеринов, имеют очень низкую газопроницаемость. Сложные насыщенные полиэфиры, образованные взаимодействием триметилолпропана с адипиновой кислотой, придают камню из портландцемента повышенной прочностью при растяжении, однако в условиях повышенной влажности в щелочной среде этот полиэфир частично гидролизуются и не наблюдается увеличения прочности. Водостойкость полиэфиры передают также и полиэфир-цементным композициям. В кислой среде композиции разрушаются, например, в нефтях с большим содержанием серы.

Введение больших количеств полиэфира (до 20 % от общей

массы смеси цемента, заполнителя, воды и полимера) позволяет получить высокие скорости отверждения при температуре 10—20 °С.

К недостаткам полиэфир-цементных композиций следует отнести их значительную усадку, связанную с большой усадкой полиэфиров в процессе полимеризации и поликонденсации (объемная 5—8 %, линейная 1,5—2,5 %).

Разработаны композиции, содержащие 20—80 % цемента, ненасыщенный полиэфир, а также сополимер для полиэфира (например, стирол). Эти композиции имеют повышенную текучесть. При смешении с водой они быстро затвердевают, образуя прочный непроницаемый камень. Такие составы можно использовать для перекрытия водопроявляющих горизонтов и закрепления набухающих глин, склонных к обвалообразованиям.

Фурило-цементные композиции

Одновременное введение в цементный раствор фурилового форполиконденсата с катализатором отверждения (солянокислый анилин) и интенсификатором твердения цемента (CaCl_2) позволяет получить цементный камень, отличающийся повышенными показателями прочности при растяжении и изгибе, более высокой морозостойкостью и солемаслобензостойкостью. Вместе с тем снижаются деформации усадки, увеличивается трещиностойкость и уменьшается примерно на два порядка проницаемость портландцемента.

Силикон-цементные композиции

Кремнийорганические соединения применяют для модификации цемента. К ним принадлежит большое число веществ, очень разных по составу и свойствам, но объединенных тем, что главные цепи макромолекул содержат атомы кремния. Присутствие последних придает макромолекулярным соединениям высокую термостойкость, химическую инертность, гидрофобность, высокую совместимость с минеральными наполнителями, клейкость и др. Эти свойства резко повышают качество цементного камня.

В настоящее время предложен ряд рецептов органо-цементных композиций, в которых органическими компонентами служат кремнийорганические соединения.

Кремнийорганические жидкости (например, ГКЖ-94) вводят в цемент при помоле в количестве до 0,15 %, что повышает удельную поверхность на 40—90 м²/кг, т. е. на 20—25 %. Прочность цементного камня от этой добавки возрастает на 10—20 %. Процесс помола клинкера ускоряется.

Твердые кремнийорганические соединения, например алкилполисилоксаны, могут быть добавлены в клинкер в тонкодисперсном виде (размер зерен 1 мкм) в количестве 0,1—4 %.

Водорастворимые кремнийорганические соединения добавляют и в цементный раствор. Количество добавок при этом может колебаться от 0,025 до 10 %, но в некоторых случаях достигает и 100 % (по отношению к сухому цементу). Небольшие добавки кремнийорганических соединений повышают пластичность смесей, уменьшают водоотдачу и водопотребность. Некоторые добавки, например этиловый эфир ортокремниевой кислоты, приводят к увеличению прочности цементного камня в среднем на 15—20 %.

Полисахарид-цементные композиции

Наибольшее распространение получила целлюлоза, которая представляет собой реакционноспособное вещество. Она легко взаимодействует с некоторыми химическими реагентами и дает производные с различными замедлителями. На основе целлюлозы в последнее время были синтезированы натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлозы, сульфоэтилцеллюлозы и др. Во всех этих веществах функциональные группы содержат кислотные группировки, так что по характеру действия на цемент целлюлозные производные очень напоминают органические кислоты.

Смоло-цементные композиции

В этой группе композиций роль полимерного компонента выполняют природные смолы, к которым относят деготь различного происхождения, пеки, асфальты, кумароно-инденовые смолы, парафины, лигнин, битум и др. Эти вещества обладают различными свойствами, и их применяют для самых различных целей.

Нефтяные смолы, получаемые путем каталитической полимеризации веществ, остающихся при нефтепереработке, вводят в цементный раствор в виде эмульсии. Они, так же как полиэтилен, улучшают прокачиваемость цементной массы, снижают проницаемость цементного камня и немного повышают его эластичность. Несмотря на сравнительно небольшую стоимость, природные смолы ограничено применяются для приготовления тампонирующих составов.

Отверждаемые буровые растворы для тампонажных работ в скважинах

Модификация цемента добавками макромолекулярных соединений улучшает качество цементного раствора и камня, однако основные их недостатки сохраняются. В литературе и среди специалистов-нефтяников давно дебатировался вопрос о возможности использования в качестве тампонажных материалов обработанных соответствующим образом глинистых рас-

творов. Однако техническое решение этой проблемы сопряжено со значительными трудностями.

Для отверждения глинистых растворов в них необходимо ввести такие вещества, которые были бы способны в результате физических и химических превращений образовать пространственную надмолекулярную структуру, в ячейках которой заключался бы глинистый раствор. Анализ возможных путей отверждения глинистых растворов приводит к тому, что самым реальным способом является способ формирования сетки. Трехмерный полимер может быть получен за счет реакций полимеризации, поликонденсации или вулканизации.

В настоящее время у нас в стране ведутся работы по отверждению глинистых растворов макромолекулярными соединениями. Результаты выполненных исследований позволяют считать, что эта проблема в принципе решена, т. е. можно превратить глинистый раствор в тампонажный камень в условиях затрубного пространства скважин.

При поликонденсации фенолов и альдегидов в присутствии катализаторов образуются макромолекулярные продукты линейного или разветвленного строения. Для отверждения глинистых растворов представляют интерес те случаи, когда образуются трехмерные продукты, так называемые резиты. Характер образования последних обусловлен особенностями строения фенолов и альдегидов, механизмом действия катализаторов и физическими процессами, сопровождающими химическую реакцию.

Тампонажные составы ТСД-9 и ФРЭС первоначально предназначались для закрепления призабойной зоны скважины. Работы ВНИИКРнефти показали, что эти составы можно применять для всех видов изоляционных работ в скважинах в качестве отверждающих агентов для буровых растворов. Эти составы содержат сланцевые суммарные алкилрезорцины, подщелоченные водным раствором едкого натра и стабилизированные спиртами и гликолями. Для образования твердого тела на основе воды смесь должна содержать 20—30 % ТС-10 или 30—40 % ТСД-9, 25—70 % формалина (к фенолам), остальное — вода.

Измерение времени загустевания растворов на консистометрах КЦ-5 и КЦ-4 показывает, что их консистенция в течение определенного времени остается неизменной, а затем жидкая система быстро переходит в твердое тело. Время загустевания растворов зависит от состава и температуры, прочность образующегося камня — также от этих факторов и колеблется в пределах: $\sigma_{сж} = 0,5 \div 1,2$ МПа, $\sigma_{изг} = 1 \div 2$ МПа.

Ввод в глинистый раствор, обработанный УЩР, состава ТСД-9 приводит к образованию малоподвижной массы. Лишь при смешении примерно равных объемов ТСД-9 и глинистого раствора плотностью 1180 кг/м³ удается получить легкопрокачиваемую смесь.

Состав ТС-10 не вызывает загустевания глинистого раствора, вследствие чего удается подобрать рецептуры с содержанием глинистого раствора до 70 % общего объема его смеси с ТС-10. Предварительные опыты, выполненные с ТС-10, показали, что рецептуры тампонажных растворов характеризуются хорошими технологическими, физико-механическими и химическими свойствами.

Во многих районах страны вода, на которой затворяют глинистые растворы, содержит значительное количество поливалентных солей. В некоторых случаях карбонатная жесткость доходит до $(80 \div 100) 10^{-3}$ моль/л. Результаты исследований свидетельствуют о том, что составы, содержащие ТС-10, формалина и глинистый раствор, не могут быть использованы при температуре выше 40 °С. В связи с этим представляло интерес испытать вместо формальдегида в свободном виде связанный формальдегид — уротропин (продукт взаимодействия формальдегида с аммиаком), а также менее реакционноспособный альдегид — фурфурол, дающий термостойкие поликонденсаты.

При определенном соотношении ТС-10, глинистого раствора, формалина, уротропина или фурфурола можно подобрать технологически приемлемые составы для температуры 40—80 °С. В качестве наполнителя применяли глинистый раствор плотностью 1180—1200 кг/м³, вязкостью 35 с по СПВ-5, водоотдачей 5,3—6 см³ за 30 мин по ВМ-6, СНС=5,8/10 Па. Предел прочности пластмассовых образцов при изгибе через 2 сут составлял 1—2 МПа.

Исследования глинистых растворов другой плотности показали, что с ее повышением прочность образцов увеличивается ввиду снижения содержания жидкой фазы в смеси. Фильтратоотделение составов превышает водоотдачу исходного бурового раствора на 30—60 %, однако фильтрат поликонденсируется в твердую пластмассу. Проницаемость образцов, полученных из растворов любых составов при различных режимах, во всех случаях оставалась низкой и не превышала $(0,1 \div 0,2) 10^{-3}$ мкм². Вследствие небольшой плотности формалина (1070—1100 кг/м³) и ТС-10 (1160 кг/м³) плотность отвержденного глинистого раствора оказывается несколько меньше его исходной плотности.

В пресной воде наблюдалось незначительное набухание образцов, а в высокоагрессивном по отношению к цементному камню растворе сернокислого натрия размеры образцов практически не изменялись при хранении в течение 30 мес. Размеры образцов резко уменьшались в растворе хлористого магния в первые недели их хранения, что можно объяснить дополнительным соединением макромолекул ионами магния по ОН-группам фенольных колец. Это подтверждается сравнительно высокой прочностью образцов, хранившихся в этом растворе. Прочность образцов, хранящихся в дистиллированной воде и растворе сернокислого натрия, практически не менялась.

По имеющимся данным можно заключить, что разработанные составы с успехом можно применять при изоляционных работах в интервалах, не содержащих отложений поливалентных солей. Если в отверждаемый глинистый раствор ввести 3—5 % натриевых солей высших жирных кислот, то влияние поливалентных катионов подавляется. Образцы, содержащие такую добавку, сохранялись в кипящих насыщенных растворах хлористого магния и хлористого кальция в течение 48 ч, линейные размеры их не изменились, прочность образцов при этом увеличилась на 30—50 %.

В результате изучения процессов отверждения глинистых растворов алкилрезорцинами и альдегидами установлены следующие закономерности.

1. Плотность отверждаемого глинистого раствора (ОГР) равна или несколько ниже плотности исходного глинистого раствора, что обеспечивает подъем тампонажного раствора практически на любую высоту от башмака колонны.

2. Фильтратоотдача ОГР близка к водоотдаче исходного глинистого раствора, при этом фильтрат способен поликонденсироваться с образованием твердого тела, что при его проникновении в глинистую корку и породу обеспечивает монолитную связь тампонирующего состава со стенками скважины.

3. Время загустевания регулируется подбором соответствующих соотношений компонентов.

4. ОГР характеризуется высокой седиментационной устойчивостью и отсутствием контракционных процессов в период твердения.

5. Прочность тампонажного камня зависит от плотности глинистого раствора и растет вместе с ней, достигая предела прочности при изгибе $\sigma_{изг} = 5\text{—}7$ МПа для раствора плотностью 1600—1800 кг/м³.

6. Водогазопроницаемость камня менее 10^{-6} мкм².

7. Шлам камня инертен к глинистому раствору.

Цель модификации тампонажных материалов — приведение в соответствие свойств базовых тампонажных цементов и приготавливаемых из них растворов с условиями применения. Это касается, прежде всего регулирования плотности тампонажных растворов, а также скорости схватывания и твердения, реологических свойств.

Модифицировать можно на стадии производства тампонажных цементов путем введения твердых порошкообразных добавок, введением диспергируемых (в том числе чаще всего растворяемых) в жидкости затворения реагентов, путем аэрирования раствора и т. д. Некоторые коррозионностойкие, термостойкие и расширяющиеся тампонажные цементы, по существу, являются модифицированными. Однако они включены в раздел базовых, так как могут подвергаться модификации изложенными ниже методами.

§ 1. ОБЛЕГЧЕННЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ И РАСТВОРЫ

Способы снижения плотности тампонажных растворов

Тампонажные растворы представляют собой многокомпонентные системы, плотность (объемная масса) которых зависит от плотности входящих в них компонентов и объемного (или массового) их соотношения. Уменьшить плотность тампонажного раствора можно увеличением содержания жидкости затворения по отношению к твердым фазам, если жидкость затворения имеет меньшую плотность, или путем замены:

- части или всей жидкости затворения жидкостью меньшей плотности;

- всего или части вяжущего вещества вяжущим веществом меньшей плотности;

- всей или части добавки добавкой меньшей плотности;

- части вяжущего вещества специальной добавкой, обладающей меньшей по сравнению с ним плотностью;

- части объема твердых и (или) жидких фаз газообразной фазой.

Выбор того или иного способа снижения плотности определяется условиями применения, технологическими возможностями, экономической целесообразностью. При использовании тампонажных материалов на основе минеральных вяжущих веществ возможности регулирования плотности выбором их вида

ограничены, если ориентироваться только на величину их плотности.

Плотность важнейших вяжущих веществ [кг/м³]

Портландцементный клинкер	3100—3200
Доменный шлак	2700—3000
Гипс полуводный	2200—2400
Известково-кремнеземистое вяжущее	2300—2400
Гипсо-глиноземистый цемент	2600—2800
Шлако-песчаный цемент	2700—2900

Важнейшие минеральные добавки также незначительно отличаются по плотности (кг/м³):

Кварцевые пески	2600—2700
Известняки, мел	2200—2800
Диатомиты, трепелы, опоки	2100—2500
Золы топливные	2000—2400
Вулканические породы (пемза, туфы, трассы, перлиты)	2200—2700

Меньшую плотность имеют твердые вещества органического происхождения (кг/м³):

Каменный уголь	1200—1500
Каменноугольный кокс	1200—1400
Каменноугольный пек	1200—1300
Битумы и твердые асфальты	1000—1300

Допустим, необходимо снизить плотность тампонажного раствора на основе портландцемента с 1830 кг/м³ при В/Ц=0,5 до 1500 кг/м³. Этого можно добиться путем замены или 90 % портландцементного клинкера самой легкой из минеральных добавок — пылевидной золой, или 46 % клинкера порошкообразным каменным углем — самой доступной из органических добавок, или введением 20 % газовой фазы к первоначальному объему раствора, или увеличением водосодержания до В/Ц = 1,05.

Проанализируем ожидаемую прочность цементного камня — двухсуточную и конечную. Это можно сделать, приняв степень гидратации после 2 сут равной 0,4 и к концу твердения 0,95 и используя для расчета формулы (I.37) — (I.43) и (I.50) — (I.53).

Результаты расчета приведены в табл. II.1.

Анализируя данные табл. II.1, видим, что для получения плотности около 1500 кг/м³ нужно добавить настолько много золы, что тампонажный раствор практически не затвердевает. С помощью таких добавок можно снижать плотность только до 1700 кг/м³, но и при этом получается цементный камень с низкой прочностью.

Если применять добавки органического происхождения плотностью 1300—1400 кг/м³ (а твердые и тугоплавкие органические материалы меньшей плотности встречаются редко), то можно получать растворы плотностью 1500 кг/м³, затвердевающие в цементный камень с низкой, но во многих случаях

Т а б л и ц а 11.1. Расчетные прочность и водопроницаемость цементного камня из проектируемых тампонажных растворов пониженной плотности

Массовая доля портландцемент- ного клинкера, %	Облегчающая добавка		В/Т	ρ_p , кг/м ³	ρ_n , м ³ /кг·10 ⁻³	В/Ц	И/Ц	m	$\sigma_{сж}$, МПа
	вид	массовая доля							
100			0,5	1830	—	0,5	0	0,40	5,5
100			0,5	1830	—	0,5	0	0,95	52,15
10	Пылевидная зола	90	0,5	1500	0,47	5	9,0	0,40	0,093
10	То же	90	0,5	1500	0,47	4	7,5	0,94	0,166
64	Каменный уголь	46	0,5	1500	0,72	0,78	0,72	0,40	0,939
64	То же	46	0,5	1500	0,72	0,78	0,72	0,95	8,9
100	Воздух	20·10 ⁻⁶	0,5	1500	5·10 ⁶	0,5	0,2·10 ⁻⁶	0,40	0,692
100	»	20·10 ⁻⁶	0,5	1500	5·10 ⁶	0,5	0,2·10 ⁻⁶	0,95	0,56
75	Полиэтиленовая крошка	25	0,5	1500	1,05	0,66	0,30	0,40	1,68
75	То же	25	0,5	1500	1,05	0,66	0,30	0,95	15,6
100			1	1500	—	1	0	0,40	1,6
100			1	1500	—	1	0	0,95	15,13
60	Пылевидная зола	40	0,5	1700	0,47	0,83	0,66	0,40	1,23
60	То же	40	0,5	1700	0,47	0,83	0,66	0,95	13,13
86	Микробаллоны	14	0,5	1500	1,66	0,58	0,16	0,40	2,21
86	То же	14	0,5	1500	1,66	0,58	0,16	0,95	20,9
75	Микробаллоны	25	0,5	1200	1,66	0,66	0,30	0,40	1,19
75	То же	25	0,5	1200	1,66	0,66	0,30	0,95	11,27
75	Вспученный аргиллит	25	0,5	1500	1,05	0,66	0,30	0,40	14,80
75	То же	25	0,5	1500	1,05	0,66	0,30	0,95	25,25

П р и м е ч а н и я. 1. В/Т—отношение массы воды затвердения к массе сухой смеси портландцементного клинкера и добавки.

2. В расчетах принято $\rho_{ж}=0,001$ м³/кг; $\rho_n=0,32\cdot10^{-3}$ м³/кг; $n=2,6$; $N=2,1$, $\sigma_0=100$ МПа, $b=0,4$, за исключением случаев длительного твердения растворов с добавками пылевидной золы и вспученного аргиллита, когда $N=2,2$, $\sigma_0=120$ МПа, $b=0,2$

достаточной прочностью. Если в качестве добавок применять материалы плотностью 900—1000 кг/м³ например полиэтиленовую крошку, то плотность раствора 1500 кг/м³ получается при замещении уже около 25 % клинкера, при этом прочность окажется близкой к прочности в случае увеличения водосодержания.

Более высокая прочность получается при снижении плотности путем введения воздуха. Существенный недостаток аэрированных тампонажных растворов — их сжимаемость. На большой глубине или при высоком гидростатическом давлении объем аэрированного тампонажного раствора существенно

уменьшится, а плотность повысится. Этот недостаток можно устранить, заключив пузырьки воздуха в прочные оболочки.

В последнее время применяются пластмассовые, стеклянные, керамические, кварцевые микробаллоны (микрокапсулы). Для эффективного снижения плотности с сохранением высокой прочности необходимо, чтобы микробаллоны имели плотность не более 600 кг/м^3 . Тогда для получения раствора плотностью 1500 кг/м^3 достаточно заменить ими 14 % массы портландцементного клинкера. Прочность цементного камня при этом получается довольно высокой. Этот способ позволяет получать тампонажные растворы с очень низкой плотностью при сохранении удовлетворительных свойств цементного камня. Так, заменив микробаллонами только 25 % массы портландцементного клинкера, при неизменном водосодержании получаем плотность тампонажного раствора около 1200 кг/м^3 , прочность цементного камня будет близка к прочности камня из тампонажного раствора с полиэтиленовой крошкой при плотности 1500 кг/м^3 .

Дальнейший резерв повышения прочности цементного камня заключается в применении микробаллонов с кавернозной (шероховатой) поверхностью. К сожалению, это невозможно сочетать с низкой их плотностью, так как требуется большая толщина оболочки. Однако такие частицы плотностью $800\text{--}1000 \text{ кг/м}^3$ образуют вспученные керамические материалы (керамзит, вспученный аргиллит) при размере зерен около 1 мм. Для получения плотности раствора 1500 кг/м^3 достаточно заменить вспученным аргиллитовым песком 25 % портландцементного клинкера. При этом сохраняется высокая прочность цементного камня.

Таким образом, для снижения плотности:

до $1650\text{--}1700 \text{ кг/м}^3$ можно использовать все известные способы;

до $1400\text{--}1500 \text{ кг/м}^3$ можно применять облегчающие добавки плотностью менее 2000 кг/м^3 , повышать водосодержание, а на небольших глубинах также использовать аэрирование тампонажного раствора;

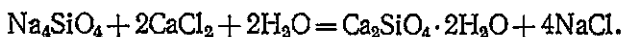
ниже 1400 кг/м^3 желательно использовать полые или газонаполненные микробаллоны.

Повышение водосодержания обычной портландцементной суспензии неизбежно связано с ухудшением ее седиментационной устойчивости. При $V/C > 0,55$ проявляется заметное водотделение, которое при $V/C = 0,6$ достигает недопустимых значений. Скорость фильтрации жидкости через суспензию можно уменьшить, повысив вязкость жидкости и степень дисперсности твердой фазы. Оба приема используются при приготовлении облегченных тампонажных растворов с высоким водосодержанием.

Для повышения вязкости жидкой фазы в воде растворяют эфиры целлюлозы, препараты на основе крахмала, акрилатов и др. Вводя достаточно большое количество таких добавок,

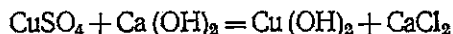
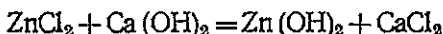
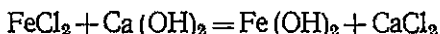
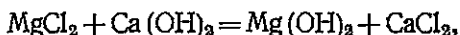
можно получить $V/C=1$ при сохранении водоудерживающей способности тампонажного раствора. Недостаток этого метода — одновременное сильное замедление схватывания, которое трудно компенсировать ускорителями. Более эффективно введение в состав цементного раствора специального тонкодисперсного компонента, адсорбирующего на своей большой поверхности избыточное по сравнению с допустимым количеством воды.

Такой тонкодисперсный компонент может быть получен непосредственно в жидкости затворения в результате химической реакции типа



В данном случае тонкодисперсный осадок гидросиликата кальция образуется из молекулярных растворов силиката натрия и хлорида кальция. Подобные тонкодисперсные осадки могут быть получены из алюмината натрия и других солей.

Другой способ заключается в образовании тонкодисперсных осадков при реакции солей, введенных в жидкость затворения, с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе минералов портландцемента. Из приведенных ниже реакций



первые две сопровождаются ускорением схватывания, вторые две — замедлением схватывания портландцемента, однако другие цементы, например шлаковые, могут по-другому изменять скорость схватывания. Эти способы позволяют снизить плотность портландцементного раствора до 1600 кг/м^3 .

Значительно чаще тонкодисперсные добавки, физически связывающие дополнительно введенное для снижения плотности раствора количество воды, используются в виде тонкодисперсных порошков — смешиваются с базовым тампонажным материалом или с водой затворения. Эти добавки главным образом препятствуют седиментационному и фильтрационному (под действием перепада давления) водоотделению. Однако надо выбирать такие тонкодисперсные порошки, которые имеют собственную плотность меньше плотности базового тампонажного материала. При этом достигается дополнительное снижение плотности тампонажного раствора.

Наиболее широко из числа таких облегчающих добавок применяются глины, тонкодисперсные кремнеземистые материалы природного (осадочные породы — опоки, трепелы, диатомиты) и искусственного (силикагели) происхождения, реже применяется мел.

Гельцементные растворы

Гельцементными называются растворы, содержащие в качестве облегчающей добавки высококоллоидальные, главным образом монтмориллонитовые (бентонитовые), глины. Эти глины имеют плотность 2300—2600 кг/м³ и вводятся обычно в количестве до 20 % от массы твердой фазы. Поэтому снижение плотности за счет введения менее плотного компонента твердой фазы невелико и достигается в основном за счет значительного увеличения водосодержания гельцементных растворов по сравнению с обычными. Добавка к тампонажному цементу 5—6 % высококачественного бентонита позволяет приготовить седиментационноустойчивые растворы с $V/T=0,7\div 0,75$, имеющие плотность 1600—1700 кг/м³. Введение 20—25 % бентонита позволяет применять $V/T=1,3\div 1,5$ и получать плотность растворов 1300—1400 кг/м³.

Седиментационная устойчивость сильно разбавленных гельцементных растворов обусловлена высокой дисперсностью частиц монтмориллонита в воде ($s=8\cdot 10^5$ м²/кг), особыми свойствами их поверхности и формой (высокой анизометричностью), что в совокупности обеспечивает высокую структурообразующую способность. Хорошо диспергированный бентонит образует в цементном растворе самостоятельную коагуляционную структуру, в которой взвешены частицы цемента. Впоследствии эта структура разрушается в результате коагулирующего действия иона кальция и заменяется структурой твердеющего цементного камня.

При водосодержании гельцементных растворов, обеспечивающем консистенцию раствора, равную обычному тампонажному портландцементному при $V/C=0,4\div 0,5$, начальная скорость водоотдачи оказывается в несколько раз ниже. Добавка бентонита в значительно большей степени повышает сопротивление фильтрации, чем эффективную вязкость, что может быть объяснено ярко выраженной тиксотропией коагуляционных структур монтмориллонита.

Гельцементные растворы пониженной плотности можно готовить тремя способами: затворением на воде сухой смеси цемента и глинопорошка, затворением цемента на заранее приготовленной и необходимое время выдержанной глинистой суспензии (глинистом растворе) и смешиванием глинистого и цементного растворов. При втором и третьем способах для достижения равной седиментационной устойчивости достаточно в 2—3 раза меньшего количества добавки.

В табл. II.2 приведены данные о водопотребности некоторых отечественных глинопорошков при вводе их в цементный раствор в виде заранее (за 1 сут) приготовленного глинистого раствора и в виде глинопорошка в смеси с цементом.

На рис. 34 приведены кривые загустевания тампонажных растворов, в которые бентонит был введен как в виде порошка

Т а б л и ц а II. 2. Водопотребность некоторых глинопорошков при приготовлении тампонажных растворов пониженной плотности

Глинопорошок	Водопотребность, м ³ /т					
	Глинистый раствор			Сухая смесь		
	максимальная	минимальная	средняя	максимальная	минимальная	средняя
Бентонитовый Черкасского месторождения, обработанный 3,5 %-ным раствором Na_2CO_3	9	5	7	3	1,7	2,3
Палыгорскитовый Черкасского месторождения (слои № 3, 4)	5	2	3	2,7	1,2	1,9
Дружковского месторождения	4	2	3	2	1,2	1,6
Бентонитовый Саригухского месторождения	10	6	8	3	1,6	2,3
Бентонитовый Асканского месторождения	8	4	6	2,7	1,3	2
Талалаевского месторождения	4	2	3	2,4	1,2	1,8
Биклянского месторождения	2,5	1,5	2	1,7	0,9	1,3
Нефтебадского месторождения	5	2	3,5	2,7	1,1	1,9
Горбского месторождения	4	2	3	2,2	1,2	1,7
Часов-Ярского месторождения	8	3	5	3,2	1,2	2,2

Примечание. Минимальная водопотребность обеспечивает растекаемость цементного раствора не менее 16 см, при максимальной водопотребности коэффициент водоотделения, измеренный через 3 ч после приготовления раствора, не превышает 2,5 %.

(в смеси с цементом), так и в гидратированном виде (в виде заранее приготовленной суспензии). Введение бентонита в гидратированном виде не только повышает исходную консистенцию, но и ускоряет загустевание. При введении бентонита в виде порошка ускорение загустевания наблюдается при более высоких температурах.

В обычных условиях твердения (при невысокой температуре и в отсутствие химически агрессивной среды) влияние добавки бентонита, если он вводится в количестве до 8 %, на прочность и проницаемость цементного камня незначительно. Эти пока-

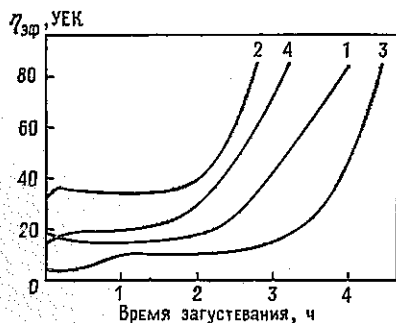


Рис. 34. Кривые загустевания гелецементных тампонажных растворов при 75 °С:

1 — тампонажный портландцемент, $\text{В/Ц} = 0,5$; 2 — то же, +5 % порошкообразного бентонита; 3 — то же, $\text{В/Т} = 0,9$; 4 — то же, бентонит введен в виде заранее приготовленного глинистого раствора

затели остаются примерно такими же, как у раствора из цемента без добавок при тех же значениях водосодержания. Прочность цементного камня снижается, а водопроницаемость его возрастает, но незначительно, по сравнению с изменением за счет повышения водосодержания. Способ введения бентонита существенно не влияет на прочность и водопроницаемость цементного камня.

Недостатком гельцементных растворов пониженной плотности является низкая температурная и коррозионная устойчивость цементного камня. Резкое снижение прочности при повышенной температуре твердения начинается раньше и происходит быстрее, чем у растворов из обычного цемента. Значительно быстрее разрушается цементный камень из гельцемента под действием агрессивной солевой среды, особенно в присутствии ионов Mg^{2+} .

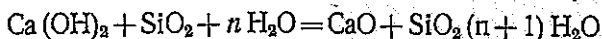
Лучшей по сравнению с бентонитовыми термо- и солестойкостью обладают цементные растворы, в которых облегчающей добавкой служит палыгорскит (аттапульгит).

Цементные растворы с кремнеземистыми облегчающими добавками

Недостаток пуццолановых цемента (вяжущего вещества для строительных растворов и бетонов) — их высокая водопотребность. Это было причиной использования их для приготовления тампонажных цементных растворов пониженной плотности. Из пуццолановых добавок наибольшей водопотребностью обладают диатомиты и подобные им материалы. Они широко применяются в тампонажных растворах пониженной плотности.

Диатомиты представляют собой осадочные породы, состоящие из панцирей микроскопических диатомитовых водорослей. В 1 см^3 диатомита может содержаться до 30 миллионов панцирей (киссатибский диатомит). Вследствие этого диатомитовый порошок имеет большую удельную поверхность, что делает возможным введение в диатомито-цементный раствор большого количества воды без потери седиментационной устойчивости системы.

Преимущество диатомита по сравнению с бентонитом заключается в том, что диатомит состоит исключительно из активного микрокристаллического кремнезема, который связывает гидроксид кальция, выделяющийся при гидролизе минералов портландцемента, с образованием гидросиликата. Реакция присоединения с образованием гидросиликата



при низкой температуре идет медленно. При длительных сроках твердения получается более прочный камень, чем на основе гельцемента, за счет образования дополнительного количества связующего вещества. С повышением температуры эта реакция

Т а б л и ц а 11.3. Водопотребность некоторых кремнеземистых облегчающих добавок

Добавка	Плотность, кг/м ³	s, м ² /кг · 10 ³	Водопотребность, м ³ /т		
			максимальная	минимальная	средняя
Диатомиты:					
сентилеевский	2100—2200	2,4—2,8	3,5	1,4	2,5
киссагыбский	2050—2100	2,6—3,2	3,8	2	3
инзенский	2180—2300	1,8—2	2,5	1,5	2
киргизский	2170—2300	1,6—2,2	2,6	1,6	2
Трепел брянский	2200—2400	1,6—2	2,5	1,3	1,9
Опоки:					
бакинская	2400—2600	0,8—1	1,2	0,8	1
вольская	2200—2400	1,4—1,8	1,5	1,1	1,3

значительно ускоряется, и цементный камень быстро набирает прочность.

Помимо диатомита в качестве облегчающих добавок применяются и другие кремнеземистые породы осадочного происхождения — трепелы и опоки, а также промышленные отходы, представляющие собой тонкодисперсный кремнезем, например силикагель. Водопотребность кремнеземистых облегчающих добавок ниже, чем у высококачественных бентонитов (табл. 11.3), и для получения растворов равной плотности приходится вводить значительно большее количество этих добавок, чем бентонита.

Проектирование составов облегченных тампонажных цементов и растворов

Способность цементного раствора с высоким водосодержанием противостоять седиментации и фильтрации — одна из важнейших его характеристик. Проектируя состав облегченного цементного раствора, прежде всего необходимо выполнить условие достаточной седиментационной устойчивости его. За норму седиментационной устойчивости можно принять начальную скорость водоотделения цементного раствора из обычного тампонажного цемента.

Метод расчета состава цементного раствора заключается в сравнении скорости водоотделения проектируемого цементного раствора со скоростью водоотделения стандартного цементного раствора:

$$\frac{g(\rho_{\text{сц}} - \rho_{\text{в}})(\Pi_{\text{ср}} - \omega_{\text{сц}})^3}{\eta_{\text{в}}(1 - \omega_{\text{сц}})(\rho_{\text{сц}}s_{\text{сц}})^2(1 - \Pi_{\text{ср}})^2} = \frac{g(\rho_{\text{пц}} - \rho_{\text{ж}})(\Pi_{\text{пр}} - \omega_{\text{пц}})^3}{\eta_{\text{ж}}(1 - \omega_{\text{пц}})(\rho_{\text{пц}}s_{\text{пц}})^2(1 - \Pi_{\text{пр}})^2}, \quad (\text{II.1})$$

где $\rho_{\text{сц}}$, $\rho_{\text{в}}$, $\rho_{\text{пц}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ — плотности соответственно стандартного цемента, воды, проектируемого цемента и жидкой фазы проек-

тируемого раствора, кг/м^3 ; $\rho_{\text{ср}}$ и $\rho_{\text{пр}}$ — отношение объема жидкой фазы к объему стандартного и проектируемого растворов; $\omega_{\text{сц}}$ и $\omega_{\text{пц}}$ — коэффициент иммобилизованной воды соответственно для стандартного и проектируемого цементов; $s_{\text{сц}}$ и $s_{\text{пц}}$ — удельная поверхность твердой фазы соответственно стандартного и проектируемого цементов, $\text{м}^2/\text{кг}$; $\eta_{\text{в}}$ и $\eta_{\text{ж}}$ — вязкость соответственно воды и жидкой фазы проектируемого раствора, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

Значения коэффициента иммобилизованной воды ω для наиболее часто употребляющихся тампонажных материалов приведены в табл. II.4.

Коэффициент ω для смесей компонентов — аддитивная величина. Это означает, что при 40 % добавки опоки в смеси с портландцементом коэффициент иммобилизованной воды для смеси

$$\omega = 0,6 \cdot 0,33 + 0,4 \cdot 0,25 = 0,3.$$

Предложенным методом расчета состава тампонажных цементов и растворов удобно пользоваться для ориентировочного определения количества облегчающей добавки, которая необходима для стабилизации облегченного цементного раствора с повышенным водосодержанием, если известна удельная поверхность добавки. Его можно применять для нахождения предельного водосодержания цементного раствора при известных составе и удельной поверхности цемента и добавок. Во всех этих и подобных им расчетах можно принять для тампонажного портландцемента $\rho_{\text{сц}} = 3150 \text{ кг/см}^3$, $s_{\text{сц}} = 320 \text{ м}^2/\text{кг}$. Расчет ведется методом последовательного приближения. Для сравнения берется считающийся достаточно седиментационно устойчивым тампонажный раствор из портландцемента с $\text{В/Ц} = 0,45$.

Расчет состава облегченного цемента должен предусматривать максимальное содержание в искусственном камне связующего вещества, для чего облегчающая добавка должна возможно более полно участвовать в синтезе связующего — гидро-

Т а б л и ц а II.4. Коэффициент иммобилизационной воды ω для тампонажных материалов

Тампонажный материал	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	ω	Тампонажный материал	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	ω
Тампонажный портландцемент	280—500	0,33	Гематит, магнетит	200—300	0,36
Шлак доменный основной	250—350	0,23	Барит	200—350	0,26
Нефелиновый шлам	200—350	0,21	Диатомит	1600—300	0,27
Кварцевый песок	150—400	0,24	Опока	1000—2000	0,25
молотый			Гашеная известь	1000—1500	0,18

силиката кальция. Расчет количества диатомита, которое необходимо ввести в состав цемента для облегчения седиментационной устойчивости при высоких В/Т, показывает (табл. II.5), что для получения плотности 1500—1600 кг/м³ этого количества диатомита недостаточно, чтобы обеспечить температурную устойчивость.

Оптимальное в отношении термостойкости содержание диатомита (отношение массы добавки к массе цемента $a_d = 0,7 \div 0,8$) обеспечивает седиментационную устойчивость при $V/T = 1,2 \div 1,4$ и плотность раствора 1350—1400 кг/м³. Для получения плотности раствора менее 1300 кг/м³ диатомита приходится вводить значительно больше, чем может связываться в гидросиликаты при реакции с продуктами гидратации цемента. Это означает, что большая часть диатомита останется несвязанной, при этом ухудшаются свойства цементного камня. Для получения плотности раствора около 1500 кг/м³ достаточно ввести небольшое количество диатомита.

Если твердение такого цементного раствора происходит при температуре ниже 40—50 °С, то скорость реакции синтеза гидросиликата с участием добавки в этих условиях невелика, а меньшее разбавление вяжущего вещества способствует ускорению твердения. При более высоких температурах желательно, а выше 100 °С необходимо иметь содержание кремнезема в смеси значительно больше, чем это получается из расчета на седиментационную устойчивость.

Т а б л и ц а II.5. Результаты расчета количества облегчающей добавки из условия седиментационной устойчивости раствора

Добавка	Характеристика добавки			Ориентировочные параметры раствора				Расчетные параметры облегченного цемента	
	s , м²/кг	ρ , кг/м³	ω_d	ρ_p , кг/м³	$\rho_{сц}$, кг/м³	$\omega_{сц}$	В/Т	s , м²/кг	a_d

В смеси с портландцементом $s_{пц} = 320$ м²/кг,
 $\rho_{пц} = 3200$ кг/м³, $\omega = 0,33$

Диатомит	2600	2200	0,27	1480	2800	0,31	1	940	0,37
	2600	2200	0,27	1270	2400	0,29	1,9	1650	1,4
	2600	2200	0,27	1350	2600	0,29	1,4	1410	0,92
Опока	1600	2700	0,25	1430	2800	0,29	1	1120	1,67
	1600	2700	0,25	1570	2900	0,31	0,75	760	0,52
	1600	2700	0,25	1390	2600	0,28	1,1	1160	1,91

В смеси с гашеной известью $s_{пц} = 1200$ м²/кг,
 $\rho_{пц} = 2300$ кг/м³, $\omega = 0,18$

Диатомит	2600	2100	0,27	1240	2200	0,23	1,8	1800	0,75
	2600	2100	0,27	1220	2200	0,24	2,0	1900	1,00
	2600	2100	0,27	1300	2300	0,22	1,5	1660	0,49
Опока	1600	2700	0,25	1340	2400	0,20	1,1	1370	0,74
	1600	2700	0,25	1320	2600	0,23	1,2	1480	2,3

Диатомит можно вводить и сверх этого минимально необходимого количества, однако это связано с ухудшением прокачиваемости и сокращением срока загустевания. Недостающий кремнезем можно ввести в кристаллической форме, например, в виде измельченного кварцевого песка. Тогда может быть обеспечено сочетание всех необходимых свойств — седиментационная устойчивость, достаточно большой срок загустевания, сравнительно высокая прочность и долговечность камня.

Другой метод расчета состава раствора заключается в использовании менее химически активных кремнеземистых материалов, к которым относятся, например, опоки и трепелы. Они имеют более высокую плотность и трудно измельчаются. При совместном помоле с клинкером, если последний измельчается до $s=300\div350$ м²/кг, сенгилеевский диатомит измельчается до $s=2400\div2600$ м²/кг, вольская опока лишь до $s=1400\div1800$ м²/кг. Как показывают данные табл. II.5, это дает возможность получать растворы плотностью 1500—1600 кг/м³ при содержании опоки в смеси 40—50 %, т. е. близком к оптимальному в отношении температурной устойчивости. В то же время срок загустевания раствора с опокой значительно больше, чем раствора с диатомитом, а скорость нарастания прочности выше, чем в случае комбинированной добавки, если количество песка достаточно большое.

С помощью таких же методов расчета составов тампонажных растворов попытаемся определить предел возможного снижения плотности раствора за счет повышения его водосодержания при условии сохранения удовлетворительных свойств цементного камня. Рассчитаем состав, ожидаемые значения прочности и водопроницаемости цементного камня для раствора плотностью 1250 кг/м³.

Из анализа выражений (I.37) — (I.44) можно определить следующие пути получения максимальной прочности и минимальной проницаемости цементного камня при его высоком водосодержании.

1. Все вещества, входящие в состав цемента, должны полностью участвовать в синтезе связки. Инертных веществ не должно быть ($I/C=0$).

2. Исходные компоненты цемента должны иметь наименьшую плотность. Это дает возможность снизить B/T при сохранении плотности пульпы.

3. Цемент должен быть быстротвердеющим, чтобы величина m в возможно короткий срок достигла значения, близкого к единице.

4. Следует выбрать такое вяжущее вещество, которое имеет максимальные значения величин σ_0 и N и минимальное n .

Следовательно, надо стремиться к применению такого вяжущего вещества, которое дает максимальные прочность связки и выход связующего вещества из единицы объема исходного цемента.

Для получения минимальной водопроницаемости желательно иметь большую поверхность твердой фазы исходного цемента и его новообразований. Гидроксид кальция, выделяющийся при гидролизе силикатов кальция в цементе, является балластом, инертным включением. К таким же веществам в обычном цементном камне следует отнести гидроалюминаты и гидроферриты, кристаллизующиеся в кубической сингонии, и гидрогранаты, образующиеся при реакции с SiO_2 .

Рассмотрим с этой точки зрения три облегченных цемента, наиболее подходящие для получения растворов плотностью менее 1300 кг/м^3 .

Гельцемент

Для получения пульпы плотностью 1250 кг/м^3 необходимо на 70 массовых долей портландцемента взять 30 массовых долей высококачественной бентонитовой глины и затворить при $V/T=2,1$.

При температуре ниже 80°C не наблюдается химического взаимодействия бентонита с продуктами гидратации цемента. Поэтому бентонит в расчетах принимаем инертным ($v_n = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$; $s_n = 0,5 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$). В этом случае расчет с использованием данных табл. I.21 и формулы (I.38) дал величину прочности при сжатии около 1 МПа. По расчету по формулам (I.50) — (I.53) $n_k=0,76$; $R_k=1,96 \text{ мкм}$; $k=0,19 \text{ мкм}^2$.

Цемент с добавкой диатомита

Для получения седиментационно-устойчивого раствора плотностью 1250 кг/м^3 согласно расчетам по уравнению (II.1) необходимо взять смесь, содержащую 40 % портландцементного клинкера и 60 % диатомита, затворить при $V/T=1,9$.

Если принять, что цемент содержит 60 % C_3S и 15 % C_2S (это характерно для современных тампонажных цементов), то для получения в качестве продукта гидратации гидросиликата с $\text{CaO} \text{ SiO}_2=0,8$ в реакцию должно вступить около 30 масс. ч. SiO_2 на 40 масс. ч. клинкера. Таким образом, следует считать, что в цементном камне на 40+30 масс. ч. цемента остается 30 масс. ч. инертного материала в виде диатомита с $v_n=0,45 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ и $s_n=2600 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Принимаем удельный объем цемента равным $0,38 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Ожидаемая прочность при сжатии цементного камня после завершения гидратации цемента и полного протекания реакции связывания SiO_2 ($m=1$) составляет по расчету около 2 МПа, $n_k=0,68$, $R_k=1,4 \text{ мкм}$, $k=0,057 \text{ мкм}^2$. Результаты этих расчетов были проверены экспериментально и достаточно хорошо подтвердились (табл. II.6). Недостаток рассчитываемых цементных растворов — необходимость стабилизации суспензии специально вводимыми тонкодисперсными добавками.

Таблица II.6. Свойства тампонажных растворов плотностью 1250 кг/м³

Состав цемента	Массовые доли, %	В/Т	Растекаемость, см	Предел прочности на сжатие, МПа. при				Водопроницаемость, мкм²·10⁻³, при			
				75° С		160° С		75° С		160° С	
				2 сут	28 сут	2 сут	28 сут	2 сут	28 сут	2 сут	28 сут
Портландцемент	70										
Бентонит	30	2,1	20	0,6	0,8	1,0	0,3	126	140	160	210
Портландцемент	40										
Диатомит	60	1,9	20	0,5	1,8	1,2	1,1	72	22	22	41
Известь-пушонка	45										
Диатомит	52	1,75	19	6,7	7,6	7,3	4,6	0,06	0,04	0,03	0,04
NaF	3										

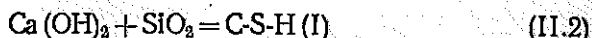
Известково-кремнеземистый цемент

Для получения максимальной прочности и минимальной водопроницаемости необходимо весь кремнезем связать в гидросиликат C-S-H(I). Для этого вместо портландцемента следует применить более чистый кальций, содержащий компонент, например CaO или Ca(OH)₂. Эти материалы способны связать в 4—5 раз больше SiO₂, чем гидратирующийся портландцементный клинкер, они имеют пониженную плотность, а Ca(OH)₂ и высокую дисперсность (800—1400 м²/кг), что позволяет получать низкую плотность раствора при меньшем значении В/Т и в более широких пределах изменять соотношение двух компонентов цемента без существенного изменения седиментационной устойчивости и подвижности раствора.

Раствор плотностью 1250 кг/м³, хорошей подвижности и достаточной седиментационной устойчивости получается при соотношении Ca(OH)₂ и диатомита от 0,5 до 1,2 и В/Т=1,75÷1,85. Для свойств камня важно также, что оба эти материала могут быть получены с достаточно высоким содержанием активных веществ (до 85 %).

Экспериментально установлено, что при В/Т>1 и температуре 75 °С гидросиликат C-S-H(I), получившийся при синтезе из Ca(OH)₂ и активной SiO₂ образует структуру сетчатого типа, сходную со структурой Al-замещенного тоберморита.

Значения констант в выражении (I.38) для реакции



составляют: $v_{\text{ц}}=0,45 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; $b=1$; $r_{\text{к}}=0,41 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; $N_{\text{к}}=1,05$; $n=3$; $\sigma_0=1000$ МПа при сжатии; $S_{\text{п}}=1,8 \cdot 10^3$ м²/кг; $\text{И/Ц}=0,15$; $S_{\text{к}}=0,5 \cdot 10^5$ м²/кг.

Расчеты показали, что при $m=1$ $\sigma_{\text{сж}}=6,3$ МПа, $\Pi_{\text{к}}=0,79$, $R_{\text{к}}=0,07$ мкм, $k=0,003$ мкм².

Тампонажный раствор такой плотности из смеси извести-пушонки и обожженного диатомита в присутствии ускорителя NaF образовал цементный камень, практически состоящий из C-S-H(I), прочность которого при сжатии к 2 сут твердения достигала 6,7 МПа при водопроницаемости менее 0,0002 мкм² (табл. II.6). Исследование структуры цементного камня методом ртутной порометрии показало, что общая пористость составляет $n_0=0,73$, $n_k=0,68$, $R_k=0,032$ мкм. Однако эти свойства цементного камня сохраняются длительное время только при температуре 120 °С и ниже. При более высоких температурах C-S-H(I) переходит в тоберморит и прочность камня снижается (табл. II.6).

§ 2. УТЯЖЕЛЕННЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ ЦЕМЕНТЫ И РАСТВОРЫ

Подбор рецептур тампонажных растворов для цементирования скважин с аномально высокими пластовыми давлениями связан с большими трудностями в результате отсутствия специальных утяжеленных цемента. Такие цементы готовят на буровом предприятии смешением тампонажного цемента и утяжеляющей добавки — кварцевого немолотого песка, магнетитового песка. Как правило, качество этих смесей неудовлетворительное, приготовление их связано с большими затратами. Кроме того, смеси на основе немолотых утяжеленных добавок дают нестабильный, седиментационно неустойчивый раствор, что сказывается как на технологии затворения раствора, так и на качестве цементирования скважин.

В последнее время для цементирования скважин с аномально высокими давлениями разработаны и изготавливаются заводским способом утяжеленные цементы, представляющие собой тщательно приготовленную смесь вяжущего материала и утяжеляющей добавки.

Утяжеленный цемент для умеренно высоких температур

Утяжеленный цемент (УЦГ) предназначен для цементирования скважин при температуре выше 100 °С. Вяжущей основой его служит портландцемент или тампонажный цемент по ГОСТ 1581—85, утяжелителем — измельченная железная руда.

Последняя выбирается в качестве утяжеляющей добавки вследствие ее относительно высокой плотности, а также способности Fe_2O_3 образовывать высокопрочные ферритные и алюмоферритные гидрогранаты, устойчивые в сульфатных водах.

Сроки схватывания растворов из цементно-рудной смеси (табл. II.7) определяются схватыванием цемента и мало изменяются от добавки руды. Так, при температуре 20 °С начало схватывания раствора из чистого цемента 9 ч, а начало схватывания раствора из смесей цемент—руда 50:50 и 40:60 изменяется в пределах 8 ч 30 мин—9 ч. При температуре 75 °С характер изменения сроков схватывания аналогичен.

Таблица II.7. Сроки схватывания утяжеленных растворов, полученных из смесей краматорского портландцемента и молотой руды

Удельная поверхность руды, м ² /кг	Массовая доля, %		В/Т	Растекае- мость, см	Плотность раствора, кг/м ³		Сроки схватывания, ч-мин	
	Цемент	Руда			замер- енная	расчет- ная	начало	конец
Температура 20 °С, давление атмосферное								
—	100	—	0,50	23	1830	1840	9—00	12—00
118	50	50	0,35	20	2140	2150	8—50	10—50
118	40	60	0,33	19	2250	2230	8—55	10—10
175	50	50	0,36	19	2120	2130	8—40	10—05
175	40	60	0,35	19	2150	2180	8—40	13—00
217	50	50	0,36	18	2110	2130	8—30	10—00
217	40	60	0,35	20	2130	2180	9—00	10—30
273	50	50	0,39	21	2060	2080	8—40	13—00
273	40	60	0,36	20	2130	2160	8—50	12—00

Температура 75 °С, давление атмосферное

—	100	—	0,50	23	1830	1840	2—10	3—00
118	50	50	0,35	20	2140	2150	2—00	2—35
118	40	60	0,33	19	2210	2230	2—35	3—25
175	50	50	0,38	20	2090	2100	2—10	2—55
175	40	60	0,35	19	2200	2180	2—50	3—50
217	50	50	0,36	18	2110	2130	2—05	2—50
217	40	60	0,35	20	2130	2180	2—25	3—15
273	50	50	0,39	20	2060	2080	2—15	3—15
273	40	60	0,36	20	2120	2160	2—35	3—40

На рис. 35 показано изменение прочности камня, твердевшего 3 сут при температуре 20 °С (а) и 2 сут при температуре 75 °С и атмосферном давлении (б), в зависимости от содержания в цементе руды и ее удельной поверхности. При 20 °С прочность на изгиб при содержании руды в смеси 50 и 60 % уменьшается на 10 и 20 % соответственно по сравнению с прочностью «чистого» цемента. Дальнейшее увеличение добавок руды (до 70 %) приводит к снижению прочности на изгиб до 50 % и более. Прочность на сжатие уменьшается при добавке руды более интенсивно: на 14 %, когда содержание руды в смеси 50 %, и на 40 %, когда добавка руды составляет 60 %.

При температуре 75 °С двухсуточная прочность камня на изгиб и сжатие уменьшается приблизительно пропорционально добавке руды. Снижение прочности в интервале добавок руды от 0 до 70 % составляет 0,85 % на каждый процент добавки руды.

На рис. 36 показана зависимость прочности камня от удельной поверхности руды. С увеличением тонкости помола руды

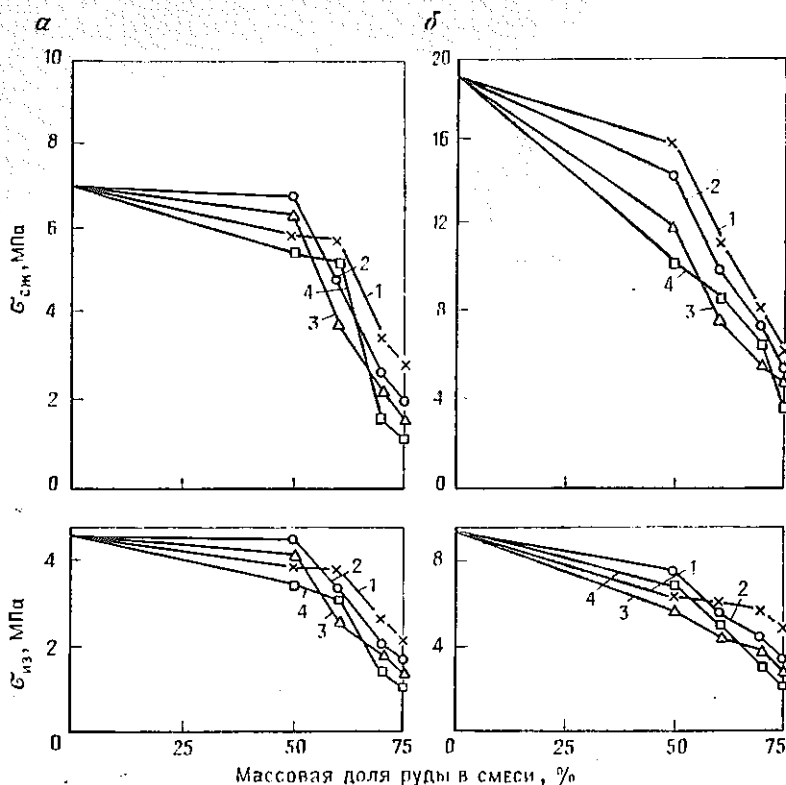


Рис. 35. Зависимость прочности цементного камня от содержания руды в УЦГ и ее удельной поверхности (m^2/kg):

1 — 119; 2 — 175; 3 — 217; 4 — 275

прочность камня незначительно снижается. Удельная поверхность руды практически не влияет на прочность камня, сформировавшегося из цементного раствора с равной растекаемостью. С увеличением тонкости помола руды газопроницаемость камня несколько повышается.

На рис. 37 показана зависимость плотности раствора и водосмесового отношения от удельной поверхности и содержания руды в смеси.

С увеличением тонкости помола руды прямо пропорционально возрастает водосмесовое отношение и уменьшается плотность раствора. Приведенный график может служить для подбора рецептуры смеси при заданной плотности раствора.

Для изготовления УЦГ в качестве вяжущей составляющей пригодны тампонажные и строительные портландцементы, отвечающие требованиям ГОСТ 1581—85 по срокам схватывания и растекаемости раствора.

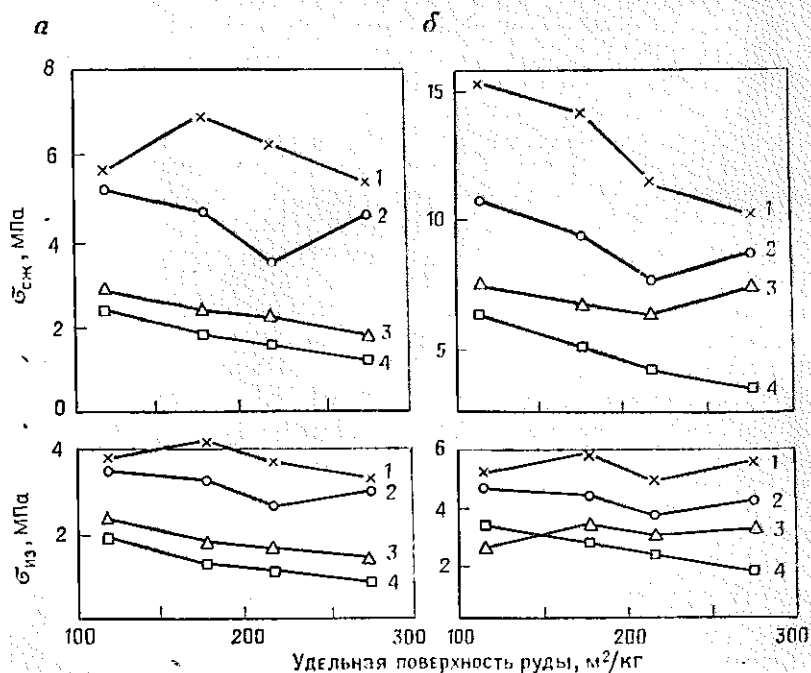


Рис. 36. Зависимость прочности цементного камня от удельной поверхности руды для различных составов утяжеленного цемента при температуре: а — 20 °С; б — 75 °С; отношение цемент : руда: 1 — 50 : 50; 2 — 40 : 60; 3 — 30 : 70; 4 — 25 : 75

Рис. 37. Зависимость водосмесового отношения и плотности раствора от удельной поверхности руды для различных составов УЦГ (цемент : руда):

1 — 50 : 50; 2 — 40 : 60; 3 — 30 : 70; 4 — 25 : 75



Утяжеленные шлаковые цементы

Утяжеленные шлаковые цементы предназначены для цементирования нефтяных и газовых скважин с пластовыми температурами 80—220 °С, в том числе для изоляции соленосных отложений, сложенных галитом и галитом с примесью солей магния. При необходимости температурный диапазон использования цементов может быть расширен до 300 °С. Вяжущей основой в цементе является доменный шлак, активирующей добавкой — портландцемент или клинкер, утяжелителем — железная руда Криворожского железорудного бассейна.

Установлено, что удельная поверхность руды практически не влияет на прочность камня, хотя наблюдается тенденция уменьшения прочности с ростом удельной поверхности руды, особенно это проявляется при температуре 120 °С. Прочность на сжатие цементного камня, твердевшего при 22 °С и атмосферном давлении в течение 3 сут в воде, с увеличением удельной поверхности и количества руды пропорционально снижается с 2,2—3 до 1,5—1,1 МПа. При температуре 75 °С прочность утяжеленного камня увеличивается и достигает 3,2—5,8 МПа при изгибе и 7—12 МПа при сжатии. Причем с повышением содержания руды в смеси до 50—60 % двухсуточная прочность камня возрастает. Это происходит вследствие положительного влияния SiO_2 и Fe_2O_3 , содержащихся в руде в количестве соответственно 20—22 и 60—65 %. Максимальная прочность обеспечивается при содержании руды в смеси 50—60 %.

Эти же дозировки руды позволяют получить утяжеленный раствор плотностью 2060—2200 кг/м³, достаточной для создания противодавления, превышающего пластовое. При этом прочность камня при изгибе более 2,5 и при сжатии 7 МПа, что следует признать достаточным для надежной изоляции пластов, даже в условиях АВПД.

С увеличением температуры твердения до 120—200 °С резко возрастает прочность камня, достигая 22—38 МПа при сжатии и 5,8—10,9 МПа при изгибе. При температурах 160—200 °С активация утяжеленного шлакового цемента добавками портландцемента исключается, так как прочность камня и без портландцемента достаточна и превышает при изгибе 5—6, а при сжатии более 15 МПа.

Исследования показали, что цементы совместного и раздельного помолов по качеству равноценны. Для получения раствора плотностью 2060—2150 кг/м³ оптимальная удельная поверхность цемента должна быть 220—240 м²/кг. Чтобы получить раствор плотностью 2160—2250 кг/м³, необходим цемент более грубого помола с удельной поверхностью 200 ± 10 м²/кг. При использовании в качестве вяжущей основы обычных шлаков плотностью 2850—2950 кг/м³ плотность утяжелителя должна быть не менее 4200 кг/м³. Желательно иметь утяжеляющую добавку плотностью 4500—4600 кг/м³. В этом случае можно получить композицию цемента, дающую раствор плотностью 2300—2400 кг/м³.

При температуре 70—80 °С цементы можно использовать без замедлителей сроков схватывания, так как начало схватывания в этих условиях не менее 2 ч. При 120 °С добавки 0,1—0,2 % ССБ и хромпика вполне достаточны для получения начала схватывания раствора 2—5 ч. Когда температура равна 200 °С, дозировка ССБ и хромпика должна увеличиваться до 0,3—0,6 % (табл. II.8).

Добавка ССБ и хромпика пластифицирует цементный рас-

Таблица II.8. Сроки схватывания растворов из утяжеленных шлаковых цементов при раздельном помоле компонентов

Удельная поверх- ность руды, м ² /кг	Массовые доли в смеси, %			В/Т	Массовые доли добавок в растворе, %		Плотность, кг/см ³	Сроки схватывания, ч·мин	
	шлака	руды	цемента		ССБ	хром- пик		нача- ло	конец
$T = 120^{\circ}\text{C}, p = 40 \text{ МПа}$									
90	45,4	45,4	9,2	0,32	0,1	0,2	2160	4—50	6—50
136	45,4	45,4	9,2	0,33	0,1	0,2	2140	4—50	6—20
200	45,4	45,4	9,2	0,34	0,1	0,2	2120	5—15	6—45
265	45,4	45,4	9,2	0,36	0,1	0,2	2100	4—20	6—20
90	36	54,8	9,2	0,28	0,1	0,2	2270	3—35	5—05
136	36	54,8	9,2	0,30	0,1	0,2	2240	3—30	5—00
200	36	54,8	9,2	0,34	0,1	0,2	2160	4—20	5—50
265	36	54,8	9,2	0,33	0,1	0,2	2170	4—25	5—55
265	27	63,8	9,2	0,28	0,1	0,2	2310	5—05	6—25
$T = 160^{\circ}\text{C}, p = 50 \text{ МПа}$									
136	40	60	—	0,34	—	—	2170	2—40	3—40
159	40	60	—	0,35	—	—	2150	1—00	1—30
159	40	60	—	0,33	—	—	2190	6—00	7—30
$T = 200^{\circ}\text{C}, p = 60 \text{ МПа}$									
136	40	60	—	0,32	0,15	0,3	2220	2—20	3—20
159	40	60	—	0,34	0,2	0,4	2170	2—35	3—45
136	30	70	—	0,33	0,15	0,3	2230	2—10	3—10

твор, в результате чего снижаются гидравлические сопротивления в процессе закачки раствора в скважину. Утяжеленные растворы имеют пониженное против обычных цементов водосодержание и, как правило, должны применяться с добавками пластификаторов.

В табл. II.9 приведена классификация утяжеленных цементов по плотности растворов и области их применения, а также технические требования по ТУ 39-01-08-535—80. Первая цифра после буквенного обозначения цемента указывает на тип цемента (1 или 2) по плотности раствора, число после дефиса означает температуру испытания цемента (для УЩЦ).

Утяжеленные цементы выпускаются Константиновским заводом утяжелителей и спеццементов Миннефтепрома.

Для регулирования сроков схватывания, кроме ССБ, хром-пика, гипана, могут применяться СВК, ВКК, дубители, оксил, КССБ и др. Добавку реагентов, загущающих раствор, следует ограничивать или вводить их в раствор в комбинации с разжижителями, например КМЦ+ССБ. Цементы затворяются на пресной минерализованной воде или на насыщенном растворе хлористого натрия. Жидкость затворения в смесительную

Т а б л и ц а II.9. Классификация утяжеленных цементов и основные требования к ним

Цемент	Температура применения, °С		Удельная поверхность, м²/кг	Плотность раствора, кг/м³
	рекомендуемая	допустимая		
УЦГ-1	20—100	20—130	250	2060—2150
УЦГ-2	20—100	20—130	220	2160—2250
УШЦ1-120	80—160	40—160	250	2060—2150
УШЦ2-120	80—160	40—160	220	2160—2250
УШЦ1-200	160—220	100—300	250	2050—2150
УШЦ2-200	160—220	100—300	220	2160—2250

Продолжение табл. II.9

Цемент	Условия испытания		Замедлители, %, не более		Сроки схватывания, ч		Прочность при изгибе, МПа, не менее
	Т, °С	р, МПа	ССБ	хромпик	начало, не менее	конец, не более	
УЦГ-1	75	0,1	—	—	1,75	5	2,5
УЦГ-2	75	0,1	—	—	1,75	5	2,5
УШЦ1-120	120	40	0,2	0,2	2	10	3,0
УШЦ2-120	120	40	0,2	0,2	2	10	3,0
УШЦ1-200	200	60	0,5	0,5	2	8	4,5
УШЦ2-200	200	60	0,5	0,5	2	8	0,4

Примечание. Прочность камня определяется на образцах-призмах размером 20×20×110 мм при температурах 75 и 120° С через 48 ч, при температурах 200° С — через 24 ч твердения.

камеру цементосмесительной машины 2СМН-20 рекомендуется подавать при давлении 2—3,5 МПа. Затворение при таком давлении позволяет повысить качество приготовляемого раствора.

Время ожидания твердения утяжеленного цементного раствора рекомендуется устанавливать на основе данных табл. II.10.

Т а б л и ц а II.10

Цемент	Время ожидания твердения, ч, при статической температуре, °С			
	20—40	40—100	100—160	160—250
УЦГ-1, УЦГ-2	48	24	16	—
УШЦ1-120, УШЦ2-120	—	24	16	—
УШЦ1-200, УШЦ2-200	—	—	24	16

Утяжеленные тампонажные цементно- и шлако-баритовые растворы

В некоторых районах при отсутствии утяжеленного цемента в качестве утяжеляющей добавки к цементам используют немолотый магнетитовый песок. Введение магнетита дает возможность получить растворы высокой плотности.

При высоких температурах и давлениях водоотделение (характеризующее седиментационную устойчивость) цементно- и шлако-баритовых растворов на 20—30 % меньше, чем растворов, утяжеленных магнетитовым песком. Хорошая устойчивость утяжеленных баритом растворов объясняется большими дисперсностью и гидрофильностью баритовых частиц, чем магнетитовых. Образующиеся вокруг баритовых частиц сольватные оболочки способствуют их большой «плавучести» и, следовательно, седиментационной устойчивости системы.

Таким образом, при отсутствии специального утяжеленного цемента заводского производства для утяжеления тампонажных растворов лучше использовать технический барит, чем немолотый магнетитовый песок. Смеси с баритом предназначаются для цементирования нефтяных и газовых скважин с аномально высокими градиентами давлений до 0,021 МПа/м при 20—200 °С. Для цементирования скважин с забойными температурами 20—100 °С рекомендуются смеси цемент —

Таблица II.11. Физико-механические свойства утяжеленных цементно- и шлако-баритовых смесей

Состав смеси, масс. ч		Добавка, % от массы цемента			Растекаемость, см	Плотность, кг/м³	Условия опыта		Сроки схватывания, ч-мин		Прочность через 2 сут. МПа		Газопроницаемость, мкм²
цемент или барит	барит	В/Т	ССБ	хромпик			Т, °С	р, МПа	начало	конец	изгиб	сжатие	
Цементно-баритовые смеси													
2	1	0,38	—	—	18	2070	75	0,1	1—00	2—00	5,1	17,1	—
1	1	0,36	—	—	18	2150	75	0,1	2—15	4—00	2,3	7,4	—
2	1	0,38	—	—	18	2070	100	50	—	—	7,5	20,5	1740
1	1	0,36	—	—	18	2150	100	50	—	—	4,6	12,8	1210
2	1	0,38	0,1	0,1	20	2070	100	50	1—15	2—30	8,2	21,4	870
1	1	0,36	0,1	0,1	20	2150	100	50	3—30	5—00	6,9	13,6	2260
Шлако-баритовые смеси													
2	1	0,35	—	—	18	2080	120	40	—	—	1,6	2,5	3500
2	1	0,35	0,08	0,08	20	2050	120	40	2—30	3—30	3,4	3,5	1170
1	1	0,33	—	—	18	2180	120	40	—	—	1,6	2,3	2900
1	1	0,33	0,08	0,08	21	2170	120	40	4—30	6—00	3,1	3,6	1940
2	1	0,35	—	—	18	2080	160	50	—	—	1,8	3,6	3160
2	1	0,35	0,15	0,15	21	2060	160	50	4—00	6—00	3,5	5,9	2900
1	1	0,33	—	—	18	2180	160	50	—	—	1,9	3,5	2900
1	1	0,33	0,15	0,15	22	2150	160	50	3—00	4—00	4,5	5,0	450

барит с массовым соотношением от 2:1 до 1:1, а для скважин с температурой 100—200 °С — шлак — барит с таким же соотношением. Смеси состава 2:1 используются для получения тампонажного раствора плотностью 2000—2100 кг/м³, а состава 1:1 — плотностью 2100—2180 кг/м³.

Физико-механические свойства цементно- и шлако-баритовых смесей приведены в табл. II.11. Смеси цемент-барит (2:1 и 1:1) имеют удовлетворительную прочность камня при температуре 75 и 100 °С. Срок схватывания цементно-баритовых растворов регулируется добавками ССБ и хромпика или другими замедлителями.

Смеси шлак-барит (2:1 и 1:1) с добавками ССБ и хромпика при температуре 120—200 °С имеют прочность камня при изгибе свыше 3 МПа. Добавки ССБ и хромпика в 1,9—2,4 раза увеличивают прочность шлако-баритового камня (при изгибе). Установлено, что диспергирующее влияние ССБ больше проявляется на лежалых шлаках, чем на шлаках свежего помола. Добавками пластификаторов типа ССБ и дубителей можно повысить активность лежалых шлаков до исходной и выше.

Утяжеленные тампонажные растворы на основе шлаков цветной металлургии

Исследования показали, что для цементирования высокотемпературных скважин с аномально высокими пластовыми давлениями в качестве вяжущих веществ можно использовать шлаки цветной металлургии, в частности отходы выплавки свинца и меди. Исследованы шлаки Чимкентского свинцового завода со следующим химическим составом: 34 % SiO₂, 1,5 % Al₂O₃, 40,5 % FeO, 21 % CaO, 1 % MgO, 1,5 % Pb. Эти шлаки отличаются в 1,5—2 раза меньшей, чем у доменных гранулированных шлаков, основностью и высоким содержанием закиси железа. Последнее и является причиной высокой плотности шлака (3800—3900 кг/м³).

На заводе шлак подвергается грануляции, поэтому характеризуется высоким содержанием стекловидной фазы. При использовании его необходимо размолоть до удельной поверхности 210—300 м²/кг. Размалываемость свинцового шлака приблизительно такая же, как гранулированных доменных шлаков.

В табл. II.12 приведены свойства растворов, приготовленных из свинцового шлака. Из свинцового шлака можно получить утяжеленные растворы плотностью 2160—2270 кг/м³, а при использовании реагентов-разжижителей плотность раствора можно поднять еще выше.

Плотность шлакового раствора зависит от удельной поверхности шлака. Так, при удельной поверхности 200 м²/кг плотность шлакового раствора без добавок с растекаемостью 18—19 см по конусу АзНИИ равна 2290 кг/м³, с удельной поверхностью 230 м²/кг — 2250 кг/м³, а с удельной поверхностью

Т а б л и ц а II.12. Физико-механические свойства раствора и камня из свинцового шлака

Добавка	Количество добавки, % по массе	В/Т	Растекание, см	Плотность, кг/м³	Т, °С	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность при сжатии через 48 ч, МПа
						начало	конец	
Без добавок	—	0,36	20	2200	200	5—30	8—00	13
Кальцинированная сода	1	0,33	18	2270	120	0—30	3—00	2
	0,7	0,33	18	2270	130	0—30	4—00	2,9
	0,5	0,33	18	2270	130	4—00	7—00	—
	0,3	0,33	18	2270	180	5—00	9—00	—
Тампонажный цемент	10	0,36	18	2190	130	—	—	10
	20	0,36	18	2170	130	3—00	6—00	16
Шлак доменный	20	0,36	18	2160	130	1—30	6—00	—
	20	0,36	18	2160	150	1—00	4—00	—
	20	0,36	18	2160	180	0—30	3—00	17,5
Хромпик	0,25	0,35	20	2200	200	—	—	20,6
Гипан + хромпик	0,25	0,35	18	2200	220	3—00	6—00	—
	0,12	—	—	—	—	—	—	—
Гипан	0,4	0,35	18	2200	250	1—00	3—00	—
Хромпик	0,25	0,35	20	2200	250	1—00	4—00	0,2
Гипан + хромпик	0,4	0,35	18	2200	250	2—30	4—00	—
	0,2	—	—	—	—	—	—	—

П р и м е ч а н и е. Давление при твердении 50 МПа

300 м²/кг — 2200 кг/м³. Такие величины плотности тампонажных растворов на основе портландцемента и доменного шлака можно получить лишь с добавкой эффективных утяжелителей.

Гидравлическая активность свинцового шлака ниже, чем гранулированных доменных шлаков. При температуре 200 °С и давлении 50 МПа начало схватывания свинцового шлака наступает через 5 ч 30 мин. Замедлители сроков схватывания шлака — хромпик и смесь его с гипаном или ССБ. Утяжеленные шлаки, обработанные этими реагентами, имеют необходимые сроки схватывания до 250 °С.

Для применения шлакового раствора при температуре ниже 200 °С необходимо ускорить его твердение. Эффективными ускорителями являются кальцинированная сода, гранулированный доменный шлак, портландцемент. Шлаковые растворы с указанными добавками можно использовать при температурах от 80 до 180—200 °С. Прочность шлакового камня на сжатие через 48 ч твердения достигает 20 МПа. Повысить ее при температуре 120—200 °С можно добавкой молотого кварцевого песка.

В табл. II.13 приведены результаты исследования свойств шлако-магнетитовых и шлако-песчаных смесей совместного помола. Сроки схватывания утяжеленных шлаковых растворов регулируются добавкой замедлителей — ССБ и хромпика. ССБ,

Т а б л и ц а II.13. Физико-механические свойства раствора и камня из смесей совместного помола свинцового шлака и песка при различных температурах и давлении 50 МПа

Вид активатора	$a_d, \%$	Замедли- тель, %		В/Т	Растекаемость, см	Плотность, кг/м³**	Т, °С	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность через 48 ч, МПа	
		ССБ *	хромпик					начало	конец	изгиб	сжатие

Совместный помол свинцового шлака и кубанского кварцевого песка в соотношении 4 : 1

Тампонажный цемент	25	—	—	0,33	18,0	2160	80	3-30	5-00	—	—
	25	—	—	0,33	18,0	2160	100	2-20	4-00	3,8	9
	25	0,2	0,1	0,38	18,0	2230	120	2-30	5-00	—	—
	25	0,5	0,3	0,30	21,0	2230	140	2-40	5-00	—	—
Доменный шлак	25	—	—	0,33	18,0	2160	160	0-40	2-00	7,2	18,5
	25	—	—	0,35	18,0	2120	100	4-20	7-00	—	—
	25	—	—	0,35	18,0	2120	160	1-00	3-00	8,9	19,2
	—	—	—	0,30	18,0	2260	200	5-30	8-00	6,7	13,5
	25	0,1	0,05	0,33	18,5	2160	160	3-30	6-00	—	—

Совместный помол свинцового шлака и кварцево-магнетитового песка в соотношении 4 : 1

Тампонажный цемент	25	—	—	0,33	20,5	2230	88	3-40	7-00	—	—
	25	—	—	0,33	20,5	2230	100	2-30	6-00	1,9	3,2
	25	—	—	0,33	20,5	2230	120	1-00	4-00	—	—
	25	0,2	0,1	0,30	18,0	2290	120	3-30	5-40	—	—
Доменный шлак	25	0,3	0,2	0,30	21,0	2290	140	2-30	4-00	—	—
	25	0,5	0,3	0,30	23,0	2290	160	7-00	9-00	3,6	8,4
	25	—	—	0,33	18,0	2210	100	7-00	10-00	—	—
	25	—	—	0,33	18,0	2210	120	4-40	7-00	—	—
	25	—	—	0,33	18,0	2210	140	3-30	6-00	—	—
	25	—	—	0,33	18,9	2210	160	2-00	4-00	3,0	5,9
	25	0,1	0,05	0,33	18,0	2210	160	3-30	7-00	3,2	5,8
	—	—	—	0,33	19,0	2340	200	7-00	9-00	5,6	12,8

* Товарная ССБ 50 %-ной концентрации, добавка по объему от массы смеси.

** С добавками ССБ и хромпика приведена расчетная плотность раствора, так как вследствие вспенивания плотность раствора по замеру на 20—40 кг/м³ меньше расчетной.

кроме того, разжижает утяжеленные растворы, уменьшает водоцементный фактор, повышает плотность раствора. Магнетитовый песок в большей степени замедляет сроки схватывания растворов, чем кварцевый.

Механическая прочность на изгиб шлакового камня из шлака совместного помола высокая, лишь в 1,5—3 раза ниже прочности на сжатие. Механическая прочность смесей тяжелого шлака с кварцево-магнетитовым песком меньше, чем с кварцевым, так как магнетит менее активен, чем кварцевый песок. Плотность смеси из шлака и кварцево-магнетитового песка выше плотности смеси шлака с кварцевым песком. Из данных

табл. II.12 следует, что если требуется плотность шлакового раствора не выше 2150 кг/м^3 (т. е. в большинстве случаев), целесообразно применять смеси шлака с кварцевым песком как обладающие наилучшими физико-механическими свойствами.

§ 3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ¹

Усложнение геолого-технических условий проходки скважин, а также совершенствование техники и технологии их бурения и крепления повышают уровень требований к тампонажным материалам иготавливаемым из них растворам. Это вызывает необходимость целенаправленного изменения свойств цементных растворов путем обработки их химическими реагентами.

К параметрам тампонажных систем, количественное изменение которых часто вызывается необходимостью технологии или особенностями условий скважины, относятся: время загустевания или сроки схватывания, реологические свойства, седиментационная устойчивость, для тампонажных растворов механическая прочность, проницаемость, коррозионная устойчивость для тампонажного камня.

При количественном изменении одного из параметров тампонажного раствора изменяется другой (или другие) параметр и в ряде случаев в нежелательном направлении. Как правило, реагенты и материалы, вводимые в тампонажные системы, оказывают комплексное воздействие и изменяют одновременно несколько параметров. Некоторые реагенты при одних условиях изменяют свойства тампонажных систем в одном направлении, а при других условиях влияние тех же реагентов может быть противоположным. Кроме того, один и тот же реагент при различных дозировках может вызывать прямо противоположные воздействия.

Все применяемые при тампонировании скважин химические реагенты по эффекту действия подразделяются на:

ускорители схватывания и твердения: хлориды кальция, натрия, калия и алюминия, сульфаты натрия и калия, углекислые калий и натрий, едкий натр, кремнекислые натрий и калий (жидкое стекло), нитраты натрия и кальция, нитрит-нитрит кальция, нитрит-нитрит-хлорид кальция, нитрат кальция с мочевиной, мочевины, нитрит-нитрит-сульфат натрия, сульфаниловая кислота, триэтаноламин, нитрат натрия, мелассы;

замедлители схватывания и твердения: винная кислота и ее соли, борная кислота, хромпик, гипан, оксил, КССБ, СДБ, ФХЛС, ПФЛХ, сульфированный нитролигнин, карбоксиметилцеллюлоза, гексаметафосфат и нитрофосфат, КДБ, ПАД-3;

¹ Написано совместно с О. П. Генъ и Д. Ф. Новохатским.

пластификаторы (разжижители): С-3, 10-03, СДБ, КССБ, ПАЩ, ВЛХК, этилсиликонат натрия, метилсиликонат натрия, СПД, мылонафт, НЧК, ПФЛХ, ФХЛС, сульфированный нитролигнин, нитролигнин, окзил, синтан-5 и синтан ПЛ, Д-4 и Д-12, гексаметафосфат и нитрофосфат, ВРП, ГИФ-1, хром-пик;

понижители водоотдачи: гипан, СДБ, КССБ, ПФЛХ, ФХЛС, карбоксиметилцеллюлоза, полиоксизтилен, бентонитовая глина, сульфированный нитролигнин, поливиниловый спирт, метас, полиакриламид, К-4, метилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, декстрин, модифицированный крахмал;

пеногасители: НЧК, окисленный нитролатум, soapсток, ЖЖГ, РС, кальциевый мылонафт, флотомасло, полиметилсилоксан, скрубберный конденсат, Т-66, стеарокс-6, АГ-2, АГ-3, НГВ-1, полиамид, стеарат алюминия, ПЭС, ОКП-50, СЖК, ВМС, ВМС-12, П-79, сивушное масло, карболениум.

При выборе реагента необходимо исходить из того, что многие реагенты по техническому эффекту практически равноценны. Вследствие этого надо учитывать их стоимость, расстояние до завода-изготовителя, агрегатное состояние (например, применение реагентов в виде жидкостей встречает затруднения в зимнее время и особенно в северных условиях), условия поставки (некоторые реагенты поставляются заводами-изготовителями только крупными партиями — не менее вагона, цистерны).

Ускорители схватывания и твердения

Для сокращения времени ожидания затвердевания цемента в тампонажные растворы вводят ускорители процессов схватывания и твердения. При выборе реагента необходимо руководствоваться тем, что, как правило, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ННК, ННС эффективны для растворов, приготовленных на основе низко- и среднеалюминатных цементов, а реагенты, содержащие хлор-ионы, — также и на основе высокоалюминатных.

Рекомендации по температурным условиям применения ускорителей схватывания и твердения приведены в табл. II.14, а по назначению их дозировок — в табл. II.15.

Повышение содержания в тампонажном растворе каустической соды, поташа, кальцинированной соды, хлоридов натрия, калия и кальция до 3 % приводит к снижению прочности цементного камня после длительного твердения. При содержании хлорида натрия больше 5 %, а углекислого натрия меньше 1 % замедляются скорости схватывания и твердения. Введение более 2 % хлоридов вызывает коррозию труб. Для ее уменьшения при повышенных концентрациях хлоридов рекомендуется одновременно вводить нитриты, нитраты и хроматы натрия, калия и кальция. Сульфаты натрия и калия вызывают коррозию при введении их более 6 %. С целью предотвращения кор-

Т а б л и ц а II.14. Температурные области применения реагентов—ускорителей схватывания и твердения

Температурные условия в скважинах	Цемент	Рекомендуемые реагенты и их сочетания
Мерзлые породы, 0—10 °C	Портландцементы	CaCl_2 , NaCl , $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$, KCl , K_2CO_3 , NHK , HNC , NHXK , HKM , $\text{NHXK} + \text{M}$, HK , HN
0—20 °C	То же	CaCl_2 , NaCl , $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$, NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , HK , HN , NHK , HNC , NHXK , мочевины
20—75 °C	»	CaCl_2 , NaCl , NaOH , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , силикат натрия, HK , HN , меласса, ТЭА, сульфаниловая кислота
75—100 °C	Портландцементы + песок	Ускорители применяются только совместно с замедлителями-пластификаторами и замедлителями—понижителями водоотдачи
	Шлаковые цементы	CaCl_2 , NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaOH , силикат натрия, K_2CO_3 , HK , HN , HNC , NHK
>100 °C	Портландцементы и шлакопортландцементы	Применяются замедлители схватывания
	Шлаковые цементы	Na_2CO_3 , NaOH в сочетании с замедлителями-пластификаторами и замедлителями-понижителями водоотдачи, при малоактивных вяжущих — без замедлителей

розии труб рекомендуется при цементировании скважин в условиях положительных температур использовать ингибирующие или органические электролиты.

Необходимо учитывать, что при введении кальцинированной соды в тампонажные растворы с большими дозами хлоридов, а также при тампонировании скважин с выделением сильно минерализованных вод может резко снизиться подвижность растворов.

При большом ускорении процессов твердения вследствие применения ускорителей, как правило, существенно уменьшаются прочность и морозостойкость цементного камня.

Тампонажные растворы с добавками HKM , $\text{HK} + \text{M}$, $\text{NHK} + 5\text{H}$, $\text{XK} + \text{XH}$, NHXK , $\text{NHXK} + 5\text{H}$ характеризуются ускоренными и очень короткими сроками загустевания, мало зависящими от температуры, поэтому одновременно с указанными ускорителями в некоторых случаях вводят замедлители. Необходимость введения последних определяется экспериментально. При назначении ускорителей необходимо учитывать,

Т а б л и ц а 11.15. Расход ускорителей схватывания и твердения в зависимости от условий крепления скважин

Реагент	Условия крепления скважин	Добавка реагентов, % от массы цемента	Примечание
Хлорид кальция	Положительные температуры Отрицательные температуры до -10°C Наружные отрицательные температуры до -25°C Крепление скважин в пластах NaCl, KCl, MgCl_2	≤ 2 2—8 ≤ 18 (используется как антифриз) До насыщения	Разжижает цементные растворы, уменьшает предельное напряжение сдвига
Хлорид натрия и хлорид калия	Положительные температуры Отрицательные температуры до -10°C Наружные отрицательные температуры до -20°C Крепление скважин в солевых пластах	≤ 2 1—4 ≤ 15 (используется как антифриз) До насыщения	Несколько разжижает цементные растворы
Углекислый калий (поташ)	Положительные температуры. Отрицательные температуры до -10°C Наружные температуры отрицательные до -25°C	0,5—2 2—5 ≤ 20 (используется как антифриз)	Для предотвращения быстрого схватывания вводят замедлители
Углекислый натрий	Положительные температуры до 130°C	1—5	При добавках 0,5—1 — замедлитель. Пластифицирует смеси с гипсом и ПАА
Сернокислый натрий и сернокислый калий	Положительные температуры	1—6	
Нитрат кальция (НК)	Положительные температуры	1—3	
Нитрат натрия (НН)	Отрицательные температуры до -10°C	2—10	
Нитрит-нитрат кальция (ННК), нитрит-нитрат-сульфат натрия (ННСН), нитрат кальция с мочевиной (НКМ)	Наружные отрицательные температуры до -20°C	≤ 15 (используется как антифриз)	

Реагент	Условия крепления скважин	Добавка реагентов, % от массы цемента	Примечание
Нитрит-нитрат-хлорид кальция (ННХК), нитрит-нитрат-хлорид кальция с мочевиной (ННХКМ)	Положительные температуры Отрицательные температуры до -10°C Наружные температуры до -25°C	1—2 2—8 ≤ 15 (используется как антифриз)	
Едкий натр	Отрицательные температуры до -5°C Положительные температуры	0,3—0,8 0,3—0,8	
Жидкое стекло	Положительные температуры, растворы на основе шлаков и зол	5—15	Уменьшает прочность цементного камня
Меласса	Положительные температуры	< 1 в расчете на сахарозу	Пластифицирует цементные растворы
Триэтаноламин	Положительные температуры	0,1—1	
Сульфаниловая кислота	Положительные температуры	0,4—1	
Мочевина (карбамид)	Положительные температуры Отрицательные температуры до -8°C	0,1—1 15	

что некоторые из них при повышении или понижении температуры становятся замедлителями (например, мочевина). Такое же влияние может оказывать концентрация реагента.

Замедлители схватывания и твердения

Для предупреждения преждевременного загустевания и схватывания в тампонажные растворы вводят замедлители схватывания. Рекомендации по температурным условиям их применения приведены в табл. II.16, а по назначению дозировок — в табл. II.17.

При назначении замедлителей необходимо учитывать, что большинство из них одновременно являются замедлителями твердения, а также влияют на реологические и фильтрационные свойства тампонажных растворов.

Т а б л и ц а II.16. Температурные области применения реагентов-замедлителей схватывания и твердения

Температурные условия в скважинах	Цемент	Рекомендуемые реагенты и их сочетания
20—75 °С	Портландцементы	КМЦ, СДБ, ПФЛХ, ПАА, КССБ, НЧК, сунил, СВК, эпоксидные смолы, фурфурол, гексаметафосфат, пирофосфат, КДБ, ПАД-3
75—100 °С	»	СДБ, окзил, ФХЛС, МА, СВК, Л-7, ПАА, КССБ, ПФЛХ, фурфурол, сунил, КМЦ, мочевины, декстрины, гипан, СВК + СДБ
	Шлаковые цементы	Применяются ускорители схватывания
100—130 °С	Шлаковые и портландцементы	Гипан, КМЦ, ОЭЦ, К-4, окзил, хромпик, СДБ, КССБ, декстрины, СДБ + МА, СВК, МА, СВК + СДБ, сунил, СДБ + хромпик, БК, ПФЛХ
130—160 °С	Шлаковые цементы	Бура, декстрины, КМЦ + хромпик, СДБ + хромпик, МА, гипан, СВК или ВКК, СДБ + МА, гипан + хромпик, ДБФ, БК, ТОГК, МК, хромпик, ПФЛХ, КССБ
>160 °С	То же	БК + СВК, ТОГК, СВК, гипан + хромпик, окзил, хромпик, окзил + хромпик, СВК + хромпик, КССБ

Т а б л и ц а II.17. Расход замедлителей схватывания и твердения в зависимости от условий крепления скважин

Реагент	Условия крепления скважин		Добавка реагентов, % от массы цемента	Примечание
Сульфатно-дрожжевая бражка (СДБ)	Температуры 50 °С	до	0,1—0,2	Хорошо пластифицирует цементные растворы. При дозировке выше 0,5 сильно вспенивается и снижает прочность цементного камня
	Температуры 50 °С	до	0,2—0,6	
Конденсированная ССВ (КССБ)	Температуры 200 °С	до	0,1—7	Хорошо пластифицирует тампонажные растворы и понижает их водоотдачу. При приготовлении растворов пенится
Окзил	Температуры 200 °С	до	0,1—3	То же

Продолжение табл. II.17

Реагент	Условия крепления скважин	Добавка реагентов, % от массы цемента	Примечание
Хромпик	Температуры от +75 до +250 °С	0,1—0,5	Разжижает смеси. Применяется совместно с другими реагентами: КМЦ, гипаном, СДБ
Синтетическая винная кислота (СВК)	Температуры до 200 °С	0,05—0,5	Дозировка повышается с увеличением температуры, замедляет схватывание при: 100 °С — до 5—6 ч, 150 °С — до 3—4 ч, 180 °С — до 1—2 ч
Гидролизированный полиакрилонитрил (гипан)	Температуры до 160 °С, а совместно с хромпиком до 200 °С	0,1—1	Дозировка увеличивается с повышением температуры. Сильно понижает водоотдачу. Применяется в основном со шлаковыми цементами, при поглощениях
Триоксиглутаровая кислота (ТОГК)	Температуры до 250 °С	0,05—0,5	Дозировка увеличивается с повышением температуры. Сильно понижает водоотдачу
Карбоксиметилцеллюлоза	Температуры до 130 °С, а совместно с хромпиком до 160—180 °С	0,2—2	Обладает повышенной стойкостью в присутствии катионов кальция, пониженным рН и малой солейстойкостью. Сильно уменьшает водоотдачу.
Борная кислота	Температуры до 130 °С, а совместно с СВК до 200 °С.	0,08—0,25	Повышает прочность цементного камня. Цементы с тонкодисперсными добавками
Полифенол лесохимический	Температуры до 150 °С, предпочтительнее до 100 °С	0,1—1,5	Дозировка увеличивается с повышением температуры. При приготовлении растворов пенится, пластифицирует тампонажные растворы
Л-7	Температуры до 150 °С	1,5—2	Дозировка увеличивается с ростом температуры
Малениновый ангидрит (МА)	Температуры до 160 °С	0,2—1	То же

Продолжение табл. II.17

Реагент	Условия крепления скважин	Добавка реагентов, % от массы цемента	Примечание
Нитролигнин и нитролигнин сульфированный	Температуры до 150 °С	0,2—1	Снижает вязкость и водоотдачу
Нейтрализованный черный контакт (НЧК) или контакт черный нейтрализованный рафинированный (КЧНР)	Температуры до 75 °С при одновременной подачи пенообразователей и применения гипсоцементных вяжущих	0,1—10	Незначительно пластифицирует тампонажные растворы
Эпоксидные смолы	Твердение тампонажных растворов в условиях пониженных температур при особых требованиях к плотности и прочности цементного камня	1,3—5	Существенно повышают плотность и прочность цементного камня
Поливинилацетатная эмульсия	То же	1,0—5	То же
Фурфурол	Температуры до 100 °С	0,1—1	Дозировка увеличивается с повышением температуры и в зависимости от требуемого замедляющего эффекта
Декстрин и модифицированный крахмал	Температуры до 150 °С при требовании понижения водоотдачи тампонажных растворов	0,2—1	Дозировка увеличивается с повышением температуры и в зависимости от требуемого замедляющего эффекта
Гексаметафосфат натрия, пирофосфат натрия	Температуры до 80—90 °С при требовании разжижения тампонажного раствора	0,1—1	То же
Карбамид (мочевина)	Температуры 50—80 °С	0,1—1	При температурах ниже 50 °С действует как ускоритель
Хлористый натрий	Температуры 20—60 °С, солевые пласты	8—10	По мере увеличения дозировки разжижается раствор, увеличивается плотность цементного камня
Винные дрожжи	Температуры до 130 °С, портланд-цементы	<3	Пластифицирует, снижает водоотдачу

Хромпик применяется, как правило, совместно с такими замедлителями схватывания и понизителями водоотдачи, как СДБ, гипан, КМЦ, окзил, метас, СВК. Замедлители на основе гидролизированных соединений акриловой кислоты (гипан, К-4) при введении в портландцементные тампонажные растворы необходимо стабилизировать от коагуляции замедлителями растворения кальциевых солей, например кальцинированной содой. Для шлаковых цементов стабилизаторы не требуются.

При назначении замедлителей следует учитывать их совместимость с солевой средой тампонажного раствора, а также возможность потери или инверсии свойств при повышении или понижении температуры (например, фосфаты, мочевины).

Регуляторы реологических свойств тампонажных растворов

Для регулирования реологических характеристик тампонажных растворов (увеличения или уменьшения вязкости и предельного напряжения сдвига) вводят реагенты — регуляторы реологических свойств. Рекомендации по температурным условиям применения регуляторов приведены в табл. II.18, а по назначению дозировок — в табл. II.19.

При назначении регуляторов реологических свойств надо учитывать, что многие из них влияют на процессы гидратационного твердения в сторону их ускорения или замедления.

Такие реагенты, как СДБ, КССБ, ГИФ-1, ПФЛХ, ВЛХК, СПД, ПАЩ-1, ВРП-1, Д-4, Д-12, ЦНИПС-1, мылонафт, вызывают сильное пенообразование при приготовлении раствора, поэтому их рекомендуется применять с пеногасителями.

Т а б л и ц а II.18. Температурные области применения реагентов-пластификаторов

Температурные условия в скважинах	Цемент	Рекомендуемые реагенты и их сочетания
< 75 °С	Портландцементы	КССБ, СДБ, С-3, 10-03, гексаметафосфат, пирофосфат, НЧК, ПФЛХ, ПАЩ, ФХЛС, ВЛХК, СПД, ГИФ-1, сунил, Д-1, Д-4, ЦНИПС-1, ГКЖ-10, ГКЖ-11, мылонафт, ВРП-1, АМСР
75—100 °С	Портландцементы и шлаковые цементы	СДБ, КССБ, сунил, ФХЛС, ПФЛХ, мочевины, окзил
100—130 °С	Шлаковые цементы	Хромпик, СДБ, КССБ, ФХЛС, СДБ + хромпик, сунил, окзил, ПФЛХ
130—160 °С	То же	СДБ + хромпик, КССБ + хромпик, КССБ, хромпик, окзил, окзил + хромпик, ПФЛХ
> 160 °С	»	Хромпик, окзил + хромпик

Т а б л и ц а II.19. Расход регуляторов реологических свойств

Реагент	Условия крепления скважин	Добавка реагента. % от массы цемента	Примечание
С-3, продукт взаимодействия формальдегида с нафталино-кислосульфидными	Уменьшение вязкости и предельного напряжения сдвига при температурах 0—50 °С. Уменьшение водопотребности в несколько раз	0,3—0,8	Суперпластификатор, выпускается в опытном порядке. Возможность применения при высоких температурах не исследована. В пределах дозировок не нарушает гидратационных процессов
10-03, меламиноформальдегидные смолы	То же	0,3—0,6	То же
Сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ)	Температуры до 150 °С, возможность загустевания тампонажных растворов, необходимость снижения В/Ц с целью повышения плотности цементного камня	0,1—1	Уменьшает вязкость и предельное напряжение сдвига, замедляет схватывание и твердение, понижает водоотдачу
Конденсированная ССВ (КССВ)	То же	0,1—7	Уменьшает предельное напряжение сдвига в 5—10 раз, вязкость в 1,5 раза, снижает водоотдачу
Феррохромлигносульфонат (ФХЛС)	Температуры 160—200 °С, возможность загустевания тампонажных растворов	0,2—0,6	Уменьшает предельное напряжение сдвига в 4—5 раз, снижает вязкость и незначительно водоотдачу
Окзил	То же	0,1—3	То же
ГИФ-1	Необходимость снижения В/Ц для повышения плотности цементного камня	0,1	Вызывает пенообразование, замедляет твердение
Гексаметафосфат	Температуры до 100 °С, необходимость турбулизации потока раствора	0,1—1	Снижает предельное напряжение сдвига до 4 раз, вязкость до 2, замедляет схватывание
Д-4 и Д-12, синтетические дубители	Температуры до 100 °С, необходимость снижения В/Ц для повышения плотности цементного камня	0,3—0,7	

Продолжение табл. II.19

Реагент	Условия крепления сважины	Добавка реагента, % от массы цемента	Примечание
Нитролигнин и сульфирован- ный нитролиг- нин	Температуры до 150 °С, необходи- мость пластифици- ровать растворы	0,2—1	Снижает предельное на- пряжение сдвига до 6 раз и незначительно вяз- кость, замедляет схваты- вание
Полифенол ле- сохимический (ПФЛХ)	Температуры до 150 °С (предположи- тельно до 100 °С), необходимость пла- стифицировать рас- творы	0,1—0,3	Замедляет схватывание и твердение, снижает пре- дельное напряжение сдви- га до 2 раз и пенообразо- вание
Бура	Температуры до 150 °С	0,3—1	Снижает предельное на- пряжение сдвига до 11 раз, замедляет схва- тывание
Винная кислота	Температуры до 200 °С	0,5—1	Снижает предельное на- пряжение сдвига до 30 раз, несколько увеличива- ет вязкость. Сильный за- медлитель схватывания и твердения
Гипан	Температуры до 180 °С	0,5—1	Снижает предельное на- пряжение сдвига до 7,5 раза, увеличивает вяз- кость в 1,5—3,5 раза, уменьшает водоотдачу
Декстрин	Температуры до 150 °С	0,2—1	Снижает предельное на- пряжение сдвига при ла- минарном течении в 3,5 ра- за, при турбулентном на 25 %
Смола омылен- ная водорас- творимая ВЛХК	Температуры до 75 °С	0,1—0,3	Вызывает пенообразова- ние, без пеногасителей не рекомендуется
Пластификатор древесно-пек- овый строитель- ный ЦНИПС-1	То же	0,05—0,1	То же
Жидкости кремнийоргани- ческие ГКЖ-11, ГКЖ-10, АСМР	Температуры до 75 °С	0,1—0,5	Ускоряют твердение и схватывание, увеличи- вают прочность и плот- ность цементного камня
Мылонафт	То же	0,1—0,2	

Реагент	Условия крепления скважин	Добавка реагента, % от массы цемента	Примечание
Хромпик	Температуры до 200 °С	0,15—0,5	Пластифицирует тампонажные растворы, замедляет схватывание. Применяется преимущественно с СДБ, КССБ, КМЦ, гипаном, СВК
Полимерный реагент ВРП-1	Температуры до 75 °С	0,02—0,08	Вызывает пенообразование
Мочевина (карбамид)	Температуры 50—80 °С	0,1—1	Замедляет схватывание и твердение
Пластификатор адипиновый ПАЩ-1	Температуры до 75 °С	0,1—1	Вызывает пенообразование. При недостаточной дозировке снижает прочность цементного камня
Синтетическая поверхностно-активная добавка (СПД)	То же	0,2—0,3	Вызывает пенообразование

Возможность использования при температурах выше 50 °С таких реагентов, как СДБ, ПАЩ-1, ВРП-1, ЦНИПС-1, мыло-нафт, ВЛХК, ГКЖ-10 и 11, АМСР, не исследована.

Для повышения пластифицирующего действия реагента, как правило, увеличивают его дозировку.

В качестве регуляторов реологических свойств используются как химические реагенты, приведенные в табл. II.18, так и наполнители: глины, песок, трепел и др. Наиболее часто вместе с химическими реагентами применяется бентонитовая глина. Оптимальное соотношение вяжущего, наполнителя и химического реагента подбирается экспериментально.

Понизители водоотдачи

Для уменьшения водоотдачи тампонажных растворов в них вводят реагенты-понизители. Рекомендации по температурным условиям применения понизителей водоотдачи приведены в табл. II.20, а по назначению дозровок — в табл. II.21.

При использовании понизителя водоотдачи необходимо выбирать реагенты с максимальной величиной вязкости 1 %-ного раствора. Реагенты-понизители вводятся в тампонажные растворы при цементировании поглощающих пластов.

Т а б л и ц а II.20. Температурные области применения реагентов—понижителей водоотдачи

Температурные условия в скважинах	Цемент	Рекомендуемые реагенты и их сочетания
<75 °С	Портландцементы	ПВС, МЦ, КМЦ, ПАА, декстрин, МК, бентонитовая глина
75—100 °С	Шлаковые и портландцементы	Окзил, декстрин, МК, гипан, КМЦ, МЦ, К-4, бентонитовая глина
100—130 °С	То же	Гипан, КМЦ, ОЭЦ, К-4, окзил, декстрин, гипан + хромпик, окзил + хромпик, КМЦ + хромпик, бентонитовая глина, метас
130—160 °С	Шлаковые цементы	Гипан + хромпик, КМЦ + хромпик, окзил + хромпик, бентонитовая глина, метас, метас + хромпик
>160 °С	То же	Гипан + хромпик, окзил + хромпик, бентонитовая глина, метас + хромпик

Т а б л и ц а II.21. Реагенты, понижающие водоотдачу

Реагент	Условия крепления скважин	Добавка реагента, % от массы цемента	Примечание
Полиоксэтилен	Температуры до 75° С	0,1—0,6	Возможность применения при высоких температурах не исследована
Гидролизованный полиакрилонитрил (гипан)	Температуры 75—160° С, поглощающие пласти, портландцементы и шлаковые цементы	0,1—1,5	Водоотдача снижается в 4 раза, замедляется схватывание, раствор разжижается. При малых дозах (0,1—0,5 %) наблюдается загущение портландцементных растворов. Часто применяется совместно с хромпиком (0,1—0,3 %) и бентонитовой глиной (10—15 %). В качестве ускорителя используется кальцинированная и каустическая сода. Гипан с хромпиком применяется до 200 °С

Реагент	Условия крепления скважин	Добавка реагента, % от массы цемента	Примечание
Карбоксиметилцеллюлоза	Температуры 75—160 °С, поглощающие пласты, обычные, а также облегченные растворы с добавками бентонита, диатомита, пемзы и шлаковые растворы	0,5—2	КМЦ-350 — до 130 °С КМЦ-500 — до 140 °С КМЦ-600 — до 160 °С Замедляется схватывание. Для шлаковых цементов при высоких температурах оптимальной является добавка 1,5 % КМЦ и 15—20 % бентонита
Бентонитовая глина	Температуры до 200 °С, седиментационная стабилизация цементных растворов с грубодисперсными добавками, поглощающие пласты	10—25	Водоотдача снижается до 4 раз и до 10 раз в комбинации с 1 % гипана
КССБ	Температуры 75—130 °С, поглощающие пласты, загустевание раствора	1—2	Водоотдача снижается до 7 раз и до 20 раз в комбинации с 0,1—0,2 % ПАА + 0,2 % КССБ. Замедляется схватывание, увеличивается пластификация
Нитроглинин	Температуры до 150 °С, поглощающие пласты	0,1—1,5	Водоотдача снижается до 5 раз
Полиакриламид ПАА	Температуры до 100 °С, поглощающие пласты	0,2—0,5	Водоотдача снижается в 10—40 раз. Замедляется схватывание, уменьшается подвижность раствора
Окзил	Температуры до 130 °С, поглощающие пласты	0,1—3	Водоотдача снижается до 7 раз. Замедляется схватывание, соответственно уменьшается предельное напряжение сдвига. При сильном замедлении схватывания применяются ускорители
Поливиниловый спирт	Температуры не более 75 °С, поглощающие пласты	0,6—1	Водоотдача уменьшается до 10—3 см³. Замедляется схватывание при верхних пределах дозировки

Реагент	Условия крепления скважин	Добавка реагента, % от массы цемента	Примечание
Полифенол лесохимический (ПФЛХ)	То же	0,1—1,5	Водоотдача снижается в 4—5 раз. Разжижается раствор. Замедляется схватывание
Метакриловый сополимер (метас)	»	0,2—2	Замедляется схватывание, уменьшается подвижность раствора
Метилцеллюлоза МЦ	»	0,1—1	Водоотдача уменьшается в 2,5—3 раза
К-4	»	1,0—2	Водоотдача снижается в десятки раз
Модифицированный крахмал	Температуры до 150 °С	0,2—1,5	

Пеногасители

Для гашения пены в тампонажные растворы вводят пеногасители. Условия применения их даны в табл. II.22, а основные виды и рекомендуемые дозировки приведены в табл. II.23.

Таблица II.22. Температурные и физико-химические условия применения пеногасителей

Температурные условия в скважине	Рекомендуемые реагенты	
	Растворы без добавок солей — электролитов	Растворы с добавлением солей — электролитов
<50 °С	РС, ПЭС, соапсток, карболинеум, кальциевый мылонафт, Т-66, НЧК, СМ, ПМС-1000А, ПМС-200А, СЭ-6, П-79, ВМС-12, ВМС, оксидат ВЖС, СЖК, ОКП-50, ЖЖТ, НГВ-1, стеарат алюминия, АГ-2, полиамид, стеарокс-6	РС (кроме нефтэмульсионных растворов), ПЭС, соапсток, кальциевый мылонафт, (кроме растворов хлорида кальция), Т-66, НЧК, ПМС-1000А и ПМС-200А (кроме высоких концентраций солей), П-79, ВМС-12, ВМС, оксидат ВЖС, СЖК, ОКП-50, ЖЖТ, НГВ-1, полиамид, стеарат алюминия
50—100 °С	РС, ПЭС, соапсток, карболинеум, кальциевый мылонафт, Т-66, НЧК, ПМС-1000А и ПМС-200А, П-79, ВМС-12, ВМС, оксидат ВЖС, СЖК, ОКП-50, ЖЖТ, стеарат алюминия, полиамид, стеарокс-6	РС, ПЭС, кальциевый мылонафт (кроме растворов хлорида кальция), Т-66, НЧК, ПМС-1000А и ПМС-200А (кроме высоких концентраций солей), П-79, ВМС-12, ВМС, оксидат ВЖС, СЖК, ОКП-50, ЖЖТ, стеарат алюминия, полиамид
> 100 °С	Карболинеум (до 150 °С), Т-66, НЧК, ВМС-12, ВМС, ОКП-50, стеарат алюминия, полиамид, стеарокс-6	Т-66, НЧК, ВМС-12, ВМС, ОКП-50, стеарат алюминия, полиамид

Таблица 11.23. Пеногасители

Реагент	Стандарт или технические условия	Добавка реагента, % от объема раствора	Примечание
Окисленный парафин ОКП-50	ТУ 6-02-13-24—83	<2	
Суспензия резины СКС-30 АРМ-15 (НС)	ТУ 38-10436—82	<0,5	
Суспензия полиэтилена ПЭС	—	<0,5	
Синтетические жирные кислоты СЖК	ГОСТ 23239—78	0,25—0,8	
Соапсток		<0,5	
Оксидат ВЖС	ТУ 39-08-125—77	<0,5	
Кальциевый мыло-нафт	ГОСТ 13302—77	<1	
Т-66	ТУ 38-103443—80	<5	Растворим в воде
НЧК или КЧНР	ГОСТ 2263—79	<3	То же
Сивушное масло СМ	ОСТ 18-417—83	0,25—1	»
Полиметилсилоксановая жидкость ПМС-200А	ОСТ 6-02-20—79	<0,1	
ПМС-1000А			
ВМС-12 (ВМФ)	ТУ 6-10-1951—84	<0,5	
ЖЖТ-50 — жир животный технический	ГОСТ 1045—73	<1,5	Эффективен при любой минерализации
Полиамид	—	<0,5	То же
Стеарокс-6	ГОСТ 8980—75	<1	Наиболее эффективен в пресных растворах. С увеличением минерализации расход стеарокса возрастает
Окисленный петролатум (СМАД-1)	—	<1	В присутствии солей кальция коагулирует. Необходима стабилизация кальцинированной содой
Паста ВМС	—	<0,1	Выпускается Щебинским химкомбинатом

Пеногасители — в большинстве случаев растворы реагентов в дизельном топливе. При решении вопроса о применении того или иного пеногасителя необходимо учитывать его возможную реакцию с тампонажным раствором и влияние на свойства последнего. Например, окисленный петролатум в присутствии солей кальция коагулирует, и для стабилизации в тампонажные растворы вводят кальцинированную соду.

Оптимальное количество реагентов устанавливается экспериментальным путем.

Краткая характеристика некоторых реагентов

Хлорид натрия NaCl представляет собой кристаллический продукт, который должен соответствовать требованиям ГОСТ 13830—84 или ТУ 113-13-14—82. Хлорид натрия изготавливается предприятиями пищевой и химической промышленности и поставляется в расфасованном виде, а также навалом; он должен храниться в условиях, исключающих увлажнение. Применяется в качестве ускорителя схватывания, а также как антифриз.

Нитрит натрия NaNO_2 — кристаллы белого цвета с желтоватым оттенком. Он изготавливается в виде твердого или жидкого (содержание NaNO_2 около 28 %) продукта, который должен удовлетворять требованиям ГОСТ 19906—74, СТУ 302—64 или ВТУ АУ-152—62. Нитрит натрия поставляется в деревянных бочках или ящиках, фанерных барабанах или бумажных мешках, а также в железнодорожных цистернах. Твердый продукт следует хранить в условиях, исключающих его увлажнение, а жидкий — в металлических емкостях, защищенных от попадания осадков, при температуре раствора не ниже точки его замерзания. Он ядовит, дефицитен.

Сульфат натрия Na_2SO_4 представляет собой нейтральную безводную натриевую соль серной кислоты, он должен удовлетворять требованиям ГОСТ 6318—77. Реагент изготавливается предприятиями химической и нефтеперерабатывающей промышленности в виде порошкообразного или гранулированного продукта и поставляется в расфасованном виде, он должен храниться в закрытых складских помещениях, защищенных от попадания влаги; поставляется навалом и в мешках. Применяется в качестве ускорителя схватывания при температуре выше 0°C .

Сульфат калия K_2SO_4 — бесцветные прозрачные кристаллы, растворимые в воде. Он должен соответствовать требованиям ГОСТ 4145—74. Реагент изготавливается предприятиями химической промышленности и поставляется в железнодорожных вагонах. Поставляется в мешках и навалом, должен храниться в складских помещениях. Как и сульфат натрия, применяется в качестве ускорителя твердения.

Хлорид кальция CaCl_2 изготавливается на предприятиях химической промышленности в виде обезвоженного (CaCl_2), плавленого ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), чешуированного и жидкого (содержание сухого вещества около 31 %) продукта и должен соответствовать требованиям ГОСТ 450—77. Обезвоженный хлорид кальция поставляется в металлических барабанах или многооборотной таре с герметичной крышкой, плавленый — в металлических барабанах, чешуированный — в полиэтиленовых мешках, жидкий — в бочках или железнодорожных цистернах, твердые продукты могут поставляться также в бумажных мешках. Реагент в виде твердого продукта должен храниться в условиях, исключающих его увлажнение, а в виде жидкости — в емкости, защищенной от попадания осадков, не допуская замерзания

раствора. Это — наиболее сильный ускоритель схватывания и твердения минеральных вяжущих, применяется в диапазоне температур от -30 до $+100$ °C.

Нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ изготавливается в виде продуктов, состоящих из бесцветных, растворимых в воде кристаллов состава $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, расплывающихся на воздухе, и различных примесей. Реагент должен удовлетворять требованиям ГОСТ 4142—77. Он поставляется в расфасованном виде в барабанах и мешках, должен храниться в сухом закрытом складе. Применяется в качестве ускорителя, антифриза, а также ингибитора.

Нитрит-нитрат кальция НК представляет собой смесь нитрита $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ и нитрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ кальция, получаемую путем обработки отходящих окислов азота при производстве азотной кислоты. НК изготавливается в виде пастообразного или жидкого продукта и поставляется в металлических или деревянных бочках, а также в железнодорожных цистернах. Он может храниться в металлических емкостях из нелегированной стали без специальных мер защиты, а также в деревянных или бетонных емкостях. Реагент — ускоритель схватывания и твердения — применяется в основном при температурах от -10 до $+50$ °C.

Нитрит-нитрат-хлорид кальция НХК — продукт, получаемый смешением нитрит-нитрата кальция (НК) с хлоридом кальция. Он должен соответствовать требованиям ГОСТ 450—77. НХК изготавливается в виде пастообразного или жидкого продукта и поставляется в металлических или деревянных бочках, а также в железнодорожных цистернах. Он может храниться в металлических емкостях из нелегированной стали без специальных мер защиты, а также в деревянных или бетонных емкостях. Реагент — сильный ускоритель схватывания и твердения — не вызывает коррозии труб и арматуры, применяется при температурах от -20 до $+50$ °C.

Жидкое стекло (силикат натрия или калия) выпускается в виде вязкой жидкости от светло-желтого до желто-коричневого цвета, плотность его $1300\text{—}1800$ кг/м³. Реагент — ускоритель схватывания и твердения тампонажных растворов. При добавлении 3—5 % его существенно увеличиваются вязкость и предельное напряжение сдвига, сильно повышается pH раствора (до 12 и выше). Жидкое стекло поставляется в бочках и цистернах, хранить его необходимо в закрытых емкостях, так как на открытом воздухе оно разлагается. Реагент можно отгружать в виде силикат-глыбы или гранул навалом. В этом случае для растворения его необходимо нагревать с водой в автоклавах.

Углекислый натрий и углекислый калий (сода кальцинированная и поташ) выпускаются в виде белых кристаллических порошков. Они поставляются в бумажных многослойных мешках, являются широко применяемыми уско-

рителями схватывания и твердения, а углекислый калий, кроме того, используется как антифриз. Реагенты используются в диапазоне температур от -40 до $+150$ °С, хранить их следует в условиях, исключающих увлажнение.

Едкий натр (каустическая сода) выпускается как в твердом виде плотностью 2020 кг/м^3 , так и в виде раствора. Реагент поставляется в металлических барабанах, бочках и цистернах, применяется в качестве ускорителя твердения при температуре выше 0 °С.

Нитрит-нитрат-сульфат натрия (NHCH) — отход производства нитратов — выпускается в виде раствора, поставляется в цистернах и бочках, является эффективным ускорителем схватывания и твердения при температурах от -10 до $+20$ °С, при отрицательных температурах выполняет роль антифриза. Хранить его следует в условиях, исключающих замерзание.

Карбамид (мочевина) — минеральное удобрение, выпускается в виде гранул белого цвета. Он поставляется в полиэтиленовых мешках, применяется в качестве ускорителя твердения при низких положительных температурах, а в сочетании с нитратом кальция, хлоридом кальция и нитрит-нитрат-хлоридом кальция — при отрицательных температурах. Хранить его необходимо в условиях, исключающих увлажнение. Карбамид не вызывает коррозию труб, при температуре выше 50 °С действует как замедлитель схватывания раствора.

Нитрат кальция с мочевиной (НКМ) выпускается в твердом виде и в виде раствора, поставляется в барабанах, цистернах и бочках. Он применяется в качестве ускорителя схватывания и твердения при отрицательных и низких положительных температурах, не вызывает коррозию труб и арматуры. Хранить его следует в условиях, исключающих замерзание.

Нитрит-нитрат-хлорид кальция в сочетании с мочевиной (NHXКиМ) по свойствам подобен НКМ , обладает несколько более сильным ускоряющим действием.

Меласса — отход производства сахара, при небольших дозировках (менее 1%) действует как ускоритель, при больших дозировках — как замедлитель. Меласса представляет собой жидкость бурого цвета, поставляется в цистернах, является кормом для скота, поэтому дефицитна. Она применяется при положительных температурах, обладает пластифицирующим действием, не вызывает коррозии.

Сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ) — продукт переработки ССБ , изготавливающийся в виде жидких (КБЖ) и твердых (КБТ) концентратов бражки с содержанием сухих веществ соответственно не менее 50 и 76% . Концентраты должны соответствовать требованиям ОСТ 13-183-83 . КБЖ поставляется в железнодорожных цистернах и должен храниться в условиях, исключающих его увлажнение, КБТ — в бумажных мешках, которые следует хранить в закрытых проветриваемых поме-

щениях, располагая их в один ряд по вертикали, завязкой вверх. Это — наиболее распространенный пластификатор и замедлитель схватывания, применяется при температурах до 130 °С.

Конденсированная сульфит-спиртовая барда (КССБ) — продукт конденсации ССБ с формальдегидом и фенолом в кислой среде с последующей нейтрализацией едким натром до $\text{pH}=6\div 7$. Она выпускается предприятиями целлюлозно-бумажной промышленности в виде порошка или жидкости, поставляется в бумажных мешках или бочках. Выпускаются три марки барды: КССБ-2, КССБ-3, КССБ-4 соответственно для мало-, средне- и сильноминерализованных растворов. КССБ активно снижает водоотдачу тампонажных растворов, замедляет их твердение и схватывание, применяется при температурах до 200 °С. При приготовлении растворов она пенится, хранится в условиях, исключающих попадание влаги.

Окзил — продукт окисления ССБ хромпиком в кислой среде. Он поставляется предприятиями целлюлозно-бумажной промышленности в виде сыпучего однородного порошка зеленовато-коричневого цвета в бумажных мешках или в виде темно-коричневой жидкости плотностью 1120—1140 кг/м³ с содержанием сухого вещества 25 % ($\text{pH}=3\div 5$) в металлической таре. Это — эффективный понизитель вязкости и предельного напряжения сдвига тампонажных растворов, снижает их водоотдачу. Реагент успешно применяется при $\text{pH}=8\div 10$. Он хорошо сочетается со всеми известными реагентами. Температурный диапазон применения 20—200 °С, хранить его следует в условиях, исключающих попадание влаги.

Мылонафт — натриевые соли нерастворимых в воде органических кислот. Он должен соответствовать требованиям ГОСТ 13302—77. Мылонафт поставляется Краснодарским нефтеперерабатывающим комбинатом в виде пастообразного продукта с содержанием сухого вещества не менее 70 % в металлических или деревянных бочках. Он должен храниться в закрытых складских помещениях, применяется в качестве пластификатора при температурах до 100 °С.

Пластификатор ВЛХК — продукт омыления щелочью растворимой смолы из сточных вод, который должен соответствовать требованиям ТУ 13-4000177-46—83 и ТУ 13-4000177-128—84. Добавка изготавливается Ветлужским лесохимическим комбинатом в виде пастообразного продукта и поставляется в металлических бочках или железнодорожных цистернах. Она должна храниться в закрытой таре в складском помещении, применяется в качестве пластификатора при температурах до 100 °С, при приготовлении раствора пенится.

Кремнийорганические жидкости ГКЖ-10 и ГКЖ-11 — водно-спиртовые растворы этил- (ГКЖ-10) или метилсиликоната натрия (ГКЖ-11) с содержанием основного вещества $30\pm 5\%$. Они должны соответствовать требованиям ТУ 6-02-696—76. Жидкости поставляются в металлической таре, в кото-

рой они и должны храниться при температурах от 0 до 30 °С. Гарантийный срок хранения 6 мес. Они применяются в качестве пластификатора, ускоряют твердение и схватывание.

Синтетическая поверхностно-активная добавка (СПД)—водный раствор смеси натриевых солей высших жирных и алкилнафтяных кислот, водорастворимых кислот и неомыляемых веществ с содержанием сухих веществ не менее 40 %. СПД должна соответствовать требованиям ТУ 13-4000177-128—84. Добавка изготавливается Ангарским нефтеперерабатывающим комбинатом, поставляется в железнодорожных цистернах и должна храниться в емкостях, защищенных от попадания осадков, при температуре не ниже точки замерзания продукта. Гарантийный срок хранения 2 года. СПД применяется в качестве пластификатора, при приготовлении раствора не пенится, используется при температурах до 100 °С.

Омыленный древесный пек (ЦНИПС-1) — продукт, получаемый омылением древесного пека щелочью. Он должен соответствовать требованиям ТУ 13-05-02—83. Добавка изготавливается Ветлужским и Сясьским лесохимическими комбинатами в виде пастообразного продукта и поставляется в бумажных пакетах или мешках. Она должна храниться в крытом помещении, гарантийный срок ее хранения 4 мес. Это — пластификатор, при приготовлении раствора сильно пенится, используется при нормальных температурах.

Полиакриламид (ПАА) производится в виде порошка плотностью 1270 кг/м³ или в виде 8 %-ной жидкости. В тампонажных и буровых растворах применяется продукт щелочного гидролиза ПАА в присутствии триполифосфата (РС-2) (600 кг ПАА+60 кг щелочи+60 кг триполифосфата+4 м³ воды). ПАА — понизитель водоотдачи и замедлитель схватывания. Он поставляется в бумажных многослойных мешках, барабанах и бочках, хранить его необходимо в условиях, исключающих увлажнение; при нагревании выше 100 °С разлагается с выделением аммиака.

Суперпластификатор С-3 является продуктом конденсации нафталиноксисульфокислот формальдегидом, степень полимеризации 2—10. Он выпускается в виде 30 %-ной бурой жидкости или мелкого легкорастворимого в воде порошка желтого цвета, поставляется в бочках или мешках. Это — очень сильный пластификатор цементных растворов, хранить его следует в условиях, исключающих замерзание или увлажнение. Данных о возможности применения при высоких температурах нет. Тормозящего действия на гидратационные процессы не оказывает.

Суперпластификатор 10-03 — разновидность С-3 на основе меламиноформальдегидных смол. Он выпускается в виде бурой жидкости, поставляется в бочках. Это — очень сильный пластификатор цементных растворов, хранить его следует в условиях, исключающих замерзание. Данных о возможности при-

менения при высоких температурах нет. Тормозящего действия на гидратацию не оказывает.

Пластификатор адипиновый (ПАЩ) выпускается Щекинским и другими химкомбинатами в виде жидкости бурого цвета, поставляется в цистернах или таре потребителя. Это — пластификатор цементных растворов. Хранить его следует в условиях, исключающих замерзание. Данных о возможности применения при высоких температурах нет. Тормозящего действия на гидратацию почти не оказывает.

Декстрин — продукт частичного расщепления крахмала и гликогена в результате термической обработки, кислотного гидролиза или ферментативного разложения. Это — порошок белого цвета, растворимый в воде, степень растворения 60—95 % и зависит от сорта продукта. Декстрин поставляется в бумажных или льно-джутовых мешках. Это — эффективный понизитель водоотдачи. Хранить его следует в условиях, исключающих увлажнение; применяется при температурах до 160 °С.

Винная кислота изготавливается из виннокаменной извести (ВКК) или синтетическим путем (СВК). Плотность ее 1759 кг/м³, хорошо растворяется в воде. Она выпускается в виде белого порошка, поставляется в многослойных мешках или барабанах. Это — очень эффективный замедлитель схватывания и твердения тампонажных растворов, в том числе при высоких температурах. Температурный диапазон применения 100—160 °С, в сочетании с борной кислотой — до 250 °С, а с хромпиком — до 200 °С.

Нейтрализованный черный контакт (НЧК) или контакт черный нейтрализованный рафинированный (КЧНР) — продукт нейтрализации едким натром (натриевый НЧК) или аммиаком (аммониевый НЧК) нафтяных сульфокислот. Реагент производится в виде 30 %-ного водного раствора темно-бурого цвета, поставляется в железнодорожных цистернах. Это — пеногаситель, он умеренно пластифицирует растворы и замедляет их схватывание. При приготовлении тампонажных растворов с аммониевым НЧК выделяется аммиак, который делает невозможным проведение работ в закрытых помещениях без вентиляции. Хранить его следует в условиях, исключающих замерзание.

Метилцеллюлоза (МЦ) получается обработкой алкилцеллюлозы диметилсульфатом или хлористым метилом. МЦ — немономерный полимер, отличается от КМЦ тем, что вместо карбоксильной группы содержит метоксил. В воде растворяется медленно, лучше в растворах щелочей, в холодной воде растворима МЦ, содержащая 13—33 % метоксильных групп, в горячей воде — низкомолекулярная. Это — эффективный понизитель водоотдачи тампонажных растворов, несколько замедляет схватывание. МЦ поставляется в виде порошка в мешках и барабанах, хранить ее следует в условиях, исключающих увлажнение. Температурный диапазон применения 0—100 °С.

Модифицированный крахмал (МК) — крахмал, обработанный алюмокалиевыми квасцами и содой. Он выпускается в виде чешуйчатого продукта белого или кремового цвета, поставляется в бумажных многослойных мешках. Это — эффективный понизитель водоотдачи тампонажных растворов, хорошо растворяется в воде, особенно в горячей. Хранить его следует в условиях, исключающих увлажнение.

Поливиниловый спирт (ПВС) получается путем омыления поливинилацетата. Он выпускается в виде белого порошка плотностью 1293 кг/м³, поставляется в бумажных многослойных мешках или барабанах. Это — эффективный понизитель водоотдачи тампонажных растворов, значительно увеличивает вязкость водных растворов, замедляет схватывание. ПВС применяется при температурах до 100 °С. Хранить его следует в условиях, исключающих увлажнение.

Сульфированный нитролигнин готовится путем сульфирования нитролигнина солями сернистой кислоты. Он выпускается в жидком и пастообразном виде, поставляется в металлических бочках и барабанах, хорошо растворим в воде. Это — эффективный понизитель вязкости и предельного напряжения сдвига тампонажных растворов. Он применяется в виде 10 %-ного раствора с рН=7 при температурах до 120 °С. Это — замедлитель схватывания и твердения растворов. При хранении его следует оберегать от замерзания.

Полифенол лесохимический (ПФЛХ) — продукт формальдегидной конденсации полифенолов растворимых смол термолиза древесины. Он выпускается в виде твердого продукта темно-коричневого цвета, поставляется в многослойных бумажных мешках или металлической таре. Это — эффективный понизитель вязкости и предельного напряжения сдвига, замедляет схватывание и твердение, хорошо растворим в воде. Применяется в виде 10 %-ного водного или воднощелочного раствора при температурах до 100 °С. При приготовлении образует пену. Хранить его следует в условиях, исключающих попадание влаги, в закрытых помещениях.

Синтан-5 — вещество, подобное ПФЛХ, — синтетический дубитель, являющийся продуктом конденсации фенолов формальдегидом. Он выпускается в виде твердого вещества темного цвета, поставляется в мешках или металлической таре. По действию синтан-5 подобен ПФЛХ. Хранить его следует в условиях, исключающих увлажнение.

Синтан ПЛ — синтетический танин, дубитель — продукт конденсации полимеров пирокатехинового ряда с формальдегидом, пептизированный СДБ. По действию подобен синтану-5.

Феррохромлигносульфонат (ФХЛС) — продукт обработки лигносульфонатов (СДБ) хроматами. Он выпускается в виде порошка бурого цвета, поставляется в мешках. Это — эффективный замедлитель схватывания, особенно при высоких температурах, понижает водоотдачу, уменьшает вязкость

и предельное напряжение сдвига растворов. Хранить его следует в условиях, исключающих увлажнение.

Триоксиглуторовая кислота (ТОГК) — высокоэффективный замедлитель схватывания тампонажных растворов при высоких температурах (до 220 °С). Она выпускается в виде порошка белого или желтоватого цвета, поставляется в мешках. Хранить ее следует в условиях, исключающих увлажнение.

Гексаметафосфат натрия (NaPO_3)₆ получается выпариванием раствора мононатрийфосфата с последующим плавлением. Он выпускается в виде порошка белого цвета, поставляется в мешках. Применяется в качестве понизителя вязкости и предельного напряжения сдвига, замедляет схватывание и твердение тампонажных растворов. Эффективен только до 75 °С, так как при 80—100 °С теряет активность. Хранить его следует в условиях, исключающих увлажнение.

Борная кислота (H_3BO_3) выпускается в виде кристаллического порошка белого цвета, поставляется в полиэтиленовых мешках. Это — замедлитель схватывания тампонажных растворов при температурах до 130 °С, а в сочетании с винной кислотой — до 220 °С. Хранить ее следует в условиях, исключающих увлажнение.

Гидролизированный полиакрилонитрил (гипан) — продукт омыления полинитрилакриловой кислоты при 96—100 °С. Он выпускается в виде 10 %-ного водного раствора, поставляется в металлических бочках. Это — высокоэффективный понизитель водоотдачи, замедлитель схватывания и твердения тампонажных растворов. Применяется при температурах 75—140 °С, а в сочетании с хромпиком — до 200 °С. Гипан вводится в пределах 0,5—0,75 % до 140 °С и 0,75—2 % до 200 °С. Хранить его следует в условиях, исключающих замерзание.

К-4 — продукт неполного омыления полиакрилонитрила. Он содержит азотистых групп больше, чем гипан, вследствие чего растворы К-4 более вязки, чем растворы гипана. Это — эффективный понизитель водоотдачи, замедлитель схватывания. Применяется меньше, чем гипан. Хранить его следует в условиях, исключающих замерзание.

Метакриловый сополимер (метас) — сополимер метакриловой кислоты и метакриламида. Он выпускается в виде порошка или гранул белого или желтовато-серого цвета влажностью до 40 %, поставляется в бумажных мешках или барабанах. Это — эффективный понизитель водоотдачи и замедлитель схватывания тампонажных растворов при температурах до 250 °С. Он эффективен при любых содержаниях хлоридов в растворе, применяется в виде 7—10 %-ного воднощелочного раствора. Хранить его следует в условиях, исключающих увлажнение.

Костно-дрожжевая бражка (КДБ) — отход спиртового производства из пищевых продуктов, представляет собой 50 %-ный раствор бурого цвета, поставляется в цистернах. Это —

замедлитель схватывания и твердения тампонажных растворов, особенно гипсосульфоалюминатных. КДБ применяется при низких положительных и нормальных температурах. Обладает пластифицирующим действием.

ПАД-3 — триэтаноламмониевая соль алкиларилнитрокарбонной кислоты. Это — замедлитель схватывания и твердения гипсосульфоалюминатных растворов.

Малеиновый ангидрид выпускается в виде порошка белого цвета, поставляется в полиэтиленовых мешках, вложенных в бумажные, или в барабанах. Это — замедлитель схватывания и твердения тампонажных растворов при высоких температурах, часто применяется совместно с СДБ. Хранить его следует в условиях, исключающих увлажнение.

Хроматы (монокроматы и бихроматы калия и натрия) применяются для разжижения и замедления схватывания тампонажных растворов при высоких температурах, чаще всего вводятся в очень малых количествах (0,01—0,05 %) в сочетании с СДБ, гипаном, КМЦ, нитролигнином, ПФЛХ и др. Хроматы поставляются в виде порошков оранжевого цвета в барабанах, мешках, реже — навалом, выпускаются в кристаллическом, гранулированном безводном, гранулированном водном ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и плавном видах. Применяются при температурах выше 120 °С.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) — натриевая соль целлюлозгликоновой кислоты. КМЦ получают действием на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислоты. Она поставляется в бумажных мешках в виде сухого порошка желтоватого цвета плотностью 1700 кг/м³. Хорошо растворяется в воде до 10 %, затем растворимость ухудшается, но растворимость полная. Это — эффективный понизитель водоотдачи и замедлитель схватывания и твердения тампонажных растворов, снижает предельное напряжение сдвига, вязкость не уменьшает, часто даже повышает. С увеличением молекулярного веса эффективность КМЦ возрастает, наиболее эффективна КМЦ-600. Температурный диапазон применения обычно 75—130 °С, а с хромпиком — до 150—160 °С. Гигроскопична. Хранить ее следует в условиях, исключающих увлажнение.

Соапсток — отход переработки растительных масел, содержит 41 % жирных кислот и 50 % нейтральных включений. Соапсток производится в виде вязкой пасты темно-бурого цвета, поставляется в бочках. Он не растворяется в воде, а растворяется в нефтепродуктах, образует устойчивую эмульсию с водой, 10 %-ный раствор кислого соапстока в дизельном топливе является эффективным пеногасителем. Рецепт пеногасителя: 15 % соапстока + 15 % известкового раствора (плотностью 1120—1170 кг/м³) + 70 % дизельного топлива. В растворах с высокой минерализацией и при высокой температуре действие реагента ухудшается. Он вводится вместе с вспенивающим реагентом. Эффект пеногашения усиливает добавка графита.

Костный жир (ЖЖТ) — жир животный технический, применяется в качестве пеногасителя в виде 20 %-ного раствора в дизельном топливе, поставляется в бочках. В воду затворения добавляется в количестве 0,5—1 от ее объема, вводится совместно с вспенивающим реагентом.

Флотомасло (фенольное масло) получается при разгонке древесной смолы. Оно представляет собой маслянистую жидкость темно-коричневого цвета, обладает острым специфичным (фенольным) запахом, в воде нерастворимо, хорошо растворяется в дизельном топливе. Флотомасло применяется в качестве пеногасителя, вводится в количестве 2—3 % от объема воды затворения без предварительной подготовки.

Кальциевый мылонафт — щелочная соль наftenовых кислот, получается в результате взаимодействия натриевого мылонафта с известковой водой. Он применяется в качестве пеногасителя. Способ приготовления: 0,15 объемн. долей мылонафта + 0,15 объемн. долей солярового масла + 70 объемн. долей известкового молока плотностью 1120—1170 кг/м³. Полученный от смешения указанных компонентов осадок кальциевого мылонафта промывают водой и смешивают с дизельным топливом до однородной массы, в количестве до 10 % массы пены.

Полиметилсилоксановая жидкость (ПМС-1000А или ПМС-200А) применяется в качестве пеногасителя в виде эмульсии плотностью 1120—1160 кг/м³ следующего состава (в масс. ч.):

ПМС-1000А или ПМС-200А	1
Мыло натриевое	0,3—0,5
Глинистая суспензия	110—115
Вода	10—15

ПМС-1000А и ПМС-200А поставляются в металлических бочках, вводятся в тампонажные растворы в количестве 0,1 от массы пенообразователя до ввода пенообразователя в виде эмульсии следующего состава: 7,5 кг 60 %-ного хозяйственного мыла, 80 л глинистого раствора плотностью 1180 кг/м³, 13 л ПМС, до 1500 л воды.

Скрубберный конденсат — отход масляного производства, применяется в качестве пеногасителя в тампонажных растворах, содержащих большой процент гипса. Он применяется в качестве эмульсии состава: 10 масс. ч. скрубберного конденсата, 3—4 масс. ч. извести и дизельное топливо. Поставляется в бочках.

Окисленный парафин (ОКП-50) — эффективный пеногаситель растворов с добавкой СДБ и КССБ. Реагент гасит пену любой солености. Его применяют в виде раствора в дизельном топливе в соотношении 1 : 1. При содержании хлористого кальция эффективность ОКП-50 резко падает. Он представляет собой жидкость бурого цвета, поставляется в цистернах, вводится совместно с пенообразователем (КССБ).

СКС-30, АРМ-15 (РС) — суспензия резины в дизельном топливе в соотношении 1 : 10. После смешения резины с топливом суспензию необходимо выдерживать для набухания 24 ч и более. Она наиболее эффективна в хлоркальциевых растворах, с увеличением минерализации эффективность возрастает. Порошок резины поставляется шиноремонтными предприятиями в мешках. Этот реагент малоэффективен в нефтеэмульсионных растворах, особенно насыщенных солью.

ПЭС — суспензия полиэтилена в дизельном топливе в соотношении 1 : 10. Эффективность ее выше, чем РС, применяется она аналогично РС, гасит любые пены. Порошок полиэтилена поставляется в мешках.

Синтетические жирные кислоты (СЖК) применяются для полного гашения пены в тампонажных растворах, они вводятся в количестве более 0,25 % в виде раствора в дизельном топливе в соотношении 1 : 2 или 1 : 3, эффективны при $pH \geq 7,5$, наиболее эффективны СЖК фракции C_{20} и выше (кубовые остатки), поставляются в бочках.

Оксидат ВЖС аналогичен окисленному парафину, хорошо гасит пену в хлоркальциевых растворах. Он поставляется в цистернах и бочках.

Т-66 — жидкость плотностью 1010—1070 кг/м³. Это — побочный продукт производства диметилдиоксиана при производстве изопрена, хорошо растворим в воде и органических растворителях, эффективен при высоких температурах (до 400 °С) и давлении до 100 МПа. Т-66 замерзает ниже —25 °С, снижает водоотдачу растворов, гасит любые пены. При работе с этой жидкостью необходимы защитные очки и спецодежда, она пожароопасна. Поставляется в бочках и цистернах заводами изопренового каучука (например, Тольяттинским).

Сивушное масло (СМ) — отход рафинирования этилового спирта. Реагент растворим в воде и органических растворителях, наиболее эффективен в смеси с дизельным топливом в соотношении 1 : 1. При высокой минерализации и температуре эффективность его падает. Поставляется в герметически закрытых бочках и цистернах, недопустим налив в емкости из-под нефтепродуктов, токсичен, летуч.

ВМС-12 — раствор алкилсульфонатов высокомолекулярных спиртов, выпускается в виде пасты, применяется в виде 20 %-ного раствора в дизельном топливе. Он эффективен в растворах любой минерализации, лучшие результаты получаются при одновременном введении ВМС-12 и пенообразователя. При первичной обработке вводят до 0,5 % ВМС-12, при последующих — 0,2—0,3 %.

Альфа-нол-79 (П-79) — 20 %-ный раствор в дизельном топливе синтетических высших жирных спиртов. Вводят его от 0,5 до 1,5 % от объема раствора. По действию он аналогичен ВМС-12, но менее эффективен при высоком содержании солей магния и кальция.

Паста ВМС — пеногаситель на основе синтетических жирных спиртов, хорошо растворима в воде и углеводородах, эффективна при низких и высоких температурах в растворах любой минерализации. Вводится ее до 0,1 %. Она поставляется в бочках Шебекинским химкомбинатом.

Полиамид — отход производства СЖК, применяется в виде раствора в дизельном топливе в соотношении 1 : 10. Эффективно гасит пены в растворах любой минерализации, поставляется заводами моющих средств в бочках и цистернах.

Стеарокс-6 — оксигенированное ПАВ, представляет собой жидкость или пасту светло-коричневого цвета, поставляется в бочках. Применяется в виде раствора в дизельном топливе в соотношении 1 : 10, хорошо гасит пену в пресных растворах, хуже — в минерализованных.

Стеарат алюминия — эффективный пеногаситель как в пресных, так и в минерализованных растворах, применяется в виде растворов в дизельном топливе в соотношении 1 : 10.

НГВ-1 — кальциево-натриевые мыла СЖК, растворяются в дизельном топливе в соотношении 1 : 10. Хорошо гасят пену в пресных растворах, хуже — в минерализованных (уступают полиамиду, стеарату алюминия), при 45 °С теряют свойства.

АГ-2, АГ-3 по действию аналогичны НГВ-1.

§ 4. ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ, ЗАТВОРЕННЫЕ НА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Значительная часть месторождений нефти и газа приурочена к подсолевым и межсолевым отложениям. Бурение и крепление глубоких скважин в солевых отложениях до настоящего времени связаны с трудностями. К наиболее часто встречающимся минералам относятся галит (NaCl), сильвин (KCl), бишофит ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), карналлит ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Солевые отложения, имеющие различные физико-химические и механические свойства, при бурении подвержены интенсивным кавернообразованиям. Различные концентрации солей в растворах по-разному влияют на изменение свойств тампонажных растворов. Например, насыщение промывочной жидкости хлористым магнием значительно уменьшает темп кавернообразования.

Считают установленным, что одна из основных причин некачественного цементирования скважин в соленосных отложениях — растворение соли цементным раствором, в результате чего между стенкой скважины (представленной солями) и тампонажным раствором образуется зазор, заполненный раствором солей. В зоне контакта цементный раствор не схватывается вследствие большого разбавления раствором солей. Чтобы предотвратить (или снизить) растворение солей, применяют тампонажные растворы, жидкость затворения которых специально насыщена солями. Такие тампонажные растворы препятствуют заметному изменению их свойств при попадании в них солей. Это

приводит в зависимости от природы и концентрации солей к ускорению или замедлению сроков схватывания и загустевания тампонажных растворов. При попадании солей в растворы свойства их изменяются и при наличии в них различных наполнителей. Тампонажные растворы, насыщенные солью, в большинстве своем совместимы с обычно применяемыми добавками.

Значительное преимущество тампонажных растворов, содержащих соли, — улучшение их реологических свойств. Добавки соли в большинство тампонажных растворов при определенных условиях в количествах, необходимых для насыщения ею воды затвердения, значительно снижают консистенцию цементного раствора и критическую скорость его закачки, от которой в значительной степени зависит полнота вытеснения глинистого раствора. Эффект усиливается при добавлении соли к тампонажным растворам, содержащим бентонит. Солевая обработка тампонажных растворов существенно изменяет свойства тампонажного камня в агрессивных средах, представленных минерализованными водами.

Растворение солевых пород в тампонажных растворах

Ниже приведена растворимость солей в воде.

Соль	MgCl ₂	CaCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃
Растворимость:					
кг/м ³	558,1	731,9	354,3	168,3	193,9
%	36	42,3	26,2	14,4	16,2

С повышением температуры растворимость солей возрастает. Смеси солей различного состава имеют отличную от приведенной выше растворимость. Ангидриды растворяются в воде плохо (до 2 %). Растворяющее воздействие цементного солевого раствора на солевые стенки скважины значительно меньше, чем воды. Попытки количественно оценить растворимость солей цементным раствором в скважине сопряжены с трудностями, которые объясняются неравномерностью солевых составов кернов. Кроме того, растворимость зависит от состава и свойств тампонажного раствора.

Количество соли, растворенной с поверхности образцов, зависит не только от времени соприкосновения образцов с твердеющим цементным раствором, но и от структурно-механических свойств цементного раствора. С увеличением скорости структурообразования тампонажного раствора вследствие более быстрого связывания воды количество соли, растворимой с поверхности, снижается.

При неполном насыщении фильтрата цементного раствора после окончания закачки его в затрубное пространство в статическом состоянии стенки скважины растворяются менее интенсивно; растворение продолжается до насыщения прилегающего к солевым стенкам слоя цементного раствора. Диффузионный

обмен в вязкопластичной массе затрудняется. С увеличением прочности структуры растворение уменьшается, а обмен продолжается в контактной зоне между цементным тестом и солевыми породами.

Для установления количества соли, необходимого для получения насыщенного раствора при разных температурах и давлениях, следует ориентироваться на экспериментальные работы с учетом конкретных условий. Наибольшее растворение соли наблюдалось в цементном растворе без добавок соли; с увеличением содержания соли растворение уменьшается.

Приготовление засолённых тампонажных растворов

Учет причин осложнений и технологических особенностей, связанных с естественной и искусственной минерализацией тампонажных растворов, а также многочисленные научно-исследовательские работы позволили сформулировать следующие условия успешного проведения процесса цементирования и повышения качества разобщения пластов в соленосных отложениях.

1. Применение тампонажных растворов, содержащих соли и имеющих необходимые свойства.

2. Оптимальный режим вытеснения бурового раствора из скважины.

3. Предотвращение смещения бурового и тампонажного растворов в скважине.

Подбор рецептуры тампонажного раствора и количества вводимых солей определяется интенсивностью растворения солевых отложений, температурой и давлением. Важное значение имеют непроницаемость и долговечность тампонажного камня и зоны контакта тампонажный камень — солевые отложения.

Соотношение компонентов тампонажной смеси зависит от заданного насыщения (пересыщения), достигнутой концентрации соли в водном растворе для затворения и необходимого водоцементного отношения. Во всех случаях при затворении цемента на засолённой воде плотность раствора существенно повышается.

Соли можно вводить в тампонажные растворы следующим образом.

1. Растворять в воде затворения до ее насыщения. В некоторых случаях применяют пересыщенные растворы, искусственные или естественные рассолы. На принятом водном растворе соли затворяется цемент.

2. Перемешивать тампонажный цемент с сухой солью (в виде порошка) в заданном количестве с последующим затворением смеси водой.

3. Затворять на воде, в которой предварительно растворено определенное количество соли, смесь тампонажного цемента с солью.

При температурах, близких к 22 °С, добавки примерно 5 % хлористого натрия способствуют ускорению процесса структурообразования в цементных растворах. Увеличение количества добавляемой в раствор соли приводит к замедлению процессов структурообразования. Точная дозировка NaCl, с которой процесс структурообразования раствора начинает замедляться, зависит от химико-минералогического состава цемента, он всегда несколько колеблется даже для цементов одного и того же завода. Поэтому считают, что поваренная соль ускоряет сроки схватывания цементного раствора из портландцемента при температуре 22 °С, когда ее количество не превышает ориентировочно 5 % массы цемента. Водный раствор соли считается насыщенным, когда в нем растворено 26,4 % NaCl.

Добавки NaCl более 20 % по массе заметно не влияют на ускорение процессов структурообразования в цементных растворах, т. е. скорость структурообразования растворов при дозировке соли 20 % и более практически одинакова. Дальнейшее увеличение количества поваренной соли способствует снижению механической прочности цементного камня через 1—2 сут твердения. Определение времени загустевания на консисометре растворов с пересыщением NaCl показало, что при температурах 130—150 °С и давлениях 40—70 МПа наиболее эффективен замедлитель ВКК в количестве 0,5—1 %. Рост структуры начинается быстро и приводит к образованию непрокачиваемых растворов через 1,5—2 ч после затворения цемента.

При добавке до 5—8 % поваренной соли одно- и двухсуточная прочность цементного камня, твердевшего при 20—50 °С, увеличивается. Добавка карналлита ($KCl \cdot MgCl \cdot 6H_2O$) до 10—30 % повышает механическую прочность цементного камня.

Насыщение водного раствора карналлита наступает при введении 30 % соли. С увеличением концентрации карналлита возрастает плотность воды. При концентрациях этой соли в цементном растворе около 30 % образуется нетекучая масса. Структурообразование цементных растворов даже с частичным засолонением их карналлитом настолько интенсивно повышается, что растворы быстро загустевают. Эффект действия карналлита возрастает с увеличением дозировки и температуры.

Применение засоленных тампонажных растворов при повышенных температурах иногда затруднено вследствие ускоренного их структурообразования и потери подвижности. Для подобных случаев следует подбирать замедлители структурообразования (сроков схватывания) тампонажных растворов.

Установлено, что ССБ и КССБ более интенсивно вспенивают засоленные тампонажные растворы, чем растворы, изготовленные с использованием пресной воды. Для обработки засоленных тампонажных растворов можно применять КМЦ и гипан, однако они способствуют понижению растекаемости растворов. Эффективно использование виннокаменной кислоты (ВКК), борной кислоты (БК) при температурах более 100 °С и высоких

давлениях. Эти же реагенты эффективно замедляют процессы структурообразования цементных растворов, содержащих повышенные количества карналлита.

Влияние солей на реологические свойства тампонажных растворов

Присутствие в тампонажном растворе хлористого натрия значительно снижает динамическое напряжение сдвига τ_0 на протяжении длительного времени. Пластическая вязкость раствора несколько возрастает в начальный момент. Очевидно, указанное увеличение обусловливается повышением вязкости воды в результате введения в нее соли. Интенсивность роста пластической вязкости тампонажных растворов с галитом отстает от интенсивности роста этой величины в растворах без галита. Наибольшее снижение реологических констант тампонажного раствора достигается при полном насыщении тампонажного раствора галитом. Пересыщение тампонажного раствора галитом приводит к повышению реологических констант по сравнению с насыщенным раствором. Однако по абсолютной величине они ниже, чем такие показатели растворов без галита.

Введение 5 % сильвина ускоряет структурообразование и рост реологических характеристик тампонажного раствора. Увеличение количества сильвина до полного насыщения раствора приводит к снижению динамического напряжения сдвига, но повышает пластическую вязкость тампонажного раствора.

Бишофит способствует интенсификации процессов гидратационного структурообразования, реологические константы возрастают. Добавка 15 % хлористого магния через 30 мин после затворения приводит к тому, что тампонажный раствор становится непрокачиваемым. Полное насыщение тампонажного раствора приводит к практически мгновенному его загустеванию.

Действие карналлита на тампонажные растворы более сложное. Хлориды калия и магния, содержащиеся в карналлите, оказывают противоположное друг другу действие на структурообразование раствора. При введении карналлита, имеющего в составе больше хлоридов калия, чем магния, система разжижается и период прокачивания увеличивается. Присутствие карналлита с преобладанием хлоридов магния вызывает ускорение структурообразования. Антагонизм электролитов хлористых калия и магния заключается в способности катионов K^+ понижать адсорбционную активность Mg^{2+} .

Совместное влияние бишофита и карналлита приводит к тому, что динамическое напряжение сдвига изменяется в широком диапазоне. Пластическая вязкость изменяется незначительно.

Одна из характерных особенностей поведения тампонажных растворов во времени в присутствии электролитов с одновалентными катионами (в количестве от 5 % и до насыщения) — резкое падение динамического напряжения сдвига по сравнению

с первоначальным. Затем динамическое напряжение сдвига возрастает.

Растворение 15 % бишофита в тампонажном растворе, насыщенном галитом, вызывает лавинный рост динамического напряжения сдвига, которое уже через 30 мин после затворения увеличивается в 2 раза по сравнению с первоначальным, достигая вскоре максимального значения. Реологические показатели того же раствора изменяются аналогично при введении в него хлористого магния.

Эффективный замедлитель структурообразования тампонажных растворов, насыщенных бишофитом, — декстрин при температурах до 90 °С. Большинство же других добавок при повышенных температурах не позволяет получить тампонажные растворы с замедленными сроками схватывания.

Водоотдача засоленных тампонажных растворов

Различные тампонажные портландцементные растворы с одинаковым количеством воды и добавок при прочих равных условиях имеют примерно одинаковую водоотдачу. Повышение концентрации солей несколько снижает водоотдачу цементного раствора. Введение комбинированных реагентов КССБ и КМЦ в засоленные цементные растворы позволяет снизить их водоотдачу почти вдвое. Более эффективно уменьшается водоотдача тампонажных растворов, засоленных карналлитом. Наибольшее понижение ее обеспечивается в цементно-глинистых (бентонитовых) смесях.

Сцепление цементного камня с солями

Сцепление твердеющего цементного камня с солями определяется в первую очередь природой цемента и породы, температурой, давлением, окружающей средой и состоянием поверхностей контакта. При увеличении концентрации соли в воде затворения цементный камень смещается (страгивается) относительно солевого ядра при большей нагрузке. Аналогичная зависимость удельных нагрузок с увеличением количества введенной соли в воду затворения повышается с ростом температуры до 50 °С. Еще большее увеличение удельных страгивающих нагрузок наблюдается при использовании в экспериментальных работах расширяющихся цементов.

Сцепление цементного камня с карналлитовыми образцами меньше, чем с образцами из поваренной соли.

§ 5. ПРОЧИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дисперсноармированные тампонажные цементы

Тампонажный камень в скважине подвергается комплексу статических (давление в обсадной колонне) и динамических (перфорация, спуско-подъемные операции) нагрузок, переменных

по величине и знаку. Он характеризуется значительной прочностью на изгиб и сжатие, малой проницаемостью, однако, обладая низкой деформационной способностью и трещиностойкостью, он не способен противостоять разовым и циклическим нагрузкам.

При разработке высокопрочных материалов применяют несколько компонентов, обладающих различными физико-механическими свойствами (особенно упругопластическими). На основании этого принципа во ВНИИКРнефти разработаны дисперсноармированные тампонажные (на базе портландцементов и шлаков) материалы, представляющие собой смесь вяжущего и коротких волокон, произвольно ориентированных и равномерно распределенных по всему объему, работающих совместно с матрицей за счет сил сцепления.

Дисперсная арматура отличается от обычной тем, что произвольно ориентированные по всему объему смеси отрезки волокон при достаточной равномерности распределения и определенном количестве более эффективно воспринимают и перераспределяют часть нагрузки практически любого направления. Если трещины все же образуются вследствие преодоления сопротивления дисперсноармирующей добавки или нарушения сцепления волокон в тампонажном камне, то начинает проявляться вторая, не менее важная функция волокон. Охватывая каждую из образовавшихся трещин со всех сторон, волокна препятствуют дальнейшему их росту и развитию, сохраняя целостность цементного камня.

В качестве армирующих добавок используют волокна трех типов: искусственные (нейлон, полипропилен, полиэтилен и др.), минеральные (шлаковые, кварцевые, асбестовые, базальтовые и др.) и органические (хлопок и др.). Характер работы дисперсноармирующей добавки в тампонажном материале, а следовательно, и физико-механические свойства камня во многом зависят от свойств самих волокон. Последние должны обладать достаточной стойкостью в продуктах твердения, высокой механической прочностью и хорошим сцеплением с цементным камнем (адгезией).

Так как волокна используют для дисперсного армирования тампонажных материалов в широком диапазоне температур (от -5 до $+250^{\circ}\text{C}$), они должны быть термостойкими. Исследования, проведенные с волокнами разных типов, дали положительные результаты. В качестве армирующей добавки наиболее целесообразно использовать минеральные волокна.

Введение в цементную матрицу отрезков волокон определенных размеров повышает прочность при растяжении (изгибе) за счет использования собственной прочности волокон. В этом случае важными факторами являются не только прочность выбранных волокон на разрыв, но и их размеры (диаметр, длина).

Количество дисперсноармирующей добавки в цементном

камне определяет расстояние между центрами волокон. Среднее расстояние между волокнами по формуле Макки

$$s = \sqrt{VP}, \quad (11.3)$$

где V — объем одного волокна; P — объемная доля волокна в растворе.

Дисперсноармированные тампонажные материалы с улучшенными деформативными свойствами, как показал опыт их применения, рекомендуются для повышения качества цементирования обсадных колонн в зоне перфорации, при ремонтных работах, установке мостов в нефтяных и газовых скважинах.

Обращенные нефтеэмульсионные тампонажные растворы

Внедрение буровых растворов на углеводородной основе вызвало практическую необходимость разработки тампонажных растворов для цементирования обсадных колонн в скважинах, которые пробурены с промывкой забоя известково-битумными или другими аналогичными растворами. В качестве исходной предпосылки для обеспечения качественного крепления таких скважин принято считать, что природа буровых и тампонажных растворов должна быть примерно одинаковой.

В МИНГ им. И. М. Губкина разработаны рецептуры обращенных нефтеэмульсионных цементных растворов (ОНЭЦР), применение которых в значительной мере позволяет сохранить коллекторские свойства вскрываемых продуктивных пластов, а также предотвратить осложнения, связанные с возможным смешиванием углеводородных буровых растворов с обычными цементными.

Жидкая фаза ОНЭЦР (дисперсионная среда) представлена дизельным топливом, которое загущают высокоокисленным битумом; внутренней (дисперсной) фазой служат частицы цементного порошка, смоченные водой, и эмульгированные капельки воды.

В качестве реагента-эмульгатора и гидрофобизатора в ОНЭЦР добавляют 1,5—2 % сульфенола, который стабилизирует систему. Добавка его более 2 % увеличивает сроки схватывания раствора и несколько снижает прочность цементного камня, которая во всех случаях характеризуется величиной, значительно меньшей по сравнению с прочностью камня из цементных растворов на водной основе.

К числу преимуществ ОНЭЦР следует отнести отсутствие фильтрации воды из него, а также повышенную адгезию камня к поверхности металла и горных пород, покрытых углеводородной пленкой, что позволяет цементировать обсадные колонны в скважинах без применения специальных буферных жидкостей. Высокая степень седиментационной устойчивости и отсутствие расслоения столба ОНЭЦР по высоте скважины предопреде-

ляет вероятность сохранения гидростатического давления на продуктивные пласты в течение всего периода ОЗЦ.

В качестве примера может быть рекомендована следующая рецептура ОНЭЦР из числа разработанных в МИНГ им. И. М. Губкина (приводится количество компонентов для приготовления 1 м³ раствора).

Портландцемент, кг	940
Вода, дм ³	565
Дизельное топливо или раствор битума в нем, дм ³	378
Сульфолон, дм ³	19
Каустическая сода, кг	7

Параметры этого тампонажного раствора и камня из него:

Плотность раствора, кг/м ³	1650
Растекаемость по конусу АзНИИ, см	18
Водоотделение, дм ³ /м ³	200
Начало загустевания при $T = 90^\circ\text{C}$, ч-мин	3-00
Начало схватывания, ч-мин	8-00
Температурный интервал цементирования, $^\circ\text{C}$	40-90
Прочность камня, МПа, через 3 сут на:	
изгиб	1
сжатие	3

Для промысловых условий рекомендован следующий порядок приготовления ОНЭЦР. Доставленный на буровую в автоцистернах раствор окисленного в дизельном топливе битума перекачивают в мерники цементировочных агрегатов; после введения в битумный раствор 75 % расчетного количества ПАВ смесь тщательно перемешивают цементировочными насосами по схеме замкнутой циркуляции: мерная емкость — насос — мерная емкость. В циркулирующий раствор дизельного топлива с помощью цементировочного насоса одного агрегата на первой скорости вводят цементный раствор соответствующей плотности, затворенный по общепринятой схеме (на воде) с применением цементосмесителя и цементировочных агрегатов.

При смешивании водного цементного раствора с битумным концентратом в присутствии ПАВ образуется обращенная эмульсия. После прекращения эмульгирования с поверхности ОНЭЦР насосами удаляют выделившуюся из раствора избыточную воду в количестве 50—60 % от первоначального объема, использованного для затворения цемента. Затем ОНЭЦР обрабатывают оставшимся количеством ПАВ и перемешивают до однородного состояния. Приготовленный ОНЭЦР перекачивают в специальные емкости, где его можно хранить до момента закачивания в скважину (в течение нескольких суток).

Наличие межфазных пленок по границе раздела фаз блокирует центры кристаллизации и сдерживает рост кристаллов новообразований, благодаря чему приготовленный заранее ОНЭЦР в течение длительного времени сохраняет свои технологические параметры, подобранные первоначально в соответствии с условиями цементирования.

К числу технологических особенностей спуска и цементирования обсадных колонн в скважинах, пробуренных с использованием растворов на углеводородной основе, следует отнести возможность значительного роста гидродинамических давлений в скважинах как в процессе спуска колонн, так и при цементировании. Это обусловлено увеличением предельных напряжений сдвига буровых растворов в скважине, которые могут достигать 100 Па и более и способны вызывать гидроразрыв пластов.

Нефтецементные растворы

Особое место среди тампонажных растворов занимают нефтецементные, состоящие из цемента и нефти или дизельного топлива. Основные преимущества таких растворов — несхватываемость при отсутствии воды и высокая прочность камня вследствие взаимодействия с незначительным количеством воды (20—25 %). В процессе проникновения в водопроводящие каналы раствор быстро густеет и, выделяя нефть (или другую основу — дизельное топливо, керосин и др.), вступает во взаимодействие с водой, образуя прочный камень.

При смешении нефтецементного раствора с водой масса очень быстро теряет подвижность, превращается в комки и камень с выделением почти всего количества нефтепродукта. Для увеличения подвижности раствора и лучшего отмыва нефтепродукта применяют высокодействующие поверхностно-активные вещества: кубовый остаток этилового эфира ортокремниевой кислоты, крезол, димеру, асидол, нафтенат кальция. Менее дефицитен крезол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, используемый нефтяной промышленностью в качестве селективного растворителя.

Повышенное содержание нефтепродукта и ПАВ делает смесь более подвижной, длительное хранение нефтецементного раствора с дизельным топливом в присутствии кубового остатка (КОС) снижает растекаемость смеси. Количество нефтепродукта принимают обычно равным 40—50 % от массы цемента.

Крезол по воздействию на нефтецементные растворы несколько отличается от кубового остатка, хотя во многом их свойства совпадают. При добавлении до 1 % крезола подвижность нефтецементного раствора возрастает, при больших количествах — снижается. В течение 1—8 ч хранения крезол способствует некоторому увеличению подвижности раствора. В процессе продолжительного хранения раствора (до 5 мес) наблюдается незначительное расслоение раствора и выделение нефтепродукта. В присутствии крезола подвижность нефтецементных растворов с увеличением температуры увеличивается. При смешении с горячей водой эти растворы быстро густеют до нетекучего состояния и по мере соединения с водой интенсивно выделяют нефтепродукт. При соединении с 30—35 % воды смесь освобождается от 90—95 % нефтепродукта, превращаясь в густую массу и затем в камень.

Нефтецементные растворы (без воды) не схватываются при температурах выше 200 °С и давлении 70 МПа. Однако замещение 20 % нефтепродукта водой приводит к тому, что растворы быстро густеют уже при температуре 120 °С и давлении 30 МПа и схватываются за 20—30 мин.

На основе нефтецементных растворов введением в них ускорителя могут быть приготовлены быстросхватывающиеся смеси для ликвидации поглощения в скважинах. Эти растворы при отсутствии воды не схватываются. Вода способствует быстрому их загустеванию, а ускоритель — схватыванию. Ускорителями сроков схватывания могут быть кальцийированная сода, гипс и др. В отдельных случаях в нефтецементные растворы можно вводить наполнители (песок, глину), улучшающие тампонажные и механические свойства раствора.

Как обычные (водные), так и нефтецементные растворы проникают в пласты только по трещинам и практически не проникают в поры пластов.

Частично схватывающая нефтецементная масса интенсивно разрушается при действии на нее серной кислоты. Последняя, реагируя с нефтепродуктом, вытесняет его и, получив доступ к цементным частицам, вступает с ними во взаимодействие. В результате происходит сильный саморазогрев с выделением газа, образуются двухводный гипс, сульфоалюминат кальция и другие сульфаты. Возникновение этих соединений сопровождается значительным увеличением объема цементной массы и способствует ее быстрому разрушению.

Нефтецементные образцы быстро разрушаются от действия серной кислоты 10—25 %-ной концентрации. Интенсивность разрушения их зависит от количества воды, прореагировавшей с цементом, концентрации кислоты и условий прохождения реакции.

Солянокислотные обработки могут быть применены в скважинах, где водяные пропластки близко расположены к нефтяным. У последних разрушение частично схватившегося камня из нефтецементного раствора произойдет интенсивно; у водяных пластов, где повышено количество воды, должен образоваться качественный тампон.

**ТАМПОНАЖНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ
ЛИКВИДАЦИИ ПОГЛОЩЕНИЙ
ПРИ БУРЕНИИ СКВАЖИН**

Для перекрытия поглощающих каналов применяют различные тампонажные смеси. В большинстве случаев их готовят на поверхности с применением оборудования, а затем по колонне бурильных труб или по стволу скважины доставляют к зоне поглощения. Для обеспечения возможности прокачивания смеси к зоне поглощения и для качественного перекрытия поглощающих каналов смесь должна иметь определенные физико-механические свойства и отвечать технологическим требованиям проведения тампонажных работ.

Сроки схватывания, пластическая прочность и загустевание должны легко регулироваться применительно к конкретным геолого-техническим условиям. Начало схватывания смеси после окончания продавливания ее в пласт должно быть не менее 10—15 мин, но не более 25—30 мин. Тампонажная смесь должна быть устойчивой к разбавлению буровым раствором или пластовой водой, быстро наращивать структурно-механические свойства после продавливания в поглощающий пласт. Тампонажный камень должен иметь прочность на сжатие не менее 0,5—1 МПа через 8—16 ч твердения и не разрушаться под действием агрессивных пластовых вод, температуры и давления.

Перед закачкой смеси следует провести экспресс-анализ ее при температуре и давлении данного поглощающего пласта с использованием конкретных материалов и реагентов, которые будут применяться при тампонажных работах.

Для изоляции зон поглощений используют смеси на основе вяжущих веществ, полимеров и на глинистой основе. В зависимости от начальных структурно-механических свойств смеси условно подразделяются на растворы и пасты. К растворам относят смеси с незначительной начальной прочностью структуры (до 0,3—0,8 кПа), имеющие хорошую текучесть (растекаемость не менее 13—15 см) и прокачиваемость. Тампонажные растворы наиболее эффективны для изоляции пластов, представленных пористыми и мелкотрещиноватыми коллекторами малой и средней интенсивности поглощения. К тампонажным пастам относят нерастекаемые, но прокачиваемые массы, характеризующиеся начальной пластической прочностью выше 0,8 кПа. Пасты эффективны при изоляции зон интенсивных поглощений, приуроченных к крупнотрещиноватым и кавернозным породам.

В зависимости от компонентного состава тампонажные смеси могут быть твердеющими и нетвердеющими. Твердеющие смеси

на основе вяжущих и полимеров в результате отверждения в поглощающем пласте образуют тампонажный камень, обладающий достаточной механической прочностью. Нетвердеющие смеси на глинистой основе представляют собой высоковязкие изолирующие тампоны, обладающие высокой конечной пластической прочностью.

§ 1. ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Тампонажные растворы на основе вяжущих наиболее широко используются для изоляции зон поглощений. Они могут быть затворены на воде или на углеводородной жидкости. Применительно к борьбе с поглощениями они имеют ряд особенностей.

Цементные растворы

Смеси на основе портландцементов готовят без добавок и с добавками, регулирующими сроки схватывания.

Быстротсхватывающиеся смеси (БСС) на основе портландцементов получают введением в цементные растворы ускорителей схватывания: хлористого кальция (CaCl_2), кальцинированной соды (Na_2CO_3), углекислого калия (поташ K_2CO_3), хлористого алюминия (AlCl_3), хлористого натрия (NaCl), фтористого натрия (NaF), каустической соды (NaOH), жидкого стекла (Na_2SiO_3), сернокислого глинозема ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), высокоминерализованной воды хлоркальциевого типа и др. При приготовлении БСС ускорители схватывания вводят в воду затворения или в затворенный цементный раствор. Порошкообразный ускоритель можно смешивать с сухим тампонажным цементом. Количество вводимого ускорителя колеблется в пределах 2—10 %. БСС обычно применяют в скважинах с температурой до 50—70 °C.

БСС могут быть получены на основе специальных цементов: глиноземистого, гипсоглиноземистого и пуццоланового.

Глиноземистый цемент добавляют в портландцемент в количестве не более 10—20 массовых долей. При этом начало схватывания при $\text{В/Ц}=0,5$ может быть снижено до 20 мин. Предел прочности при твердении в пластовой воде через 2 сут равен 1,4—1,7 МПа. При вводе в глиноземистый цемент до 4 % фтористого натрия начало схватывания снижается до 35 мин, при этом растекаемость и плотность смеси, а также прочность камня изменяются незначительно.

Гипсоглиноземистый цемент вследствие высокой стоимости чаще применяют в смеси с другими цементами. Так, быстротсхватывающуюся расширяющуюся смесь можно получить при добавлении 20—30 % гипсоглиноземистого цемента в тампонажный, при этом камень имеет расширение до 5 %. Для облегчения такой смеси в нее вводят до 30 % диатомита с влажностью не

более 5—6 %, при этом $V/C=0,8$, плотность — 1550 кг/м³, а начало схватывания находится в пределах от 50 мин до 1 ч 25 мин. Расширяющийся быстросхватывающийся цемент с началом схватывания до 20 мин можно получить путем добавления в глиноземистый цемент до 25 % строительного гипса.

Быстросхватывающиеся смеси на основе пуццолановых цементов отличаются более интенсивным загустеванием и меньшей плотностью (1650—1700 кг/м³) по сравнению с цементными растворами без активных минеральных добавок. Для регулирования сроков схватывания используют ускорители схватывания (хлористый кальций, кальцинированную соду и др.) в количестве 4—6 масс. ч.

Гипсовые растворы

Для изоляции пластов с температурой до 25—35 °С применяются смеси на основе высокопрочного строительного или водостойкого гипса с добавлением замедлителей схватывания. Так как свойства гипса заметно меняются во времени, необходимо перед изоляционными работами проводить экспресс-анализ с целью корректировки сроков схватывания смесей. В качестве замедлителей схватывания используются триполифосфат натрия (ТПФН), тринатрийфосфат, КМЦ, ССБ и др. В табл. III.1 приведены свойства гипсовых растворов.

Особенность гипсовых растворов — высокая скорость структурообразования, причем они сохраняют это свойство при значительном содержании воды. Снижение скорости структурообразования и нарушение прочности структуры происходят только при $V/T > 1,6$. Гипсовые растворы менее, чем портландцемент-

Таблица III.1. Свойства гипсовых растворов при атмосферных условиях

Тип гипса	В/Г	Добавка ТПФН, %	Плотность, кг/м ³	Расте- каемость, см	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность це- ментного камня на сжатие через 4 ч, МПа
					начало	конец	
Высокопроч- ный	0,5	0,01	1720	19,5	0-15	0-20	4,2
	0,5	0,03	1720	20,5	0-25	0-30	4,5
	0,5	0,075	1720	20,5	0-35	0-45	4,5
	0,6	—	1660	24	0-17	0-20	3,9
	1	—	1460	25	0-26	0-30	1
Строительный	0,7	0,1	1680	20	0-10	0-20	3,9
	0,6	0,5	1680	18,5	0-40	1-00	3,7
	0,6	1	1670	19	1-50	2-10	1,1
Водостойкий	0,6	0,1	1650	22	0-15	0-25	3,8
	0,6	0,3	1650	22	0-30	0-35	1,9
	0,6	0,5	1640	22	0-40	0-50	1,3
	0,6	0,7	1640	21	0-50	1-00	0,6

ные, восприимчивы к повышенному содержанию воды, поэтому разбавление их в процессе тампонирования меньше влияет на качество изоляционных работ.

Гипсоцементные растворы

Положительными качествами цементного и гипсового растворов обладают гипсоцементные смеси, которые имеют небольшие сроки схватывания и твердения и дают высокопрочный камень через 3—4 ч после затворения смеси. За счет минералов цементного клинкера гипсоцементный камень способен наращивать прочность при твердении в водных условиях. Это выгодно отличает гипсоцементные растворы от гипсовых. Проницаемость гипсоцементного камня через 4 ч после затворения не превышает $(5-9) \cdot 10^{-3}$ мкм², а через 24 ч — $0,5 \cdot 10^{-3}$ мкм².

Гипсоцементные растворы готовят смешением гипса и тампонажного цемента в сухом виде с последующим затворением полученной смеси на растворе замедлителя или смешением растворов гипса, затворенного на растворе замедлителя, и раствора тампонажного цемента. В табл. III.2 приведены свойства гипсоцементных смесей, полученных смешением сухого гипса и цемента в соотношении 1:1, а в табл. III.3 — полученных смешением цементного и гипсового растворов в соотношении 1:1 (цемент Вольского завода, В/Ц=0,5, гипс строительный, В/Г=0,7).

Для предотвращения схватывания гипсоцементного раствора в бурильных трубах необходимо вначале закачать 1 м³ водного раствора замедлителя, который применялся для затворения гипса.

Стойкость гипсоцементных растворов к разбавлению водой значительно выше, чем цементных.

Т а б л и ц а III.2. Свойства гипсоцементных растворов, полученных на основе смесей гипса и цемента

В/С	Добавка замедлителя схватывания		Плотность, кг/м ³	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность на сжатие через 4 ч, МПа
	наименование	количество, % от массы сухой смеси			начало	конец	
0,6	—	—	1720	24	0-10	0-15	1,4
0,6	ТПФН	0,2	1720	24	0-20	0-30	1,1
0,6	ТПФН	0,3	1720	24	0-25	0-35	1
0,6	ТПФН	0,4	1720	24	0-40	0-50	0,8
0,6	ТПФН	0,5	1720	25	0-40	0-50	0,7
0,5	ССБ	1	1760	25	0-40	0-55	1,1
0,5	ГМФН	0,7	1890	21	0-30	0-40	0,8

Т а б л и ц а III.3. Свойства гипсоцементных растворов, полученных смешением цементного и гипсового растворов

Добавка замедлителя схватывания		Плотность, кг/м³	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность цементного камня на сжатие через 4 ч, МПа
наименование	количество, % от массы гипса			начало	конец	
—	—	1760	20	0-06	0-10	1,6
ССБ	2	1710	25	0-32	0-42	1,7
ТПФН	0,2	1720	24	0-20	0-35	1,6
ТПФН	0,3	1790	16	0-25	0-30	1
ТПФН +	0,2	1730	24	0-30	0-40	1,4
+ Na ₂ CO ₃	1					
ТПФН +	0,2	1730	24	0-55	1-10	1,2
+ Na ₂ CO ₃	2					

Глиноцементные растворы

Глиноцементные растворы готовят из тампонажного цемента, бентонита и ускорителей схватывания путем смешения сухих компонентов с последующим их затворением или путем добавления бентонита в цементный раствор. Наличие в смеси глинистых частиц способствует более быстрому росту структуры. Эти растворы менее чувствительны к воздействию промывочной жидкости. Бентонит снижает проницаемость тампонажного камня, уплотняет его структуру. Свойства глиноцементных растворов с В/Ц=0,5 и содержанием CaCl₂, равным 4 %, приведены в табл. III.4.

Добавка от 0,5 до 1 % сернокислого глинозема к глиноцементной смеси увеличивает ее начальную подвижность, повышающуюся также с ростом содержания бентонитовой глины. Глиноцементные смеси с сернокислым глиноземом сохраняют стабильные вязкостные свойства в течение времени, достаточного для доставки в зону поглощения. Затем происходит интенсивный рост вязкости, и смесь при заданном избыточном давлении

Т а б л и ц а III.4. Свойства глиноцементных растворов

Массовая доля глинопорошка в смеси с портландцементом, %	Плотность, кг/м³	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность на сжатие через 24 ч, МПа
			начало	конец	
4	1800	20,5	3-15	4-40	4,2
6	1820	19,5	3-05	4-35	4,7
8	1820	20	3-00	4-25	4,8
10	1840	19	3-50	5-05	5

Таблица III.5. Свойства глиноземистых цементных растворов при 75 °С

Состав смеси, масс. ч						Плотность, кг/м ³	Расстека- емость, см	Время, мин. наступления пластической прочности 10 кПа
цемент	вода	бентонит	наполнитель	количе- ство	ускори- тель Al ₂ (SO ₄) ₃			
			наименование					
100	90	20	Перлит	5	—	1600	16	200
100	135	33	»	5	—	1370	20,5	120
100	120	33	Керамзит	5	—	1350	16	110
80	80	20	»	5	—	1600	15	150
25	170	70	»	5	—	1330	13	136
25	190	70	Перлит	5	—	1240	13	144
48	140	47	»	5	—	1310	14,5	198
70	90	30	—	—	0,7	1510	18	105
60	100	40	—	—	0,6	1460	14,5	120

лении продавливается в пласт. Время прокачивания таких смесей составляет 80—100 мин, т. е. сернокислый глинозем оказывает стабилизирующее действие на раствор в период его прокачивания. Свойства глиноцементных растворов приведены в табл. III.5 (данные Волгограднипинефти).

Для приготовления раствора цемент и глинопорошок затаривают в бункер цементно-смесительной машины, а сернокислый глинозем растворяют в воде затворения.

Для изоляции зон интенсивных поглощений во ВНИИБТ разработан глиноцементный тампонажный раствор с высокой водоотдачей (ТРВВ). Его готовят смешением цементного раствора плотностью 1350—1450 кг/м³ и бентонитового раствора плотностью 1180—1200 кг/м³ в соотношении 1:2 (для более сложных зон поглощений в соотношении 1:1). ТРВВ имеет большую вязкость и высокую водоотдачу, вследствие чего фильтрат уходит в пласт, а проницаемая прискважинная зона закупоривается цементными и глинистыми частицами и наполнителем, вводимым в раствор. Следом за ТРВВ закачивают обычный глиноцементный раствор, затворенный на водном растворе хлористого кальция.

Растворы, приготовленные на углеводородной жидкости

Растворы, приготовленные на углеводородной жидкости (чаще всего дизельном топливе), приобретают высокую пластическую прочность после замещения в них дизельного топлива водой. Инертность вяжущего вещества к дизельному топливу позволяет безопасно прокачивать растворы по буровым трубам на значительные глубины. При контакте с водой происходит замещение дизельного топлива и раствор превращается в высоковязкую пасту. Прочность получаемого тампона зависит

от концентрации вяжущего вещества. Для получения подвижного, легко прокачиваемого раствора при высоком содержании твердой фазы рекомендуется вводить в него ПАВ: крезол, кубовые остатки этилового эфира ортокремниевой кислоты и др. ПАВ способствуют также отделению дизельного топлива после закачивания смеси в пласт.

Наиболее часто в практике применяются соляроцементные, соляробентонитовые и соляроцементобentonитовые смеси.

Соляроцементные смеси содержат 30—40 % дизельного топлива, 0,5—1 % крезола и 6 % ускорителя (кальцинированной соды) от массы цемента. Для большей прочности цементного камня в состав смеси вводят до 30—50 % кварцевого песка.

Соляробентонитовые смеси (СБС) готовят плотностью 1100—1300 кг/м³ (на 1 м³ дизельного топлива приходится 1000—1500 кг бентонита). СБС после вытеснения дизельного топлива водой быстро загустевают и через 15 мин приобретают пластическую прочность 40—60 кПа.

Соляроцементобentonитовые смеси (СЦБС) имеют следующий состав: 1000—1200 кг бентонитового глинопорошка, 300—500 кг цемента и 0,5—1 % ПАВ от массы смеси на 1 м³ дизельного топлива. При смешивании с водой или глинистым раствором образуется нерастекаемая тампонажная паста с высокими пластической прочностью и вязкостью. Для снижения отрицательного воздействия на смесь пластовых вод до начала схватывания и повышения прочности тампонажного камня в СЦБС вводят 3—10 % (от массы цемента) жидкого стекла.

Растворы на углеводородной жидкости готовят в следующем порядке. В мерные емкости цементируемых агрегатов заливают расчетное количество дизельного топлива, в котором растворяют ПАВ. На этой жидкости затворяют бентонит, цемент или их смесь. При прокачивании через буровые трубы смесь должна быть изолирована от бурового раствора верхней и нижней порцией дизельного топлива по 0,5 м³. Объем смеси не должен превышать 5 м³. После вытеснения смеси из буровых труб в затрубное пространство прокачивают буровой раствор в количестве от 0,5 до 1 объема смеси.

§ 2. ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Полимерные тампонажные растворы имеют ряд преимуществ перед растворами минеральных вяжущих веществ: небольшую плотность, удобство регулирования сроков схватывания, хорошую фильтруемость в пористых средах, отсутствие проницаемости тампонажного камня, высокие прочность и стойкость к агрессии тампонажного камня. Из большого числа полимеров, выпускаемых отечественной промышленностью, наиболее широко применяются водорастворимые смолы. Однако следует отметить, что более перспективными являются водонерастворимые смолы, способные противостоять перетокам жидкости по стволу сква-

жины и в самом пласте и не вступать с ней во взаимодействие, благодаря чему сохраняются исходный компонентный состав и соответствующие ему свойства раствора.

Тампонажная смесь СКМ-19

Смесь СКМ-19 разработана на основе мочевиноформальдегидной (карбамидной) смолы М-19-62, отверждаемой 30 %-ным водным раствором хлорного железа. При перемешивании смолы с отвердителем через определенное время происходит потеря текучести, а затем интенсивное отверждение смолы и быстрое нарастание прочности тампонажного камня. Свойства смеси СКМ-19 приведены в табл. III.6.

Для улучшения тампонажной способности в смесь рекомендуется вводить наполнители: опилки, кордное волокно, резиновую крошку и др. При разбавлении смеси минерализованной водой в соотношениях 1 : 1 и 1 : 2 сроки схватывания увеличиваются соответственно на 10 и 40 %, при этом прочность тампонажного камня значительно снижается, однако остается удовлетворительной для перекрытия поглощающих каналов.

Тампонажная смесь ТС-ФА

Смесь ТС-ФА готовится на основе водонерастворимого фурфуролацетонного мономера (мономер ФА), отверждаемого 30 %-ным водным раствором хлорного железа. Термостойкость мономера ФА превышает 200 °С, плотность 1090—1100 кг/м³. При хранении до 1 года он почти не изменяет свои свойства и

Т а б л и ц а III.6. Свойства тампонажной смеси СКМ-19

Температура, °С	Добавка хлорного железа, % от массы смолы	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность через 6 ч, МПа	
		начало	конец	на изгиб	на сжатие
24	2	0-09	0-17	>15	>30
	1	0-50	1-10	>15	>30
	0,5	2-00	3-00	>15	>30
50	0,3	0-30	0-40	14	26
	0,2	0-50	1-00	12,7	24,2
	0,1	3-30	4-35	2,4	3,8
70	0,25	0-25	0-40	5,6	12,7
	0,13	1-25	1-35	1,8	2,5
	0,08	2-00	2-30	0,3	0,3
90	0,08	0-50	1-05	1,6	4,2
	0,03	2-20	3-20	1,1	0,5
	0,01	3-25	4-30	—	0,4

Таблица III.7. Свойства тампонажной смеси ТС-ФА

Объемные доп., %		Т, °С	р, МПа	Сроки схватывания, ч-мин	
мономер ФА	раствор FeCl ₃			начало	конец
96,5	3,5	100	0,1	1-35	2-05
96,5	3,5	100	30	1-20	2-30
98,0	2	140	0,1	3-30	4-30
98,0	2	140	30	3-00	4-00
99,0	1	180	0,1	2-40	3-00
99,0	1	180	30	1-20	2-40

не теряет способность к отверждению. При температурах выше 140 °С следует учитывать влияние избыточного давления на сроки схватывания смеси (табл. III.7).

Вследствие низкой вязкости тампонажного состава целесообразно вводить в него до 10 % наполнителей (кордного волокна), при этом следует корректировать сроки схватывания до заданных значений, так как некоторые наполнители оказывают замедляющее действие на отверждение смеси ТС-ФА. Поэтому при вводе в смесь наполнителей количество отвердителя увеличивают.

Смеси на основе латексов

Во ВНИИБТ разработаны тампонажные смеси на основе малоконцентрированных латексов (СКМС-30АРК, ДВХБ-70, ДВМП-10Х и СПС-30ИКХП) с содержанием 25—30 % сухого вещества. Эти латексы коагулируют в водном растворе хлористого кальция, образуя плотную резиноподобную массу. Перед использованием для повышения структурообразования в малоконцентрированные латексы (МКЛ) вводят 0,5—1 % порошкообразной КМЦ при круговой циркуляции латекса. Если КМЦ в виде раствора, то следует вводить 10 % к объему латекса 5—7 %-ного раствора КМЦ. Структурирование латексов способствует более равномерному распределению в них наполнителей (опилки, кордное волокно, резиновая крошка и др.), оптимальная добавка которых составляет 100—120 кг на 1 м³ латекса.

Применяются две технологические схемы закачивания МКЛ в скважину. По первой латекс коагулирует на поверхности в специальном устройстве, состоящем из центральной трубы, бокового патрубка и камеры смешения. Латекс подается по центральной трубе, а хлористый кальций с наполнителем — через боковой патрубок. При отсутствии устройства используется тройник тампонажной линии. Максимальная концентрация хлористого кальция в водном растворе коагулянта — 3 %. МКЛ

Таблица III.8. Свойства смеси на основе латекса

Соотношение латекса и глинистого раствора, содержащего 40 % массовых долей глины	Массовые доли, %			Плотность, кг/м ³	Густота, мм (ГОСТ 310.3—76 мм)	Пластическая прочность, кПа
	латекс	глинопо-рошок	вода			
1 : 1,5	34,7	26,1	39,2	—	10	1,6
1 : 1	44,4	22,3	33,3	1120	29	3,2
1,5 : 1	54,5	18,2	27,3	—	30	5

смешивается с раствором хлористого кальция в соотношении 1 : 1 по объему. Эту схему применяют при полном прекращении циркуляции, когда поглощающий пласт представлен крупными карстами и трещинами.

По второй схеме латекс закачивают порциями (не менее трех), разделенными 3 %-ным водным раствором хлористого кальция в объеме не менее порции латекса. Между МКЛ и водным раствором хлористого кальция закачивают буферную жидкость — 300—500 л пресной воды. Объем одной порции латекса 1—2 м³.

Для надежной коагуляции МКЛ перед ним и после него следует закачать по 2—3 м³ водного раствора хлористого кальция. Чтобы закрепить коагулюм латекса, в поглощающий пласт закачивают БСС.

Для временной изоляции зон поглощений в трещиноватых и кавернозных породах в ПермНИПИнефти разработана смесь на основе латекса марки СКС-50КГП и глинистого раствора. В табл. III.8 приведены свойства смеси, приготовленной с использованием альметьевского глинопорошка.

Отверждаемый глинистый раствор

Этот тампонажный раствор, разработанный во ВНИИКР-нефти, имеет плотность, близкую к плотности бурового раствора, в результате чего снижается интенсивность его разбавления в процессе закачивания в зону поглощения. Кроме того, при разбурировании моста буровой раствор не теряет своих свойств и может быть использован при дальнейшем бурении скважин. Отверждаемый глинистый раствор (ОГР) содержит 58—65 % объемных долей глинистого раствора плотностью 1100—1400 кг/м³, 10—16 % формалина и 25—26 % состава ТС-10. Для приготовления раствора используют формалин, содержащий формальдегида не менее 30 % объемных долей. ОГР имеет высокую седиментационную устойчивость, фильтрат способен отверждаться, а тампонажный камень имеет небольшую проницаемость.

Таблица III.9. Свойства отверждаемого глинистого раствора

Массовые доли, %				Т, °С	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность на изгиб через 24 ч, МПа
ТС-10	формалин	уротропин	глинистый раствор		начало	конец	
25	13	—	62	20	3-00	3-30	1,2
25	11	—	64	30	2-10	3-10	1,5
25	10	—	65	40	1-00	1-20	2,1
24	6	8	62	50	2-40	2-50	—
24	6	8	62	60	1-35	2-00	—
26	—	10	66	70	2-15	2-30	1,0
26	—	10	66	80	1-10	1-10	1,2

В табл. III.9 приведены параметры ОГР, полученного из глинистого раствора плотностью 1210 кг/м³, вязкостью 26 с.

При использовании ОГР в скважинах с температурой 50—80 °С весь формалин или часть его заменяют уротропином.

ОГР готовят следующим образом. При объеме ОГР более 8 м³ в емкостях одного цементировочного агрегата готовят смесь глинистого раствора и ТС-10, а в емкостях другого — равный объем смеси глинистого раствора с формалином. Приготовленные порции смешивают в головке на устье скважины или в тройнике нагнетательных линий агрегатов и продавливают в скважину водой, глинистым или цементным раствором. При объеме ОГР менее 8 м³ в емкость одного или двух ЦА заливают расчетное количество глинистого раствора и ТС-10, а после перемешивания — расчетное количество формалина (уротропина). Смесь перемешивают 5—10 мин и закачивают в скважину.

§ 3. ТАМПОНАЖНЫЕ ПАСТЫ

Тампонажные пасты готовят на глинистой основе или на основе неорганических вяжущих веществ. Пасты на глинистой основе представляют собой высоковязкие тампоны, которые применяют для проведения тампонажных работ по снижению интенсивности поглощения с последующим закачиванием БСС или как самостоятельные изолирующие смеси при низкой интенсивности поглощения. Пасты на основе неорганических вяжущих веществ являются твердеющими и со временем превращаются в тампонажный камень достаточной прочности. Ниже описаны пасты, наиболее широко применяющиеся при изоляционных работах.

Вязкая тампонажная паста (ВТП)

Паста ВТП обладает повышенной пластической прочностью, готовится с помощью цементировочного агрегата (табл. III.10).

Таблица III.10. Свойства вязкой тампонажной пасты

Бентонит	Массовые доли, %		Плотность, кг/м ³	Условная вязкость, с	СНС _{1/10} , Па	Водоотдача за 30 мин, см ³	Толщина глинистой корки, мм
	вода	добавка					
		название	количество				
13 (инжеванс- ский)	87	CaCl ₂	0,5	1080	40	6/7,5	4
60 ^а	40	CaCl ₂	1,5	1280	46	7,5/9	7
60 ^б	40	Цемент	0,5	1280	125	6,9/6,9	10

* Биклянская комовая глина или альметьевский глинопорошок.

ВТП применяется для изоляции мелких поглощающих каналов, для оценки поглощающей способности скважины и выбора последующего направления ведения изоляционных работ и для определения возможности перехода на промывку скважин глинистым раствором.

Гипаноглинистая паста (ГГП)

Паста ГГП получается при смешивании глинистого раствора, приготовленного на 15—20 %-ном растворе хлорида кальция, с раствором гипана 8—10 %-ной концентрации. В раствор добавляют наполнитель из расчета 20—30 кг на 1 м³ раствора. На буровой смесь готовят с применением двух ЦА. В емкости первого агрегата готовят минерализованный буровой раствор с наполнителем, а в емкости второго заливают гипан. Агрегат с буровым раствором начинает закачивание первым, а затем оба агрегата одновременно закачивают равные объемы компонентов смеси в скважину через тройник. Смесь продавливается в зону поглощения при закрытом превенторе, при этом в стволе остается столб смеси, превышающий мощность пласта не менее чем на 10 м. На 4—6 м³ гипана расходуется 5—6 м³ бурового раствора и 100—150 кг наполнителя. Термостойкость смеси до 180 °С.

Полиакриламидглинистая паста (ПГП)

Паста ПГП образуется при смешивании 1 %-ного раствора полиакриламида с минерализованным глинистым раствором в соотношении 1 : 3. Вязкость глинистого раствора должна быть не более 45 с по СПВ-5. Компоненты смеси с помощью двух ЦА подаются в тройник, а затем по колонне буровых труб нагнетаются в зону поглощения.

Соляроцементная паста (ПТЦ)

Паста ПТЦ получается при смешивании в тройнике-смесителе цементного раствора на водной основе плотностью 1800 кг/м³ и соляроцементного раствора плотностью 1200—1450 кг/м³. При смешивании указанных растворов в соотношении 0,6 : 1,3 получают пасты с пластической прочностью 1,8—2 кПа, а при смешивании в соотношении 0,5 : 0,9 пластическая прочность достигает 5 кПа. Сроки схватывания смеси регулируются добавками хлористого кальция. Соотношение объемов исходных растворов контролируется по их одновременному расходу.

Цементоглинистая паста (ПТЦГ)

Паста ПТЦГ готовится путем смешивания в тройнике-смесителе цементного раствора на водной основе и соляроглинистого раствора. Плотность цементного раствора 1840 кг/м³, а растекаемость 18—20 см, плотность соляроглинистого раствора 1240—1260 кг/м³. Сроки схватывания ПТЦГ регулируются добавлением ускорителей схватывания:

Количество СаСl ₂ , % от массы цемента	—	3	5	7	10
Сроки схватывания, ч-мин:					
начало	5-20	3-40	2-30	2-00	1-30
конец	8-30	5-20	3-20	3-10	3-00

Начальная пластическая прочность тампонажной пасты зависит от соотношения объемов перемешиваемых растворов и плотности соляроглинистого раствора. Увеличение содержания бурового раствора, как и рост его плотности, приводит к повышению пластической прочности. Хорошую прокачиваемость по бурильным трубам и высокую эффективность при тампонировании зон интенсивных поглощений имеют пасты с начальной пластической прочностью 1,8—2,5 кПа.

Глиноцементная паста с сернокислым глиноземом (ГЦПСГ)

Эта паста представляет собой нерастекающуюся массу, которая при перемешивании приобретает пластическую прочность 0,8—8,3 кПа. После прекращения перемешивания прочность структуры интенсивно растет. Смесь рекомендуется при поглощениях свыше 20—30 м³/ч. При большей интенсивности поглощения рекомендуется периодически прекращать закачивание продажной жидкости на 10—15 мин после начала поступления смеси в пласт.

До начала операции цемент и глинопорошок затаривают равномерно в бункер цементосмесительной машины, а сернокислый глинозем растворяют в воде затворения, концентрацию послед-

Т а б л и ц а III.11. Свойства глиноцементной пасты с сернокислым глиноцементом

Добавки на 100 кг цемента			Плотность, кг/м ³	Пластическая прочность через 60 мин перемешивания, кПа	Скорость восстановления структуры, кПа/мин	Прочность на сжатие через 1 сут, МПа
бентонит, кг	сульфат алюминия, кг	вода, м ³				
200	30	0,75	1760	3,8	0,35	2
300	30	0,9	1670	2,2	0,27	3
400	30	1,05	1650	1,4	0,18	2,3
500	30	1,2	1680	1,6	0,22	1,4
200	60	0,85	1700	1,8	0,15	2,1
300	60	0,95	1670	4,8	0,14	2,5
400	60	1,1	1640	6,3	0,7	1,4
500	60	1,25	1620	3,6	0,11	1,7

него контролируют по плотности раствора. После затворения тампонажную пасту закачивают в зону поглощения непосредственно по стволу скважины до глубины 2000 м. Рецептуры этих паст и соответствующие им свойства приведены в табл. III.11.

Глиноцементная паста с полиакриламидом (ГЦПААА)

Эта паста представляет собой высокоструктурированную не растекаемую тампонажную смесь плотностью 1330—1400 кг/м³ с высокой пластической прочностью. Смесь получают непосредственно в скважине при одновременной подаче в соотношении 1:1 цементного раствора плотностью 1500 кг/м³, затворенного на водном растворе полиакриламида концентрации 0,25—0,3 %, и глинистого раствора с условной вязкостью 45 с по СПВ-5. Цементный раствор подается в бурильные трубы, а глинистый раствор — в затрубное пространство.

Метасоцементная паста (МЦП)

Паста МЦП получается путем ввода водно-щелочного раствора метаса концентрации 10—15 % в цементную суспензию приготовленного на водном растворе хлористого кальция. Состав и свойства метасоцементных паст приведены в табл. III.12.

При растекаемости цементного раствора более 19 см по конусу АзНИИ в смесь следует вводить 2 % глинопорошка от массы сухого цемента или наполнители. Приготавливают МЦП следующим образом. В емкость первого ЦА наливают воду и растворяют в ней кальцинированную соду, после чего засыпают туда метас и растворяют его посредством круговой циркуляции, периодически измеряя вязкость водно-щелочного раствора. По достижении необходимой вязкости циркуляцию прекращают.

Т а б л и ц а III.12. Свойства метасоцементной пасты

Массовые доли в смеси с цементом, %		В/Ц	Густота, мм (ГОСТ 310.3—76)	Сроки схватывания, ч-мин	
метас	хлорид кальция			начало	конец
0,4	5	0,5	33	2-50	4-05
0,25	5	0,45	6	3-00	6-10
0,5	10	0,4	9	2-50	3-50
0,75	10	0,4	12	1-20	3-20

Цементный раствор затворяют на водном растворе хлористого кальция во втором ЦА и закачивают его в бурильные трубы одновременно с закачиванием щелочного раствора метаса.

Гипаноцементная паста (ГЦП)

Паста ГЦП образуется путем смешивания цементного раствора, приготовленного на водном растворе хлористого кальция, с цементным раствором, содержащим раствор гипана 10 %-ной концентрации, при следующем соотношении компонентов в масс. ч.: портландцемент 100, гипан 0,7—1, хлорид кальция 3—5, вода 50—60. Состав и свойства ГЦП приведены в табл. III.13.

Следует учитывать, что при введении гипана в цементный раствор, содержащий более 2 % хлористого кальция, могут возникнуть затруднения вследствие образования в растворе отдельных полимерных сгустков.

Полиакриламидцементная паста (ПААЦП)

Эта паста готовится путем смешивания цементной суспензии на водном растворе полиакриламида и цементной суспензии на основе водного раствора хлористого кальция при следующем соотношении компонентов в масс. ч.: портландцемент 100, ПАА (основное вещество) 0,14—0,2, хлористый кальций

Т а б л и ц а III.13. Свойства гипаноцементной пасты

Массовые доли в смеси с цементом, %		В/Ц	Пластиче- ская прочность, кПа	Сроки загустевания, ч-мин	Сроки схватывания, ч-мин	
10 %-ный раствор гипана	хлористый кальций				начало	конец
0,9	3,5	0,5	4,5	0-40	2-35	3-45
1	3,5	0,6	2,5	1-20	3-30	4-45
1	3,5	0,6	4	1-00	2-50	4-20
1	5	0,6	2,2	0-40	2-45	3-45

Т а б л и ц а III.14. Свойства полиакриламидцементной пасты

Массовые доли в смеси с цементом, %		В/Ц	Густота, мм (ГОСТ 310.3-76)	Пластическая прочность, кПа	Сроки загусте- вания, ч-мин	Сроки схватывания, ч-мин	
бентонит	хлорид кальция					начало	конец
Содержание ПАА 0,15 % от массы цемента							
—	3,5	0,55	8	1,8	2-55	3-30	5-00
1	5	0,6	12	2,9	1-00	2-30	3-55
Содержание ПАА 0,15 % и соды 0,04 % от массы цемента							
—	3,5	0,5	33	3	1-40	2-55	4-40
—	3,5	0,45	36	4	1-30	2-40	4-00
—	4	0,45	34	3,5	1-30	2-10	3-30

3,5—5, вода 55—60. Состав и свойства ПААЦП с содержанием ПАА 0,15 % от массы цемента приведены в табл. III.14.

ПААЦП можно также приготовить на основе гидролизованного полиакриламида путем впрыскивания водно-щелочного раствора ПАА 2,5—3 %-ной концентрации в цементную суспензию на водном растворе хлористого кальция при следующем соотношении компонентов в масс. ч.: портландцемент 100, ПАА (основное вещество) 0,05—0,2, сода кальцинированная 0,012—0,05, хлористый кальций 3,5—5, вода 45—50.

Состав и свойства ГЦПААЦП приведены в табл. III.14.

Содовый компонент повышает активность ПАА и закупоривающие свойства пасты. При необходимости в пасты ПААЦП и ГЦПААЦП можно добавить до 1—2 % наполнителей.

Магнезиальная полиакриламидцементная паста (МПААЦП)

Эта паста получается путем впрыскивания раствора ПАА 2,5—3 %-ной концентрации в магнезиальную суспензию, приготовленную на растворе хлористого кальция, при следующем соотношении компонентов в масс. ч.: портландцемент 100, каустический магнезит 5—10, ПАА 0,15—0,2, хлористый кальций 3,5—5, вода 45—50.

Свойства МПААЦП с содержанием ПАА 0,15 %, магнезита 10 % и соды 50 % приведены в табл. III.15.

Т а б л и ц а III.15. Свойства магнезиальной полиакриламидцементной пасты

Добавка хлорида кальция к массе цемента, %	Плотность, кг/м³	Густота, мм (ГОСТ 310.3—76)	Пластическая прочность, кПа	Сроки схватывания, ч-мин	
				начало	конец
4	1820	37	59	1-50	2-25
5	1820	36	54	0-45	2-10

ПРОИЗВОДСТВО И СТАНДАРТИЗАЦИЯ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ

Тампонажные материалы, из которых важнейшее место занимают цементы, представляют собой большей частью продукцию промышленности строительных материалов. Некоторые виды, являющиеся в основном промышленными отходами, выпускаются металлургической и химической промышленностью.

В качестве тампонажных цементов во многих случаях, особенно в гидротехническом и шахтном строительстве, используют портландцементы общестроительного назначения. Для сложных случаев изготавливают специальные тампонажные цементы. Часть специальных тампонажных материалов, главным образом утяжеленных и облегченных цементов, а также цементов для тампонирования зон поглощения готовят на месте применения смешением готовых промышленных цементов с другими материалами, применяемыми при строительстве скважин и других гидротехнических объектов (утяжелителями, бентонитовыми и другими глинопорозками, закупоривающими наполнителями).

Требования к свойствам цементов, выпускаемых промышленностью строительных материалов для всех отраслей народного хозяйства, регламентируются государственными стандартами. Внутриотраслевое производство тампонажных материалов подчиняется требованиям отраслевых стандартов и технических условий. Тампонажные цементы на месте применения готовят в соответствии с ведомственными инструкциями. Наибольший объем приходится на долю портландцементов, выпускаемых цементной промышленностью СССР.

§ 1. ПРОИЗВОДСТВО ТАМПОНАЖНЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ И ИХ СТАНДАРТИЗАЦИЯ

Производство портландцемента представляет собой одну из наиболее крупных по объему выпускаемой продукции отраслей тяжелой промышленности. Это — одно из самых механизированных производств (2—3 тыс. т продукции на одного работника в год). Оно включает в себя несколько технологических переделов, важнейшими из которых являются добыча природного сырья, обжиг и измельчение.

Цементную промышленность отличают высокая производительность отдельных агрегатов — до 100 т/ч, большие объемы приемных, резервных и промежуточных емкостей. Минимальный объем хранилища готового цемента (так называемой силосной банки) — 2000 т. Напомним, что вся годовая потребность неф-

тяной промышленности в некоторых видах специальных тампонажных цементов составляет величину такого же порядка. Становится понятным, почему на крупных цементных заводах трудно, невыгодно, а часто и невозможно организовать производство небольших партий специальных тампонажных цементов.

В качестве исходного материала, содержащего оксид кальция (CaO), при производстве портландцемента используют главным образом известняк или мел, но можно применять и другие природные материалы, например гипс, а также промышленные отходы, содержащие в достаточном количестве оксид кальция.

Источник кислотных оксидов — чаще всего глины. В зависимости от присутствия в них примесей (кварц, карбонаты и др.) они содержат 40—60 % SiO_2 ; 10—20 % Al_2O_3 ; 5—7 % Fe_2O_3 ; 2—15 % CaO . Вместо глин могут применяться лёссы, сланцы, суглинки, а также промышленные отходы, из которых главное место занимают доменные шлаки. Их состав близок к составу портландцемента, но они содержат меньшее количество CaO и Fe_2O_3 . Для получения портландцемента в обжигаемую смесь достаточно добавить небольшое количество известняка и оксида железа. Вместо глинистого компонента в сырьевой смеси применяют также другой промышленный отход — нефелиновый шлак, который по составу еще ближе к портландцементу, чем доменный шлак. Он состоит из $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (около 80—85 %), остальное — оксиды алюминия, железа и другие примеси. К нефелиновому шламу при производстве портландцемента добавляют CaCO_3 и корректирующую добавку, затем смесь обжигают.

Ценным сырьевым материалом для получения портландцемента являются мергели — природные карбонаты кальция, содержащие более 20 % глинистых примесей. В некоторых мергелях оксид кальция и кислотные компоненты находятся как раз в тех соотношениях, которые необходимы для производства портландцемента.

Из сырьевой смеси, состоящей только из двух компонентов — кальциевого и глинистого, как правило, не удается получить высококачественный портландцементный клинкер. Чтобы получить портландцемент с необходимыми свойствами, в сырьевую смесь вводят так называемые корректирующие добавки. В их составах преобладает какой-либо один кислотный оксид: SiO_2 , Al_2O_3 или Fe_2O_3 . С помощью такой добавки можно увеличить относительное содержание какого-либо одного оксида, не меняя соотношения между оксидом кальция и другими кислотными оксидами. Как правило, бывает необходимо повышать содержание Fe_2O_3 для снижения температуры плавления сырьевой смеси при обжиге. В качестве добавки, содержащей преимущественно оксид железа, чаще всего применяют колчеданные (или пиритные) огарки — отход сернокислотного производства.

Общая схема получения портландцемента включает добычу сырья (или доставку в случае использования промышленных от-

ходов), приготовление сырьевой смеси (дробление, измельчение, дозирование, гомогенизация); ее обжиг, измельчение обожженного продукта (клинкера) в тонкий порошок с одновременным добавлением некоторых веществ.

Существуют два основных способа производства портланд-цемента — «мокрый» и «сухой» (рис. 38 и 39). По «мокрому» способу сырьевые материалы измельчают с одновременным добавлением воды. В результате получается пульпа (сырьевой шлам) — жидкость сметанообразной консистенции, содержащая 32—45 % воды. В жидком виде сырьевую смесь легче измельчать, дозировать, гомогенизировать и транспортировать по трубам из карьера и внутри завода, однако на испарение добавленной воды приходится расходовать много тепла.

Для обжига шлам подается в длинные вращающиеся печи. Печь представляет собой футерованный изнутри огнеупорным материалом стальной барабан диаметром 3—7 м и длиной 90—200 м. Барабан печи установлен под углом 3—5° к горизонту и вращается с частотой 1—2 об/мин. Производительность современных вращающихся печей — 50—125 т/ч клинкера.

Сырьевая смесь подается в верхний «холодный» конец печи, форсунка для пылевидного твердого (также жидкого) топлива или горелка газа установлены у противоположного «горячего» конца, там же происходит выгрузка продукта обжига (клинкера). Перемещаясь в направлении наклона печи в результате ее вращения, обжигаемый материал движется навстречу горячим газам и постепенно нагревается, максимальная температура обжигаемого материала составляет 1400—1500 °С. Скорость перемещения обжигаемого материала в печи — 0,5—0,6 м/с.

Вследствие частичного расплавления обжигаемого материала и перекатывания его при вращении печи продукт обжига получается в виде плотных гранул размером от нескольких миллиметров до 30 мм. Расход тепла при «мокром» способе производства составляет около 6000 кДж на 1 кг клинкера. Часть обжигаемого материала выносится из вращающейся печи в виде так называемого пылеуноса. Последний улавливается из отходящих газов в осадительной камере (где скорость газового потока резко уменьшается), а затем в электрофильтрах. Пыль обычно возвращают в печь, но если в сырьевых материалах содержится повышенное количество щелочей, то они концентрируются в пылеуносе, и возврат пыли в печь нежелателен. Такую пыль используют для получения автоклавных строительных материалов, в качестве удобрения, а также вследствие ее высокой дисперсности в составе тампонажных материалов для снижения плотности растворов.

Химический состав пылеуноса приведен ниже.

Химический состав пылеуноса	CaO	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Содержание, %	3—12	48—65	10—18	2—5

Химический состав пыле- уноса	Fe_2O_3	MgO	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	H_2O
Содержание, %	1—4	0,5—10	1—15	1—5

При «сухом» способе производства сырьевые материалы после предварительного дробления измельчают в мельницах с одновременной сушкой, для чего в мельницы подают горячие газы, отходящие из вращающихся печей. Дозирование компонентов и гомогенизацию смеси проводят в порошкообразном состоянии. Порошок для гомогенизации смеси перемешивают сжатым воздухом. Сырьевую смесь обжигают в две стадии. На первой стадии порошок встречается с горячими газами в циклонных теплообменниках, соединенных последовательно и расположенных один над другим. Проходя по ним (в каждом ниже-расположенном циклоне температура входящего газа выше), порошок нагревается до 700—800 °С и затем поступает в сравнительно короткую вращающуюся печь — длиной 60—100 м. Расход тепла на обжиг составляет около 3500 кДж на 1 кг клинкера.

Также распространен комбинированный способ производства портландцемента, при котором сырьевой шлам готовится по «мокрому» способу, затем большая часть воды отфильтровывается под давлением, а остальная удаляется высушиванием, и высушенная смесь обжигается по «сухому» способу. Многие действующие по «мокрому» способу заводы переводятся на комбинированный способ. Для технологии важно быстрое охлаждение клинкера после обжига, которое осуществляется воздухом в специальных холодильниках.

Портландцементный клинкер после охлаждения измельчают сначала в дробилках, а затем в шаровых трубных мельницах. Мельница представляет собой барабан диаметром 3—4 м и длиной 15—18 м, футерованный стальными бронеплитами и заполненный мелющими телами — стальными шарами диаметром 15—125 мм и цилиндрами диаметром 16—25 мм при длине 25—40 мм. Мелющие тела занимают около 30 % объема барабана. Материал непрерывно поступает в загрузочный конец барабана и после измельчения высыпается из выгрузочного конца.

Мельницы вентилируются (аспирируются), при этом из барабана потоком воздуха выносятся наиболее мелкие частицы измельченного материала, которые затем улавливаются обычно в электрофильтрах. Уловленный материал имеет значительно большую степень дисперсности, чем поступающий из выгрузочного конца. Обычно они смешиваются, но для специальных целей можно отобрать материал из электрофильтров.

В шаровых мельницах измельчение ведется шарами и цилиндрами, падающими с высоты на слой материала и мелющих тел, а также мелющими телами, перекатывающимися внутри слоя материала. Частоту вращения барабана выбирают такой, чтобы

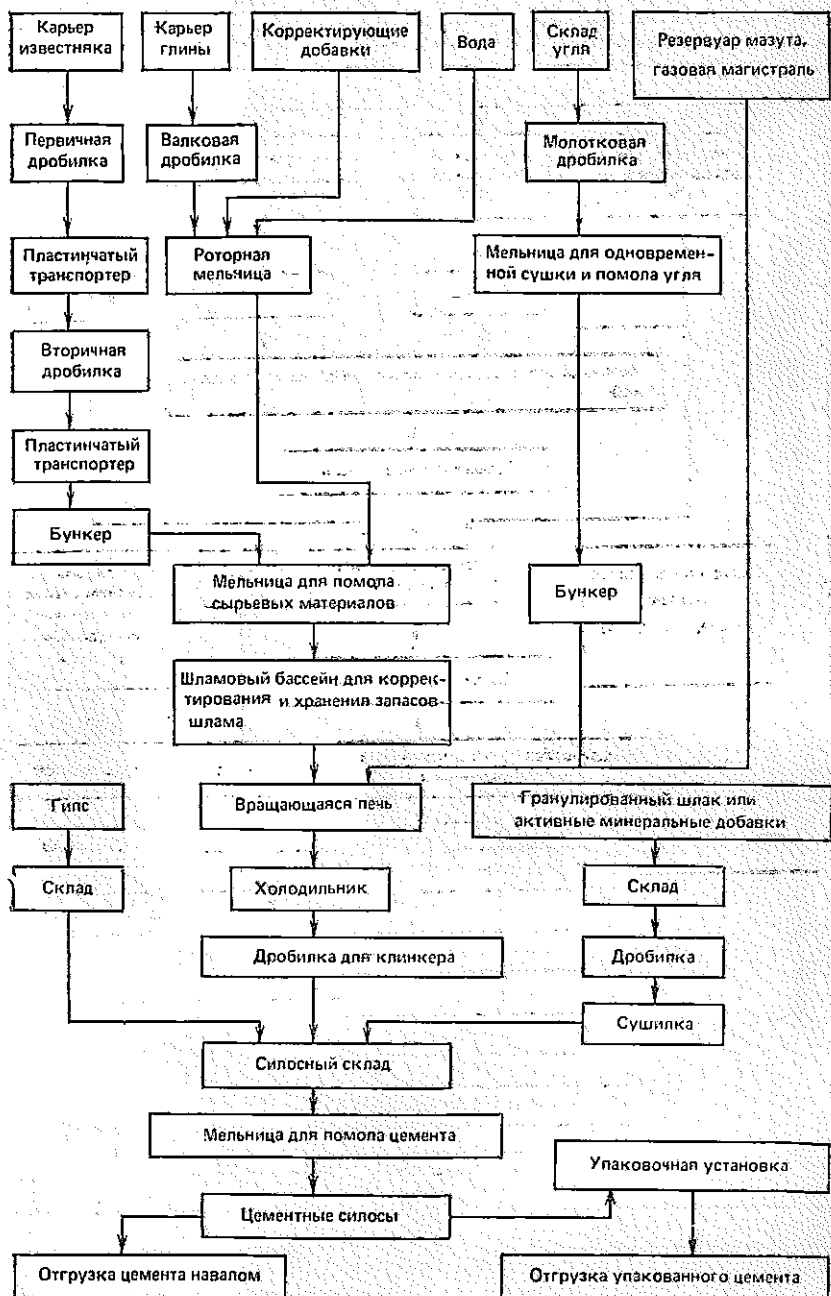


Рис. 38. Схема производства портландцемента по «мокрому» способу

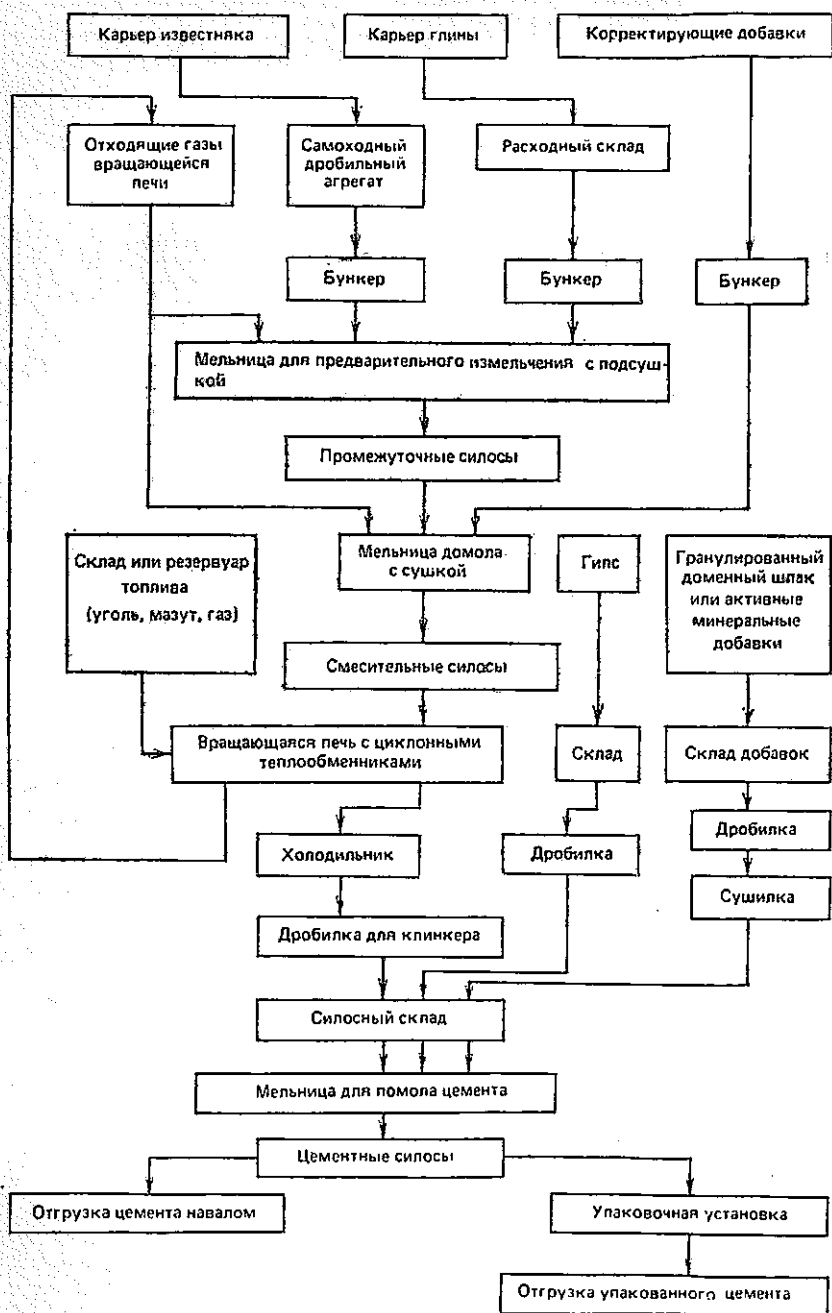


Рис. 39. Схема производства портландцемента по «сухому» способу

мельющие тела, поднимаясь прижатыми к стенке барабана, падали с наибольшей высоты. Падая на слой материала, мельющие тела ударяются о частицы размалываемого материала, перекачиваясь по слою, раздавливают, а перемещаясь внутри слоя — истирают частицы. Мельницы приводятся во вращение электродвигателями мощностью 2000 кВт и более. Расход энергии на помол составляет 25—30 кВт·ч на 1 т портландцемента (около 100 кДж на 1 кг). Производительность современных мельниц для помола цемента составляет 50—100 т/ч.

Применяются в основном два варианта технологических схем измельчения — в открытом и замкнутом цикле. Отличие замкнутого цикла от описанного выше процесса заключается в отборе недоизмельченного материала из мельницы в сепаратор, где тонкая фракция извлекается, а более крупная направляется обратно в мельницу для доизмельчения.

Важно, чтобы материалы, поступающие на помол, были достаточно хорошо высушены. Влажность клинкера не должна превышать 0,5 %, содержание минеральных добавок — 2 %, гипсового камня — 10 %. При большей влажности работа мельниц ухудшается и ускоряется потеря свойств портландцемента при хранении.

При помоле цемента в шаровых трубных мельницах выделяется большое количество тепла. Если при этом клинкер был недостаточно охлажден после обжига, а добавки — после сушки, то температура поступающего из мельниц цемента может превышать 100 °С. Это приводит к дегидратации двухводного сульфата кальция и появлению ложного схватывания. Высокая температура долго удерживается при хранении и транспортировании навалом (насыпью), и это может представлять опасность при обращении с цементом.

Измельченный портландцемент направляется для хранения в железобетонные башни цилиндрической формы, называемые силосами. Вместимость силосов составляет от 2 до 10 тыс. т. Число силосов зависит от ассортимента выпускаемой продукции — на каждый вид цемента полагается иметь не менее двух силосов. Большой объем единичного силоса на современных цементных заводах является причиной, препятствующей выпуску небольших партий цемента специального состава.

Из силосов цемент подается на упаковочные машины, в специальные железнодорожные вагоны или в автоцементовозы. Вагоны и автоцементовозы снабжены механизмами и устройствами для разгрузки. Упаковочные машины упаковывают цемент в шестислойные бумажные мешки из влагоустойчивой и термостойкой бумаги, снабженные в углах клапанами, закрывающимися при наполнении мешка. Вместимость мешка зависит от насыпной массы цемента и составляет 30—60 кг. Меньший предел встречается редко и относится к облегченным тампонажным цементам, верхний — к утяжеленным. Мешок с обычным тампонажным цементом содержит его около 50 кг.

Широкое применение портландцемента для крепления обсадных колонн и разобщения пластов в скважинах началось на рубеже XIX и XX вв., причем в России на несколько лет раньше, чем в США. Хотя в то время уже имелся ряд специальных цементов (кроме обычного портландцемента выпускали шлакопортландцемент и пуццолановый портландцемент), условия цементирования глубоких скважин и неизученность процесса цементирования вызывали у нефтяников стремление применять наилучший по тем понятиям цемент, т. е. такой, который характеризовался быстрым твердением и высокой прочностью образующегося цементного камня. Таким цементом был тонкомолотый бездобавочный (содержащий только добавку гипса) портландцемент.

В первое время не было специальных тампонажных цементов и для цементирования скважин применяли строительные портландцементы наилучших сортов. В дальнейшем в СССР был введен стандарт на тампонажный портландцемент, требования которого соответствовали известному образцу — свойствам цемента одного из заводов, качество которого считалось хорошим.

До 1963 г. действовал ГОСТ 1581—42, согласно которому бездобавочный тампонажный портландцемент подразделяли на два вида — для «холодных» и для «горячих» скважин. Цементный раствор обоих видов при $V/C=0,5$ должен был иметь растекаемость не менее 16 см; начало схватывания для «холодных» скважин (испытание при 22 °C) — не менее 3 ч и не более 7 ч 30 мин, а для «горячих» скважин — не менее 1 ч 45 мин и не более 2 ч 45 мин; предел прочности при изгибе после твердения в течение 48 ч при температуре 22 и 75 °C, должен был быть соответственно не менее 2,7 и 6,2 МПа. Для большинства случаев цементирования был приемлем раствор плотностью около 1800 кг/м³, который получался из стандартного цемента при $V/C=0,5$. Сроки схватывания в достаточных для тех условий пределах можно было регулировать химическими реагентами.

По мере изучения условий работы цементного камня в скважине пришли к выводу, что не всегда целесообразно применять в скважинах дорогой чистый портландцемент. В одних случаях в этом не было необходимости, так как высокая прочность нужна не всегда, в других случаях введение добавки позволяло улучшить какие-то определенные свойства.

В конце 50-х — начале 60-х годов ГОСТ 1581—42 подвергался критике в основном вследствие необоснованно высоких норм прочности цементного камня и запрещения введения добавок. Это было вызвано появлением потребности в цементах, из которых можно было готовить растворы с большей или меньшей плотностью по сравнению с обычным. Ограниченность этих пределов была обусловлена постоянством плотности клинкера (3100—3200 кг/м³) и узкими пределами значений $V/C=0,40÷0,55$. Нижний предел V/C ограничен потерей прокачиваемости, верхний — седиментационной неустойчивостью це-

ментного раствора из обычного бездобавочного портландцемента. Изменить плотность раствора можно путем введения добавок и изменения В/Ц.

Выдвигались предложения вводить добавки в тампонажный цемент, нормировать ряд дополнительных свойств, например водо- и газопроницаемость, водоотдачу. Частично эти предложения были приняты при разработке ГОСТ 1581—63 и включены в ГОСТ 1581—78.

ГОСТ 1581—63 допускал введение до 10 % инертных добавок и до 15 % активных добавок. Одновременно было отменено нормирование верхнего предела срока начала схватывания и введен более жесткий норматив растекаемости — 18 см вместо 16 см.

Предполагалось, что введение добавок откроет возможности улучшения некоторых свойств тампонажных цементов. Однако в действительности произошло обратное. Качество тампонажного портландцемента, выпускаемого цементной промышленностью, в результате введения ГОСТ 1581—63 ухудшилось. Добавки действительно полезны в составе тампонажных цементов, в определенных случаях они необходимы, однако в совершенно иных количествах. Введение же до 10—15 % этих добавок не только не способствует, но, напротив, затрудняет регулирование свойств тампонажных растворов. Необходимо целенаправленное и строго контролируемое введение определенных добавок для регулирования конкретных свойств цемента.

Бездобавочные цементы более или менее одинаково реагируют на химическую обработку раствора с целью регулирования скорости схватывания, водоотдачи и др. Цементы даже с небольшим количеством неизвестных минеральных добавок реагируют неопределенным образом.

Цементы, поставляемые цементной промышленностью, в значительной части являются базовыми и предназначены для приготовления специальных тампонажных цементов и растворов, содержащих нужные добавки в необходимых количествах. Эти базовые цементы должны иметь строго нормированные состав и свойства. Кроме того, они должны иметь максимальный резерв активности, позволяющий вводить в цемент добавки, а цементный раствор разбавлять водой и получать при этом достаточные скорость затвердевания и прочность цементного камня. Введение же на цементных заводах в базовый цемент неспецифических добавок уменьшает этот резерв.

Приведенные выше соображения были положены в основу разработки ГОСТ 1581—85. Этим стандартом предусмотрено производство трех разновидностей принципиально отличных тампонажных портландцементов: бездобавочного, который кроме клинкера может содержать только добавку гипса; тампонажного, содержащего до 20 % минеральных добавок, из которых инертных добавок (кварцевого песка и известняка) должно быть не более 10 %, а активных минеральных добавок и домен-

ного гранулированного шлака может быть 20 %; тампонажного, содержащего до 75 % специальных минеральных добавок (утяжеляющих, облегчающих и повышающих термостойкость).

Бездобавочный тампонажный портландцемент предназначен для применения при низких температурах с целью ускорения или замедления схватывания, а также в качестве базового тампонажного материала при приготовлении облегченных или утяжеленных тампонажных растворов на месте применения.

Тампонажный портландцемент с 20 % минеральных добавок предназначен для применения в тех случаях, когда не требуется значительного изменения плотности или скорости твердения. Эти цементы могут затворяться при В/Ц-0,45÷0,52, получающиеся при этом тампонажные растворы имеют плотность 1800—1900 кг/м³, начало схватывания у них наступает при 20 °С через 8—12 ч, при 75 °С — через 1,5—2,5 ч, при 90 °С — через 0,75—1,5 ч. Цементный камень термостоек до 100 °С.

Специальные тампонажные портландцементы могут быть облегченными, утяжеленными или песчанистыми. Облегченные могут содержать диатомит, трепел, опоку, глину, вулканические породы. Эти добавки (кроме глины) обеспечивают термостойкость цементного камня до 160 °С, но ускоряют схватывание раствора при температурах выше 50 °С, при низких и нормальных температурах, напротив, значительно замедляют схватывание и твердение. Вследствие высокого содержания воды (В/Ц=0,7÷1,1) прочность цементного камня низкая.

Утяжеленные цементы могут содержать гематит, магнетит, барит и другие породы или искусственные материалы, содержащие тяжелые минералы. Эти добавки, как правило, замедляют схватывание и твердение, а также значительно снижают конечную прочность. Тампонажные утяжеленные портландцементы термостойки до 100 °С.

Тампонажный песчанистый портландцемент при содержании измельченного кварцевого песка более 30 % термостоек до 200 °С, но лучшие прочностные свойства имеет в температурном интервале от 100 до 160 °С. Раствор из него схватывается при высоких температурах почти так же быстро, как из портландцемента без добавок.

В ГОСТ 1581—85 введены сокращенные обозначения тампонажных портландцементов: портландцементная основа — ПЦТ; количество добавок указывается приставками; Д0 — бездобавочный, Д20, Д50, Д70 или Д75 с минеральными добавками соответственно до 20, 50, 70 или 75 %, например, ПЦТ-Д0 или ПЦТ-Д20.

Вид специальных добавок, вводимых в количестве более 20 %, определяется сокращениями «ут» — утяжеленный, «тж» — тяжелый, «обл» — облегченный, «песч» — песчанистый. В обозначении песчанистого тампонажного портландцемента ПЦТ-Д50 сокращение «песч» может отсутствовать. Например, ПЦТ-Д70обл означает, что имеется в виду портландцемент там-

понажный облегченный, в котором содержание облегчающей добавки может составлять до 70 %; ПЦТ-Д75тж — портландцемент тампонажный тяжелый, в котором содержание утяжелятеля может достигать 75 %. Гидрофобизирующая добавка (для улучшения сохранности) обозначается «Гф», например ПЦТ-Д0-50Гф.

Рекомендуемый температурный интервал применения указывается дополнительной приставкой после указания количества добавок. К обозначению цемента для низких и нормальных температур прибавляется 50, для умеренно высоких температур — 100, для повышенных температур — 150. Например, ПЦТ-Д0-50 означает, что цемент рекомендуется применять при температурах не выше 50 °С, ПЦТ-Д20-100 — при температурах от 50 до 100 °С, ПЦТ-Д50песч-150 — при температурах от 100 до 150 °С.

Упущением данного стандарта является то, что в песчаном тампонажном портландцементе, обозначаемом ПЦТ-Д50, содержание измельченного кварцевого песка может быть от 20 до 50 %. При этом цемент, содержащий менее 30 % измельченного кварцевого песка, термостоек до 100 °С, а более 30 % — практически до 200 °С. Однако ГОСТ 1581—85 такого разделения не предусматривает. Поэтому перед применением ПЦТ-Д50-150 необходимо уточнить, запросив предприятие-поставщика или определив в лаборатории, действительное содержание кварцевого песка.

ГОСТ 1581—85 устанавливает следующие технические требования к тампонажным портландцементам.

Прочность портландцементов ПЦТ-Д0 и ПЦТ-Д20, определяемая при подобранном по растекаемости (в пределах 18—22 см) водоцементном отношении, должна соответствовать данным табл. IV.1.

Плотность цементного раствора из облегченного тампонажного портландцемента должна быть не более 1650 и не менее 1400 кг/м³, утяжеленного — не менее 1950 и не более 2300 кг/м³, тяжелого — не менее 2300 кг/м³. Растекаемость цементного раствора для всех тампонажных портландцементов — не менее 18 см. Начало схватывания должно наступать с момента затво-

Таблица IV.1. Требования к прочности тампонажных портландцементов по ГОСТ 1581—85

Назначение тампонажного портландцемента по ГОСТ 23597—83	Продолжительность твердения, сут	Минимально допустимый предел прочности при изгибе, МПа, для портландцементов			
		тампонажного	облегченного	утяжеленного	песчаного
Для низких и нормальных температур Для умеренных температур	2	2,7	0,7	1,0	2,0
	1	3,5	1,0	—	—
	2	—	2	2	4

рения не ранее 2 ч — для всех портландцементов при низких и нормальных температурах и 1 ч 45 мин — для всех портландцементов при умеренных и повышенных температурах. Конец схватывания тампонажных портландцементов при низких и нормальных температурах должен наступать не позднее 18 ч — для облегченных, 10 ч — для ПЦТ-Д0 и ПЦТ-Д20, 12 ч — для утяжеленных и песчанистых, а при умеренных и повышенных температурах не позднее 5 ч — для ПЦТ-Д0 и ПЦТ-Д20, 8 ч — для облегченных, 6 ч — для утяжеленных и песчанистых.

Тонкость помола тампонажных портландцементов всех видов для низких и нормальных температур должна быть такой, чтобы при просеивании через сито с сеткой 008 по ГОСТ 3584—73 проходило не менее 85 %, а цементов для умеренных и повышенных температур — не менее 80 % от массы просеиваемой пробы.

Содержание ангидрида серной кислоты (SO_3) во всех тампонажных портландцементов должно быть не более 3,5 % по массе.

ГОСТ 1581—85 ввел требования к водоудерживающей способности тампонажных растворов из портландцементов, характеризуемой коэффициентом водоотделения, который должен быть не более (%):

ПЦТ-Д0	3,5
ПЦТ-Д20	3,5
ПЦТ-Д70-75ут	4
ПЦТ-Д70обл и песч	3,5

§ 2. ПРОИЗВОДСТВО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТАМПОНАЖНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Цементная промышленность выпускает небольшую часть модифицированных тампонажных материалов. Довольно значителен объем производства пуццолановых портландцементов, которые применяются в шахтном строительстве как сульфатостойкий тампонажный материал. Цементы, в которых содержится не менее 20—25 % рыхлых кремнеземистых добавок осадочного происхождения, могут использоваться для приготовления тампонажных растворов пониженной плотности.

Специальные тампонажные цементы для растворов пониженной плотности выпускаются цементным заводом «Красный Октябрь» в Вольске (10—15 тыс. т/год) и в небольшом количестве Сенгилеевским цементным заводом. Первый содержит в качестве облегчающей добавки 35—45 % вольской опоки, второй — 25—30 % сенгилеевского диатомита. В небольшом количестве цементная промышленность выпускает песчанистый портландцемент (20—40 % измельченного совместно с клинкером кварцевого песка). Другие виды модифицированных в процессе производства специальных тампонажных цементов изготавливаются в отраслях.

В системе нефтяной промышленности действует цех специальных тампонажных цементах на Константиновском заводе утяжелителей и спеццементов, выпускающий в основном шлаковые цементы для высокотемпературных скважин. Технологическая схема производства специальных тампонажных цементах на этом заводе приведена на рис. 40.

Технологическая линия состоит из двух складов — сырьевого и готовой продукции, сушильного барабана, шаровой мельницы, шихтовых бункеров, приемных бункеров, дозаторов, двухвальных смесителей, дробилки, рассеивающего грохота, упаковочной машины и др.

Исходные сырьевые материалы (шлак, кварцевый песок, руда) поставляются на завод в железнодорожных вагонах 3. Сырье разгружается мостовым грейферным краном 2 в соответствующие отсеки приемных траншей 1. Со склада один из материалов тем же мостовым краном загружается прямо в свой сырьевой бункер 4, 5 вместимостью 20 м³, откуда питателем 6, 7 подается на наклонный ленточный транспортер 8.

Над транспортером 8 установлен электромагнит для улавливания металлических включений. Отсюда материал подается на наклонный ленточный транспортер 9 и затем в сушильный барабан 10, работающий по принципу прямотока материала и сушильного агента.

Сушильным агентом является смесь продуктов сгорания газа и воздуха. Обработанные дымовые газы вместе с испарившейся влагой отсасываются из разгрузочной камеры сушильного барабана дымососами 13 и 15 через пылеосадительную группу из четырех циклонов типа НИИОгаз 11 и батарейный циклон БЦК-24 (состоящий из 24 элементов диаметром 250 мм каждый) 12. На нагнетательной линии дымососа установлен пенный пылеулавливатель 14 конструкции М. А. Егорова.

Пыль, осевшая в группе циклонов и батарейном циклоне, попадает в ячейковые питатели 33 и через переключательные устройства 16 при сушке песка на ленточный транспортер 22, а при сушке руды — в бункер 17, откуда рудная пыль подается пневмовинтовым насосом 18 через пылеосадительный циклон 20 в бункер измельченной руды.

При сушке шлака пыль от пылеочистительных устройств поступает в бункер сухого шлака над мельницей посредством элеватора 21 или через бункер 17, насос 18 и пылеосадительный циклон 19.

Сухой материал (агломерация, шлак, песок) подается ленточным транспортером 22 и элеватором 23 на вибрационный грохот ГВП-1Б 24. Надрешетный продукт грохота направляется в двухвалковую дробилку ДВГ-2 25, работающую в замкнутом цикле с элеватором 23 и грохотом 24. Подрешетный продукт поступает на ленточный транспортер 26, откуда через переключательное устройство 16 руда и песок подаются в свой бункер, а шлак посредством транспортера 27 — в шлаковый мельнич-

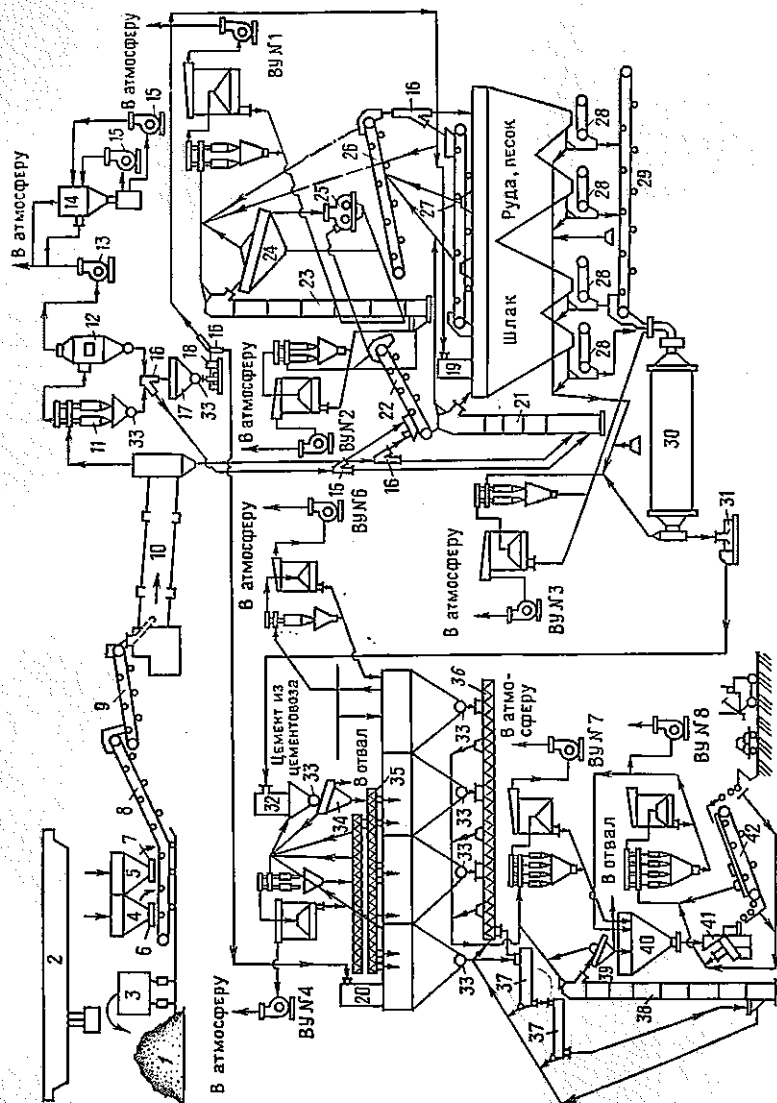


Рис. 40. Технологическая схема производства шлаковых цементов на Константиновском заводе угля-железистых и спеццементов

ный бункер. В случае мелкого исходного шлака допускается подача его в аккумулирующий бункер, минуя грохочение. При этом шлак после сушильного барабана направляется через переключающее устройство 16 в элеватор 21.

Из аккумулирующих бункеров материалы (шлак, песок или шлак и руда) в определенном соотношении подаются ленточными питателями с регулируемой скоростью ленты 28 и ленточным транспортером 29 в шаровую мельницу 30 типа СМ-1456. Измельченный материал откачивается пневмовинтовым насосом 31 типа К-287С.

Транспортировка материала по трубопроводам осуществляется сжатым воздухом. Из пневмовинтового насоса измельченный продукт попадает в пылесадительный циклон 32, откуда через ячейковый питатель 33 — на вибросито 34 с сеткой 2×2 мм. Надрешетный продукт направляется в отвал, подрешетный — в шнек 35, где распределяется в соответствующие шихтовочные бункера вместимостью до 110 м^3 . Из бункеров материал ячейковым питателем 33 в определенном соотношении подается в шнек 36, откуда поступает в двухвальные смесители 37 типа СМ-447А, расположенные последовательно. В смесителях происходит тщательное перемешивание, и далее готовый продукт элеватором 38 направляется в бункер 40 с предварительным отсеком на вибросите 39 с сеткой 2×2 мм.

Готовая продукция затаривается упаковочной машиной 41 в маркированные крафт-мешки и ленточным транспортером 42 подается на склад. С помощью электропогрузчика поддоны с продукцией устанавливаются на складе для погрузки в вагоны.

Для создания нормальных санитарно-гигиенических условий на рабочих местах все технологическое оборудование герметизировано и подключено к аспирационным системам. Отсос запыленного воздуха осуществляется вентиляционными установками ВУ № 1—8.

При производстве утяжеленных цементов типа УЦГ на основе готового порландцемента последний из цементовозов или вагонов пневмотранспортом направляется непосредственно в шихтовочный бункер.

Технологической схемой предусматриваются следующие методы получения шлаковых цементов:

- 1) раздельная сушка и помол шлака и добавки (песка, руды, глины и др.);
- 2) раздельная сушка и совместный помол шлака и добавки;
- 3) совместная сушка и помол шлака и добавки.

Гранулированный шлак надо сушить при температуре гранул не более 500°C , при 625°C содержащийся в гранулированном шлаке активный $\beta\text{-C}_2\text{S}$ переходит в неактивную форму $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, что ухудшает свойства шлака. Остаточная влажность шлака после сушки не более 2 %.

Технологическая схема позволяет выпускать самые различные композиции шлаковых цементов. Заполнив шихтовочные бункера отдельными материалами, с помощью дозаторов можно готовить ряд цементов на шлаковой основе, в любом заданном соотношении компонентов смеси.

В системе Министерства геологии СССР в г. Актюбинске работает цех специальных тампонажных цементов, оборудованный дезинтеграторами вместо шаровых мельниц. Дезинтегратор представляет собой устройство, в котором измельчение производится ударным воздействием. В корпусе 2 дезинтегратора (рис. 41) вертикально и параллельно установлены два диска 4, вращающиеся с помощью электродвигателей 1 в противоположных направлениях. Диски снабжены концентрично расположенными рядами мелющих органов в виде «пальцев» или пластин 5.

Размалываемый и смешиваемый материал поступает в центр дезинтегратора через приемный люк 3. Частицы материала, соприкоснувшись с пальцем первого от центра ряда, приобретают соответствующую этому пальцу скорость и выбрасываются с траектории движения этого ряда пальцев. Частицы, имея направление, одинаковое с вектором скорости движения пальца (от которого они получили ускорение), пересекают траекторию движения второго ряда пальцев, имеющего противоположное направление. Получая удар от пальцев второго ряда, частицы отскакивают от него, в результате чего меняется вектор скорости их движения. С траектории движения второго ряда пальцев частицы попадают в третий ряд и т. д. Такие попеременно-противоположные движения частиц материала, их измельчение и активация продолжаются до тех пор, пока они не будут выброшены из дезинтегратора.

В дезинтеграторе материалы подвергаются мощным механическим ударам со скоростью соударения частиц до 300 м/с. Дезинтегратор позволяет легко регулировать режим обработки изменением частоты вращения роторов. При этом диапазон регулирования интенсивности воздействия составляет 0,5—120 кВт на 1 т обрабатываемого материала, т. е. от режима механического смещения без дополнительного диспергирования и активации до режима сверхтонкого помола и глубокой механической активации. Для перехода от одного вида продукции к другому не требуется переналадки, рабочий объем легко очищается.

По сравнению с шаровой мельницей дезинтегратор имеет в десятки раз меньшие габариты и массу, что позволяет на их основе создавать передвижные и легко монтируемые полустационарные установки. При измельчении мягких или агломерированных материалов расход энергии в дезинтеграторе в 2—3 раза меньше, чем в шаровой мельнице. В нем можно достигнуть значительно большей тонкости измельчения. Например, портландцемент можно измельчить до удельной поверхности

Рис. 41. Схема дезинтегратора

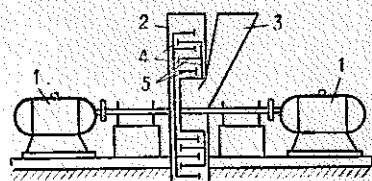
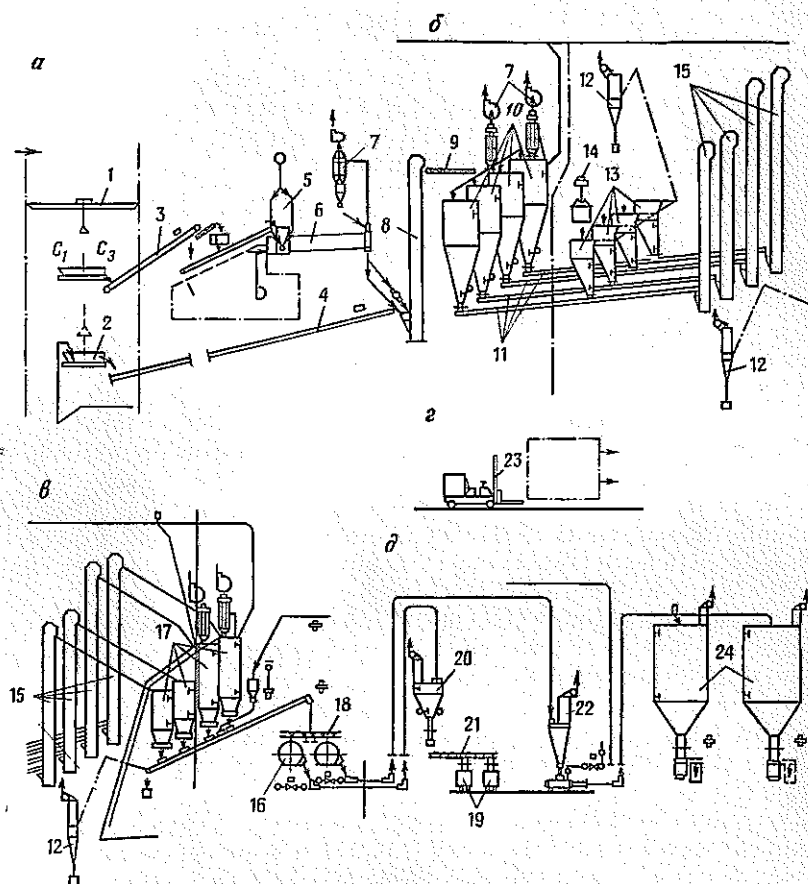


Рис. 42. Технологическая схема Актюбинского цеха сухих тампонажных смесей



700 м²/кг, тогда как в шаровой мельнице — до 450 м²/кг, высушенный диатомит соответственно до 3000 и 1800 м²/кг.

Актыбинский цех специальных тампонажных цемента состоит из подготовительного отделения с узлом суши (рис. 42, а), бункерного хранилища подготовленных компонентов (рис. 42, б), установки для приготовления сухих тампонажных смесей с пультом управления (рис. 42, в), складского хозяйства с узлом затаривания тампонажных смесей в мешки и контей-

неры (рис. 42, *д*) и автоматизированного склада для тампонажных смесей, цемента и добавок (рис. 42, *е*).

Основное назначение подготовительного отделения — прием, складирование и предварительная обработка сырья. В зависимости от поступающего со склада сырья в подготовительном отделении предусмотрены две технологические линии:

линия подачи в дезинтегратор материалов, требующих сушки и дробления, 1, 3, 5—8;

линия подачи в дезинтегратор материалов, требующих только дробления, 2, 4, 8.

Виды сырья, которые перед складированием нуждаются в предварительной сушке, условно обозначенные C_1 и C_3 , высушиваются в сушильном барабане 6, пропускная способность которого 12 т/ч при начальной влажности 15 % (конечная 2 %). Сырье необходимо предварительно дробить, если комки имеют размер более 4 мм.

Поступающий материал выгружают грейферным краном 1 в приемный бункер ящичного питателя 2, который дозирует материал, передаваемый на ленточный транспортер 3, что обеспечивает непрерывность работы последующих агрегатов линии. Ленточный транспортер подает материал в зубчато-валковую дробилку, где этот материал измельчается и попадает на ленточный транспортер, подающий его в сушильный барабан 6, в котором сжигается газ или мазут, подаваемые по трубопроводам 5.

Высушенный в барабане материал может поступать через заслонку в конусную дробилку либо непосредственно в элеватор 8, откуда он попадает через надбункерный шнековый транспортер 9 в соответствующий бункер-хранилище. Если сырье не нуждается в предварительной обработке, то его из ящичного бункера с помощью ленточного транспортера 4 и элеватора 8 подают в бункера-накопители сырья 10.

В обе технологические линии включены магнитные сепараторы во избежание попадания металлических предметов в дробилки и в технологическую линию приготовления смеси, а также обеспечивающие установки 7.

Материалы, высушенные и предварительно раздробленные в подготовительном отделении, хранятся в четырех бункерах-накопителях 10 вместимостью до 65 м³. Отсюда их направляют с помощью шнекового транспортера 11 для дальнейшей обработки в помольную установку.

В бункерном хранилище установлены стандартный малый бункер-дозатор 12, а также четыре бункера-дозатора 13 для компонентов смесей (реагентов, придающих им те или иные свойства). Компоненты подаются в бункера-дозаторы с помощью тельфера 14. Из четырех бункеров-дозаторов 13 компоненты подаются только в соответствующую линию. Реагент-замедлитель схватывания из бункера 12 может подаваться во все четыре других бункера-дозатора 13.

Установка для приготовления сухих тампонажных смесей (рис. 42, в) служит для приема компонентов, подаваемых с помощью элеваторов 15 в бункера, их автоматического дозирования, помола и гомогенизации в дезинтеграторе 16, погрузки обработанной сухой смеси в контейнеры. Из бункеров-дозаторов 13 в расходные бункеры 17 компоненты перегружают с помощью механических шнековых конвейеров и элеваторов 15.

Для дозирования компонентов, автоматического управления их подачей с помощью горизонтального шнека 18 в дезинтегратор и выгрузки смеси в контейнеры 19 используется вычислительно-корректирующее устройство (ВКУ).

После обработки в дезинтеграторе смесь транспортируется по пневматической линии в циклон-разгрузитель 20, откуда она через секторный питатель с помощью винтового транспортера 21 поступает в контейнер, подаваемый по рельсовым путям, а также в накопитель 22 для подачи смеси в вагоны. Выходящий из дезинтегратора воздух поступает в атмосферу очищенным через систему циклон — рукавный фильтр — вентилятор.

Все линии обработки смеси, в том числе бункеры и ленточный транспортер, герметизированы. Подача незагруженных и транспортировка загруженных контейнеров осуществляется по рельсовым путям в вагонетках с помощью реверсивного толкателя. Контейнеры погружаются на вагонетку и снимаются с нее автопогрузчиком 23. Автоматическая загрузка контейнеров контролируется с помощью ВКУ. Контейнеры со смесью, сгруппированные партиями, хранятся на открытой складской площадке.

Компоненты смеси из бункеров-дозаторов подаются в дезинтегратор с помощью транспортера при подаче 10—30 т/ч. Как правило, работает один дезинтегратор, а второй находится в резерве или в перестройке на другой режим. При необходимости предусмотрена возможность одновременной работы обоих дезинтеграторов. В зависимости от требуемой тонкости помола материалов и степени их активации дезинтеграторы работают в различных режимах.

Кроме погрузки в контейнеры предусматриваются еще погрузка готовой продукции в бункера автоматизированного склада готовой продукции 24, затаривание в мешки и погрузка в железнодорожные вагоны.

Актюбинский цех выпускает облегченные тампонажные цементы на основе портландцемента и металлургических шлаков ферросплавного производства с пылевидной золой ТЭЦ, керамзитом и диатомитом в качестве облегчающих добавок; утяжеленные тампонажные цементы на портландцементной и шлаковой основах с концентратами баритовых, титановых и хромитовых руд в качестве утяжеляющих добавок; расширяющиеся тампонажные цементы с оксидными и сульфоалюминатными добавками из промышленных отходов; термостойкие тампонажные цементы на основе саморассыпающегося шлака с различными кремнеземсодержащими отходами.

§ 3. СПОСОБЫ МОДИФИКАЦИИ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Наиболее широко распространен способ модификации тампонажных материалов в процессе их применения — ввод растворимых добавок в жидкость затворения. Таким образом, можно вводить и не растворимые в ней вещества, если они тонко диспергированы и образуют устойчивые дисперсные системы с жидкостью затворения. Некоторые вещества, такие как глины, мел, можно диспергировать в жидкости затворения с помощью глиномешалок, фрезерно-струйных мельниц и другого оборудования для приготовления глинистых растворов.

Жидкие не растворимые в жидкости затворения добавки можно в ней эмульгировать с помощью различных диспергационных гидравлических устройств. В некоторых случаях приходится вводить специальные вещества — эмульгаторы, если устойчивость эмульсий недостаточна для сохранения в течение времени, необходимого для контроля состава приготовленной для затворения жидкости.

Возможно также модифицирование тампонажных материалов перед применением путем смешения их с сухими порошкообразными добавками. Наиболее простым методом приготовления сухих смесей является метод поочередной загрузки из мешков компонентов смеси в бункер цементосмесительной машины. Этот способ удобен тем, что его можно применять непосредственно на буровой. Для этого необходимо выполнять следующие условия.

1. Масса песка, глины и другого материала, применяемого в качестве добавки, в мешке должна соответствовать масса цемента в мешке.

2. С целью более тщательного перемешивания компонентов необходима дополнительная перегрузка (перебункеровка) смеси. Например, для приготовления цементно-песчаной смеси с соотношением 3:1 в воронку цементосмесительной машины поочередно загружают три мешка цемента и один мешок песка. Для получения смеси с соотношением компонентов 4:1 каждый мешок с песком засыпают в воронку после загрузки в нее четырех мешков цемента и т. д. Лопастями загрузочного шнека цемент в определенной мере смешивается с песком. Однако этого недостаточно. Для получения однородной смеси следует произвести дополнительную перегрузку в бункер другой цементосмесительной машины.

Смесь из незатаренных материалов готовится с помощью трех цементосмесительных машин, не считая четвертой для перебункеровки. Этот способ заключается в следующем. В бункер одной цементосмесительной машины загружают цемент, в бункер другой — песок или иной наполнитель. Из цементосмесительных машин, наполненных песком и цементом, содержимое бункеров разгружают в воронку загрузочного шнека

третьей машины. При этом соотношение скоростей при выгрузке должно соответствовать заданному соотношению компонентов в смеси. Загруженная в цементосмесительную машину смесь еще раз перегружается в следующую машину, предназначенную для затворения смеси. Чтобы выдержать заданное соотношение компонентов в смеси, необходимо установить соответствующий режим работы цементосмесительных машин. Для определения этого режима используются следующие данные:

максимальная производительность погрузочного шнека машины на IV передаче при частоте вращения двигателя 2000 об/мин равна 18 т/ч, или 300 кг/мин;

максимальная производительность цементосмесительной машины при выгрузке равна 90 т/ч, или 1500 кг/мин;

передаточные отношения коробки перемены передач равны: I — 6,17; II — 3,4; III — 1,79; IV — 1 (V передача, как правило, не используется);

диапазон частот вращения двигателя при незначительной нагрузке допускается в пределах 500—2000 об/мин;

передаточное отношение трансмиссии цементосмесительной машины от двигателя до погрузочного шнека — 4,54; от двигателя до дозирующих шнеков — 9,05.

Используя данные, нетрудно определить режим цементосмесительных машин при приготовлении тампонажных смесей с любым соотношением компонентов. В табл. IV.2 дан режим работы машин при смешивании компонентов смеси с наиболее часто употребляемыми соотношениями.

Для приготовления тампонажных смесей из порошкообразных и гранулярных сыпучих материалов применяются стационарные установки (рис. 43). Карьерный песок 1 автопогрузчиком 2 подается на вибросито 3 с ячейками 20—25 мм. Просеянный песок по ленточному транспортеру поступает во вращающийся барабан 4, где сушится газовым пламенем обычно при температуре 100—120°C. Из барабана просушенный песок подается ковшовым элеватором 5 на ленточный

Таблица IV.2. Режим работы цементосмесительных машин на I передаче при приготовлении тампонажных смесей

Состав смеси	Соотношение компонентов	Частота вращения двигателя, об/мин	Число работающих шнеков
Цемент (шлак): бентонитовая глина	3 : 1	1250 800	2 1
Цемент (шлак): песок кварцевый	2 : 1	1500 1000	2 1
Цемент (шлак): песок кварцевый	3 : 2	1200 1000	2 1

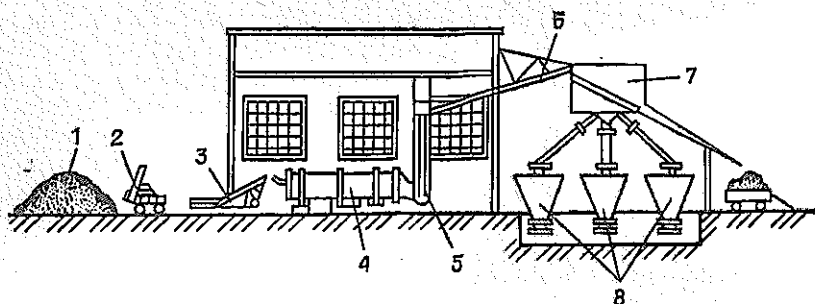


Рис. 43. Схема стационарной установки для приготовления смесей из порошкообразных и гранулярных сыпучих материалов

транспортер 6 и далее в емкость 7, установленную над бункерами 8. Емкость 7 имеет сетку с ячейками 1—1,5 мм. Остаток на сите отводится по наклонному желобу. Емкость имеет три трубопровода, концы которых опускаются в загрузочные люки бункеров 8. На каждом трубопроводе установлены шиберные заслонки, открывая которые можно направлять песок в один из бункеров. Бункера предназначены для хранения и дозирования инертных материалов (песок и др.) в процессе приготовления сухих тампонажных смесей.

Цемент поставляется на установку цементосмесительными машинами 2СМН-20. Для загрузки бункера, предназначенного для дозирования цемента в процессе приготовления тампонажных сухих смесей, под выгрузочное устройство цементосмесительной машины подставляется шнековый погрузчик. Подающие шнеки бункеров приводятся во вращение от электродвигателей через коробки скоростей. Наличие коробок скоростей позволяет менять частоту вращения шнеков, т. е. обеспечивает нужную дозировку вяжущего вещества и наполнителя. Дозировка вяжущего вещества и наполнителя определяется выбранным соотношением (1 : 1, 2 : 1 и т. д.).

Сухие тампонажные смеси готовят в следующем порядке: инертный материал (наполнитель) из бункера подается в приемную камеру передвижного шнекового погрузчика, установленного на рельсах. Шнековый погрузчик подает материал в приемную камеру, укрепленную на высоте. В эту же камеру шнековым погрузчиком из бункера подается цемент. Из камеры цемент и песок забираются шнековым транспортером-смесителем, обеспечивающим смешение песка и цемента в процессе транспортирования от приемной камеры до окна выгрузки. Из шнека-смесителя смесь загружается в бункер цементосмесительной машины, которая направляется непосредственно на производство тампонажных работ.

При смешении трех компонентов и более, например при приготовлении цемента-песчано-бентонитовых растворов, сначала

готовят двухкомпонентную смесь, а затем ее смешивают с очередной добавкой.

В последние годы на основе применения дезинтеграторов в качестве помольно-смесительных устройств созданы высокоэффективные передвижные установки для приготовления специальных тампонажных цементов непосредственно на месте применения, допускающие не только дозирование и смешение, но и измельчение компонентов (совместное или раздельное) в соответствии с требованиями к свойствам тампонажного материала. Наиболее удачным оказался передвижной помольно-смесительный агрегат Д-6911, успешно эксплуатирующийся геологическими организациями в Прикаспийской низменности.

Передвижной дезинтеграторный агрегат Д-6911 (рис. 44) с дизельным приводом на шасси грузового автомобиля КраЗ-257 предназначен для смешивания, помола и активации тампонажных материалов. На шасси автомобиля смонтирована рама с платформой, на которой помещены следующие механизмы и узлы: дизель 7 (В2-450), дезинтегратор 5 с редуктором и магнитным сепаратором, бункерная установка с дозирующим устройством 2 и загрузочными шнеками 1. В нее входят приемные бункера 3, ленточный транспортер 4, выгрузочный узел 6 и система электрического питания.

Техническая характеристика агрегата Д-6911

Максимальная производительность, т/ч	20
Максимальное число одновременно обрабатываемых компонентов	2
Регулирование режима обработки	Плавное
Пределы регулирования расхода при подаче цемента, т/ч	2—20
Частота вращения корзин дезинтегратора, об/мин	800—1800
Максимальный размер частиц исходных материалов, см:	
твердых	0,6
комков и мягких	5
Вместимость каждого из двух бункеров, м ³	3,7
Привод механических устройств:	
дезинтегратора	От дизеля В2-450
загрузочного, дозирующего и выгрузочного	От трех- или четырехфазной проводной электросети с напряжением 380 В
Установочная мощность, кВт:	
дизеля	330
электродвигателя	27,5
Скорость передвижения на горизонтальном участке дороги, км/ч	50

Исходные материалы из контейнеров загружают в бункера через верхнее отверстие с помощью крана или с помощью загрузочных шнеков, входящих в состав агрегата. В качестве загрузочных шнеков используют частично переделанные и приспособленные к дезинтеграторному агрегату шнековые транспортеры, пропускная способность которых 18 т/ч. Верхние части загрузочных шнеков смонтированы внутри бункеров.

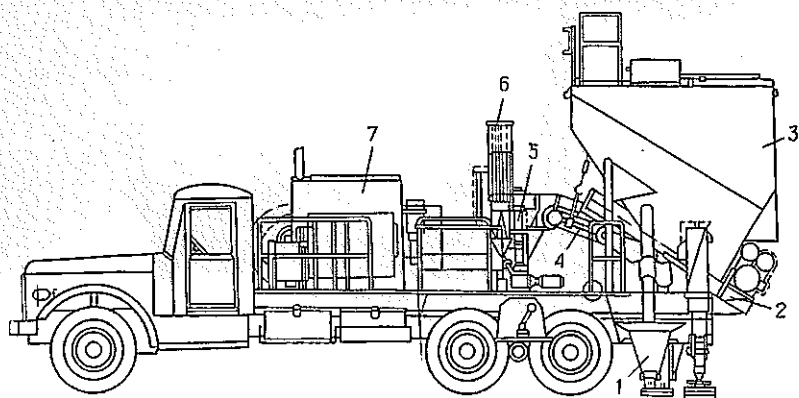


Рис. 44. Передвижной помольно-смесительный агрегат Д-6911

У нижних частей шнеков имеются специальные приемные бункера, в которые загружаются исходные материалы.

Приемные бункера загрузочных шнеков расположены так, что правый бункер заполняется шнеком с правой стороны, а левый — с левой. При приведении агрегата в транспортное положение нижние части шнеков поднимаются и помещаются на соответствующие опоры. Приемные бункера снимают и ставят к ограждению платформы. В нижней части бункеров приварены корпуса дозирующих шнеков, с помощью которых исходные материалы поднимаются из бункеров на ленточный транспортер.

Привод в действие и регулирование скорости потока материала в дозирующих шнеках осуществляются с помощью электродвигателей с магнитными усилителями типа ПМУ. Дозирующие шнеки позволяют плавно регулировать количество материалов, идущих на обработку в дезинтегратор, в пределах 2—20 т/ч с точностью до 10 % по массе.

Ленточный транспортер служит для подачи дозируемого материала в дезинтегратор равномерным потоком и для ускорения подачи материала. Распределение материала на ленте сравнительно ровным слоем и прохождение его под магнитным сепаратором содействуют наиболее полному выделению из материалов металлических включений с помощью магнитного сепаратора.

Главный узел агрегата — дезинтегратор с редуктором. В дезинтеграторе происходят непосредственно помол и перемешивание исходных материалов, которые поступают в него из бункера при помощи дозирующих шнеков и ленточного транспортера. Дезинтегратор приводится в действие от дизельного двигателя с помощью редуктора, в корпусе которого, кроме шестерен редуктора, помещается система валов дезинтегратора.

Техническая характеристика дезинтегратора

Производительность, т/ч	20
Эксплуатационная мощность, кВт, при частоте вращения 1600 об/мин	262
Число рядов рабочих органов (лопаток)	5
Диаметр корзин, м:	
наружный	0,9
внутренний	0,54
Габариты, м:	
длина	1,455
ширина	1,305
высота	1,2

Помольно-смесительный агрегат Д-6911 приспособлен к работе в полевых условиях и может быть использован во всех случаях, когда необходимо измельчить и смешать цементы, наполнители, глинопорошки на месте их потребления. Он показал высокую эффективность в следующих случаях применения:

1) для приготовления многокомпонентных тампонажных смесей (облегченные, утяжеленные, термостойкие, расширяющиеся) на базе портландцемента (тампонажного исходной тонкости и слежавшегося), портландцементного клинкера и таких добавок, как негашеная известь (комовая и кипелка), зола уноса ТЭЦ, керамзит, металлургические шлаки (отвальные, гранулированные), рыхлые породы осадочного происхождения (диатомит), глины, железные руды и барит, силикат, битум и др.;

2) для измельчения и приготовления смеси компонентов для буровых растворов (глинопорошки, мел, соль, химические реагенты и др.);

3) для восстановления слежавшихся при хранении порошкообразных материалов (цемент, наполнители и др.), в результате обработки восстанавливается не только дисперсность, но и первоначальная химическая активность этих материалов.

Готовую продукцию засыпают в бумажные мешки, контейнеры КЦМ-5 или цементосмесительные машины.

Имеются модификации подобных агрегатов с электроприводом дезинтегратора (питание от местных источников электропитания напряжением 380 В), смонтированные на раме универсальной транспортабельности, в блочном исполнении для транспорта вертолетом, полустационарные и др.

§ 4. ОТРАСЛЕВАЯ СИСТЕМА СТАНДАРТИЗАЦИИ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ МИНИСТЕРСТВА НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Нормативным документом, регламентирующим общий порядок разработки продукции, является ГОСТ 15.001—73 «Разработка и постановка продукции на производство. Общие положения». Так как государственный стандарт отражает только общий порядок, в развитие этого стандарта разработаны отраслевые стандарты, например, «Система разработки и постановки про-

дукции на производство. Продукция для нефтяной промышленности».

Этот стандарт содержит следующие разделы.

1. Общие положения.

2. Порядок представления и рассмотрения заявок на разработку продукции.

3. Порядок разработки, согласования и утверждения технического задания. В разделе указаны стадии и этапы разработки продукции, порядок согласования и утверждения технического задания, регистрация, учет и хранение, внесение изменений в техническое задание. Техническое задание утверждается начальником Технического управления Министерства нефтяной промышленности.

4. Разработка, экспертиза и передача технической документации для изготовления опытного образца.

В разделе содержатся следующие подразделы:

4.1. Разработка технического предложения в соответствии с ГОСТ 2.118—73.

4.2. Разработка эскизного проекта в соответствии с ГОСТ 2.119—73.

4.3. Разработка технического проекта в соответствии с ГОСТ 2.120—73.

4.4. Разработка рабочей конструкторской документации без литеры для изготовления опытного образца (опытной партии).

4.5. Порядок проведения экспертизы технической документации. Экспертиза проводится в соответствии с ГОСТ 15.001—73 и отраслевого стандарта. На экспертизу должен быть представлен полный комплект документации.

4.6. Передача изготовителю рабочей конструкторской документации без литеры для изготовления и испытания опытного образца (опытной партии). К комплекту передаваемой документации прилагается приемо-сдаточный акт.

Окончанием этапа является дата подписания приемо-сдаточного акта.

5. Изготовление и испытания опытного образца (опытной партии).

В разделе содержатся следующие подразделы:

5.1. Изготовление и предварительные испытания опытного образца (опытной партии). Изготовленный образец (опытную партию) предварительно испытывают с целью определения соответствия продукции техническому заданию, конструкторской документации, требованиям стандарта и решения вопроса о возможности представления ее на приемочные испытания. Программы и методики предварительных испытаний должны соответствовать требованиям ГОСТ 2.106—68.

Предварительные испытания организует и проводит организация-разработчик совместно с предприятием-изготовителем при стендовых испытаниях или с организацией, на базе которой проводятся эксплуатационные испытания. По результатам

предварительных испытаний составляют протоколы по видам испытаний, на основании которых составляют акт. Его утверждает руководитель организации-разработчика. Окончанием этапа является дата утверждения акта предварительных испытаний.

5.2. Корректировка конструкторской документации по результатам изготовления и предварительных испытаний опытного образца (опытной партии). Этап заканчивается корректировкой рабочей конструкторской документации и присвоением ей литеры «0».

5.3. Приемочные испытания. Их проводят по программе и методике, составленным организацией-разработчиком в соответствии с требованиями ГОСТ 2.106—68. Программу и методику приемочных испытаний утверждает Техническое управление министерства. Титульный лист оформляют по отраслевому стандарту.

Не позднее 15 дней до начала работы приемочной комиссии Миннефтепром направляет приказ об образовании комиссии всем организациям, представители которых вошли в состав приемочной комиссии, а также предприятию, на базе которого будут проводиться испытания. Разработчик представляет приемочной комиссии техническое задание, проект технических условий, проект карты уровня (КУ), акты и протоколы предварительных испытаний с приложением программы и методики испытаний.

По результатам приемочных испытаний и на основании протокола составляют акт, который утверждает руководитель Технического управления министерства.

5.4. Корректировка и передача рабочей конструкторской документации изготовителю для изготовления и квалификационных испытаний установочной серии. На основании утвержденного акта приемочных испытаний проводят корректировку рабочей конструкторской документации с присвоением литеры «0₁». Окончанием этапа является дата подписания приемосдаточного акта или дата отправки утвержденных извещений.

Работа считается законченной, если выполнены следующие условия:

- акт приемочной комиссии утвержден и продукция рекомендована для серийного производства;

- разработчик завершил корректировку конструкторской документации с учетом замечаний приемочной комиссии, присвоив документации литеру «0₁»;

- комплект конструкторской документации с литерой «0₁» передан предприятию-изготовителю;

- информационные материалы направлены во Всесоюзный научно-технический информационный центр (ВНТИцентр).

6. Подготовка и освоение производства продукции.

Устанавливаются следующие основные этапы подготовки и освоения серийного производства.

6.1. Технологическая подготовка производства (разрабатывают и утверждают у руководителя предприятия график проведения работ по технологической подготовке производства).

6.2. Изготовление и квалификационные испытания установочной серии (для проведения квалификационных испытаний установочной серии приказом руководителя предприятия-изготовителя назначается комиссия).

Результаты испытаний продукции установочной серии оформляют протоколом по форме приложения настоящего стандарта.

6.3. Корректировка конструкторской документации по результатам квалификационных испытаний. Организация-разработчик проводит корректировку рабочей конструкторской документации с присвоением документации литеры «А».

6.4. Передача предприятию-изготовителю подлинников рабочей конструкторской документации. Подлинники конструкторской и другой технической документации передают в соответствии с требованиями ГОСТ 2.504—81.

6.5. Учет и хранение протоколов и актов. Учитывает и хранит акты и протоколы организация-разработчик, в период серийного производства — предприятие-изготовитель.

7. Порядок проведения испытаний серийного производства. Продукцию серийного производства подвергают следующим видам испытаний: приемо-сдаточным; периодическим; типовым.

8. Порядок разработки и постановки на производство продукции единичного производства.

9. Взаимоотношения организации-разработчика и предприятия-изготовителя.

Для разработки технических условий существует ГОСТ 2.114—70, в развитие которого разработан отраслевой стандарт нефтяной промышленности ОСТ 39-002—82.

ГОСТ 2.114—70 содержит следующие разделы: технические требования; правила приемки; методы испытаний; транспортирование и хранение; указания по применению; гарантии изготовителя.

Отраслевой стандарт ОСТ 39-002—82 «Порядок согласования, утверждения и регистрации» разработан на основе и в соответствии с ГОСТ 2.115—70.

Проекты ТУ на опытную партию с литерой «0» согласовываются: с заказчиком; с базовой организацией по стандартизации по закреплению за ней группам продукции; с предприятием-изготовителем; с местной профсоюзной организацией предприятия-изготовителя опытных образцов.

Проекты ТУ на продукцию серийного производства согласовываются: с Техническим управлением Миннефтепрома; с заказчиком — основным потребителем; с предприятием-изготовителем; с базовой организацией по стандартизации; с ЦК профсоюза рабочих нефтяной и газовой промышленности.

Технические условия на опытные партии (с литерой «0»)

утверждаются предприятием-разработчиком технической документации.

Технические условия на продукцию серийного производства (с литерами «О₁» и «А») утверждаются главными управлениями, управлениями и промышленными объединениями Миннефтепрома, в подчинении которых находятся предприятия-изготовители.

Одновременно разрабатывается карта технического уровня и качества продукции по ГОСТ 2.116—71 и ОСТ 39-129—81. При разработке технического задания карта уровня утверждается руководителем предприятия-разработчика, а при утверждении технических условий карта уровня утверждается промышленными объединениями министерства по подчиненности предприятия-изготовителя.

Одновременно с ГОСТами и ОСТАми существует руководящий документ (РД 39-3-64—80) о порядке разработки, изложения и утверждения нормативно-технической документации в системе Министерства нефтяной промышленности, который распространяется на разработку инструкции, методики, руководства, положения, указания, правила, нормы и устанавливает порядок их разработки, изложения, утверждения и регистрации.

Ниже дано краткое описание некоторых отраслевых стандартов и технических условий, разработанных в системе Министерства нефтяной промышленности на важнейшие виды специальных тампонажных цемента, а также других руководящих документов (РД), имеющих отношение к производству и применению специальных тампонажных цемента.

ОСТ 39-014—80 «Цементы тампонажные шлаковые утяжеленные типа УШЦ»

Стандарт распространяется на тампонажные утяжеленные шлаковые цементы типа УШЦ, предназначенные для цементирования высокотемпературных нефтяных и газовых скважин с аномально высокими пластовыми давлениями, в том числе для изоляции соленосных отложений.

Цементы подразделяют на 4 марки в зависимости от условий (табл. IV.3).

Технические требования к тампонажным цементам УШЦ приведены в табл. IV.4.

Таблица IV.3

Марка цемента	Температура применения, °C	Плотность тампонажного раствора, кг/м ³
УШЦ-1-120	80—160	2060—2150
УШЦ-2-120	80—160	2160—2300
УШЦ-1-200	160—250	2060—2150
УШЦ-2-200	160—250	2160—2300

Таблица IV.4

Параметр	Нормы для цемента марки				Метод испытания
	УШПЦ-120	УШПЦ-200	УШПЦ-200	УШПЦ-200	
Удельная поверхность цемента, см ² /г, не менее	2300	2000	2200	2000	По ГОСТ 310.2—76
Растекаемость тампонажного раствора, см, не менее	18	18	18	18	По ОСТ 39-051—77
Плотность тампонажного раствора, кг/м ³	2060—2150	2160—2300	2060—2150	2160—2300	По ОСТ 39-051—77
Сроки схватывания тампонажного раствора, ч:					
начало, не ранее	2	2	3	3	По п. 5.2 настоящего отраслевого стандарта
конец, не позднее	8	8	10	10	
Предел прочности цементного камня при изгибе через 24 ч твердения, МПа, не менее	2,5	2,5	2,5	2,5	По п. 5.3 настоящего отраслевого стандарта

*ОСТ 39-017—80 «Цементы тампонажные
шлако-песчаные типа ШПЦС»*

Стандарт распространяется на тампонажные шлако-песчаные цементы типа ШПЦС, предназначенные для цементирования нефтяных и газовых скважин, в том числе для изоляции соленосных отложений.

Цементы подразделяются на:

ШПЦС-120 — для скважин с забойными температурами 80—160 °С;

Таблица IV.5

Параметры	Норма для цемента марки		Метод испытания
	ШПЦС-120	ШПЦС-200	
Удельная поверхность цемента, см ² /г, не менее	2500	2500	По ГОСТ 310.2—76
Растекаемость тампонажного раствора, см, не менее	18	18	По ОСТ 39-051—77
Сроки схватывания тампонажного раствора, ч:			
начало, не ранее	2	3	По п. 5.2 настоящего отраслевого стандарта
конец, не позднее	8	8	
Предел прочности цементного камня при изгибе через 24 ч твердения, МПа, не менее	2,5	4,5	По п. 5.3 настоящего отраслевого стандарта

ШПЦС-200 — для скважин с забойными температурами 160—250 °С.

Технические требования к тампонажным цементам ШПЦС приведены в табл. IV.5.

ТУ 39-01-08-296—77 «Цемент тампонажный облепченный шлаковым типа ОШЦ»

Технические условия распространяются на тампонажный облепченный шлаковый цемент типа ОШЦ, предназначенный для цементирования нефтяных и газовых скважин, в том числе для изоляции пластов соленосных отложений в условиях температур от 120 до 250 °С.

ОШЦ — гидравлическое вяжущее вещество, получаемое совместным измельчением доменного гранулированного шлака (вяжущая основа) и облегчающей активной минеральной добавки (бентонитовая глина низкотемпературного кратковременного обжига или другие материалы) или тщательным смешением в сухом виде тех же отдельно измельченных компонентов.

Технические требования к тампонажному цементу ОШЦ приведены в табл. IV.6.

Таблица IV.6

Параметры	Нормативный показатель	Метод испытаний
Тонкость помола (остаток на сите № 008), %, не более	15	ГОСТ 310.2—76
Растекаемость цементного раствора, см	18	По п. 3.2 настоящих ТУ
Плотность цементного раствора, кг/м ³	1500±50	По п. 3.3 настоящих ТУ
Сроки схватывания, ч:		По п. 3.4 настоящих ТУ
начало, не ранее	2	
конец, не позднее	8	
Предел прочности при изгибе образцов цементного камня через 24 ± 1 ч твердения, МПа, не менее	1,5	По п. 3.5 настоящих ТУ

§ 5. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Качество тампонажных материалов контролируется на всех технологических процессах их производства и применения. В каждом технологическом процессе назначение и методы контроля качества тампонажных материалов различны.

В процессе производства тампонажных материалов контролируются состав (химический состав компонентов и их соотношение), параметры технологического процесса (температура обжига, влажность компонентов после сушки), степень

измельчения и др. Конечная продукция (а в некоторых случаях сырье и полуфабрикаты) проверяется на соответствие требованиям соответствующей нормативно-технической документации (НТД) ГОСТ, ОСТ, ТУ и т. д.

Важно отчетливо представлять себе, что назначение испытаний готовой продукции на соответствие требованиям НТД не в определении пригодности к применению, а в определении соответствия стандарту (образцу). Объем требований и их количественный уровень, методы испытаний выбираются такими, чтобы обеспечить, с одной стороны, необходимую и достаточную степень соответствия выбранному образцу, с другой стороны, достаточную и хорошую воспроизводимость при максимальной простоте методов испытаний.

В процессе производства контролируются многие параметры. Некоторые из них отражают требования НТД (например, содержание минеральных добавок в портландцементе, количество кварца в шлако-песчаном цементе), другие необходимо контролировать для обеспечения требований НТД, например химико-минералогический состав клинкера и металлургических шлаков, степень дисперсности (тонкость помола) сырьевой смеси.

При проектировании и подготовке технологии использования тампонажных материалов данные контроля могут оказаться полезными или даже необходимыми. Их можно запросить у предприятия-поставщика, ориентировочные значения можно взять из справочных руководств.

Качество тампонажных материалов в процессе их транспортировки и хранения контролируется по ограниченному числу параметров, обычно содержащихся в соответствующих НТД. Согласно отраслевым РД 39-2-584—81 входной (при поступлении) контроль качества тампонажных материалов у потребителей нефтяной промышленности по объему, методике и требованиям аналогичен испытаниям на соответствие ГОСТ, ОСТ или ТУ.

В процессе хранения свойства тампонажных материалов изменяются. При этом контроль возможен по одному или нескольким параметрам. Для предприятий нефтяной промышленности в качестве такого параметра РД 39-2-584—81 регламентирует предел прочности при изгибе образцов цементного камня, изготовленных и испытанных согласно требованиям НТД на данный цемент. Растекаемость тампонажного раствора должна быть не менее 18 см.

Удобный метод контроля — определение потерь при прокаливании тампонажного материала. При прокаливании удаляются вода и углекислый газ, поглощенные из окружающей среды за время хранения. Чем выше потери при прокаливании, тем большие изменения претерпел тампонажный материал при хранении. При большой величине потерь при прокаливании следует проконтролировать сохранность технологических свойств. Определение потерь при прокаливании — простое и нетрудное

измерение. Для его выполнения достаточно иметь муфельную печь с температурой до 900 °С и аналитические (или точные технические) весы. Имеются автоматические приборы для определения потери массы при прокаливании с непрерывной записью температуры, потери массы и кривых дифференциально-термического анализа, например советский АТВУ-10 и венгерский «Дериватограф». Они позволяют выполнять его определение в течение 0,5—1 ч.

Контроль перед применением состоит из контроля качества исходных материалов, технологических свойств раствора и затвердевшего тампонажного материала. Обычно контроль качества исходных тампонажных материалов идентичен контролю при приемке, т. е. на соответствие требованиям ГОСТ и ТУ. Такой подход в принципе неверен. Проверять следует прежде всего пригодность этих материалов для конкретных условий применения.

Наиболее распространенная ошибка — проверка качества тампонажных материалов по процедуре нормативных испытаний (по методике ГОСТ или ТУ) и «подгонка» испытываемых материалов под требования НТД путем того или иного модифицирования. Однако требования этих стандартов не распространяются на цементы с ускорителями, замедлителями и т. д. Контроль на этой стадии технологического процесса должен включать:

- выбор необходимых для данных условий параметров;

- подбор рецептуры тампонажного раствора в соответствии с заданными параметрами;

- проверка технологических свойств раствора и цементного камня в условиях, максимально приближенных к условиям тампонажных работ, и корректировка рецептуры.

Очень важное значение имеют правильный отбор представительной пробы исходных материалов — порошкообразных и жидких — и максимальное приближение условий лабораторных испытаний к реальным условиям тампонажных работ.

Контроль в процессе проведения тампонажных работ включает контроль состава жидкости затворения и состава тампонажного раствора, т. е. заданного соотношения жидкости затворения и порошкообразного материала. Контроль заключается в проверке средней пробы тампонажного раствора, отобранной в процессе тампонажных работ, на соответствие заданному составу и свойствам. Для последующего контроля оставляют такие же средние пробы порошкообразных материалов и жидкости затворения, которые сохраняют установленный НТД срок в герметичной инактивной таре.

Лабораторные методы испытаний при контроле качества тампонажных материалов нормированы. В ГОСТе 26738.0—85 нормированы приемы отбора и подготовки пробы, величины водосодержания растворов при испытании различных цементов на соответствие требованиям ГОСТ 1581—85, масса проб для каж-

дого вида испытаний, приемы и аппаратура (мешалка) для приготовления пробы раствора, температура испытаний различных тампонажных цементов, точность определения параметров испытаний и т. д.

ГОСТ 26798.1—85 нормирует процедуру и аппаратуру для определения растекаемости, плотности, времени загустевания, сроков схватывания и водоотдачи раствора при испытании тампонажных портландцементов на соответствие требованиям ГОСТ 1581—85.

ГОСТ 26798.2—85 нормирует процедуру и аппаратуру для определения прочности цементного камня при испытании тампонажных портландцементов на соответствие ГОСТ 1581—85.

ОСТ 39-051—77 «Раствор тампонажный. Методы испытаний» распространяется на тампонажный раствор, предназначенный для цементирования нефтяных и газовых скважин в области положительных температур, и устанавливает единые средства измерения и лабораторные методы определения растекаемости, плотности, сроков схватывания, времени загустевания, водоотдачи раствора, а также прочности и проницаемости цементного камня независимо от вида тампонажного цемента.

Подробно методы испытаний и аппаратура описаны в указанных стандартах и в справочной литературе.

ОСТ 39-116—81 «Технология цементирования скважин. Методика расчета температуры тампонажного раствора» распространяется на вновь проектируемые нефтяные, газовые и другие буровые скважины и устанавливает методику расчета температуры тампонажного раствора при цементировании скважин.

Стандарт содержит следующие разделы.

1. Общие положения.

2. Методика расчета температуры первой порции тампонажного раствора при прямом одноступенчатом цементировании с подъемом тампонажного раствора до устья скважины, цементировании верхних секций или ступеней обсадных колонн (в случае прямого многоступенчатого цементирования).

3. Методика расчета температуры первой порции тампонажного раствора при прямом одноступенчатом цементировании с подъемом тампонажного раствора ниже устья скважины, цементировании нижних секций или ступеней обсадных колонн (в случае прямого многоступенчатого цементирования) и потайных колонн.

РД 39-2-584—81 устанавливает основные требования и рекомендации к выполнению комплекса работ по контролю параметров тампонажных материалов (цемента, барита, химических реагентов и др.) при приемке на базы, при хранении, при подборе рецептур тампонажных растворов, а также при оценке качества тампонажного цемента (сухой смеси), жидкости затворения и тампонажных растворов непосредственно на буровой.

РД 39-2-584—81 содержит следующие разделы.

1. Общие положения.
2. Выходной контроль качества тампонажных материалов.
3. Контроль при хранении цементов.
4. Контроль при подборе рецептуры тампонажного раствора.
5. Контроль при приготовлении тампонажного цемента (сухой смеси).
6. Контроль при приготовлении жидкости затворения.
7. Контроль при приготовлении тампонажного раствора на буровой.

РД 39-3-482—80 «Методические указания по нормированию расхода материалов для цементирования скважин». В основу методических указаний положены расчетно-аналитические методы, учитывающие конструкцию скважин, режимы технологических процессов цементирования, а также технологические потери при затворении и закачивании цементного раствора. В методических указаниях предусматривается прогноз потребности в материалах при осложнении в процессе цементирования.

Методические указания содержат алгоритмы выбора типа вяжущего, среды затворения, химических реагентов и алгоритмы расчета норм расхода, потребности в материалах по цементируемым колоннам, по скважине, месторождению, УБР и объединению. Они составлены с учетом дальнейшего совершенствования и создания автоматизированной системы нормирования, являющейся подсистемой АСУ-нефть.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булатов А. И., Новохатский Д. Ф. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования глубоких скважин. М., Недра, 1975.
2. Булатов А. И. Управление физико-механическими свойствами тампонажных систем. М., Недра, 1976.
3. Данюшевский В. С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов. М., Недра, 1978.
4. Данюшевский В. С., Алиев Р. М., Толстых И. Ф. Справочное руководство по тампонажным материалам. М., Недра, 1987.
5. Пащенко А. А., Сербин В. И., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. Киев, Высшая школа, 1985.
6. Подгорнов В. М., Ведищев И. А. Практикум по заканчиванию скважин. М., Недра, 1985.
7. Соловьев Е. М. Заканчивание скважин. М., Недра, 1979.
8. Справочник по креплению нефтяных и газовых скважин. Под общей редакцией проф. А. И. Булатова. М., Недра, 1977.
9. Справочник по химии цемента. М., Стройиздат, 1980.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
§ 1. Общая характеристика условий применения тампонажных материалов	3
§ 2. Классификация тампонажных материалов	6
Глава I. Базовые тампонажные материалы	9
§ 1. Портландцемент	9
Химический и минералогический составы портландцементного клинкера	10
Влияние минералогического состава клинкера на свойства портландцемента	16
Методы определения минералогического состава клинкера	18
Добавки, вводимые при помоле портландцемента	23
Разновидности портландцемента	28
Физические свойства порошка портландцемента	31
Физико-химические процессы твердения тампонажных суспензий	37
Свойства цементного раствора	66
Свойства цементного камня	83
§ 2. Коррозионностойкие тампонажные цементы	116
Пуццолановые цементы	116
Глиноземистый и гипсоглиноземистый цементы	117
Карбонатный цемент	122
Песчаный портландцемент	122
Шлакопортландцемент	122
Магнезиальный цемент	123
Модифицирование тампонажных цементов с целью повышения их коррозионной стойкости	124
§ 3. Термостойкие тампонажные цементы	125
Расчет состава термостойких цементов	128
Цементно-кремнеземистые смеси	130
Шлако-песчаные цементы	131
Белито-кремнеземистый цемент (БКЦ)	133
Известково-кремнеземистые цементы	134
§ 4. Расширяющиеся тампонажные цементы	135
Способы управления процессом расширения цементного камня	136
Составы расширяющихся тампонажных цементов	143
§ 5. Тампонажные материалы на основе силикатов щелочных металлов	147
§ 6. Гипсовые вяжущие вещества	149
§ 7. Органические и органо-минеральные материалы для цементирования скважин	150
Глава II. Модифицированные тампонажные материалы	164
§ 1. Облегченные тампонажные цементы и растворы	164
Способы снижения плотности тампонажных растворов	164
Гельцементные растворы	169
Цементные растворы с кремнеземистыми облегчающими добавками	171
Проектирование составов облегченных тампонажных цементов и растворов	172
§ 2. Утяжеленные тампонажные цементы и растворы	178
Утяжеленный цемент для умеренно высоких температур	178
Утяжеленные шлаковые цементы	181
Утяжеленные тампонажные цементно- и шлако-баритовые растворы	185

Утяжеленные тампонажные растворы на основе шлаков цветной металлургии	186
§ 3. Модифицирование тампонажных растворов с помощью химических реагентов	189
Ускорители схватывания и твердения	190
Замедлители схватывания и твердения	193
Регуляторы реологических свойств тампонажных растворов	197
Понизители водоотдачи	200
Пеногасители	203
Краткая характеристика некоторых реагентов	205
§ 4. Тампонажные растворы, затворенные на концентрированных растворах солей	216
Растворение солевых пород в тампонажных растворах	217
Приготовление засоленных тампонажных растворов	218
Влияние солей на реологические свойства тампонажных растворов	220
Водоотдача засоленных тампонажных растворов	221
Сцепление цементного камня с солями	221
§ 5. Прочие модифицированные тампонажные материалы	221
Дисперсноармированные тампонажные цементы	221
Обращенные нефтеэмульсионные тампонажные растворы	223
Нефтецементные растворы	225
Глава III. Тампонажные системы для ликвидации поглощений при бурении скважин	227
§ 1. Тампонажные растворы на основе вяжущих веществ	228
§ 2. Тампонажные растворы на основе полимеров	233
§ 3. Тампонажные пасты	237
Глава IV. Производство и стандартизация тампонажных материалов, технология приготовления растворов	243
§ 1. Производство тампонажных портландцементов и их стандартизация	243
§ 2. Производство модифицированных тампонажных цементов	254
§ 3. Способы модификации тампонажных материалов в процессе применения	262
§ 4. Отраслевая система стандартизации тампонажных материалов Министерства нефтяной промышленности	267
§ 5. Контроль качества тампонажных материалов	273
Список литературы	278