

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

ЭРНАНДЕС РЕКЕНА ДЖЕНИФФЕР РЕГИНА



**ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ
ТАМПОНАЖНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ ОБСАДНЫХ КОЛОНН
В УСЛОВИЯХ АГРЕССИВНЫХ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ И ГОРНЫХ
ПОРОД
(НА ПРИМЕРЕ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВЕНЕСУЭЛЫ)**

25.00.15 – Технология бурения и освоения скважин

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Николаев Николай Иванович

Санкт-Петербург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КРЕПЛЕНИЯ ОБСАДНЫХ КОЛОНН В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ ПОВЫШЕННОЙ АГРЕССИВНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД И ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ.....	9
1.1 Материалы, используемые для крепления скважин в условиях коррозионного воздействия на цементный камень.....	10
1.2 Воздействие химических реагентов на тампонажные растворы.....	17
1.3 Разрушение цементного камня в условиях агрессивности горных пород и пластовых флюидов.....	18
1.4 Постановка цели и задач исследования.....	25
1.5 Выводы по первой главе	26
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	27
2.1 Методика определения физико-механических свойств тампонажных суспензий и цементного камня.,.....	27
2.2 Методика теоретических исследований.....	36
2.3 Планирование экспериментов и анализ результатов экспериментальных исследований.....	36
2.4 Выводы по второй главе.....	42
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ АГРЕССИВНОСТИ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ.....	43

3.1 Экспериментальные исследования свойств тампонажных смесей на основе минеральных вяжущих веществ с низким содержанием дисперсионной среды.....	43
3.2 Исследования физико-механических свойств разработанных тампонажных составов при воздействии на них агрессивных флюидов.....	51
3.2.1 Исследования прочности цементного камня при изгибе.....	53
3.2.2 Исследования прочности цементного камня на сжатие.....	62
3.3 Оценка влияния минерализованных сред на коррозионную стойкость цементного камня.....	71
3.3.1 Исследование динамики снижения прочности цементного камня при твердении в агрессивных средах.....	71
3.3.2 Исследование пористости цементного камня при его твердении в агрессивных средах.....	76
3.4 Выводы по третьей главе	84
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНТАКТНОЙ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С СОЛЯНЫМИ ПОРОДАМИ.....	85
4.1 Аналитические исследования процессов твердения тампонажных материалов при затворении цемента в соленой дисперсионной среде.....	86
4.2 Результаты лабораторных исследований адгезии цементного камня с каменной солью (NaCl).....	89
4.3 Выводы по четвертой главе.....	98
ГЛАВА 5 ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ТАМПОНАЖНЫХ СОСТАВОВ.....	99
5.1 Выводы по пятой главе.....	102

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	104
ПРИЛОЖЕНИЕ А Результаты оценки пористости цементного камня.....	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время отечественный и зарубежный опыт цементирования обсадных колонн при креплении скважин при наличии высокоминерализованных пластовых вод и, особенно в соляных куполах, свидетельствует о возникновении разнообразных осложнений, связанных с не герметичностью цементного камня. Данные проблемы могут возникнуть на всех этапах цементирования, как в период зачеканки цементного раствора его затвердевания, так и во время эксплуатации скважины.

Тампонажный раствор должен обладать структурно-реологическими характеристиками, позволяющими приготовить, закачать и продавить его в заколонное пространство в технологически ограниченные сроки. Кроме того, во время движения по заколонному пространству он не должен растворять стенки скважины, сложенные солями. При затвердевании тампонажный материал должен образовывать высокопрочный, практически непроницаемый устойчивый в контакте с солями и водами различной минерализации, безусадочный цементный камень, формирующий кристаллохимическую связь как с породами разреза (в том числе и с солями всех разновидностей), так и с обсадными трубами, образуя на границе с ними флюидонепроницаемый контакт.

Во многих отечественных и зарубежных публикациях отмечается, что примерно 65% коррозионных поражений эксплуатационных колонн, включая цементный камень, связано с действием высокоминерализованных флюидов и галогенных пород. Они оказывают разрушающее действие на цементный камень, создавая серьезную экологическую угрозу, как на поверхности, так и в окружающих скважину недрах. В настоящее время тампонажные материалы, применяемые на таких месторождениях, практически не обеспечивают образования надежного цементного камня и его необходимую долговечность в агрессивной среде. Подтверждением сказанного является наблюдающееся увеличение числа межпластовых заколонных перетоков, связанных с ухудшением качества цементного камня (до 70-80% всего фонда скважин).

Поэтому, необходимость создания эффективной защиты обсадных колонн путем разработки надежных коррозионностойких тампонажных составов для строительства и ремонта скважин является важной задачей, при этом под коррозионной стойкостью тампонажного материала автором понимается совокупность прочностных характеристик цементного камня и пористости, характеризующей степень его проницаемости.

Значительный вклад в развитие научных представлений о процессах тампонирования скважин и разработку коррозионно-стойких тампонажных материалов внесли Ф.А. Агзамов, М.О. Ашрафьян, В.С. Бакшутлов, А.И. Булатов, Ю.М. Бутт, А.А. Гайворонский, В.В. Грачев, В.С. Данюшевский, И.В. Доровских, В.В. Живаева, В.М. Кравцов, А.А. Ключов, Н.Н. Круглицкий, В.И. Крылов, Т.В. Кузнецова, Т.Ю. Любимова, А.Х. Мирзаджанзаде, Н.И. Николаев, В.П. Овчинников, А.А. Перейма, А.Ф. Полак, П.А. Ребиндер, В.В. Сутягин, Н.И. Титков, Г.М. Толкачев, З.З. Шарафутдинов, T.S. Pawts, D.M. Roy, G. Gouda и др.

Цель работы. Повышение качества и надежности крепи скважин в условиях воздействия на нее агрессивных компонентов пластовых флюидов и горных пород.

Идея работы. Заключается в получении новых составов коррозионностойких тампонажных смесей на основе минеральных и органических материалов, разработке технологии их приготовления и применения в химически-активных средах.

Задачи исследований:

1. Анализ современного состояния разработки и методик оценки качества коррозионностойких тампонажных материалов для строительства нефтяных и газовых скважин.
2. Разработка коррозионностойких полимерцементных составов и экспериментальные исследования физико-механических и реологических свойств цементного раствора и камня.

3. Экспериментально-теоретическое обоснование факторов, определяющих формирование структуры цементного камня повышенной стойкости к агрессивному воздействию пластовых вод и горных пород.

4. Техничко-экономическая оценка предложенным разработкам.

Научная новизна работы заключается в установлении зависимости кинетики формирования кристаллизационной и поровой структуры цементного камня из коррозионностойких тампонажных смесей от состава, свойств и концентрации входящих в них компонентов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработанные тампонажные составы позволяют повысить качество строительства скважин в условиях коррозионного воздействия пластовых флюидов и хемогенных горных пород на крепь скважины.

Методология и методы исследования – экспериментальные исследования физико-механических свойств тампонажных растворов и камня. Теоретические исследования процессов гидратации и твердения коррозионностойких стойких смесей на основе органо-минеральных вяжущих материалов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанная полимерцементная тампонажная композиция с низким содержанием дисперсионной среды на основе ПЦТ I-50, включающая пластификаторы ПВП (0,25%) и Пласбет (0,9%), пеногаситель Октанол -1 (0,25%) и наполнитель - кварц молотый пылевидный (30%), обеспечивает повышение коррозионной стойкости крепи скважины к воздействию сульфатов натрия и магния, хлоридов кальция и магния от 3-х до 6 раз.

2. Введение в состав базового портландцемента при В/Ц = 0,45 пластифицирующей органо-минеральной расширяющей добавки полифункционального действия (ДПР), состоящей из высокомолекулярного поливинилпирролидона, окиси кальция и хлорида натрия позволяет повысить адгезию цементного камня к галогенным породам в 6-7 раз .

Достоверность научных положений и выводов подтверждена уровнем аналитических и экспериментальных исследований, сходимостью и воспроизводимостью полученных результатов.

Апробация работы

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях: международной научно-практической конференции «Бурение в осложненных условиях» (г. Санкт – Петербург, Санкт – Петербургский горный университет, 2016, 2017, 2018 г.), XVII Международной молодежной научной конференции «Севергеоэкотех- 2016», Всероссийской научно-практической конференции « Национальная безопасность России: актуальные аспекты» 2019г..

Публикации:

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работы, в том числе 4 – в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 1 статья опубликована в зарубежном рецензируемом издании Scopus.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа включает в себя введение, пять глав, заключение, приложения и список литературы из 116 наименований, изложен на 122 страницах, содержит 10 таблиц, 74 рисунка.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КРЕПЛЕНИЯ ОБСАДНЫХ КОЛОНН В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ ПОВЫШЕННОЙ АГРЕССИВНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД И ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ

В связи с увеличением глубины бурения и вскрытия продуктивных залежей нефти и газа, повышается разнообразие и концентрации агрессивных солей в составе пластовых флюидов. Необходимо отметить, что около 70% нарушения герметичности эксплуатационных колонн, включая цементный камень, связано с действием солей в составе пластовых вод и углеводородах.

Пластовые флюиды содержат различные концентрации сероводорода, углекислого газа, сульфатов натрия и магния, хлоридов кальция и магния и других агрессивных компонентов. Наличие агрессивных солей осложняет процессы строительства скважин и уменьшают срок их эксплуатации, создает серьезную экологическую угрозу, оказывает разрушающее действие на цементный камень, обсадные колонны и окружающие скважину недра.

Нефтяная провинция Костанеро Боливара (ССВ) одно из крупнейших нефтяных месторождений в мире, расположено в округе Боливар, штат Сулия, самый западный штат в государстве Венесуэла. (рисунок 1). Поле простирается по обе стороны северо-восточного побережья залива Маракайбо, окруженного Кордильерской и Андийской горными системами. Начиная с северного края поля, который находится в 6 км к северу от города Пунта-Икотеа, месторождение простирается на 85,6 км. Данное месторождение содержит многопластовую залежь (более 300 пластов) и состоит из группы месторождений, запасы нефти которых составляют: Боливар – 8,3, Тихуана – 2,0 Бочакеро – 1,6, и Лагунльяс – 1,0 млрд.т., пластовые флюиды которых в насыщены сульфатами натрия и магния, хлоридами кальция и магния, а также имеют соляные купола, содержащие в основном NaCl.

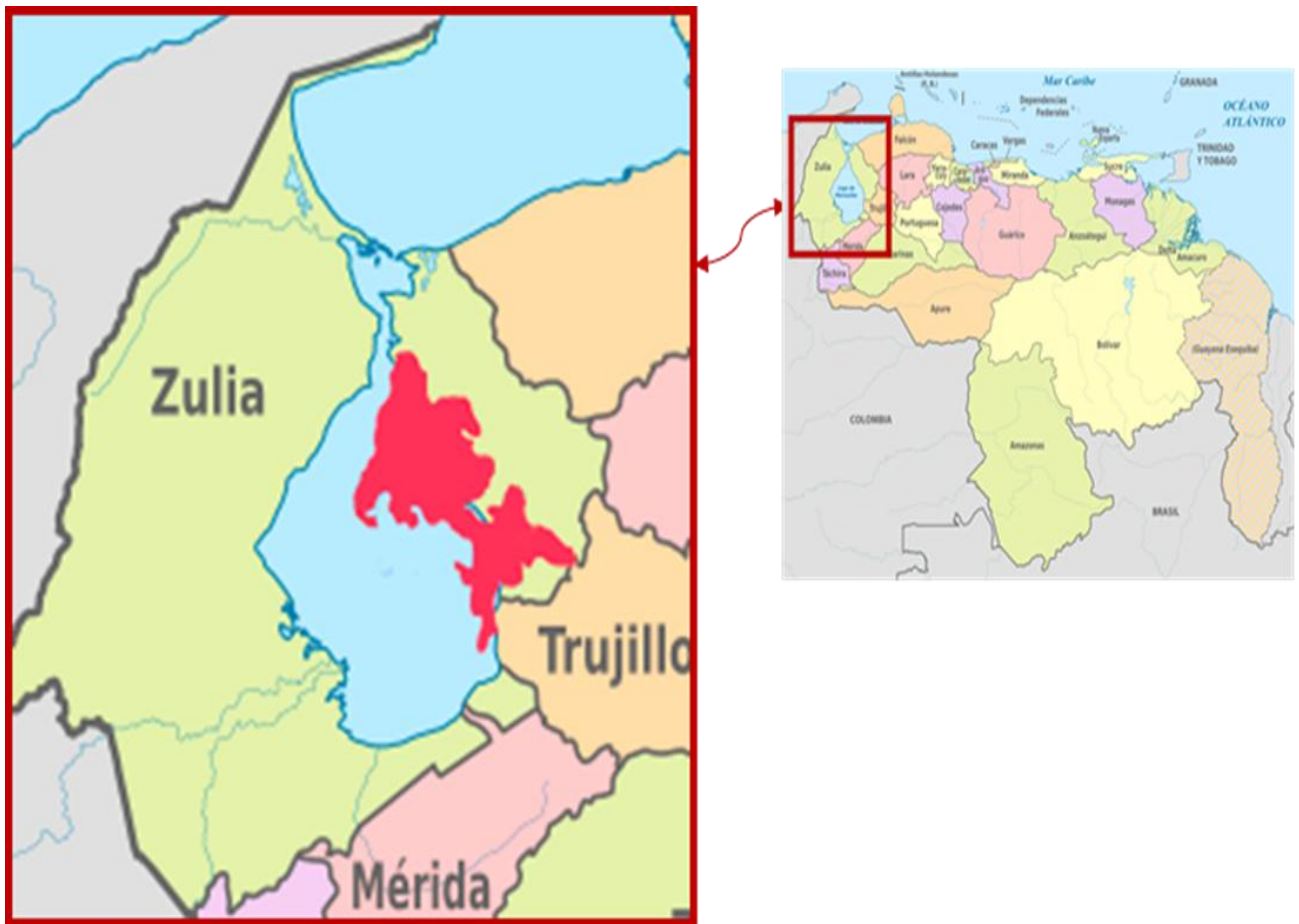


Рисунок 1 - Нефтяная провинция Костанеро Боливера (ССВ)

В России основными нефтегазодобывающими регионами с подомными проблемами являются Астраханское ГНКМ, Тимано-Печерская нефтегазоносная провинция, месторождения Красноярского края, Западной Сибири и др.

1.1 Материалы, используемые для крепления скважин в условиях коррозионного воздействия на цементный камень

Основной целью всех способов цементирувания обсадных колонн является предотвращения возможности любого движения газов или жидкостей через заколонное пространство из одного пласта в другой, кроме того, гарантирует длительную изоляцию продуктивных объектов от посторонних вод, таким образом защищает обсадную колонну от коррозии пластовой воды, увеличивая ее несущую способность и, соответственно безремонтный период работы скважины.

Поэтому при проектировании тампонажного состава, нужно основываться на критериях обеспечения соответствующей прочности цементного камня при изгибе и сжатии, герметичности, его стойкости к агрессивным средам,

На взгляд Доровских И.В. тампонажные материалы классифицируются по следующим признакам: по виду клинкера и составу основных компонентов; средней плотности тампонажного цементного раствора; температуре применения; устойчивости к воздействию агрессивных пластовых вод; и объемным деформациям при твердении. [39,66].

Тампонажными называются материалы, которые при затворении с водой образуют суспензии, способные в условиях скважины к структурообразованию, и превращаются в практически непроницаемое твердое тело. В качестве тампонажных материалов, применяемых для крепления скважин в условиях коррозионного воздействия на них, чаще всего используют специальные марки цемента.

Многочисленные исследования позволили рекомендовать для этих условий несколько видов цемента, принимая во внимание, что цементный камень контактирует с высоко агрессивными средами в скважинных условиях. По степени агрессивности их можно расположить в следующий ряд:

- газообразный сероводород и растворенный сероводород.
- соли магния (хлориды, сульфаты),
- растворенная уголекислота,
- сульфиды щелочных металлов,
- сульфаты (при невысоких температурах),
- растворы CaCl_2 (более 20 г/л), NaCl (более 100 г/л),
- кислые пластовые воды ($\text{pH} < 6$).

В этих средах цементный камень может подвергаться коррозии выщелачивания, кислотной коррозии, магниальной коррозии, кристаллизационной и другим видам коррозии. Исходя из этого в качестве тампонажных материалов, употребляемых для крепления скважин в условиях коррозии, нередко применяют специальные марки цемента.

По устойчивости к агрессивному воздействию пластовых агентов тампонажные цементы классифицируют на сульфатостойкие, стойкие по отношению к кислым (углекислым и сероводородным) водам, к магниальным и

к водам полиминерального состава. Существуют также цементы для применения в условиях, при которых не наблюдается агрессивного воздействия пластовых агентов [8,39,80].

Скорость коррозии цементного камня из портландцемента составляет порядка 7 мм/год (в динамических условиях), что в 7-14 раз быстрее, чем металла. Поэтому проблема защиты обсадных колонн от коррозии цементным кольцом является очень актуальной. Основной мерой защиты цементного камня от коррозии является создание условий, исключающих поступление в заколонное пространство скважины агрессивных пластовых флюидов и горных пород [38].

В силу широкого разнообразия геолого-технических условий бурения и крепления скважин возникает необходимость разработки ряда специальных тампонажных коррозионностойких вяжущих материалов.

Виды коррозионностойких тампонажных цементов

Коррозионностойкими именуются те цементы или смеси, камень из которых выделяется высокой устойчивостью против всех или хотя бы некоторых видов коррозии. В силу того, что в составе которых практически не содержится гидроокись кальция. Таким образом в условиях коррозионной агрессии наиболее известных являются шлакопесчаные цементы, пуццолановые цементы, шлаковые цементы, глиноземистые цементы.

- *Шлакопесчаные цементы*, которые получают через совместный помол портландцементного клинкера, гранулированных доменных шлаков в вяжущем составляет 30-60% и необходимого количества гипса. Шлакопесчаными цементами называют гидравлическое вяжущее вещество, состоящее в основном из шлака, который с ростом температуры повышает свою активность. Предназначены эти цементы для изоляции соленосных отложений при креплении нефтяных и газовых скважин.

В отличие от портландцементных и шлаковых цементов, при нормальных условиях они затвердевают очень медленно, но при температурах, равных или превышающих 100 ° С, процессы захвата и упрочнения усиливаются, образуя прочные камни, очень устойчивые в агрессивных средах, кроме того, они

отличаются меньшей водопотребностью и несколько замедленными сроками схватывания.

Для получения тампонажных цемента могут использоваться как гранулированные, так и комовые шлаки, однако предпочтение следует отдавать первым, особенно при температурах до 150° С. Для достижения качественных тампонажных цемента имеют значение степень и режим грануляции, условия хранения, температура шлака и др. Шлакопесчаный цемент в отличие от портландцемента не подвержен интенсивному загустеванию в течение продолжительного времени после затворения. Химико-минералогический состав шлака и способ его охлаждения обуславливают физико-механические свойства шлаковых цемента, сроки схватывания, подвижность, плотность, механическую прочность и т.д. [2,12,14,16,19,20,29,50,62,80].

Тем не менее один из основных недостатков шлаковых цемента является их высокая седиментация и непостоянство при обжиге состава входящих в них минералов.

- *Пуццолановые цементы* Их название связано с тем, что их основным компонентом являются рыхлые вулканические породы - пуццоланы, которая использовалась для производства гидравлического вяжущего цемента древними римлянами.

Существует два способа получения пуццоланового цемента, один из которых заключается в совместном измельчении гипса с гидравлической добавкой и от портландцементного клинкера, а другой способ заключается в отдельный помол этих компонентов, что, будучи смешанным приводит к образованию пуццоланового цемента.

Необходимо отметить, что в составе пуццоланового цемента обязательно должен иметь минеральных добавок, которые должны составлять как минимум 20%. добавки, которые могут использоваться, следующие:

- ✓ породы осадочного происхождения, такие как трепел или диатомит.

✓ активные минеральные добавки используют вулканические породы, такие как обожженную глину, глиеж (25-30%), топливные золы, трасс, туф (20-40%).

Чтобы связать гидроксид кальция, выделяемый во время гидратации цемента, определяется количество, которое вводится в материал, которое зависит от активности минеральной добавки, поскольку чем больше высокая активность добавки, тем меньше количество, которое необходимо для того, чтобы связать.

- *Шлаковые цементы.* получают путем совместного помола гранулированных доменных шлаков и добавок-активизаторов, таких как известь, строительный гипс и ангидрит. Еще один способ - просто смешать все эти заранее измельченные компоненты. Данный вид цемента не содержит клинкер, поэтому свойства шлаковых цементов существенно отличаются от свойств портландцемента.

Его разводят в пропорциях одна часть цемента к трем частям песка. Схватываться цемент должен не ранее чем через 30 минут и затвердевать не позднее чем через 12 часов после начала затворения, в сравнение с схватывание остальных цементов начинается через 2-3 часа после затворения. Следует отметить, что шлаковый цемент подразделять двух видов:

- ✓ известково-шлаковый в его составе присутствует от 10 - 30% извести, до 5% гипса.
- ✓ сульфатно-шлаковый в его составе от 15 - 20% гипса или ангидрида, до 5% портландцемента либо 2% извести.

На взгляд авторов А.И. Булатова, Н.А. Иванова, Д.Ф. Новохатского и др., более высокую стойкость к сероводородной агрессии проявляют цементы на основе доменных шлаков. Это обусловлено тем, что состав такого цемента представлен низкоосновными минералами, которые обладают высокой термодинамической устойчивостью, в том числе в условиях воздействия на них сероводорода [26,80].

- *Глиноземистый цемент* представляет собой быстродействующий гидравлический вяжущий материал, который получают путем тонкого

измельчения обожженной до спекания или сплавления богатой глиноземом сырьевой смеси. Состав смеси таков, что в готовом продукте преобладают низкоосновные алюминаты кальция. В качестве исходных материалов для получения глиноземного цемента используют известняк, известь или породы, с высоким содержанием глинозема (Al_2O_3). Химический состав такого цемента включает Al_2O_3 (минимум 35%), CaO (минимум 36%), SiO_2 (2 - 4%) и Fe_2O_3 (10 - 14%).

В зависимости от способа производства и химического состава смеси сырья минералогический его состав может существенно изменяться, но его наиболее важные соединения являются алюминаты кальция:

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA})$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_5\text{A}_3)$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{CA}_2)$.

Основной компонент является алюминат кальция, а в глиноземном цементе всегда присутствует один.

Таким образом, глиноземистые цементы делятся на:

- ✓ Высокоизвестковые, содержащие более 40% CaO , и
- ✓ Малоизвестковые, в которых CaO менее 40%.

В разные периоды затвердевания глиноземистый цемент имеет падения и подъемы, которые характеризует его прочность. Чем чаще наблюдается падение прочности, тем быстрее идет процесс гидратации на глиноземистом цементе.

Так известно, что весьма коррозионностойкими являются глиноземистые цементы, которых являются материалам относятся гипсо-глиноземистый цемент и смеси тампонажного портландцемента с 10—20% гипсоглиноземистого либо 5—10% магнезита или доломита, обожженных при температуре 700—900°C.

В ряде исследований коррозионной стойкости цементов, проведенных Ф.А. Агзамовым, А.М. Кузнецовым и др., где они использовали разные типы цементов, таких как пуццоланового, шлакопортландцемента, портландцемента, глиноземистого и алюминатно-силикатного, которые погружены в агрессивную среду в скважинных условиях с наличием в пластовой воде сероводорода и сульфат-ионов, показали следующие результаты:

Пуццоланового портландцемента и шлакопортландцемента после двух лет в этих условиях в силу того, что образовались многих трещин, заполненных гипсом, образцы были полностью разрушены.

Глиноземистый и алюминатно-силикатный цементы, после пяти лет испытаний в образцах наблюдалось большую высокую стойкость в силу того, что его разрушение было значительно меньшее в агрессивной среде, чем образцы, имеющие портландцементного основы.

На взгляд авторов В. С. Данюшевского и А. П. Тарнавского, в условиях невысоких температур наибольшей сероводородом стойкостью обладает глиноземистый цемент. Отсутствие в нем легкорастворимого, обладающего высокой реакционной способностью гидроксида кальция, наличие малорастворимого алюминия, а также плотноупакованных образований низкоосновных гидроалюминатов кальция придают цементному камню высокую коррозионную стойкость против сероводородной агрессии. Экспериментально установлено, что глиноземистый, а также гипсоглиноземистый цементы отличаются сравнительно большей коррозионной стойкостью и менее химически активны по отношению к сероводородсодержащему природному газу по сравнению с широко применяемыми тампонажными портландцементными. [33,34].

Анализ результатов исследований тампонажных цемента проведенных российскими и зарубежными учеными, позволяет утверждать, что несмотря на достаточно широкую гамму коррозионностойких тампонажных цемента, они в большинстве своем не всегда обеспечивают надлежащее качество крепления скважин в наличии в агрессивном пластовом флюиде и горных пород и имеют многократно большую себестоимость по сравнению к традиционным портландцементным составам [62].

Кроме того, что они имеют целый ряд существенных недостатков, которые относят: низкую стойкость к термической деструкции; высокая температура твердения; их прочностные характеристики уступают характеристикам стандартных тампонажных материалов; сложность регулирования реологических параметров раствора, плотности; низкую седиментационную устойчивость;

наличие клинкерной части в составе цемента; контракцию при твердении; стоимость их изготовления намного выше стоимости производства стандартных тампонажных материалов и т. д.

В этой связи возникает вопрос о необходимости получения коррозионностойких тампонажных составов на базе дешевых минеральных вяжущих веществ (портландцемента ПЦТ-1-50) для улучшения качества крепления скважин в условиях агрессивности горных пород и пластовых флюидов.

1.2 Воздействие химических реагентов на тампонажные растворы

Пластической прочности обычного тампонажного портландцементного раствора слишком мало, и его зачастую не хватает для того, чтобы устойчивости к коррозии в агрессивных средах, одним из путей увеличения пластической прочности является добавление в состав цементной смеси различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [55,71].

Одним из перспективных путей сохранения целостности цементного камня является добавить к цементным составам различного рода химических реагентов, в том числе и полимеров, которые позволяют управление физико-механическими свойствами тампонажного материала.

Факторы, на которых зависит механическая прочность крепи, являются следующие:

- вида цемента,
- водоцементного отношения,
- наличия химических добавок,
- условий твердения

Для предотвращения разрушения изнутри цементного камня при попадании агрессивных флюидов, важно, что в цементном камне сокращенным пористость, проницаемость и перелом, достигнув таким образом, что агрессивные флюиды не будут фильтроваться через них.

Исходя из вышеизложенного можно рассмотреть свойства кремнеземистые активные добавки, которые обеспечивают цемента, повышение прочности и

термостойкости и устойчивы к агрессивным водам, поглощением цемента свободной окиси кальция.

Кроме того, что использование кремнеземистые активные добавки к тампонажных растворов позволяет:

- получать седиментационноустойчивый тампонажный раствор с хорошими реологическими характеристиками.
- создать высокопрочный и непроницаемый цементный камень в скважинах с высокими забойными температурами.

- значительно повысить коррозионную стойкость цементного камня.

Некоторые реагенты, с которыми можно добиваться получения тампонажных материалов с высокими эксплуатационными свойствами являются:

- Пластификаторы: механизм действия пластификаторов заключается в уменьшении вязкости суспензии, для высокое качество отвердевшего цементного камня. Наиболее распространенными пластификаторами, являются пластификаторы на основе поликарбоксилатов, полинафталиновые сульфонаты, полимеламиновые и реагентов-пластификаторов органического характера, как конденсированная сульфитно-спиртовая барда (КССБ), лигносульфонатов и нитролигнинов.

- Реагенты-стабилизаторы: используются для снижения степени фильтрации и повышения стабильности системы, но необходимо учитывать концентрации полимеров, поскольку они даже небольшие концентрации вызывают резкое повышение вязкости системы. В основных полимерных виды являются следующие: Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), Оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ), Карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза (КМОЭЦ) и другие.

1.3 Разрушение цементного камня в условиях агрессивности горных пород и пластовых флюидов

Факторов, которые влияют на разрушение цементного камня, являются химическое взаимодействие между компонентами, которые составляют цементный камень с агрессивными веществами, находящиеся в окружающей

среде, таким же образом, влияют на физические факторы как попеременное замораживание и оттаивание, насыщение водой, увлажнение и высыхание и т. д.

Коррозия цементного камня и его последующее разрушение происходит в результате химического взаимодействия различных веществ с составляющими цементного камня и образования продуктов реакции. Химическая коррозия — это та, которая встречается чаще, чем другие виды коррозии, и производит более интенсивное разрушение в цементном камне. В этом виде коррозии агрессивными по отношению к цементному камню являются все кислоты и многие соли, присутствующие в пластовых флюидах.

Химическая стойкость цементного камня соединена со скоростью и глубиной коррозионных процессов, спровоцированный воздействия агрессивных газов и жидкостей на его составные части, главным образом на $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В исследованиях проведенные советскими учеными (А. А. Байковым, В. В. Киндом, В. Н. Юнгом, С. Д. Окороковым, В. М. Москвиным и др.), разрешили определить сущность коррозии цементного камня и рекомендовать методы борьбы с ней [28]. С точки зрения Москвина В.М., в соответствии с его основными характеристиками процессы коррозии делятся на три вида физико-химической коррозии бетона:

I - выщелачивание растворимых компонентов бетона;

II - образование растворимых соединений или продуктов, не обладающих вяжущими свойствами, в результате обменных реакций между компонентами цементного камня и жидкой агрессивной средой;

коррозия III вида характеризуется образованием и накоплением в бетоне малорастворимых солей, которые увеличиваются в объеме при переходе в твердую фазу.

Существует также классификация коррозии бетона по В. А. Кинду: коррозия выщелачивания; общекислотная; углекислотная; сульфатная; магниальная.

Известно, что в пластовых водах имеется достаточное количество солей агрессивных по отношению к цементному камню. К таким солям относятся:

- Сульфаты, которые много исследователей считаются, как солей самыми агрессивными

- MgSO_4 сульфат магния,
- CaSO_4 сульфат кальция,
- Na_2SO_4 сульфат натрия

- Хлориды, которые много исследователей считаются немного более агрессивным

- MgCl_2 хлорид магния,
- CaCl_2 хлорид кальция

Соляные коррозии происходит когда солевые растворы поступают в поры цементного, при начинающейся кристаллизации происходит испарение воды, которая выделяющиеся из раствора соединения, после чего начинается образование кристаллов внутри цементного камня до предела заполняющих поры, которые оказывают давление на стенки пор и капилляров, особенно сильным оказывается давление кристаллизации, когда образующиеся соли вначале безводны, а затем переходят в кристаллогидраты что может вызвать деформацию цементного камня, а его разрушение.

Разрушению структурных элементов цементного камня приходит, когда накопление малорастворимых солей кристаллизация вызывает значительных напряжений (расширения объёма в порах цемента) в стенках пор и капилляров.

По данным [25] при подсосе растворов разных солей 5 %-ой концентрации в течение 3 мес кристаллизационное давление может достигать: при Na_2SO_4 —4,4; MgSO_4 —3,6; NaCl —2,7; CaSO_4 —0,09 МПа.

Кристаллизация солей может происходить двумя способами:

1. Химическим взаимодействием агрессивной среды с компонентами цементного камня;
2. Подсосом извне соляных растворов.

И в том, и в другом случаях кристаллы соли выпадают в осадок, заполняя пространство пустоты в цементном камне, в начальном этапе это может позитивный процесс, ввиду того ведущий к уплотнению бетона и повышению его

прочности. Однако в последующем продукты кристаллизации настолько увеличиваются в объеме, что начинают рвать структурные связи, приводя к интенсивному трещинообразованию и многочисленным локальным разрушениям цементного камня.

Факторов детерминант в кристаллизационной коррозии является наличие в водных растворах сульфатов натрия, магния, кальция, способных образовывать кристаллы через при взаимодействии с трехкальциевым гидроалюминатом цемента.

Влияние хлоридов

Воздействие хлоридов наблюдается в условиях контакта со средой, отличающейся высоким их содержанием, такой как морская вода или соленая, а также когда при изготовлении тампонажного цемента используются загрязненные сырьевые материалы. Коррозии начинается с проникновением хлоридов, которые запускает с поверхности и продолжается внутри цементного камня. Время проникновения зависит от следующих факторов:

- Наблюдаемая относительная влажность.
- Концентрация хлоридов, контактирующих с цементного камня поверхностью;
- Проницаемость цементного камня;

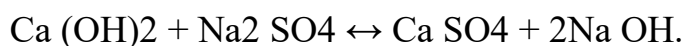
В силу того, что в цементном камне образуются легкодоступные пути для проникновения коррозионных веществ, процесс коррозии начнется и продолжаться с ускоренной скоростью. Хлорид при взаимодействии с цементным камнем вызывает такие явления, как вспучивание, поскольку это способствует взаимодействию щелочей цемента с заполнителями. В влияние хлоридов в цементном камне можно вызываются подобный эффекту выщелачивании, ввиду того, образование хлорокиси, вещества что приводит к серьезному разрушению и удаления цементного камня.

Хлористые соли, такие как хлорид лития (LiCl), хлорид калия (KCl), хлорид натрия (NaCl), хлорид кальция (CaCl_2), при контакте с цементным камнем вызывают ускорение процесса клинкерообразования, в силу того, что они

способствуют синтезу и разложению промежуточных соединений, ускоряют реакции в твердом состоянии и понижают температуру образования расплава и его вязкостью.

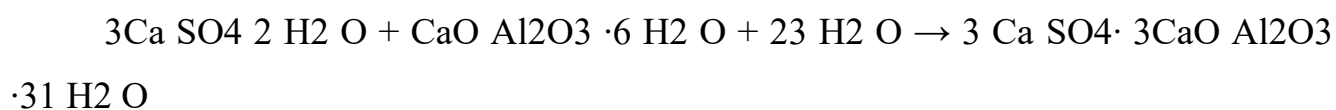
Влияние сульфата натрия Na_2SO_4

В контакте между цементным камнем и пластовые воде, которая содержит сульфат натрия (Na_2SO_4), то вначале с ним реагирует гидроксид кальция:



Гидроксид натрия (2NaOH)— является хорошо растворимым веществом, которое легко вымывается из цементного камня. Образование гипса может сопровождаться некоторым увеличением продуктов реакции.

Получающегося сульфат кальция и гидроалюмината взаимодействовать образующий гидросульфалюмината кальция, кроме того, гидросульфалюмината кальция образуется при взаимодействии гипса с твердыми фазами 3-х кальциевых гидроалюминатов.



Принимая во внимание что, микрокапилляры в цементном камне являются малые размеры, вызывают пропускать только чистую воду, и соли остаются в более крупных порах и капиллярах. Что приводит к постепенному накоплению солей в этих порах, после этого их растворы становятся насыщенными и кристаллизуются. Следует отметить, что разрушение цементного камня вызвано появлением значительного растягивающие напряжения в порах цементного камня, которая возникает вследствие давления кристаллов на стенки пор во время кристаллизации.

С точки зрения ряда исследователей [37]: основными условиями, приводящими к возникновению соляной коррозии, являются: наличие в грунте водорастворимых солей (особенно Na_2SO_4 , MgSO_4) в количестве более 1 % или высокий уровень грунтовых вод с минерализацией не менее 3 г/л.

Большая деформация цементного камня вызванный солями, такими как Na_2SO_4 , MgSO_4 , обусловлена увеличением объема твердых фаз в 1,5—3 раза и возникновением напряжений в вашем теле в десятки МПа, в результате неблагоприятных условий порак цементного камня, такие как температура и влажность, могут переходить соли Na_2SO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из безводных или маловодных форм в соединения с большим количеством молекул воды, на примере $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

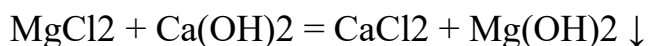
В исследовании Волженского А.В. показано [29], что цементного камня в пуццолановых портландцементях являются наименее стойкими в условиях солевой коррозии, поскольку, по их мнению, устойчивость цементного камня в условиях солевой коррозии связано с пористостью, чем меньше его пористость, особенно открытая, тем выше его стойкость.

Влияние солей магния

В грунтовых водах присутствуют соли магния MgCl_2 и MgSO_4 .

MgCl_2 хлорид магния

При действии хлорид магния на цементном камне происходит взаимодействие с гидроксидом кальция:



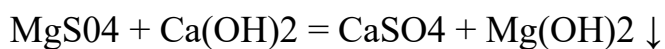
В зависимости от концентрации раствора MgCl_2 воздействие на цементный камень будет благоприятным или неблагоприятным.

При малых концентрациях раствора MgCl_2 , количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достаточно для нейтрализации и реакционная емкость раствора MgCl_2 низкая. Реакции между MgCl_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекают на поверхности цементный камень и происходит $\text{Mg}(\text{OH})_2$, который образует на поверхности цементного камня пленку, что способствует предохранению цементного камня от дальнейшего разрушения.

При больших концентрациях MgCl_2 количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не достаточно для нейтрализации, а реакционная емкость раствора MgCl_2 велика, вследствие этого раствор диффундирует внутрь в цементный камень.

MgSO₄ Сульфат магния

При действии сульфат магния на цементном камне происходит взаимодействие с гидроксидом кальция:



Взаимодействия между ионами магния с цементным камнем образуем малорастворимого в воде гидроксида магния, и это наряду с раствором сульфата магния реагирует и образуется малорастворимый гипс, что приводит к усиливая повреждение цементного камня, из-за увеличения объема 2,4 раза, вызванные кристаллизуется малорастворимых гипса в порах цементного камня.

В результате реакции Mg(OH)_2 образует пленку на поверхности цементного камня, плотность которой повышается с ростом концентрации раствора.

- Если концентрация раствора составляет 1–2 %, то формируется рыхлая, проницаемая для воды пленка;
- Если более высокой концентрации соли 5% и более образуется более плотная пленка гидроксида магния.
- Критическая концентрация определяется соотношением между суммарной поверхностью взаимодействия цементного камня и количеством раствора.

В анализ данных ее исследования взгляд автора Толыпина Н.М. в растворах хлорида и сульфата магния (MgCl_2 и MgSO_4) низкоосновные гидросиликаты кальция CSH(B) и ксонотлит корродируют более интенсивно, чем высокоосновные ($\text{C}_2\text{SH(A)}$ и $\text{C}_2\text{SH(C)}$). Это вызвано тем, что при взаимодействии низкоосновных вяжущих, особенно портландцемента с активными минеральными добавками, с растворами солей магния происходит быстрое разрушение цементного камня из-за образования недостаточно плотного защитного слоя гидроксида магния на его поверхности. При этом высокоосновные вяжущие, взаимодействуя с ионами магния, образуют слой продуктов коррозии, прежде всего брусита, который оказывает диффузионное сопротивление продвижению коррозии. [75].

Опыты Степановой В.Ф. показали, что высокой стойкостью в реакции с магниевыми солями обладают цементы, в которых отсутствует $\text{Ca}(\text{OH})_2$, кроме того, стойкость портландцемента и пуццоланового портландцемента практически одинакова, когда концентрации растворов солей до 5%.

По мнению Степановой В.Ф. что взаимодействие магниевых солей с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ связано с его увлечением бетоном и глубоким проникновением в соли, которые могут вызвать дополнительное разрушение бетона, причем цемент с большим запасом CaO в этих условиях более устойчив. Для защиты цементного камня от коррозии используют следующие приемы [6,73]:

- Правильный выбор цемента;
- Снижение проницаемости цемента;
- Снижение пористости цемента;

1.4 Постановка цели и задач исследования

Анализ современного состояния технологии крепления скважин в условиях агрессивного воздействия пластовых вод и горных пород указывает на необходимость дальнейших исследований с целью повышения качества и надежности крепи в этих условиях. Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ современного состояния разработки и методик оценки качеств коррозионностойких тампонажных материалов для строительства нефтяных и газовых скважин.
2. Разработать коррозионностойкие полимерцементные составы и провести экспериментальные исследования физико-механических и реологических свойств цементного раствора и камня.
3. Представить экспериментально-теоретическое обоснование факторов, определяющих формирование структуры цементного камня повышенной стойкости к агрессивному воздействию пластовых вод и горных пород.
4. Дать технико-экономическую оценку предложенным разработкам.

1.5 Выводы по первой главе

1. Анализ минеральных вяжущих веществ, используемых для цементирования скважин в агрессивных средах показывает, что наиболее распространенными и эффективными из них являются пуццолановый, шлакопортландцемент, портландцемент, глиноземистый и алюминатно-силикатный цементы.
2. Наиболее агрессивными флюидами по отношению к цементному камню являются сульфат магния, сульфат кальция, сульфат натрия, хлорид магния и хлорид кальция.
3. Для повышения эффективности строительства скважин в условиях повышенного агрессивного воздействия пластовых флюидов и горных пород необходимо продолжить исследования по разработке коррозионностойких составов тампонажных смесей.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В соответствии с поставленной целью и задачами работа включает в себя теоретические и экспериментальные исследования. В целом метод исследования можно охарактеризовать как экспериментально-теоретический.

Разрабатываемые тампонажные смеси формируются на основе наиболее распространенного тампонажного портландцемента ПТЦ-50-1 и включают в себя добавки органо-минерального состава, обеспечивающие коррозионную стойкость цементного камня, как в минерализованных средах, так и на контакте с соляными породами. От формируемого в результате цементного камня требуется достаточная прочность на изгиб и сжатии, высокая скорость набора прочности, низкая проницаемость.

Управление технологическими характеристиками тампонажного раствора и цементного камня осуществляется изменением водо-цементного отношения (В/Ц), а также изменением концентрации наполнителей.

2.1 Методика определения физико-механических свойств тампонажных суспензий и цементного камня

При проведении лабораторных исследований испытания физико-механических свойств тампонажных смесей проводились согласно ГОСТ 26798.1-96, по методике, изложенной в работах [35, 44, 48, 52, 72, 74, 84, 99].

Плотность тампонажного раствора является одной из важнейших его характеристик, от которой зависит гидростатическое давление в скважине, условия вытеснения бурового раствора и давление в насосах в конце цементирования. Плотность зависит от водоцементного отношения и является единственным параметром, контролируемым в процессе цементирования. Колебания плотности указывают на изменение В/Ц, что, в свою очередь, вызывает нежелательное изменение других его свойств. Гидростатическое давление, создаваемое в скважине цементным раствором не должно значительно превышать пластовое давление во избежание осложнений (кольматация продуктивного пласта, гидроразрыв пластов).

Плотность цементных растворов определялась с помощью рычажных весов ВРП-1М.

Растекаемость тампонажного раствора определялась с помощью конуса АЗНИИ вместимостью 120 см³, устанавливаемого на стекло, под которым лежит бумага с концентрическими окружностями, нанесенными через 5 мм. Диаметр наибольшего круга 250 мм, наименьшего 100 мм, для установки конуса диаметр круга должен быть 64 мм. С помощью регулировочных винтов, служащих одновременно и опорами прибора, круг устанавливают в горизонтальном положении. При отсутствии прибора можно использовать обычное стекло толщиной 4 мм, со стороной квадрата 400 мм. Перед проведением испытания внутренняя поверхность конуса и стекло должны быть сухими. Для определения растекаемости берут 300 г цемента, высыпают в сферическую чашку, вливают 150 см³ воды, перемешивают 3 мин. (± 5 с), заполняют конус до верхнего кольца, резко его поднимают и отсчитывают по шкале прибора или линейке средний диаметр расплыва в двух взаимно перпендикулярных направлениях, результат округляется до 1 мм.

За растекаемость принималось среднеарифметическое значение результатов двух измерений, расхождение между которыми не превышало 10 мм.

Измерение сроков схватывания осуществлялось по методике акад. П.А. Ребиндера, с помощью прибора Вика.

Перед началом анализа кольцо прибора и пластинку к нему смазывают тонким слоем солидола или техническим маслом. Затем пробу раствора, оставшуюся после определения растекаемости и плотности, интенсивно перемешивают в течение 30 секунд и заливают в кольцо до верхнего края надставки. Через 1 час после затворения избыток раствора снимают вровень с краями кольца смоченной в воде металлической линейкой и оставляют кольцо при комнатной температуре. Первое погружение иглы прибора в цементное тесто производится не позднее 1 ч 30 мин. при подборе новой рецептуры, в дальнейшем, через каждые 15 мин. При известных сроках начала схватывания, например, 4 ч и стандартных материалах первое погружение иглы прибора

производится не позднее 2 ч 30 мин. При испытании быстросхватывающихся смесей первое погружение иглы производится через 30 мин., затем через каждые 10 мин [101].

Началом схватывания считается время, прошедшее от начала затворения (момент приливания воды) до того момента, когда игла не будет доходить до дна пластинки на 1-2 мм. Концом схватывания считается время от начала затворения до того момента, когда игла будет опускаться в тесто не более чем на 1 мм.

В практике измерения подвижности тампонажных цементных растворов широкое применение нашел метод определения условной вязкости по сопротивлению, оказываемому цементным раствором перемешиванию лопастной мешалкой при усредненно-постоянном, но не измеряемом градиенте скорости деформации (интенсивности перемешивания). Получаемую при этом методе величину называют обычно консистенцией и выражают в пуазах. Приборы, называемые консистометрами, градуируют по истинно-вязким жидкостям. При этом величина консистенции, выражаемая в пуазах, показывает, что данный цементный раствор оказывает такое же сопротивление перемешиванию, как и истинно-вязкая жидкость с вязкостью, численно равной консистенции при той же интенсивности перемешивания.

Консистенция представляет собой эффективную вязкость, измеренную при неизвестном, но ограниченном градиенте скорости деформации и неопределенной степени разрушения структуры. В течение индукционного периода для большинства применяющихся тампонажных растворов интенсивность перемешивания, применяемая обычно при испытании в консистометре, обеспечивает, вероятно, степень разрушения структуры, близкую к практически полному разрушению. Однако, если структура образуется достаточно быстро, степень ее разрушения уменьшается и становится неопределенной.

Таким образом, консистометрия позволяет получить данные об относительной величине эффективной вязкости и ее изменении во времени в ограниченных условиях эксперимента. Эти данные могут характеризовать

степень прокачиваемости цементного раствора и время ее сохранения ниже заданного уровня [89].

Условием практической применимости этого метода является соответствие кинематических условий консистометра условиям в скважине при цементировании. Неопределенность градиента скорости деформации в том и другом случаях вызывает необходимость применения для характеристики процесса движения более обобщенных показателей, например энергетических.

Консистенция цементного теста определялась с помощью консистометра ЗМ 1002. Скорость вращения рамки составила 30 с^{-1} , при $t^0=22^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении.

Вследствие сильной развитой межфазной поверхности тампонажные растворы являются агрегативно неустойчивой системой, что приводит к оседанию (седиментации) твердых частиц под действием их силы тяжести или избыточного гидравлического давления с выделением воды вверх. И как следствие, различная прочность тампонажного раствора и проницаемость цементного камня по высоте, образование продольных каналов и водяных «поясов», снижающих герметичность затрубного пространства. При повышенных температурах и давлениях седиментационная устойчивость увеличивается [87].

Седиментационную устойчивость тампонажных растворов характеризуют коэффициентом водоотделения [23,26].

Коэффициент водоотделения определялся следующим образом. Готовилось 600 см^3 тампонажного раствора, который заливался в два мерных цилиндра объемом по 250 см^3 каждый. Для предотвращения испарения жидкости мерные цилиндры закрывались сверху смоченной в воде фильтрованной бумагой, после чего их оставляли в покое на 3 часа.

По истечении этого времени по делениям цилиндров определялся объем воды, выделившийся в верхней части каждого из них. Коэффициент водоотделения определялся по следующей формуле [74]:

$$B=(V_1-V_2)/V_1, \quad (2.1)$$

где V_1 – исходный объем тампонажного раствора, см³; V_2 – объем осевшего тампонажного раствора, см³.

По результатам оценки седиментационной устойчивости тампонажного раствора, полученным в двух цилиндрах, рассчитывалось среднее арифметическое значение коэффициента водоотделения.

После структурно-реологических исследований образцы разработанных составов в соответствии с ГОСТ 27677 – 88 "Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний", погружались на 13, 21 и 35 суток в воду и в агрессивные среды концентрации 3% и 5%, представленные сульфатом и хлоридом натрия, хлоридом магния и кальция (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 - Подготовка образцов и их хранение в агрессивных средах

Прочность цемента — одна из наиболее важных его физико-механических характеристик, от которой во многом зависит качество крепления скважин.

Прочностные показатели цемента определяют, испытывая затвердевшие образцы из цементного раствора в установленные сроки твердения. При этих испытаниях мы уже имеем дело с продуктом химического взаимодействия с водой, протекающего при гидратации цемента, поэтому на получаемые прочностные показатели цементного раствора, его физические характеристики и др. оказывают влияние условия, при которых происходят эти химические процессы.

В связи с этим в стандартах на методы испытаний цемента строго регламентируются водо-цементное отношение, условия приготовления, уплотнения и твердения испытываемых образцов, сроки их испытания, состав раствора, размеры образцов.

При испытании на изгиб применяют образцы-балочки в виде призм, чаще всего размером 4х4х16 см. Для этих целей форму для изготовления образцов устанавливают на горизонтальной поверхности. Внутреннюю поверхность формы и поддона смазывают тонким слоем солидола или техническим маслом. Чтобы вода не вытекала из-под формы, стенки ее с наружной стороны в нижней части также смазывают. Затем берут расчетное количество воды и цементного порошка, перемешивают в течение 3 мин., и при непрерывном перемешивании разливают в формы. Через 1 час избыток раствора срезают металлической линейкой.

Предел прочности цементного камня на изгиб и сжатие определялся с помощью полуавтоматического прессы Controls (Максимальное усилие на изгиб – 15 кН, на сжатие – 250 кН). Формы испытываемых образцов цементного камня представлены на рисунок 2.2.

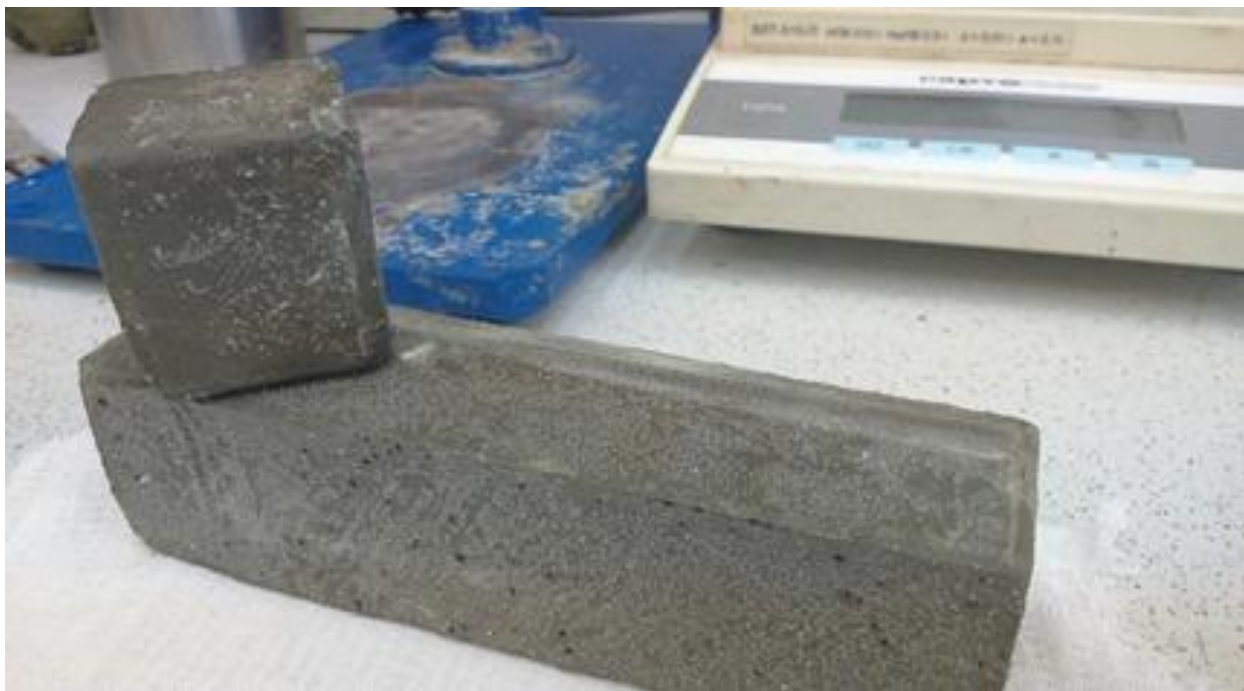


Рисунок 2.2 -Образцы цементного камня для исследования прочности на сжатие и изгиб

Испытания камня на сжатие проводились по ГОСТ 310.4. Прочность на сжатие $R_{сж}$, МПа, образца вычисляют по формуле

$$R_{сж} = P_{сж} / S, \quad (2.2)$$

где $P_{сж}$ - разрушающая нагрузка, Н;

S - площадь поперечного сечения образца, м^2 .

За прочность на сжатие принималось среднеарифметическое значение результатов испытаний всех образцов.

Прочность сцепления тампонажного камня с солью определялась методом, разработанным в СПГУ. Метод заключается в следующем. В кювету диаметром 70 мм и высотой 50 мм заливается приготовленная цементная смесь, после чего в центр опускается соляной керн, имеющий диаметр 40 мм, выбуренный из солевого блока (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 - Выбуривание образцов соли (NaCl) для исследования контактной прочности тампонажных составов

После затвердевания цементного камня через определенное время начинаются испытания. С помощью гидромеханического прессы создается давление на цилиндрический образец. Давление, при котором происходит выдавливание образца (максимальное давление по показаниям гидравлического прессы) будет равно сдвиговому напряжению $\tau_{сд}$, рассчитанному, соответственно, через площадь контакта цемента с соленым цилиндром.

Прочность при сдвиге $\tau_{сд}$, образца вычисляют по формуле

$$\tau_{сд} = P_c / S \quad (2.3)$$

где P_c – сдвиговая нагрузка, Н;

S - площадь контакта соляного зерна с цементом, m^2

На рисунок 2.4 представлены образцы форм, для исследования адгезии цементного камня с солью.



Рисунок 2.4 - Формирование контакта цилиндрических образцов соли с тампонажной смесью

Исследования пористости цементного камня проводилось на рентгеновском томографе SkyScan 1172 (источник рентгеновского излучения: 20-50 кВ. Пространственное разрешение: 6-30 мкм. Максимальный размер объекта: 5-30 мм по длине, 50 мм по диаметру).

2.2 Методика теоретических исследований

Методика теоретических исследований базировалась на анализе теоретических воззрений в этой области и на анализе экспериментальных исследований, полученных лично автором. Экспериментальные исследования были направлены на подтверждение теоретических представлений о влиянии пористости цементного камня на процессы его гидратации и структурообразования. Анализ процессов твердения разработанных составов основывался на оценке результатов лабораторных исследований микроструктуры цементного камня на сканирующем электронном микроскопе XSM «Хитачи» (угол сканирования 30° , ускоряющее напряжение 25кВ), а также общепринятых подходах к управлению физико-механическими свойствами тампонажных систем. В качестве базы сравнения использовались результаты, полученные для обычного тампонажного портландцемента цемента (ПТЦ-1-50) стандартного водо-цементного отношения ($B/C = 0,5$).

2.3 Планирование экспериментов и анализ результатов экспериментальных исследований

Все эксперименты можно условно разбить на две группы [75]. К первой одной относят те, в которых нужно решить вопрос о наилучшем расположении экспериментальных точек в пространстве независимых переменных. Такие задачи предложено называть пространственно локализованными, или статическими. К динамическим относят те задачи, в которых приходится заботиться о стратегии исследования в целом, полагая, что в этом случае исследование распадается на серию последовательно проводимых локальных экспериментов.

Чтобы предлагаемый раствор выполнял все требуемые функции, следует предусмотреть возможность регулирования его параметров. Это достигается путём ввода дополнительных реагентов.

Исследования сложных многокомпонентных систем включает построение графиков и диаграмм, каждая точка которых выражает единичный состав рассматриваемой системы, что позволяет решать задачу оптимизации

соотношения компонентов для достижения заданных свойств. При этом грамотно составленное планирование эксперимента позволяет [69]:

- за счёт проведения многофакторного эксперимента получать выигрыш в дисперсии, в результате чего меньшим количеством опытов удаётся добиться нужной точности результата;
- равномерно “размазывать” по области факторного пространства количество информации, что упрощает нахождение интересующего исследователя участка. План эксперимента, обладающий таким свойством, носит название ротатабельного;
- получать ортогональные планы, для которых характерна однозначность построения модели за счёт независимой оценки коэффициентов регрессии. Это имеет большое значение при представлении, хранении и интерпретации результатов исследования;
- осуществлять рандомизацию условий проведения эксперимента относительно сопутствующих, спонтанно изменяющихся и неконтролируемых факторов, что устраняет или снижает систематические ошибки;
- снижать коррелированность параметров модели, что позволяет избавиться от ошибок при интерпретации результатов исследования. Коррелированность параметров определяется, с одной стороны, структурой выбранной модели (модели для описания одного и того же процесса можно выбирать по-разному), а с другой — расположением экспериментальных точек.

Планирование эксперимента применяется не только в тех областях, которые связаны с натурными экспериментами, но и для организации вычислительного процесса, где необходимо, как минимум, систематизировать порядок проведения некоторых действий и, как максимум, оптимизировать этот порядок.

Таким образом, в работе [41] планирование эксперимента в том числе применяется при построении и оптимизации алгоритмов других методов расчета, значительно увеличивая их эффективность (например, численное

дифференцирование) или оказывая неоценимую помощь в смысле стройности построения алгоритмов (например, критерии рандомизации).

Широкое развитие компьютерных программ позволяет в удобной форме пользоваться достижениями математической статистики, значительно упрощая операцию планирования эксперимента и обработки результатов. В настоящей исследовательской работе была использована математическая программа Statgraphics компании “Statistical Graphics Corp.”.

Чтобы провести планирование эксперимента в Statgraphics требуется указать диапазоны рациональных концентраций реагентов, после этого следует провести уточнение подходящего тип плана, в результате чего программа генерирует рабочую таблицу для проведения эксперимента.

Полученные в лаборатории параметры вносятся в Statgraphics, затем появляется возможность анализа результатов, на основе которого выполняется подбор концентраций реагентов для достижения требуемых параметров.

Описание работы с программой и реальные примеры обработки данных представлены в источнике [61].

Данные, полученные в результате проведения лабораторных исследований, обрабатывались методами математической статистики. При измерении параметров тампонажной композиции выделялись систематические и случайные погрешности. При этом необходимое и достаточное количество повторных замеров (n) определялось из известных выражений

$$B = \frac{t}{\sqrt{n}} \cdot \nu, \quad (2.4)$$

$$n = \frac{t^2 \nu^2}{B^2}, \quad (2.5)$$

где B – допустимая ошибка; ν - коэффициент вариации; t – критерий Стьюдента, выбираемый по стандартной таблице в зависимости от величины принятой доверительной вероятности (α).

Величина допустимой ошибки в бурении обычно принимается равной $3 \pm 10\%$ [4]. При проведении экспериментов автором принята величина $B = 6\%$. Коэффициент вариации получен по серии предварительных замеров и составил $\nu = 7\%$, значение критерия Стьюдента при $\alpha = 0,05$ равно 2. Отсюда определялось число измерений $n = \frac{4 \cdot 36}{49} = 3$.

Так как при создании новых рецептур тампонажных систем в лабораторных условиях большое количество экспериментов существенно увеличивает время проведения исследований, то используют методики, основанные на эмпирических формулах, расчеты параметров для конкретных месторождений и реагентов. Такие формулы в дальнейшем позволяют обеспечить рациональную проводку скважины. Основные способы их получения заключаются в обработке большого массива промысловых данных. Их анализ представляет определенную трудность. В этой связи известны программы, позволяющие быстро и качественно обрабатывать большие объемы информации, получая общие закономерности в виде математических выражений.

С помощью программы TableCurve 2D v5.01 компании SYSTAT Software Inc. можно существенно сократить количество экспериментов. Предлагается использовать эту программу для получения математической модели, описывающей кинетику изменения размеров частиц водонабухающего полимерного реагента акрилового ряда.

Нелинейная модель для стандартной матрицы планирования описывается следующим уравнением регрессии с учётом взаимодействия двух факторов:

$$Y = b_0 + b_1 \bar{x}_1 + b_2 \bar{x}_2 + b_{12} \bar{x}_1 \bar{x}_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 \quad (2.6)$$

где $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}$ - коэффициенты нелинейного уравнения,

$$\bar{Y}_I = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i}{N}; \quad (2.7)$$

где $\bar{Y}_i$ – среднее значение исследуемого параметра,

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{Y}_i}{N}; b_i = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{x}_{ij} \bar{Y}_i}{N}; \quad (2.8)$$

где $\bar{x}_{ij}$ – кодированное значение уровней варьирования,

Для оценки коэффициентов полинома вида (2.6) следует пользоваться более сложными планами, чем планы первого порядка. Это обусловлено тем обстоятельством, что помимо информации о коэффициентах при линейных членах и членах, учитывающих эффект взаимодействия, необходимо оценить коэффициенты b_{ij} при квадратичных членах аппроксимирующего полинома. Планы этого типа называются планами второго порядка.

Обработка результатов эксперимента производится по следующей схеме:

1) На основании данных параллельных наблюдений оценивается дисперсия воспроизводимости D_{yi} для каждой строки плана, а затем в соответствии определяется критерий равноточности G , осуществляется проверка однородности дисперсий:

$$G = \frac{D_{y_{\max}}}{\sum_{i=1}^N D_{y_i}}, \quad (2.9)$$

$$D_{y_i} = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

$$\bar{y}_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m y_{ij}$$

где; m — число параллельных измерений в i -ом опыте, N — число опытов.

Рассчитывается погрешность опыта D_{y_0} :

$$\sigma_{y_0}^2 = D_{y_0} = \frac{1}{mN} \sum_{i=1}^N D_{y_i}, \quad (2.10)$$

где $mN = n$ — общее количество измерений.

2) С помощью метода наименьших квадратов определяются коэффициенты аппроксимирующего полинома:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_i x_i^2, \quad (2.11)$$

где x_i — влияющие факторы в безразмерной форме (независимые переменные).

3) Производится проверка гипотезы об адекватности модели, исходя из критерия Фишера.

4) Проверяется значимость коэффициентов полинома, из рассмотрения исключаются незначимые коэффициенты, и осуществляется повторная проверка адекватности модели.

Анализ результатов эксперимента завершается интерпретацией модели в терминах объекта исследования. Прежде всего, выясняется, в какой мере каждый из факторов влияет на функцию отклика. Коэффициенты полинома (2.10) при отсутствии других членов являются частными производными функции отклика по соответствующим переменным, и, следовательно, значение данных коэффициентов служит количественной мерой, оценивающей влияние факторов: чем больше коэффициент b_i , тем сильнее это влияние. Знак коэффициента позволяет судить о характере зависимости функции отклика от соответствующих факторов. Затем следует проанализировать эффект парных взаимодействий, которые возникают в том случае, если эффект от влияния одного фактора зависит от уровня, на котором находится другой фактор. При этом тенденция изменения отклика может стать обратной. Коэффициенты при квадратичных членах b_{ij} характеризуют степень нелинейности функции отклика: чем больше b_{ij} , тем существеннее нелинейность.

2.4 Выводы по второй главе

1. При проведении экспериментов необходимо прибегать к методам математической статистики, что позволит существенно сократить количество планируемых экспериментов без ущерба точности.
2. Обработка результатов лабораторных исследований, производимая при помощи специализированного программного обеспечения, повышает достоверность анализа эффективности разработанных составов.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ АГРЕССИВНОСТИ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ

3.1 Экспериментальные исследования свойств тампонажных смесей на основе минеральных вяжущих веществ с низким содержанием дисперсионной среды

Очевидно, что для снижения деструктивного воздействия агрессивных флюидов на цементную оболочку необходимо минимизировать проницаемость цементного камня путем сокращения объема порового пространства и тем самым повысить его прочность. Выделяют следующие способы увеличения прочности крепи:

- снижение водоцементного отношения;
- введение кольматирующих добавок;
- применение вяжущих повышенной дисперсности;
- использование более высоких марок цемента.

В практике цементирования обсадных колонн показатель водоцементного отношения, как правило, принимается от 0,5 до 1,0 и более, для обеспечения прокачиваемости тампонажных составов в сложных геологических и термобарических условиях в скважинах. Однако, при этом ухудшаются не менее важные показатели крепи, такие как прочность и проницаемость, что существенно отражается на ее герметичности (рисунок 3.1) [57].

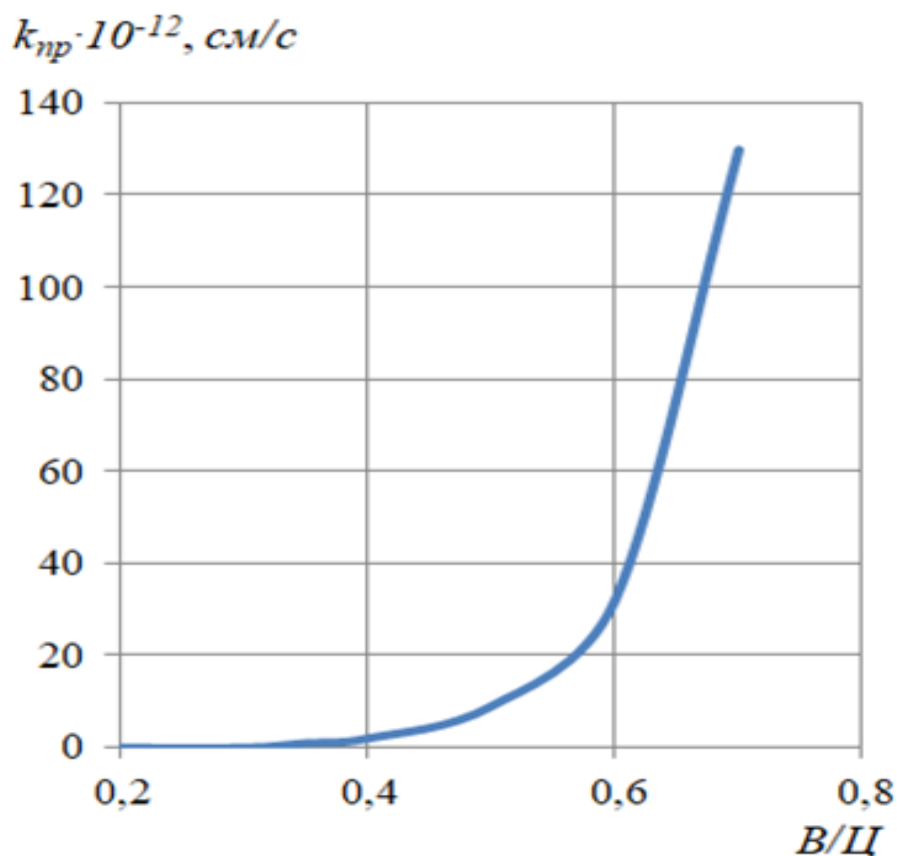


Рисунок 3.1 - График зависимости проницаемости цементного камня от водоцементного отношения

Установлено, что резервом повышения прочности цементного камня, является использование тампонажных растворов со сниженным водоцементным отношением.

Однако, уменьшение водоцементного отношения резко снижает подвижность цементного раствора, при этом стандартная растекаемость (по конусу КР-1 должна быть не менее 20 см). Для достижения этого показателя подвижности при низких значениях водоцементного отношения в состав тампонажной смеси вводят пластифицирующие добавки, большинство из которых относятся к поверхностно-активным веществам.

Для исследования в качестве реагента-пластификатора по различным причинам (доступность, отсутствие токсичности, растворимость в большинстве органических растворителей и в воде, хорошие адгезионные свойства, стабильность свойств и т.д.), был выбран высокомолекулярный полимер – поливинилпирролидон (ПВП), способный повышать подвижность, однородность,

текучесть бетонной смеси, несколько повысить прочность бетона и его водонепроницаемость.

Исследования проводились с использованием следующих тампонажных материалов:

- Портландцемент ПЦТ-50-1.
- Высокомолекулярный поливинилпирролидон (ПВП).
- Понижитель водоотдачи-КМЦ, КССБ.
- Пеногаситель Октанол-1.
- Пластификаторы - Пласбет, Катамин АБ.
- Наполнитель – кварц тонкомолотый.

В таблице 3.1 представлены результаты исследований растекаемости цементного раствора.

Таблица 3.1 - Растекаемость цементного раствора

Состав №	Содержание ПВП, %	В/Ц	растекаемости
ПВП=0	0	0,35	6
		0,4	6,5
		0,45	10,8
		0,5	16,8
		0,55	26,3
ПВП=0,8%	0,8	0,35	6
		0,4	11
		0,45	17
		0,5	26
ПВП=1%	1	0,35	6,5
		0,37	10,5
		0,4	16,8
		0,45	30

Как видно из таблицы 3.1 и рисунок 3.2 введение реагента – пластификатора ПВП в состав цементного раствора (1%) обеспечивает его подвижность при снижении водо-цементного отношения до 0,45-0,4.

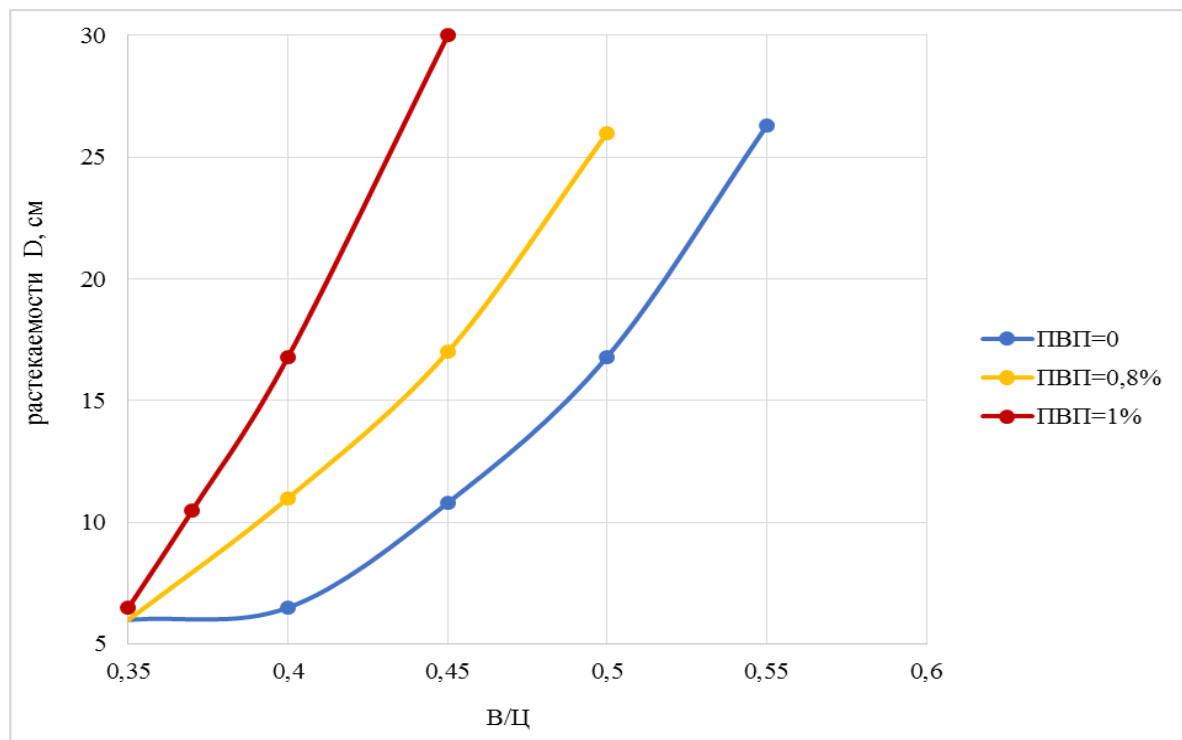


Рисунок 3.2 - Растекаемость цементного раствора в зависимости от В/Ц и концентрации полимера

Таблица 3.2 - Оптимальные составы по растекаемости

№	В/Ц	Состав, % (массовая доля)			Добавки, % (от массы вяжущей смеси)					Растекаемость, см.
		ПЦТ-1-50	Кварц молотый пылевидный	Кагамин АБ	Поливинил- пирролидон (ПВП)	Карбокси- метил- целлюлоза (КМЦ)	Конденсирован- ная сульфит- спиртовая барда (КССБ)	1-Октанол	ПЛАСБЕТ	
1	0,5	70	30	0,25	-	-	0,7	-	-	21,04
2	0,5	70	30	-	0,25	-	1,5	-	-	20,50
3	0,5	70	30	-	-	0,25	1,5	-	-	20,44
4	0,5	70	30	0,25	0,25	-	1	-	-	20,50
5	0,5	70	30	-	0,25	-	-	0,02	-	20,13
6	0,5	70	30	-	0,25	-	-	0,03	-	20,25
7	0,45	100	0	-	0,25	-	-	0,025	0,9	20,75
8	0,45	100	0	-	0,25	-	0,5	0,01	-	21,00
9	0,45	100	0	-	0,25	-	-	-	-	19,58
10	0,4	100	0	-	0,25	-	-	0,025	0,99	20,75

Примечание: насыщенным зеленым цветом обозначены строки составов с низким пенообразованием.

Для предупреждения затвердевания цементного раствора в обсадной колонне необходимо, чтобы снижение водо-цементного отношения не привело к данному осложнению. В таблица 3.3. представлены результаты лабораторных исследований сроков схватывания тампонажных смесей в зависимости от содержания ПВП и водо-цементного отношения.

Таблица 3.3 - Сроки схватывания тампонажных смесей

Состав №	Содержание ПВП, %	В/Ц	Начало схватывания, час	Конец схватывания, час
I	0	0.37	4,5	7,0
		0.40	6,0	8,5
		0.45	6,5	9,5
		0.50	8,0	10,5
II	0.8	0.37	5,5	8,0
		0.40	6,0	9,0
		0.45	6,5	9,5
		0.50	8,5	11
III	1	0.37	6,5	9,0
		0.40	7,0	9,5
		0.45	8,0	11
		0.50	9,5	12

Из таблицы видно, что реагент-пластификатор является также замедлителем твердения и даже при низких значениях В/Ц обеспечивает сроки схватывания цементного раствора, достаточные для проведения всех операций цементирования: приготовление и закачку цемента, его продавку.

Для сохранения подвижности цементных растворов при сниженном В/Ц отношении были использованы поверхностно-активные вещества, которые, однако приводят к вспениванию цемента. Для борьбы с таким явлением в составы вводятся пеногасители, например такие, как спирт октанол. Пеногасители проникают в пленку пены и распространяются по ее поверхности, что создает разность межфазного натяжения и дестабилизирует пленку, вызывая разрушение пены.

Так как растекаемость это очень условный критерий, необходимо более надежно определять способность тампонажного раствора к прокачиванию, для этого в случае приемлемых результатов исследования цементных растворов на растекаемость и пенообразование (№ 6, 7, 10 в таблице 3.2) проводилась оценка основных структурно-реологических показателей тампонажных составов, к которым относятся: сроки схватывания (таблица 3.4), консистенция и пластическая прочность и растекаемость (рисунок 3.3, 3.4 и 3.5).

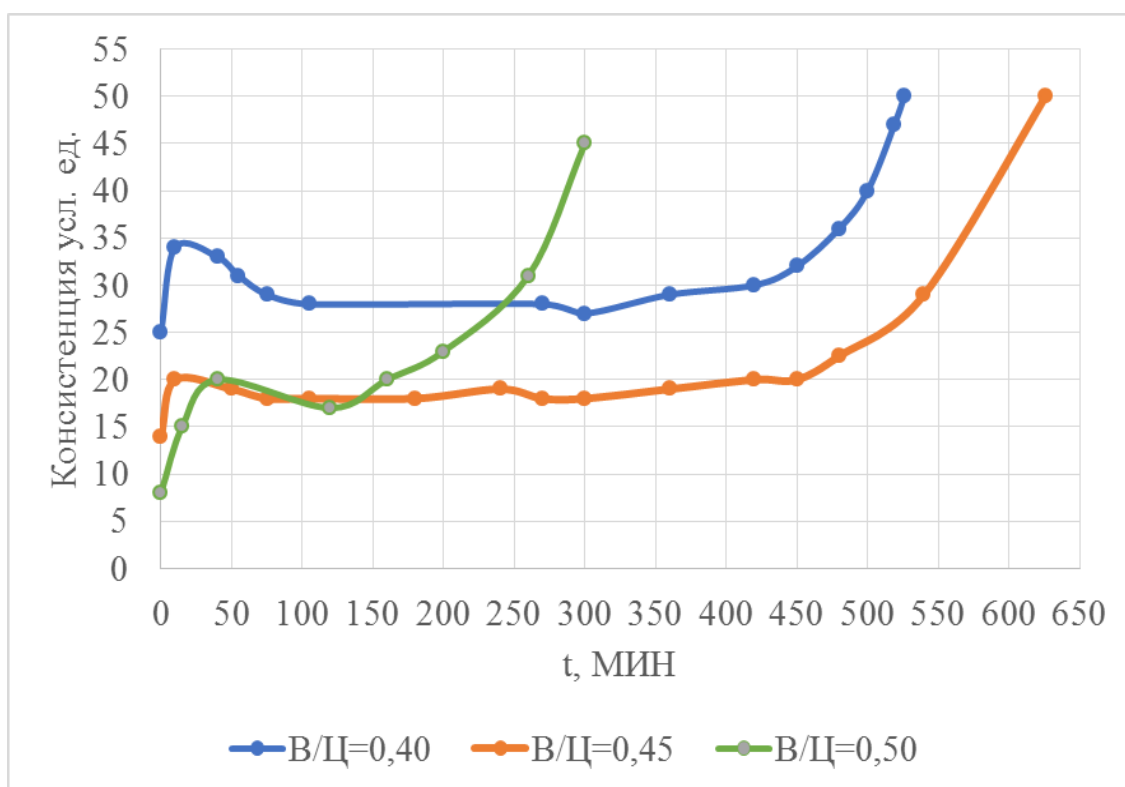


Рисунок 3.3 - Изменение консистенции растворов до и после введения ПВП

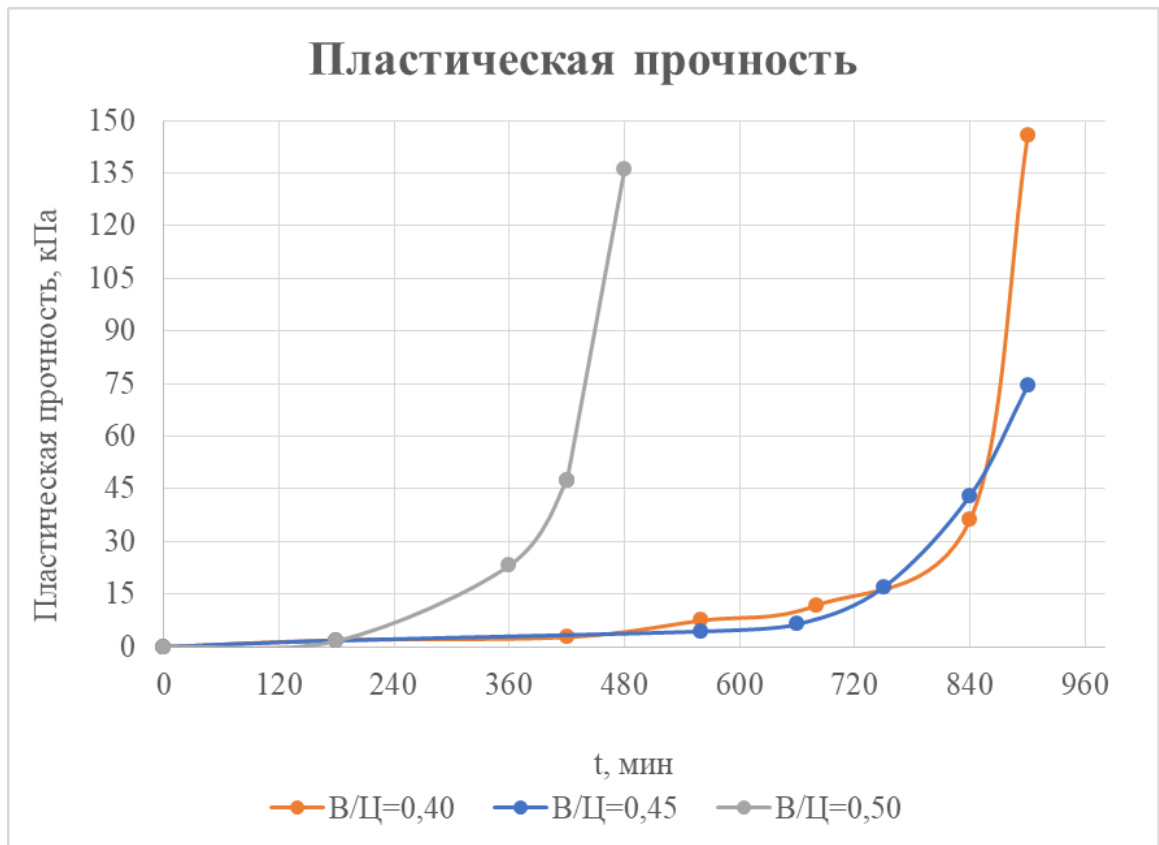


Рисунок 3.4 - График изменения пластической прочности

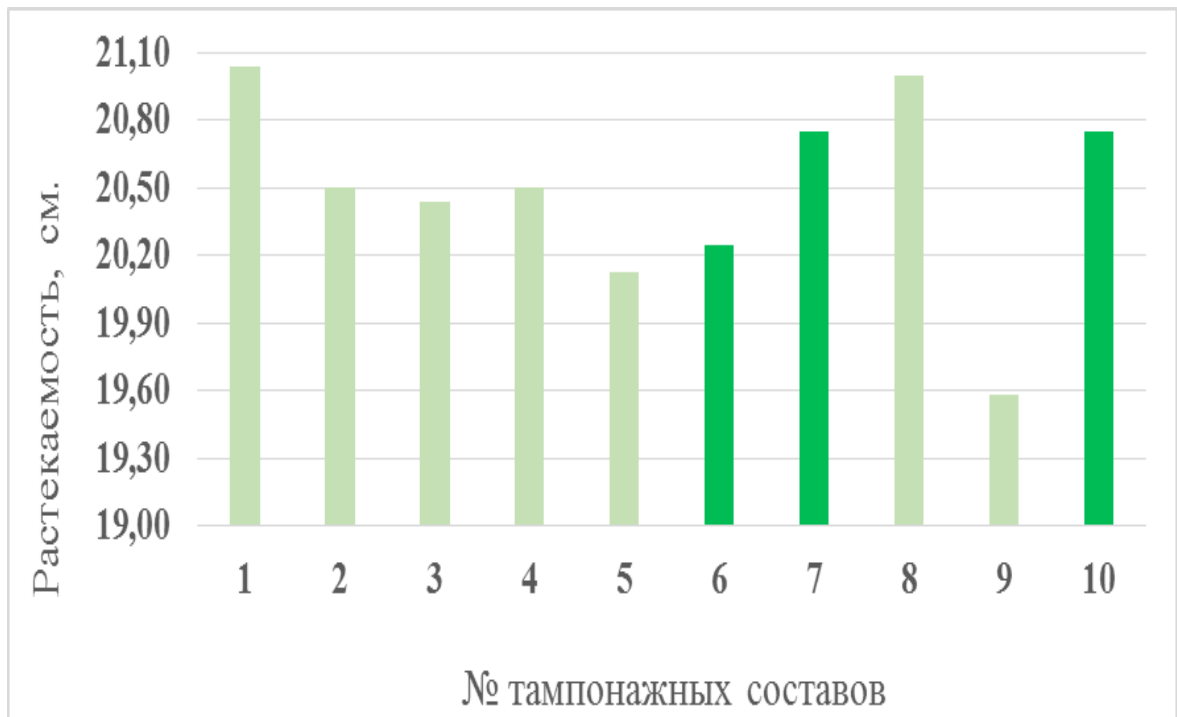


Рисунок 3.5 - Результаты исследования растекаемости цементного раствора
(Насыщенным зеленым цветом обозначены строки составов с низким пенообразованием)

Таблица 3.4 - Результаты испытаний сроков схватывания цементного теста

№	Состав тампонажного материала	В/Ц	Начало схватывания, ч	Конец схватывания, ч
1	ПЦТ-1-50+ПВП 0,25%+1-Октанол 0,03%	0,50	6,5	9,3
2	ПЦТ-1-50+ПВП 0,25%+ 1-Октанол 0,25%+ПЛАСБЕТ 0,9%	0,45	14	18,5
3	ПЦТ-1-50+ПВП 0,25%+ 1-Октанол 0,025%+ПЛАСБЕТ 1%	0,40	14	16,5

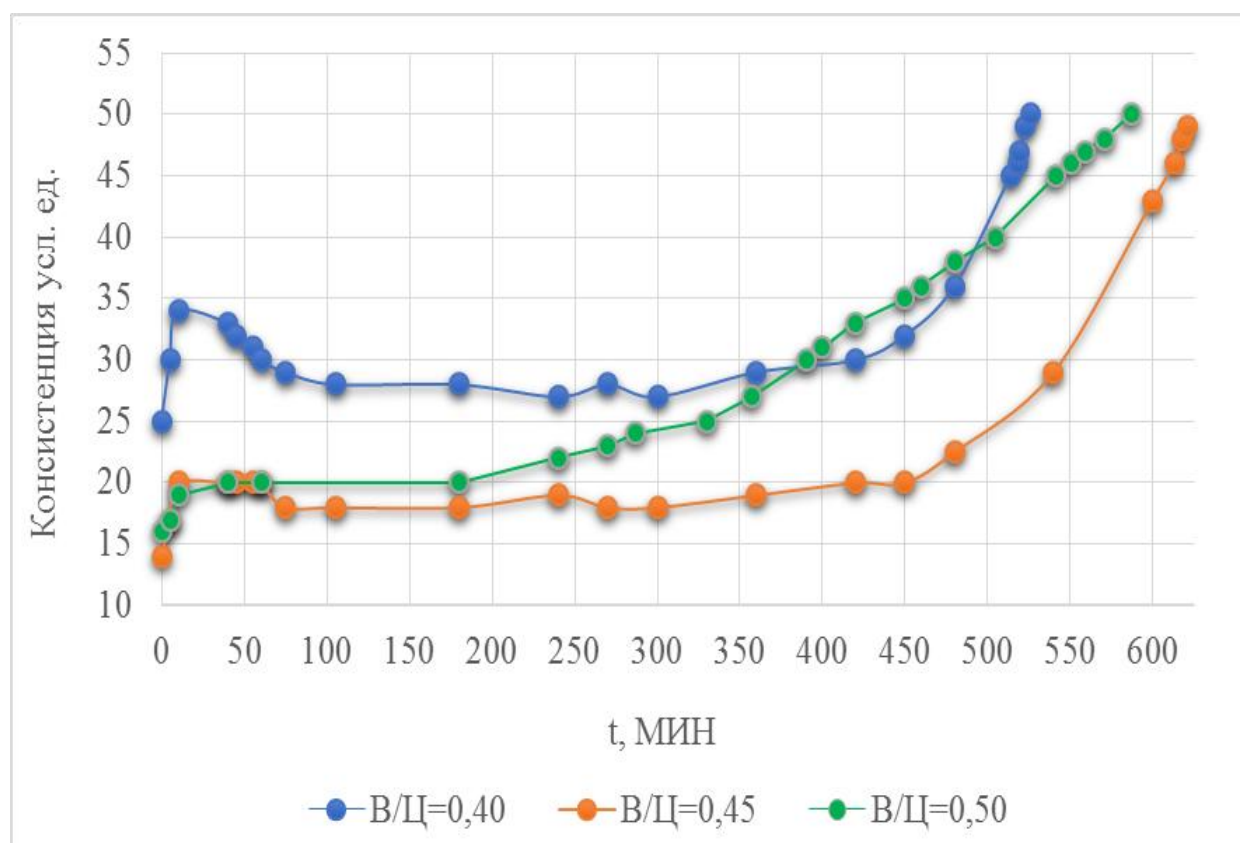


Рисунок 3.6 - Результаты исследования консистенции тампонажных растворов

Результаты проведенных исследований представленные на рисунок 3.1-3.6 и в таблица 3.1-3.4 убедительно свидетельствуют о возможности создания высокоподвижных цементных композиций с низким содержанием дисперсионной среды, при этом структурно-реологические свойства составов, представленных в таблица 3.4 вполне соответствуют требованиям, предъявляемым к тампонажным составам для цементировки обсадных колонн в глубоких нефтяных и газовых скважинах.

3.2 Исследования физико-механических свойств разработанных тампонажных составов при воздействии на них агрессивных флюидов

Известно [34], что существуют несколько видов коррозии цементного камня на основе портландцемента (по классификации Москвина В.М. и Кинда В.В.):

- растворение гидратированного и затвердевшего цемента;
- образование в результате реакции либо легкорастворимых, либо аморфных продуктов гидратации;
- коррозия в результате кристаллизации новообразований, вызывающих внутренние напряжения в цементном камне;
- выщелачивающая агрессивность, присущая мягким водам;
- общекислотная агрессия, определяемая величиной pH
- углекислая агрессивность, вызванная присутствием свободной CO₂;
- сульфатная агрессивность, вызываемая сернокислыми солями;
- магниевая агрессия, связанная с присутствием солей магния.

На большинстве нефтяных месторождений провинции Боливар наличие одного из видов коррозии не исключает наличия другого. Это также характерно для некоторых месторождений России.

По существующим в настоящее время представлениям, из числа солей, входящих в состав пластовых вод, наибольшую опасность для цементного камня представляют сульфаты [1]. Считается [17], что разрушение цементного камня в сульфатных средах вызвано образованием двуводного гипса и

гидросульфоалюмината кальция (этtringита), сопровождающееся существенным увеличением объема твердой фазы.

Под коррозионной стойкостью цементного камня мы подразумеваем интегральный показатель прочности цементного камня при сжатии и изгибе и характеристика его порового пространства – общая пористость, открытая и закрытая ее части.

Изготовление образцов проводилось в соответствии с ГОСТ 27677 – 88 "Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний".



Рисунок 3.7 - Образцы цементного камня, извлеченные из резервуара с агрессивными средами для исследования прочности на сжатие и изгиб

В таблице 3.5 представлены составы водных растворов агрессивных солей.

Таблица 3.5 - Сведения об агрессивных средах

№	Состав флюида	№	Состав флюида
1	Вода + 3% Хлорид Магния ($MgCl_2$)	1	Вода + 5% Хлорид Магния ($MgCl_2$)
2	Вода + 3% Сульфат Магния ($MgSO_4$)	2	Вода + 5% Сульфат Магния ($MgSO_4$)
3	Вода + 3% Сульфат Натрия (Na_2SO_4)	3	Вода + 5% Сульфат Натрия (Na_2SO_4)
4	Вода + 3% Хлорид Кальция ($CaCl_2$)	4	Вода + 5% Хлорид Кальция ($CaCl_2$)

После структурно-реологических исследований образцы разработанных составов погружались на 13, 21 и 35 суток в воду и в агрессивные среды концентрации 3% и 5%, представленные сульфатом и хлоридом натрия, хлоридом магния и кальция. По окончании этого времени образцы испытывались на прочность при сжатии и изгибе с помощью полуавтоматического прессы «Controls». Показатель прочности цементного камня является одним из главных критериев оценки однородности цементного камня и его способности сохранять целостность под действием коррозионно-активных сред.

3.2.1 Исследования прочности цементного камня при изгибе

В данном разделе приведены результаты лабораторных исследований разработанных составов при испытании образцов-балочек цементного камня сопротивлению изгибающей деформации после выдержки в агрессивных средах 3 и 5% концентрации при различном значении водо-цементного отношения (В/Ц), а также влияния минеральной добавки (тонкодисперсный кварцевый песок) на прочностные показатели при твердении в агрессивных средах.

Влияние концентрации солей на прочность при изгибе

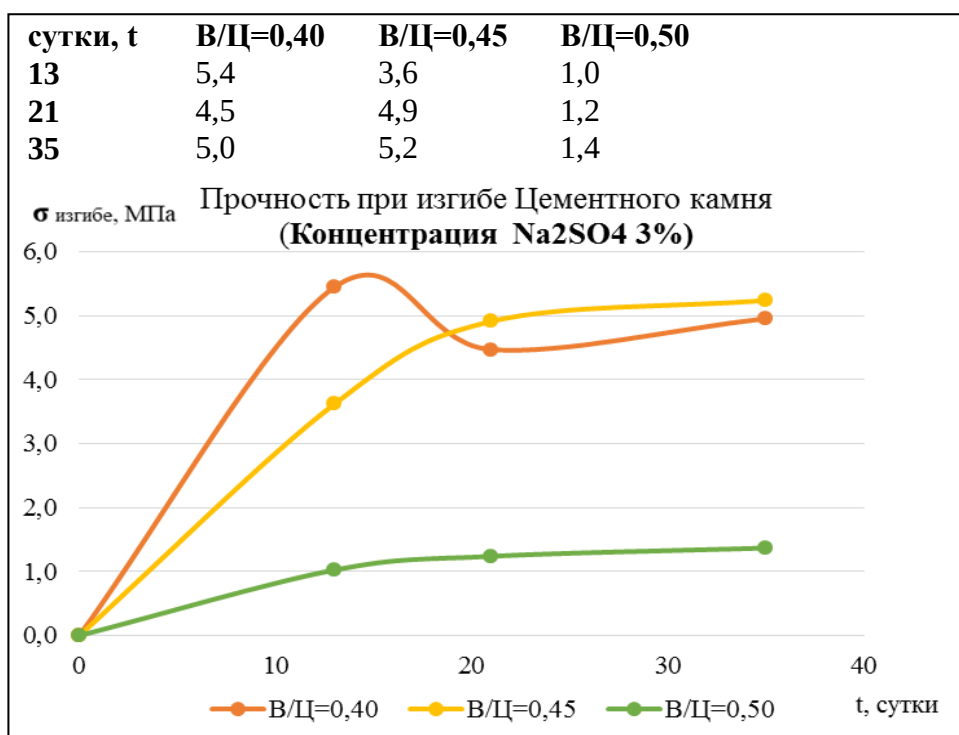


Рисунок 3.8 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия Na_2SO_4 при концентрации 3%

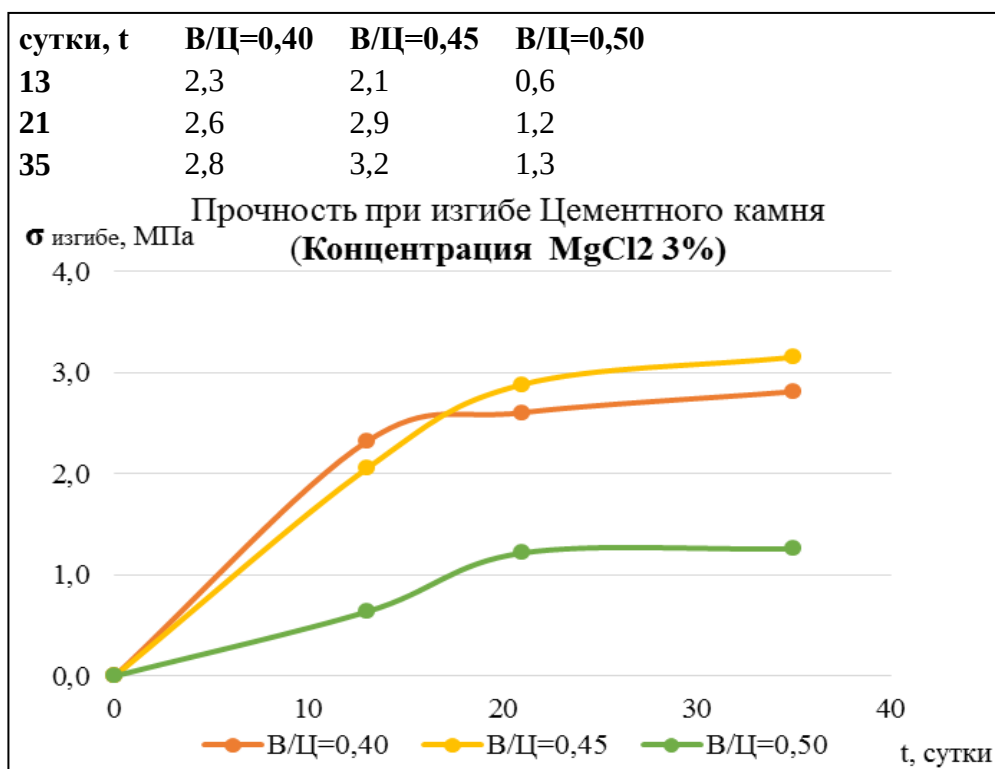


Рисунок 3.9 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия MgCl_2 при концентрации 3%

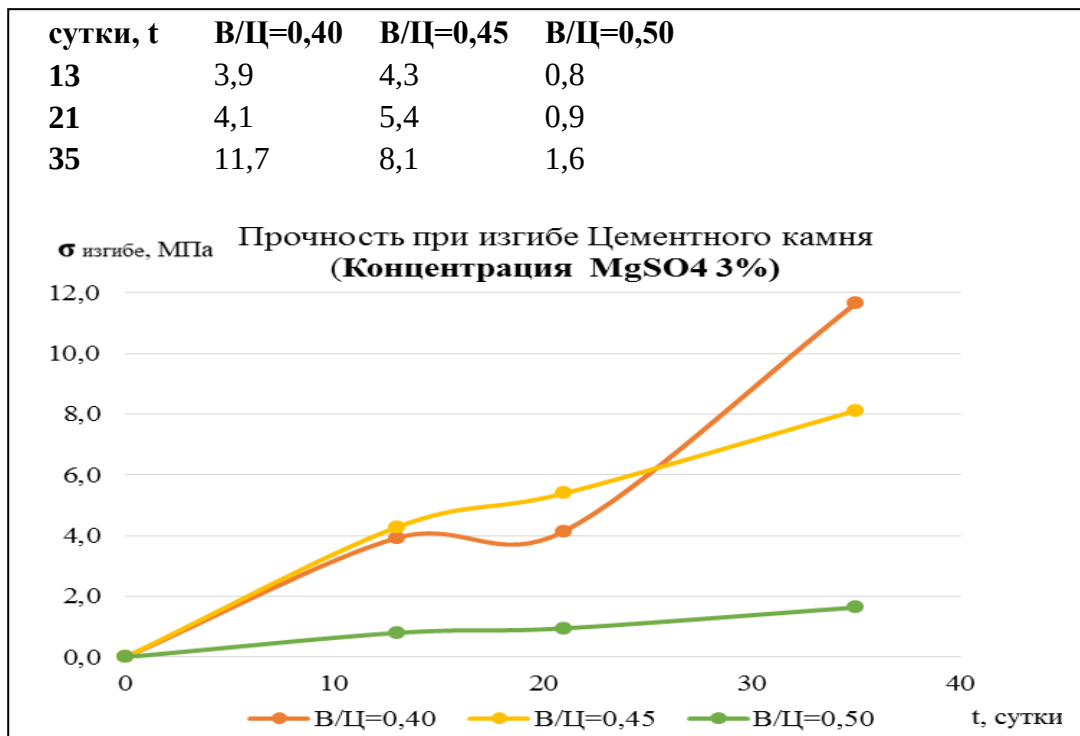


Рисунок 3.10 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия $MgSO_4$ при концентрации 3%

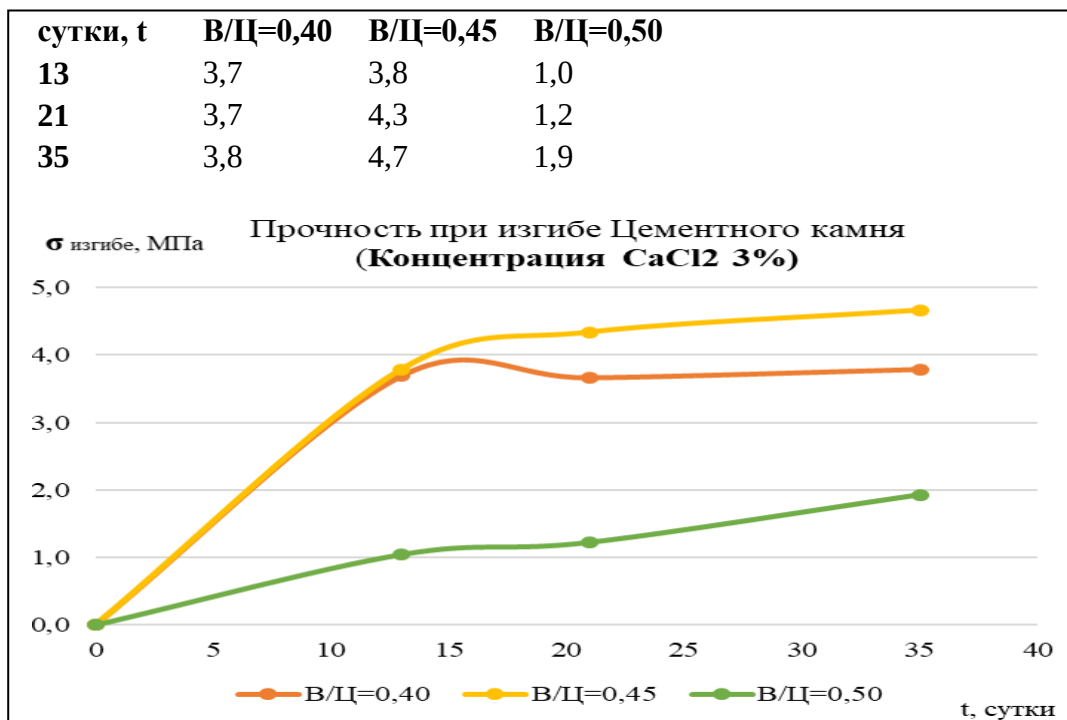


Рисунок 3.11 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия $CaCl_2$ при концентрации 3%

Из рисунка 3.8 следует, что снижение водо-цементного отношения повышает прочность цементного камня при изгибе при концентрации солей 3% от трех до шести раз.

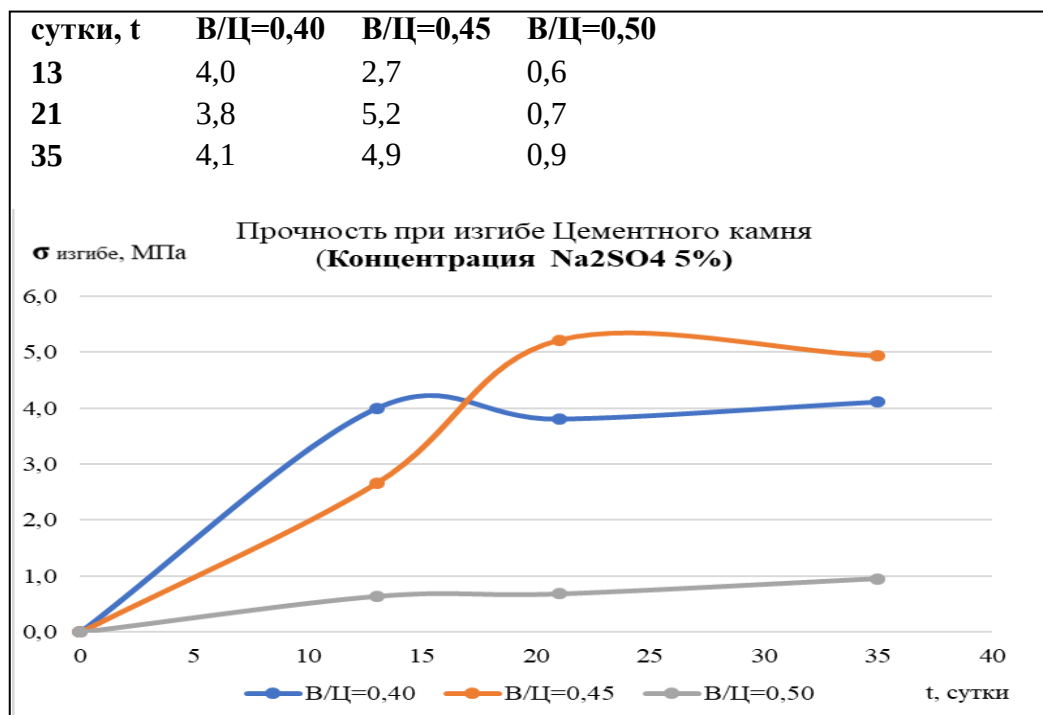


Рисунок 3.12 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия Na₂SO₄ при концентрации 5%

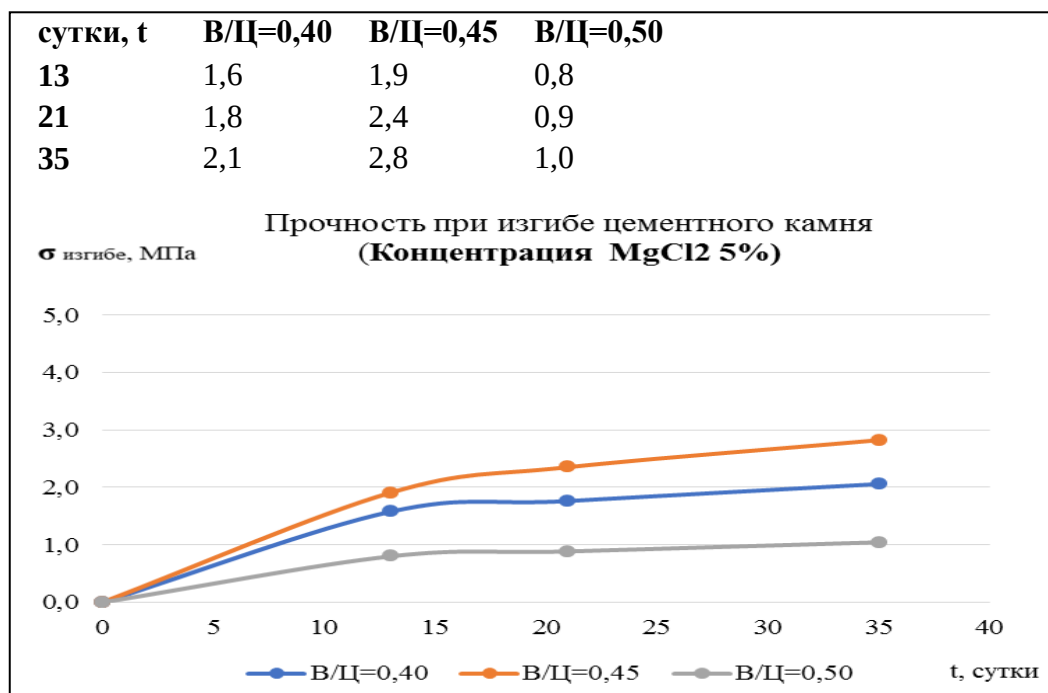


Рисунок 3.13 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия MgCl₂ при концентрации 5%

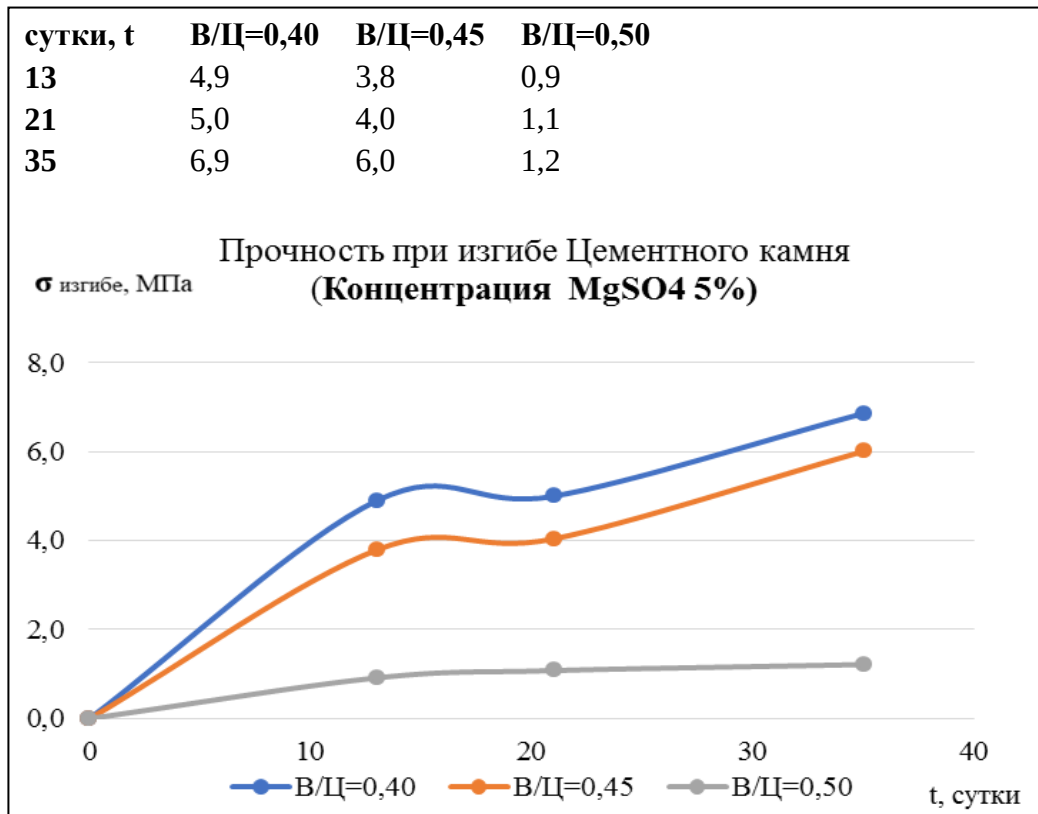


Рисунок 3.14 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия MgSO_4 при концентрации 5%

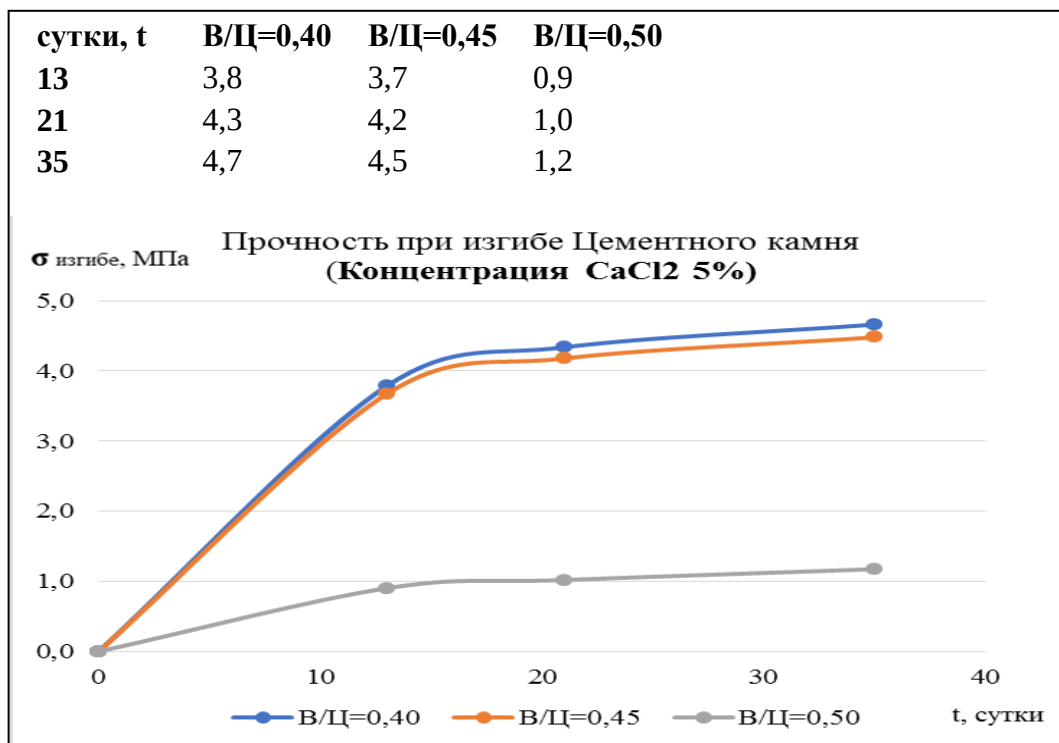


Рисунок 3.15 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия CaCl_2 при концентрации 5%

Из рисунка 3.9 следует, что снижение водо-цементного отношения повышает прочность цементного камня при изгибе от трех до пяти раз при концентрации солей 5%.

Влияние инертного наполнителя (пылевидного кварцевого песка 30%) на прочность при изгибе

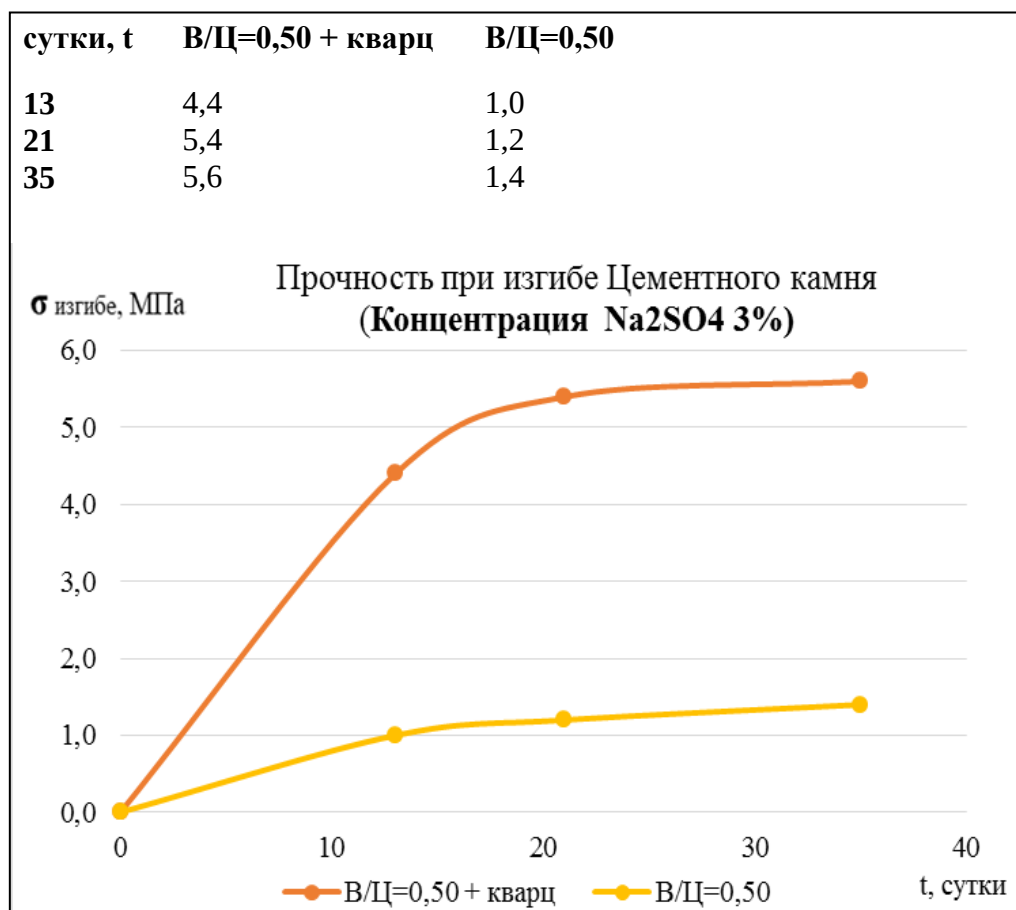


Рисунок 3.16 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия Na₂SO₄ (при концентрации 3%) при введении в разработанный состав кварцевого песка

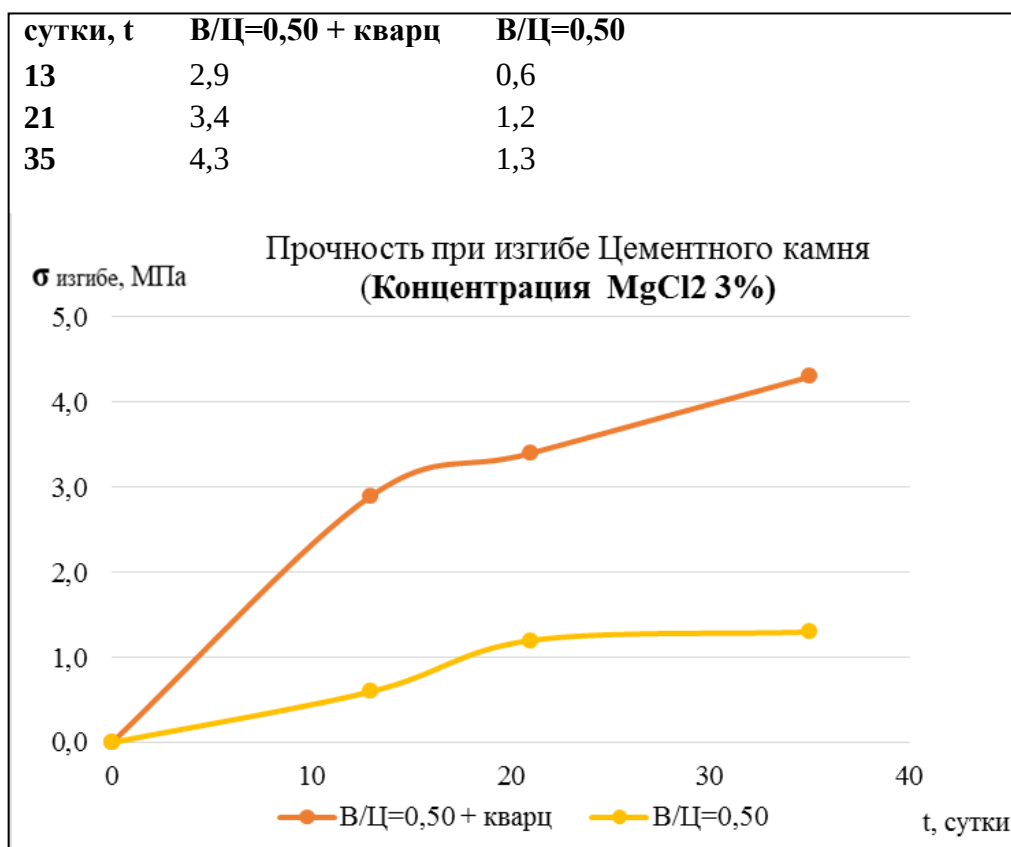


Рисунок 3.17 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия MgCl_2 (при концентрации 3%) при введении в разработанный состав кварцевого песка

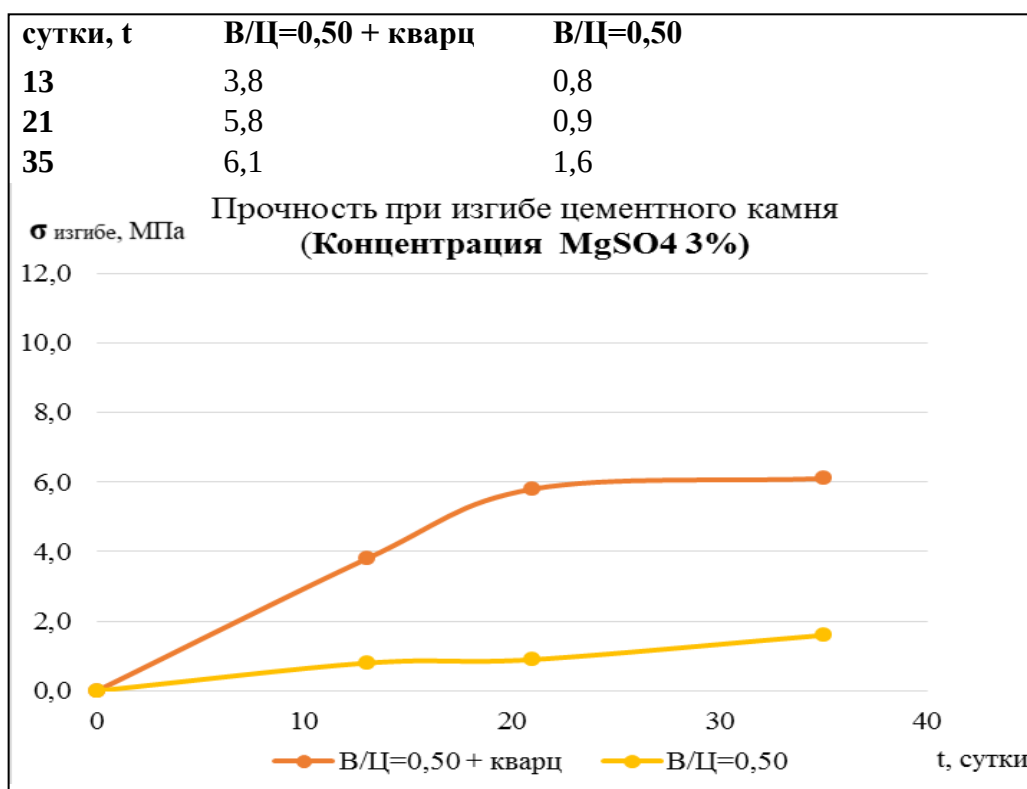


Рисунок 3.18 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия MgSO_4 (при концентрации 3%) при введении в разработанный состав кварцевого песка

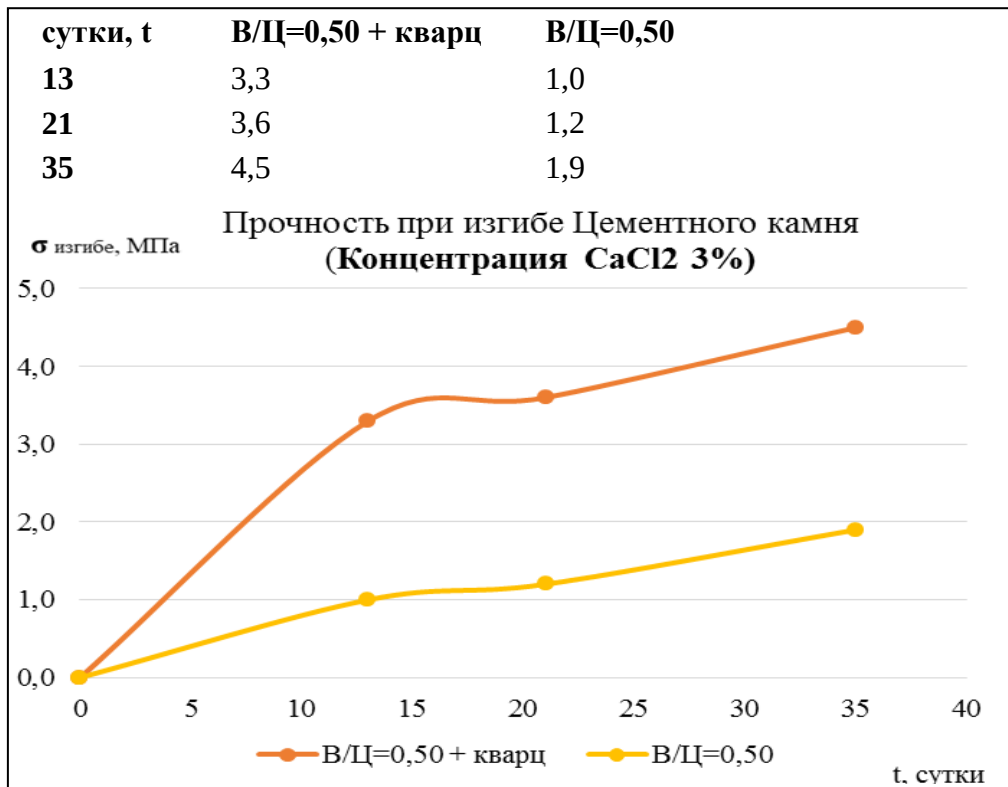


Рисунок 3.19 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия CaCl_2 (при концентрации 3%) при введении в разработанный состав кварцевого песка

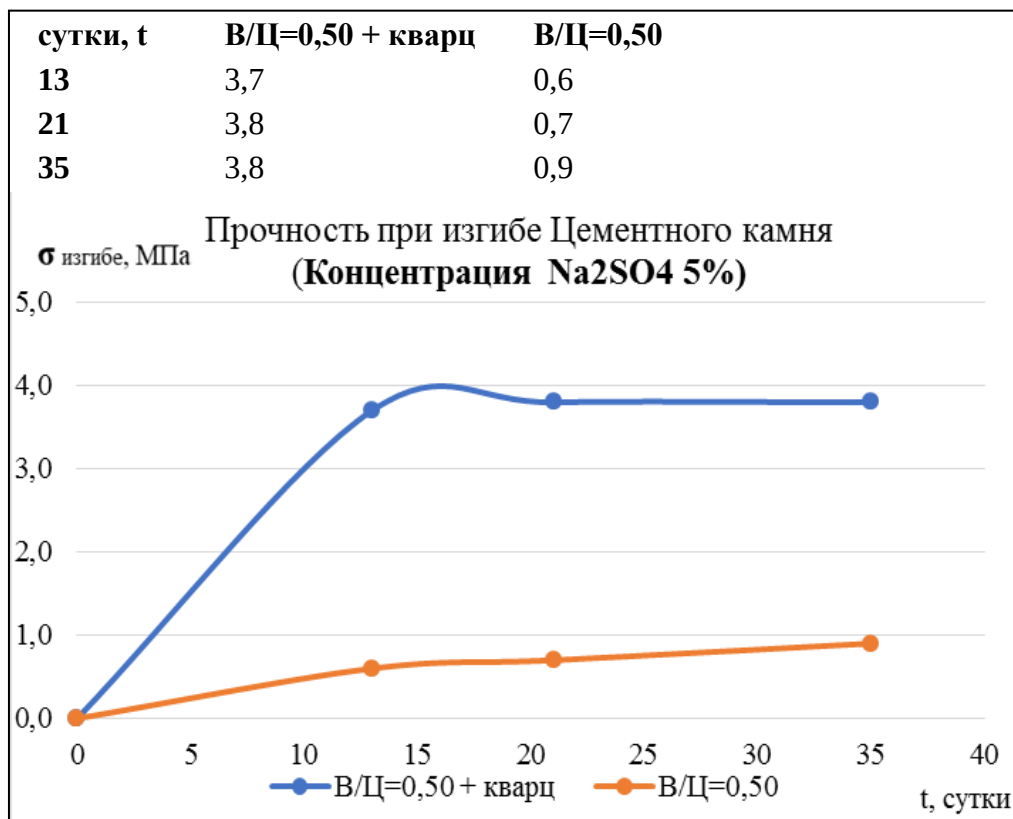


Рисунок 3.20 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия Na_2SO_4 (при концентрации 5%) при введении в разработанный состав кварцевого песка

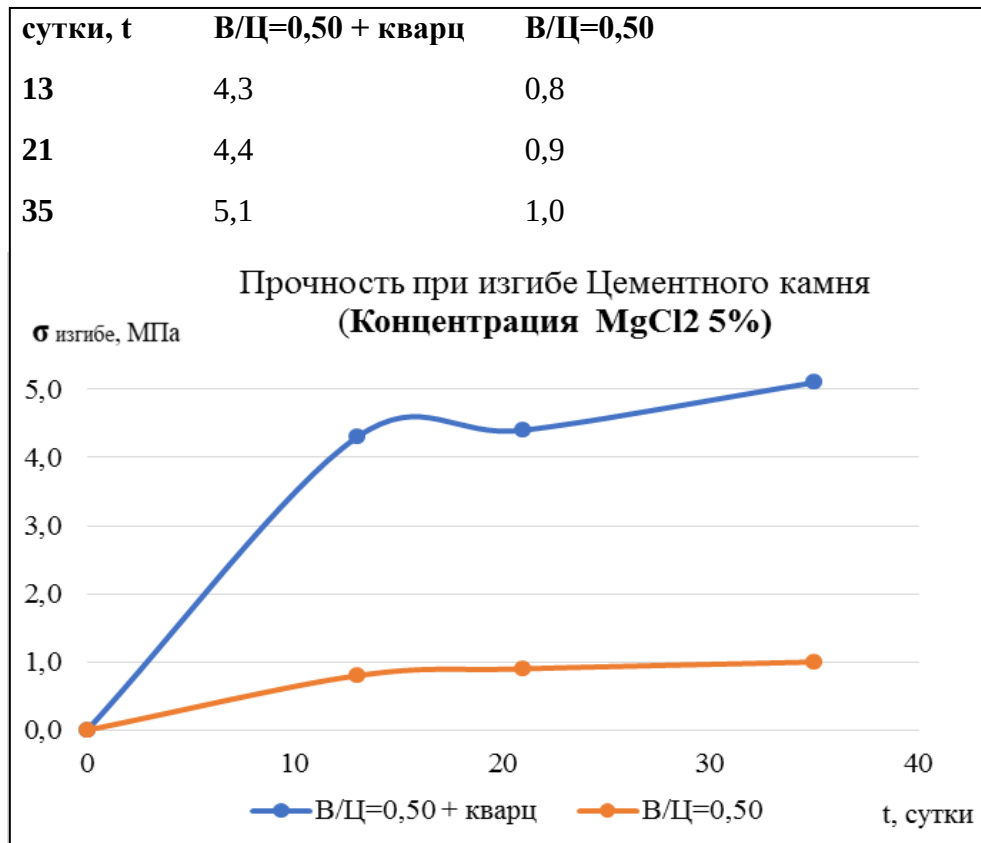


Рисунок 3.21 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия $MgCl_2$ (при концентрации 5%) при введении в разработанный состав кварцевого песка

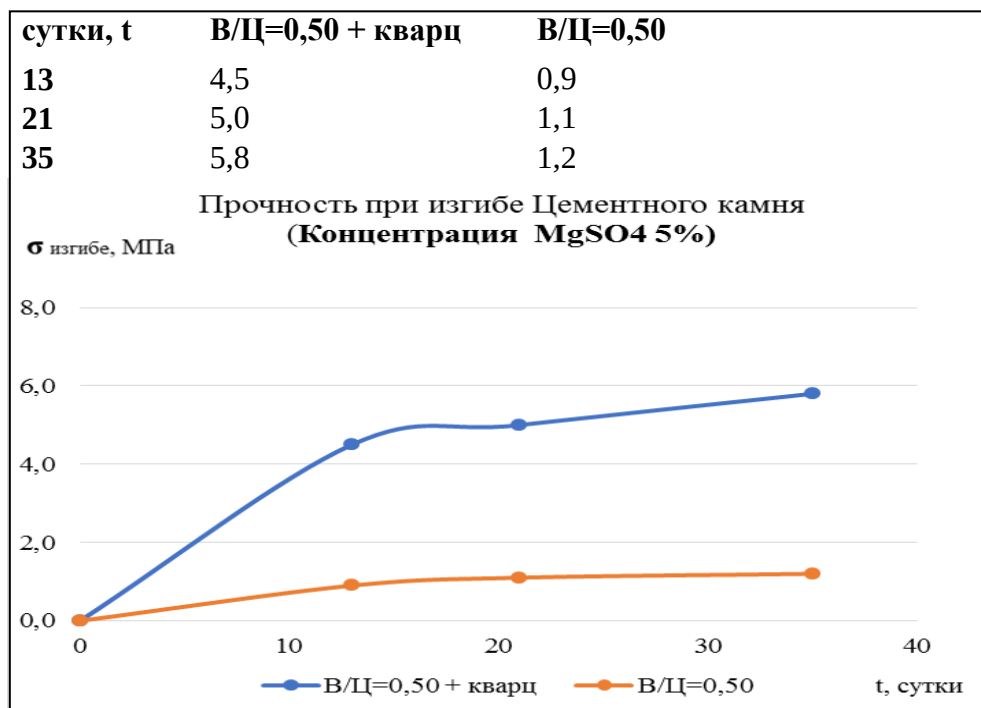


Рисунок 3.22 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия $MgSO_4$ (при концентрации 5%) при введении в разработанный состав кварцевого песка

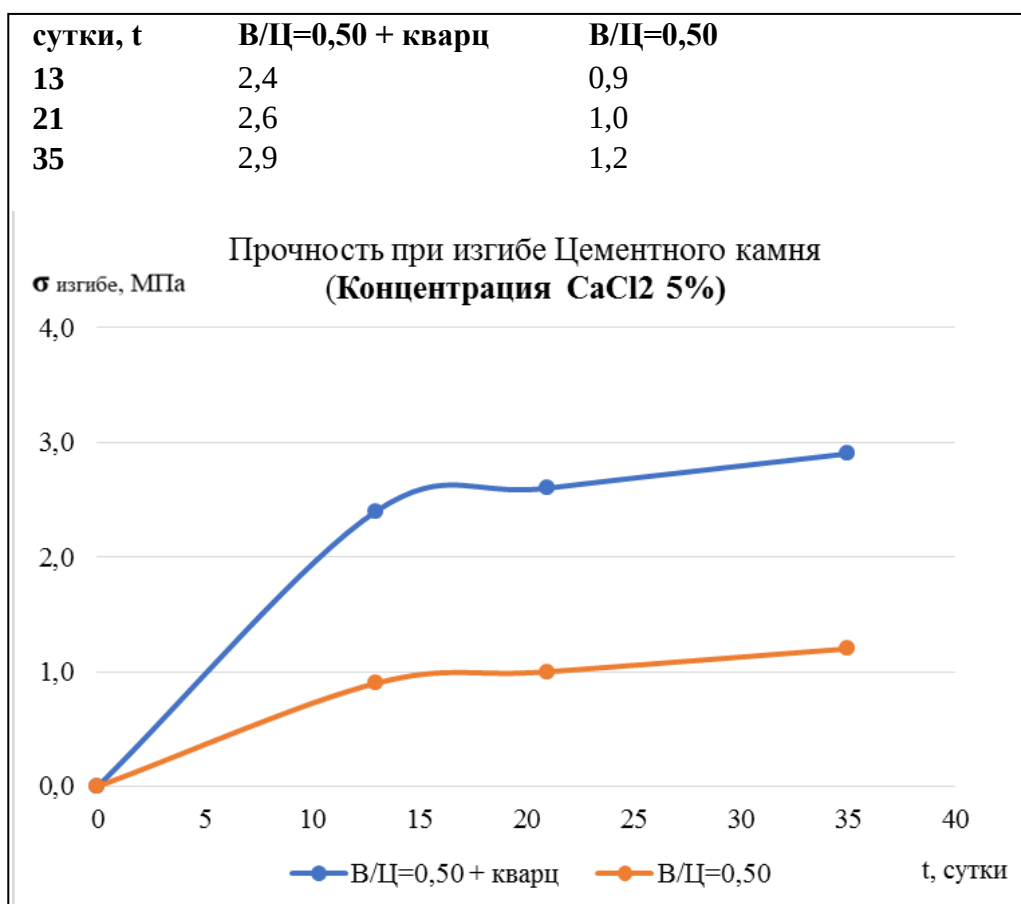


Рисунок 3.23 - Зависимость прочности цементного камня при изгибе от времени воздействия CaCl_2 (при концентрации 5%) при введении в разработанный состав кварцевого песка

Анализ полученных данных, представленных на рисунок 3.10 свидетельствует о существенном повышении прочностных характеристик цементного камня (от 2,5 до 5 раз) при введении в разработанный состав кварцевого песка.

3.2.2 Исследования прочности цементного камня на сжатие

В данном разделе приведены результаты лабораторных исследований разработанных составов при испытании образцов цементного камня сжимающей деформации после выдержки в агрессивных средах 3 и 5% концентрации в течении 13, 21 и 35 суток (рисунок 3.11. и 3.12.).

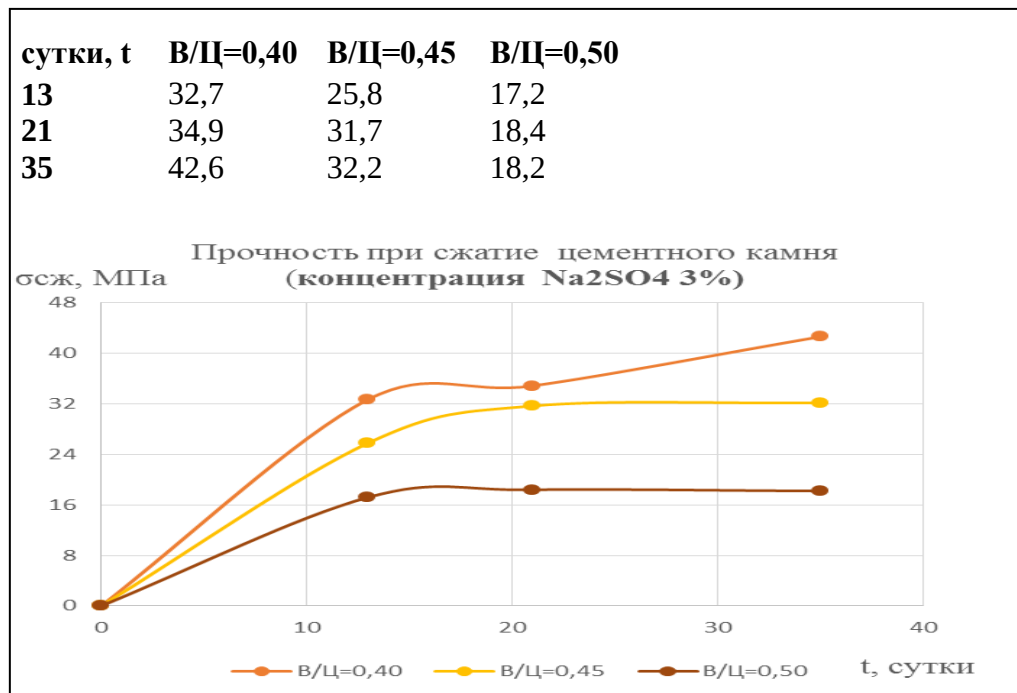


Рисунок 3.24 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от времени воздействия Na_2SO_4 в концентрации 3%

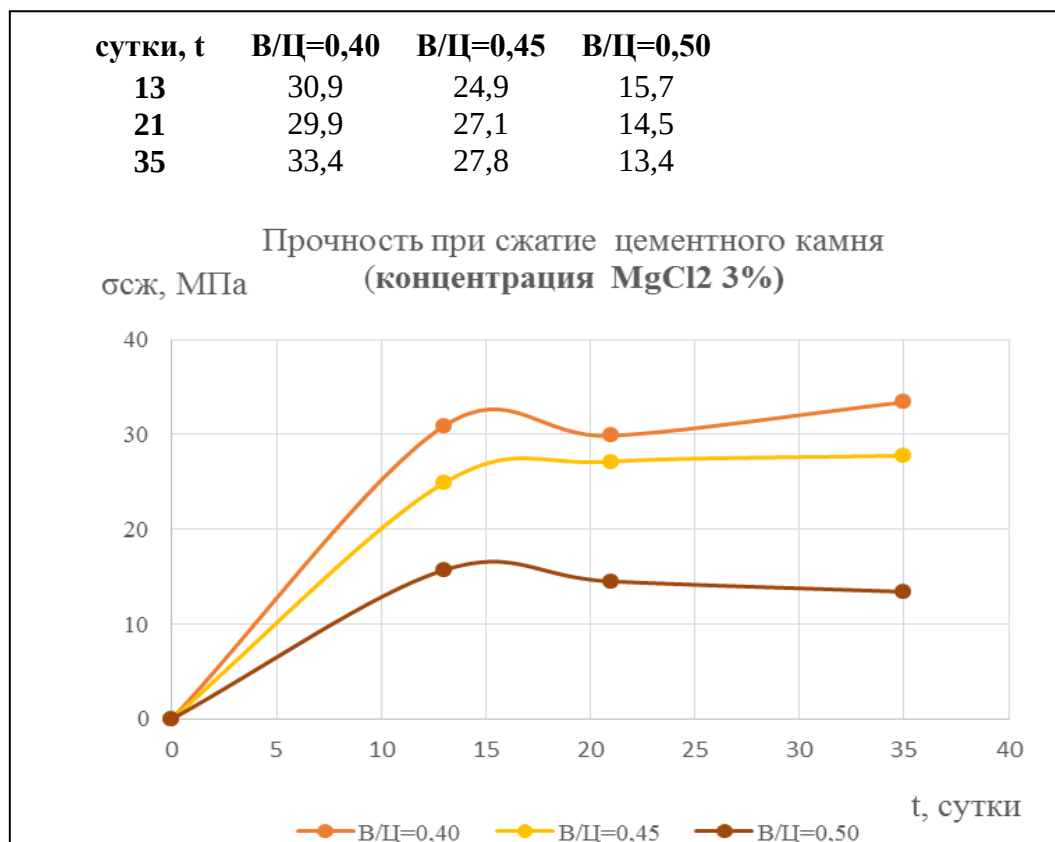


Рисунок 3.25 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от времени воздействия MgCl_2 в концентрации 3%

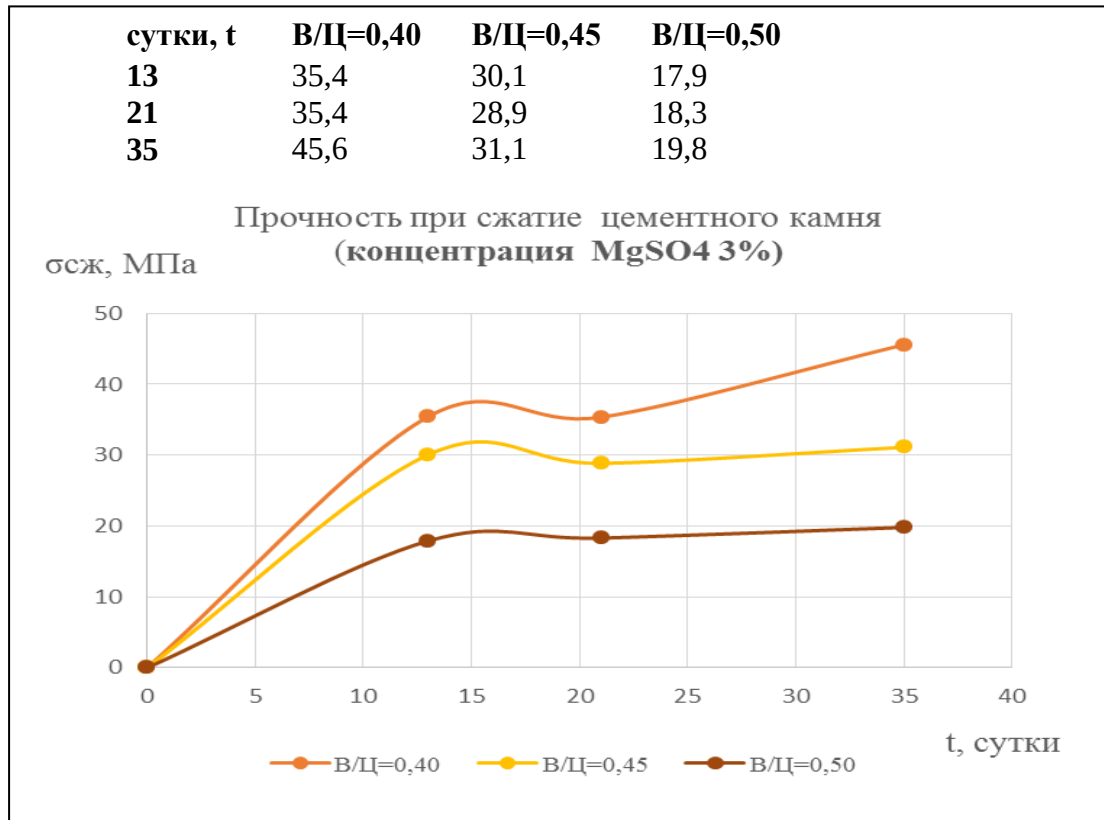


Рисунок 3.26 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от времени воздействия MgSO_4 в концентрации 3%

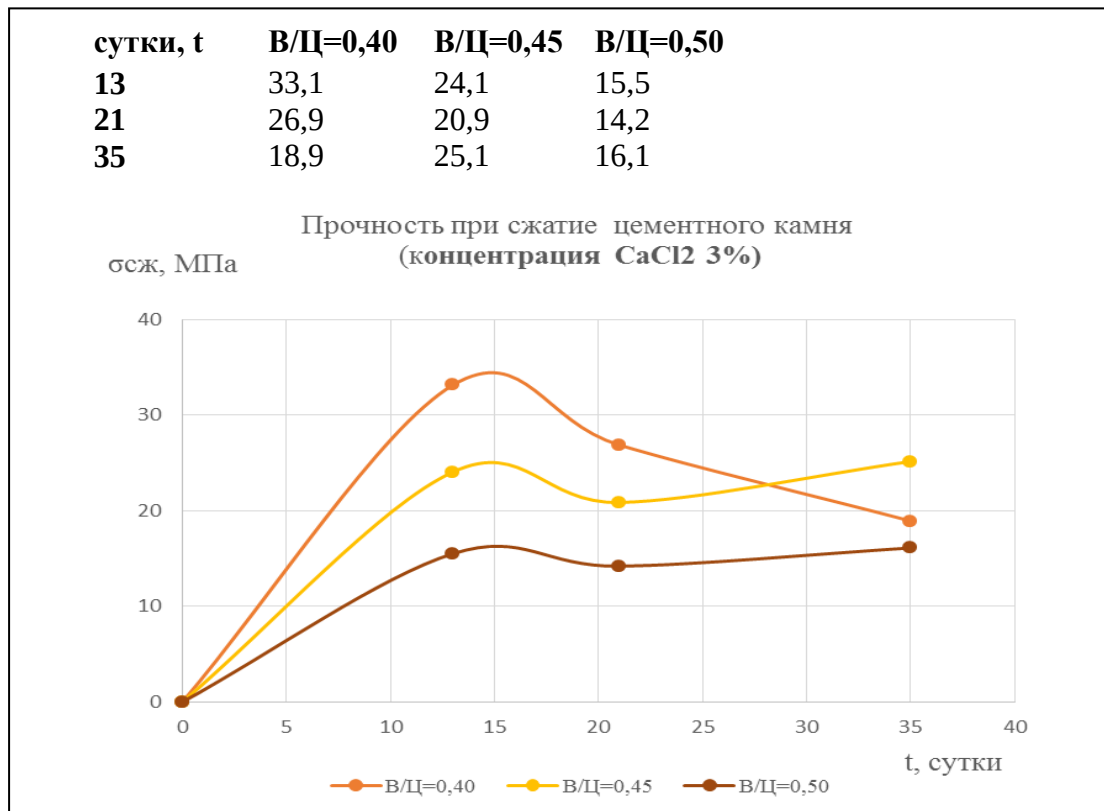


Рисунок 3.27 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от времени воздействия CaCl_2 в концентрации 3%

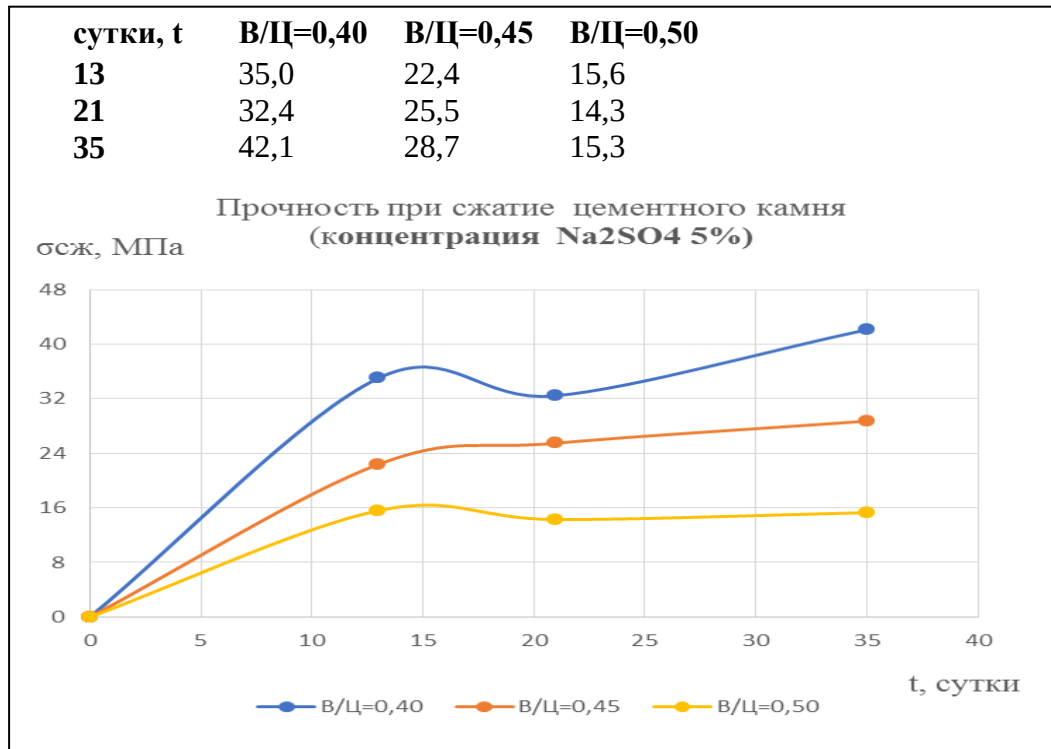


Рисунок 3.28 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от времени воздействия Na_2SO_4 в концентрации 5%

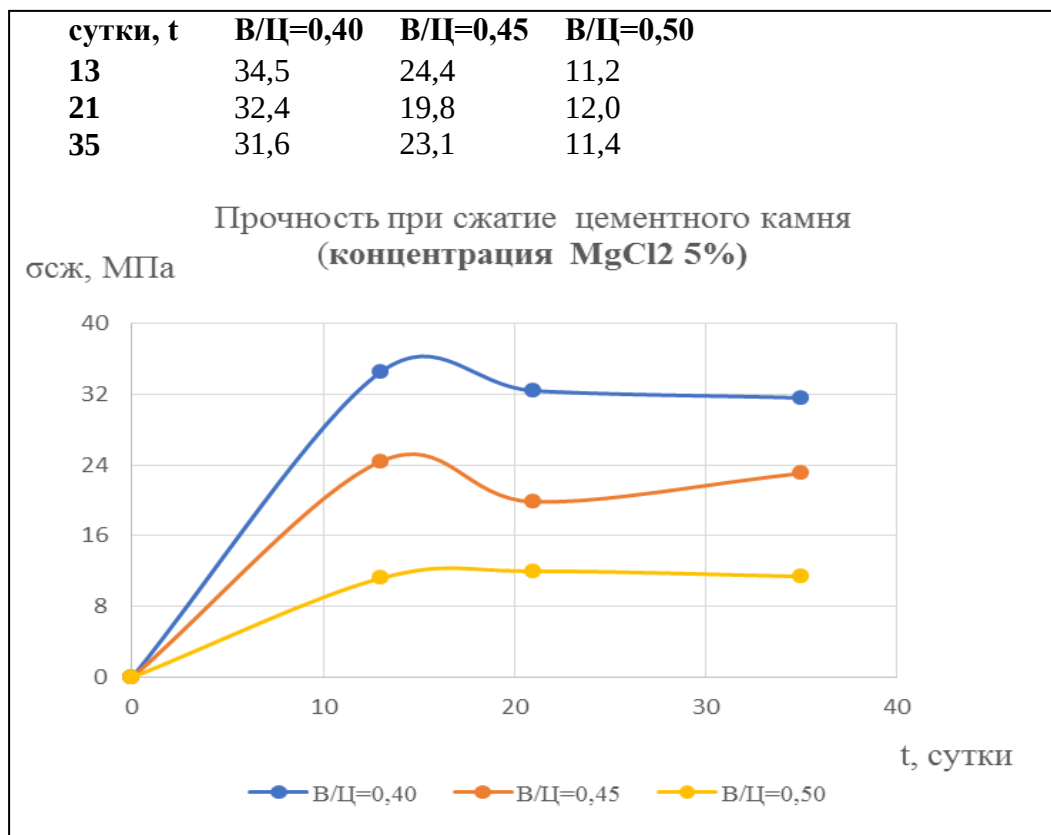


Рисунок 3.29 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от времени воздействия MgCl_2 в концентрации 5%

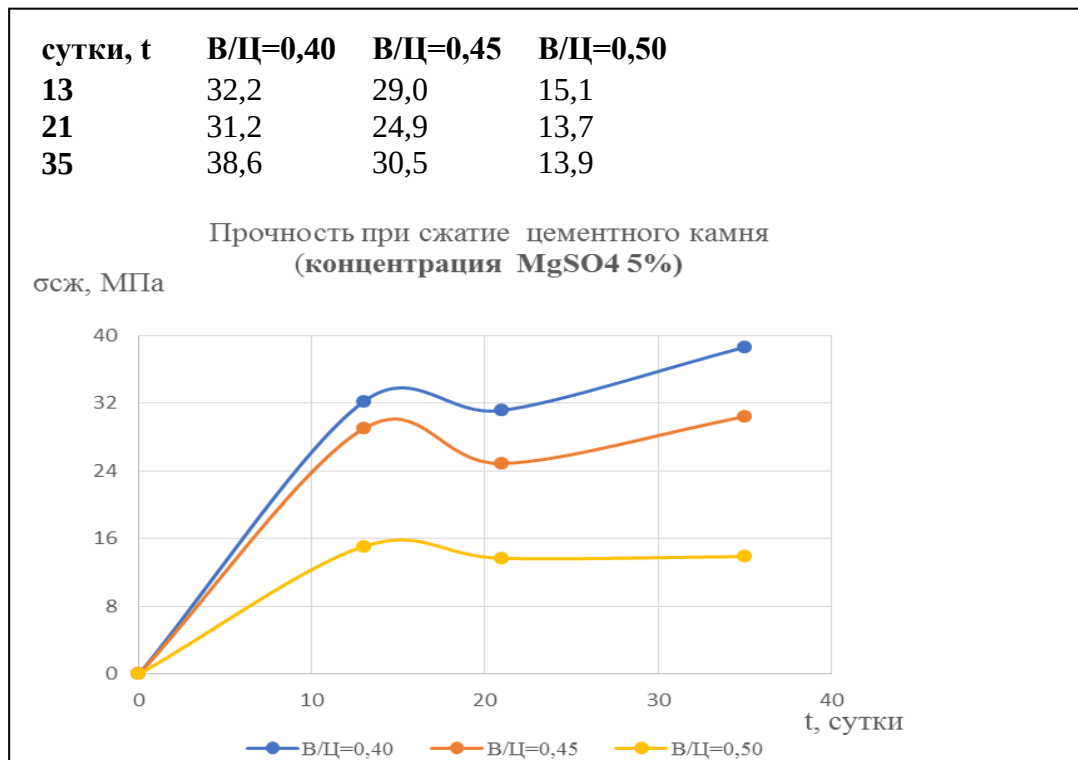


Рисунок 3.30 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от времени воздействия MgSO_4 в концентрации 5%

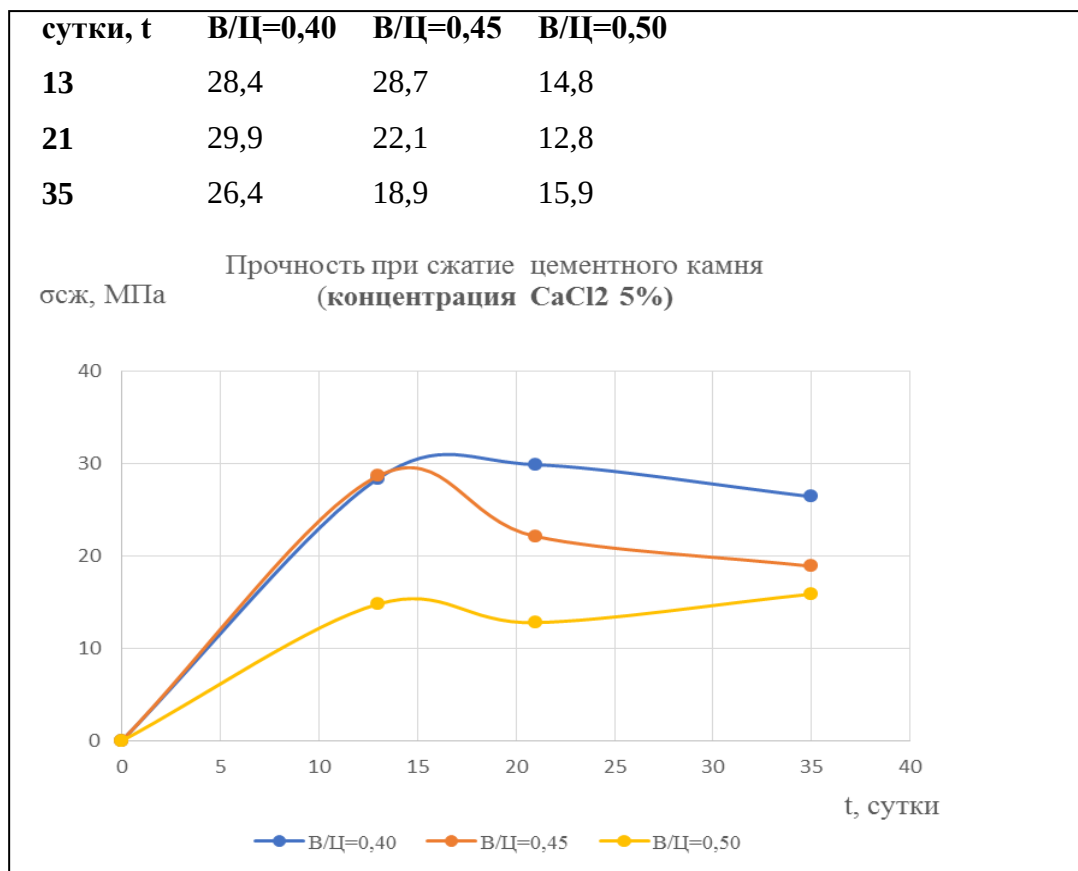


Рисунок 3.31 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от времени воздействия CaCl_2 в концентрации 5%

Результаты исследований, представленные на рисунок 3.11, показывают, что цементный камень из разработанного антикоррозионного состава превосходит базовый по прочности на сжатие от 1,5 до 2,9 раз.

Влияние инертного наполнителя (пылевидного кварцевого песка 30%) на прочность при сжатии

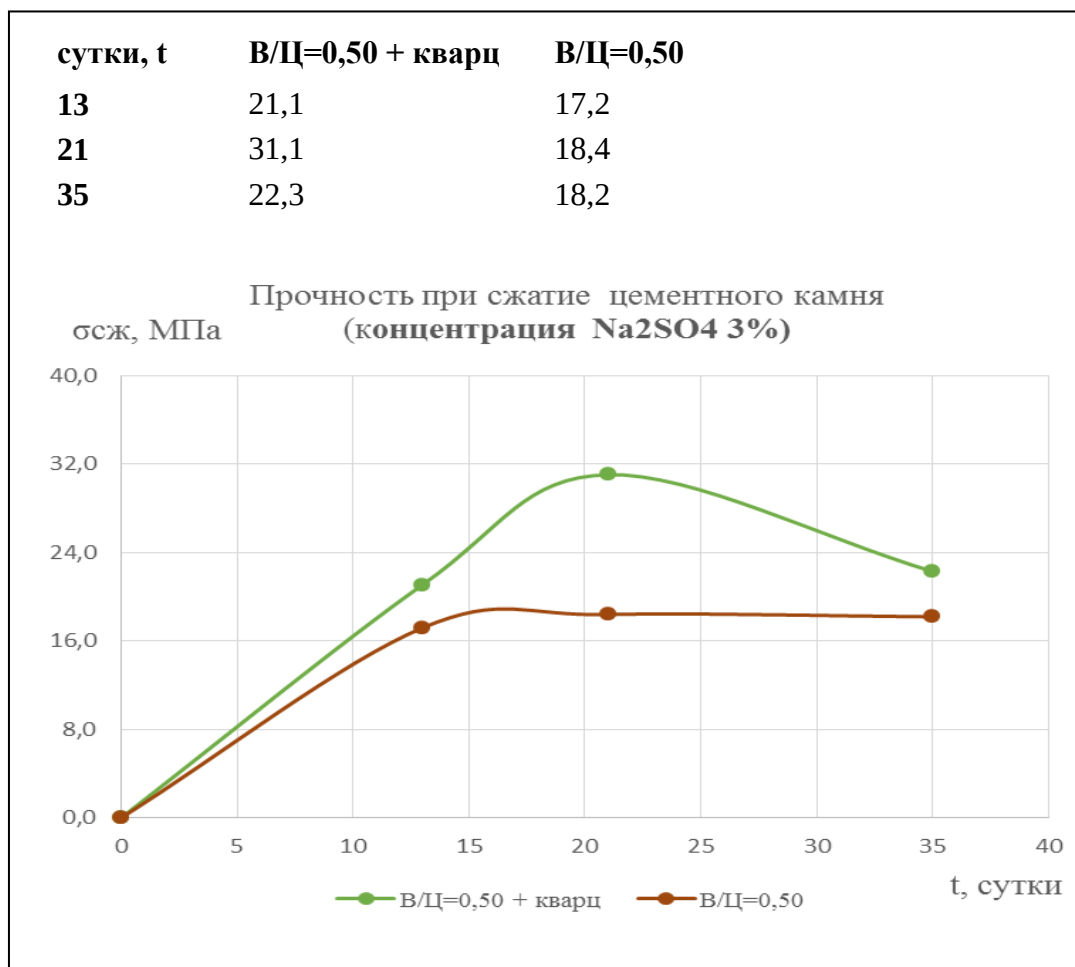


Рисунок 3.32 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от содержания тонкомолотого кварцевого песка в составе тампонажной смеси и времени воздействия на исследуемые образцы агрессивных солей Na_2SO_4 в концентрации 3%

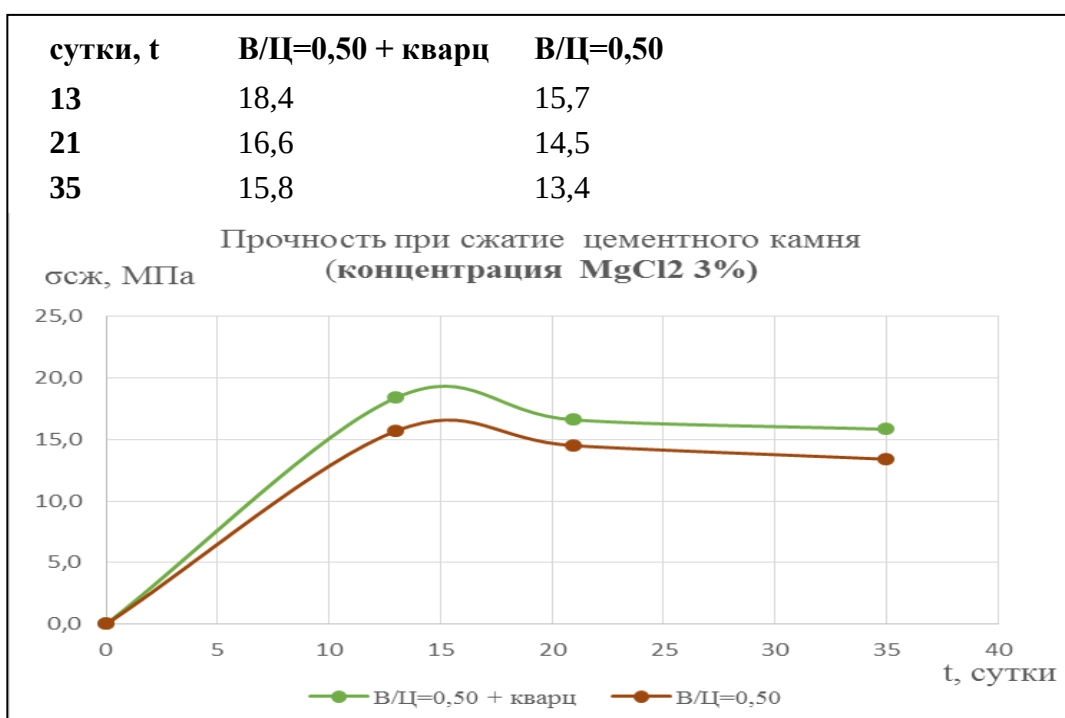


Рисунок 3.33 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от содержания тонкомолотого кварцевого песка в составе тампонажной смеси и времени воздействия на исследуемые образцы агрессивных солей $MgCl_2$ в концентрации 3%

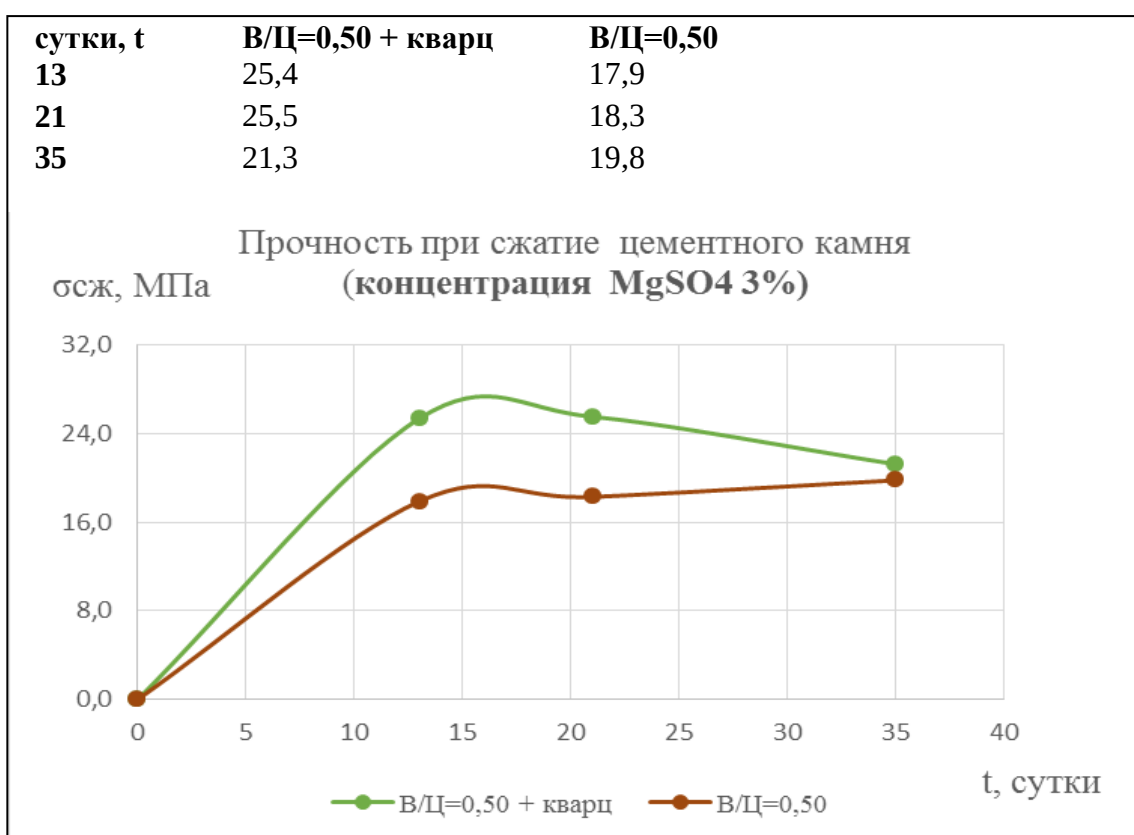


Рисунок 3.34 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от содержания тонкомолотого кварцевого песка в составе тампонажной смеси и времени воздействия на исследуемые образцы агрессивных солей $MgSO_4$ в концентрации 3%

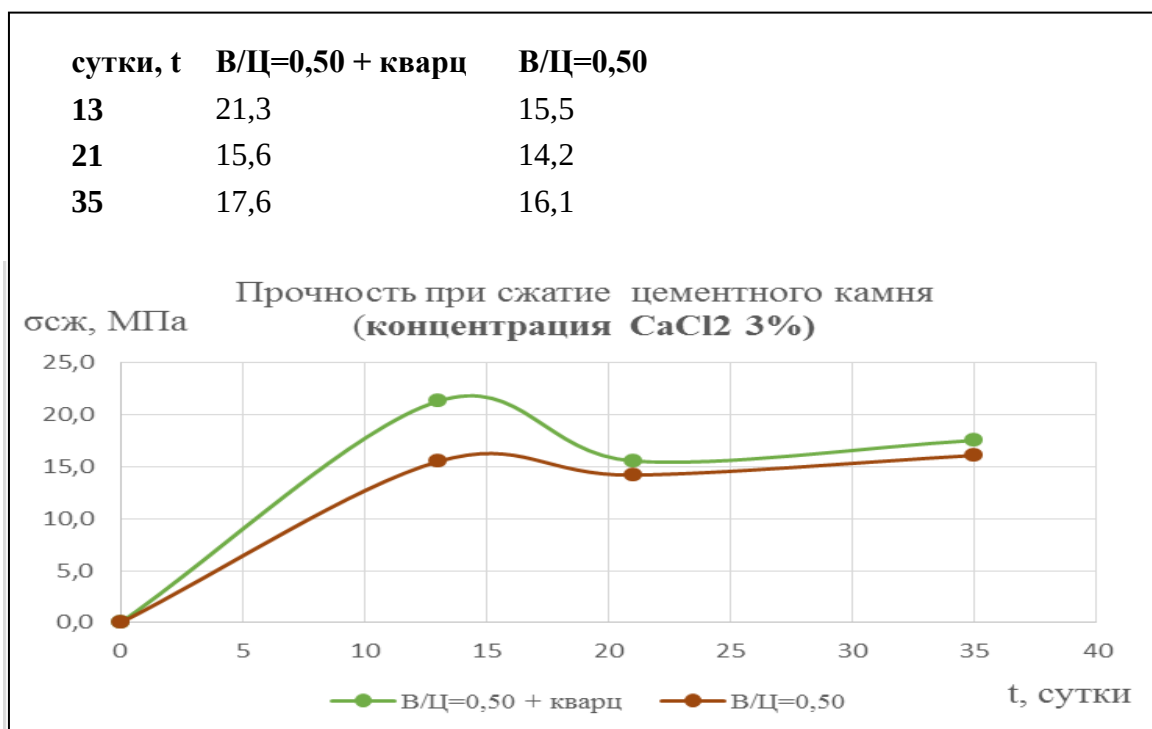


Рисунок 3.35 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от содержания тонкомолотого кварцевого песка в составе тампонажной смеси и времени воздействия на исследуемые образцы агрессивных солей CaCl_2 в концентрации 3%

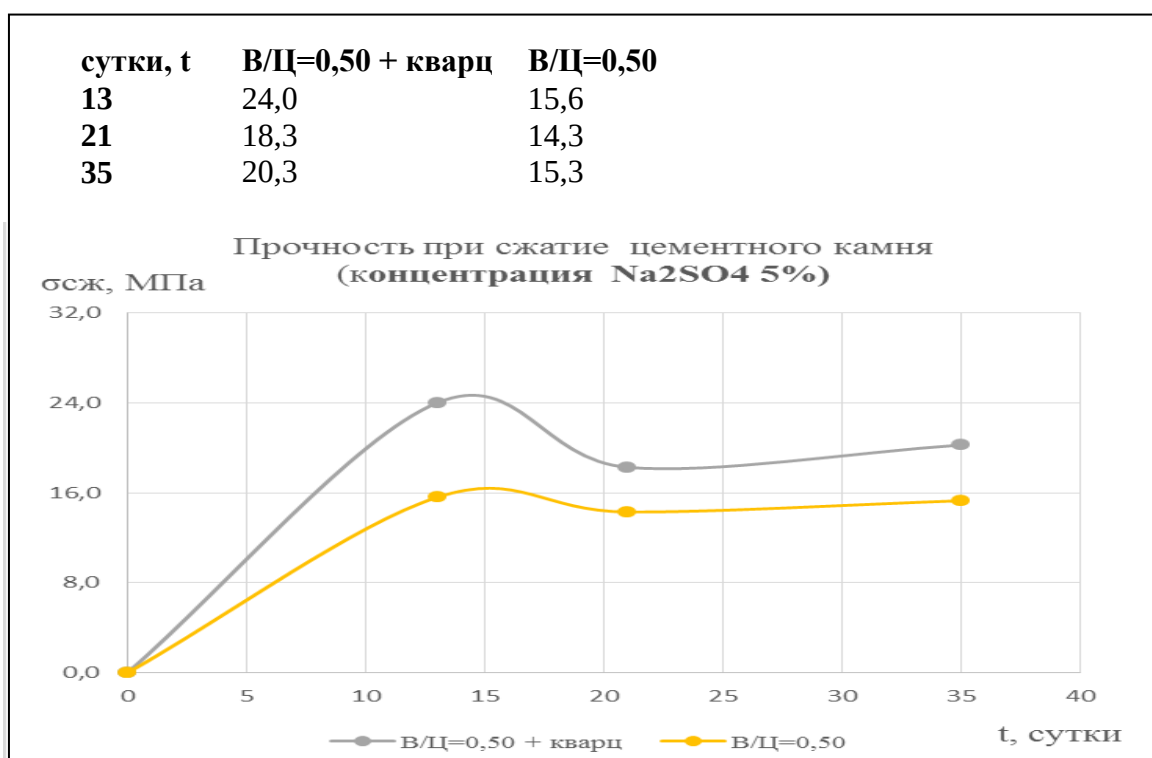


Рисунок 3.36 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от содержания тонкомолотого кварцевого песка в составе тампонажной смеси и времени воздействия на исследуемые образцы агрессивных солей Na_2SO_4 в концентрации 5%

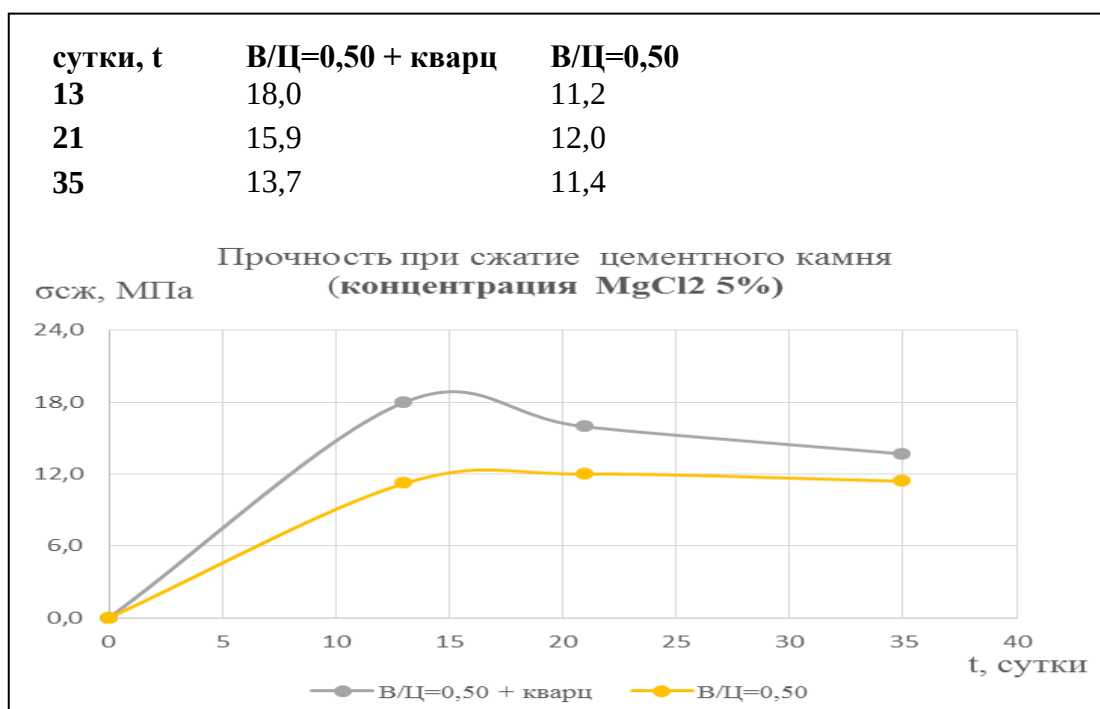


Рисунок 3.37 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от содержания тонкомолотого кварцевого песка в составе тампонажной смеси и времени воздействия на исследуемые образцы агрессивных солей $MgCl_2$ в концентрации 5%

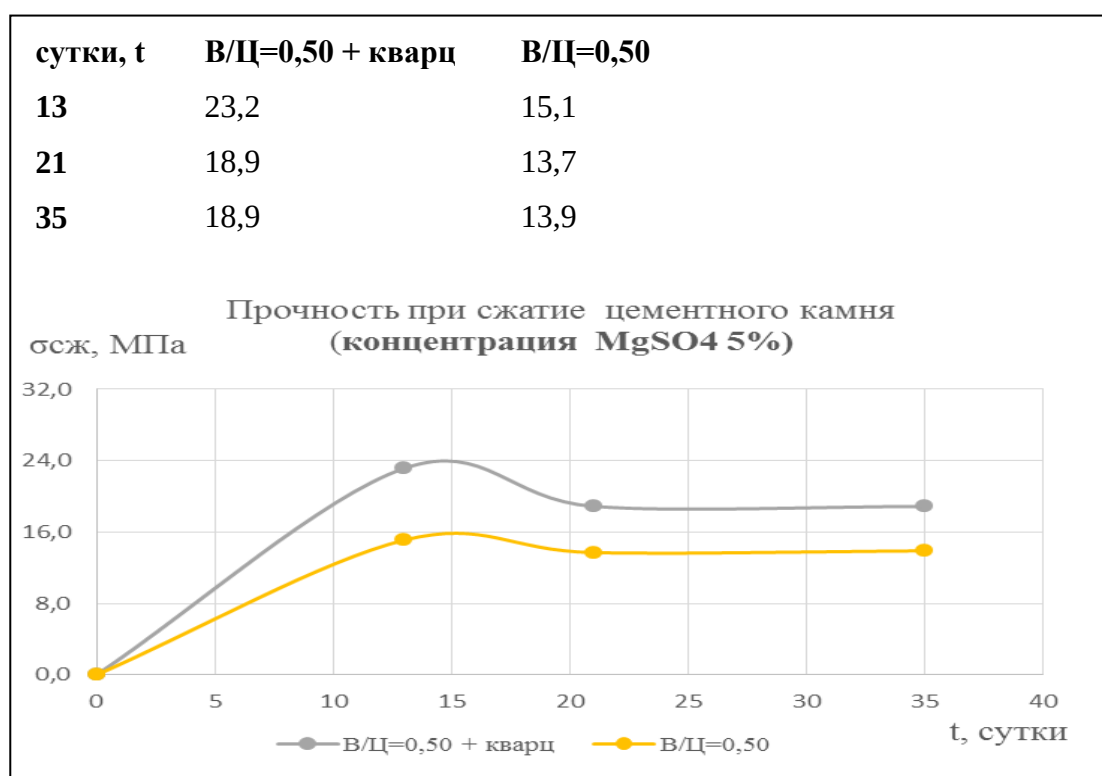


Рисунок 3.38 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от содержания тонкомолотого кварцевого песка в составе тампонажной смеси и времени воздействия на исследуемые образцы агрессивных солей $MgSO_4$ в концентрации 5%

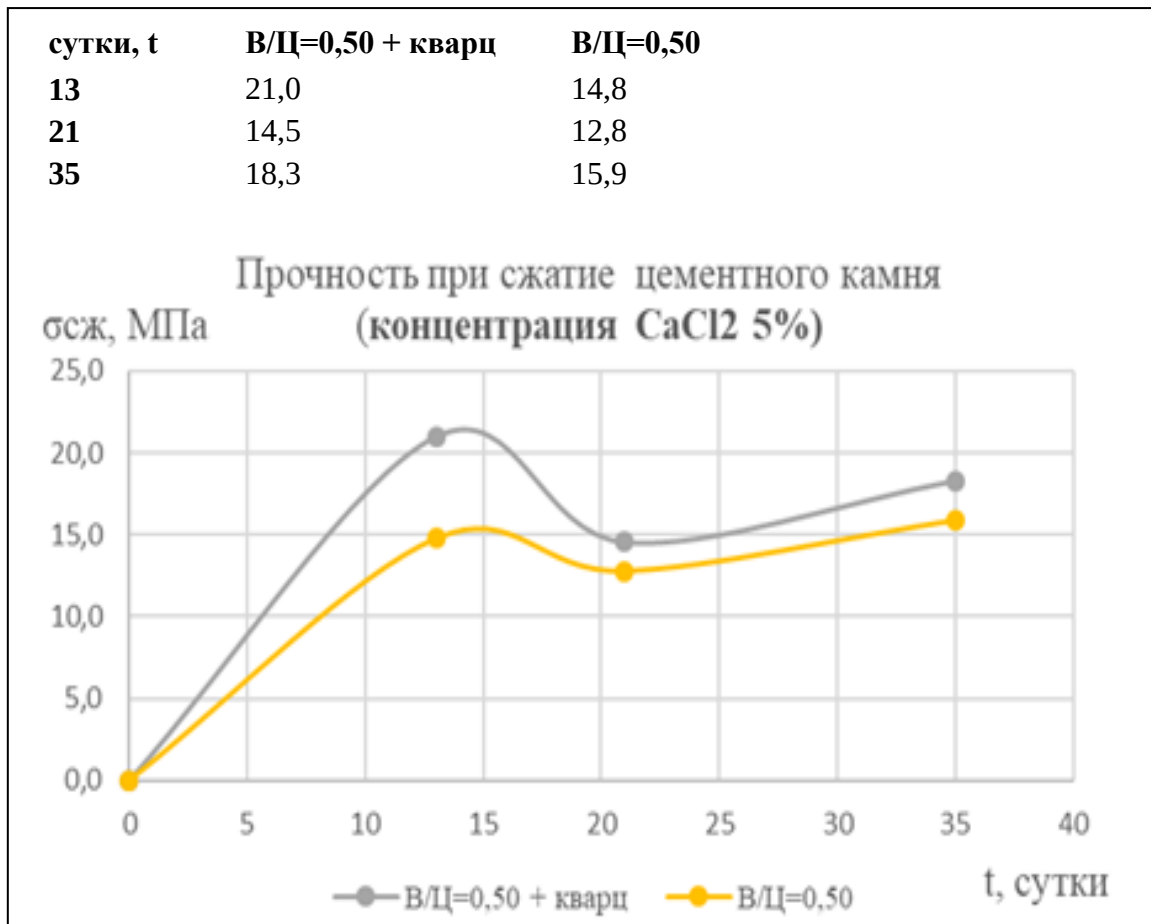


Рисунок 3.39 - Зависимость прочности цементного камня при сжатии от содержания тонкомолотого кварцевого песка в составе тампонажной смеси и времени воздействия на исследуемые образцы агрессивных солей CaCl₂ в концентрации 5%

Полученные результаты, представленные на рисунок 3.12 свидетельствует о незначительном повышении прочности цементного камня при сжатии с добавлением в разработанный состав кварцевого песка.

3.3 Оценка влияния минерализованных сред на коррозионную стойкость цементного камня

3.3.1 Исследование динамики снижения прочности цементного камня при твердении в агрессивных средах

В данном разделе представлены результаты лабораторных исследований прочности цементного камня при изгибе и сжатии через 35 суток твердения в водных растворах солей различной концентрации (рисунок 3.13). Данные по аналогичным исследованиям в более ранние сроки твердения (13 и 21 суток) представлены в Приложении 1.

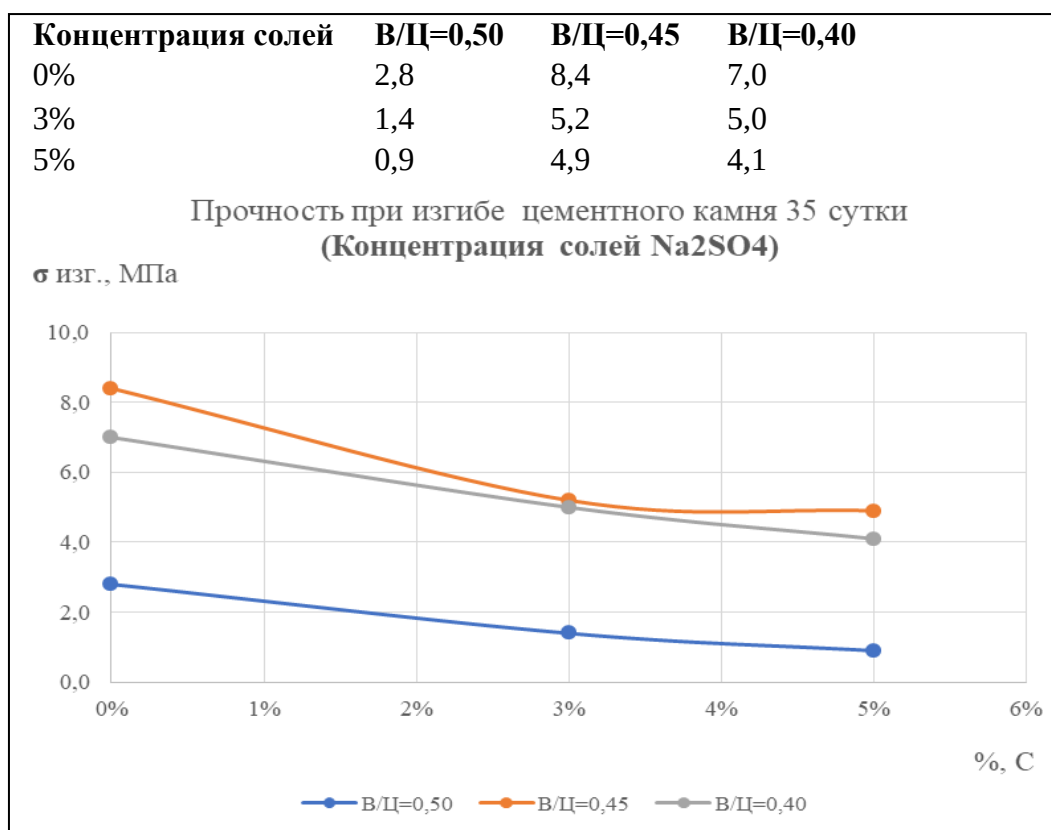


Рисунок 3.40 - Зависимость прочности цементного камня от концентрации Na₂SO₄ при разных значения В/Ц через 35 суток твердения

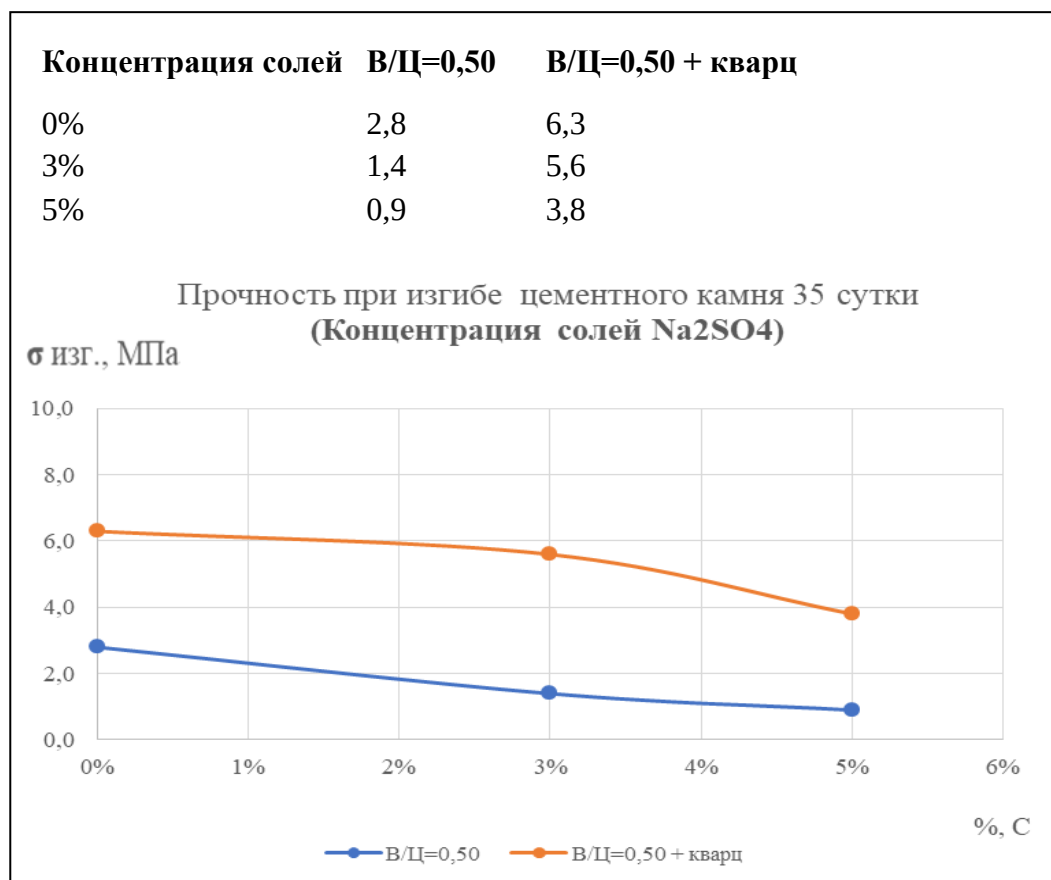


Рисунок 3.41 - Зависимость прочности цементного камня с содержанием кварца от концентрации Na₂SO₄ через 35 суток твердения

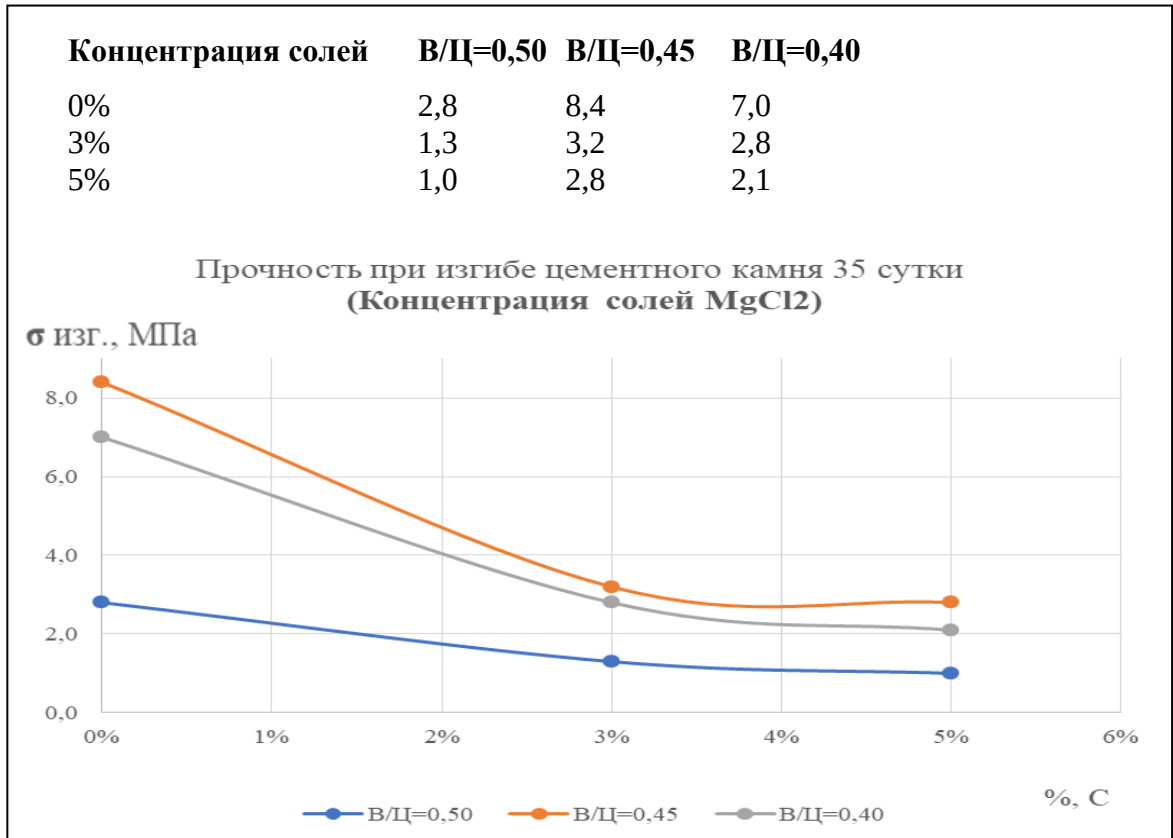


Рисунок 3.42 - Зависимость прочности цементного камня от концентрации $MgCl_2$ при разных значениях В/Ц через 35 суток твердения

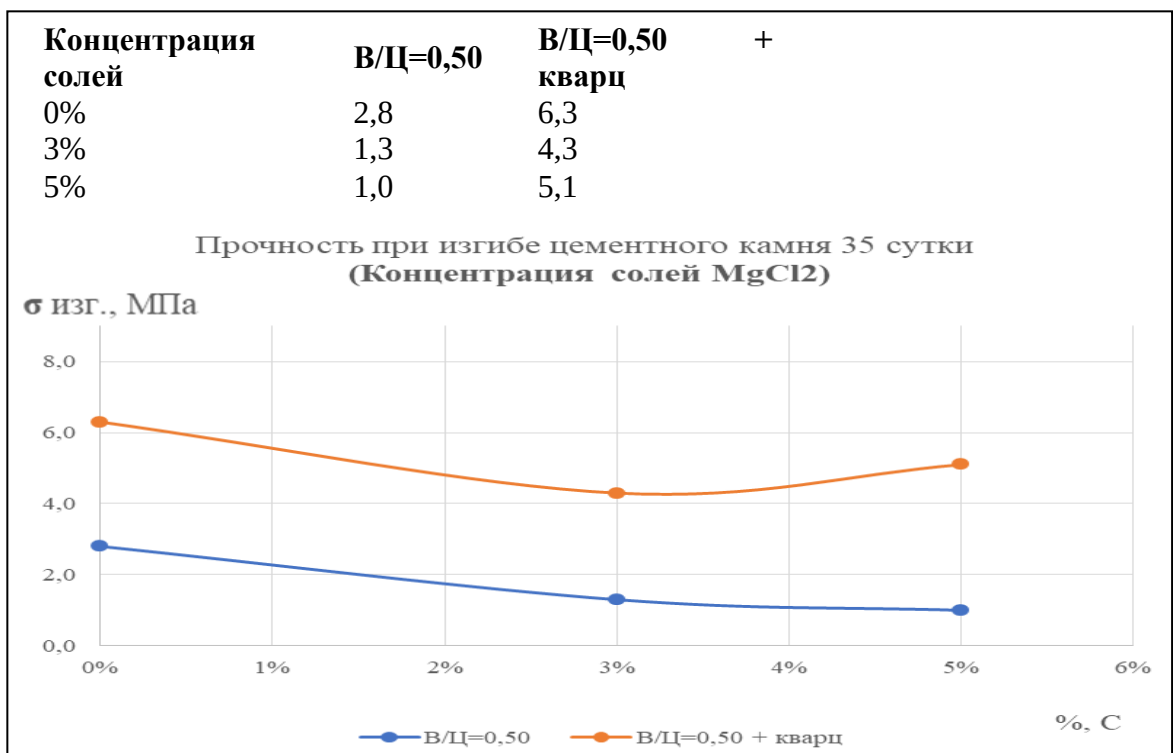


Рисунок 3.43 - Зависимость прочности цементного камня с содержанием кварца от концентрации $MgCl_2$ через 35 суток твердения

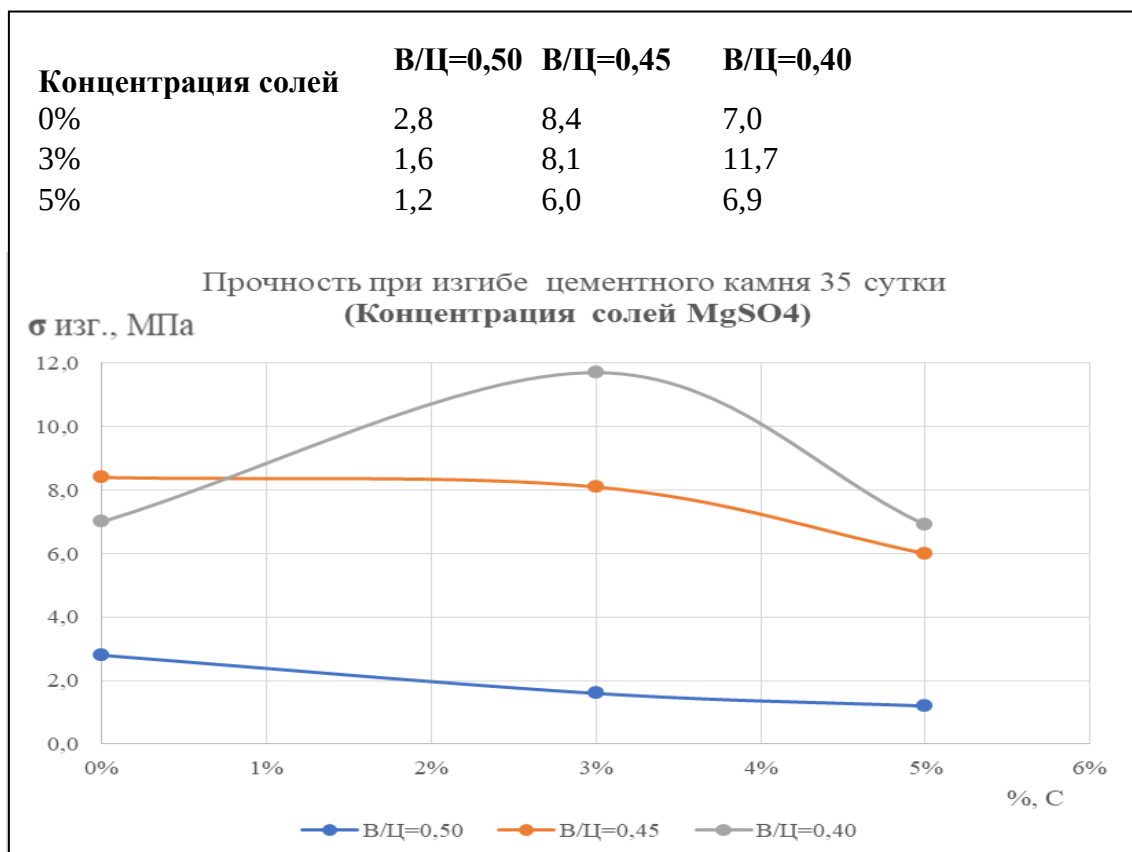


Рисунок 3.44 - Зависимость прочности цементного камня от концентрации $MgSO_4$ при разных значениях В/Ц через 35 суток твердения

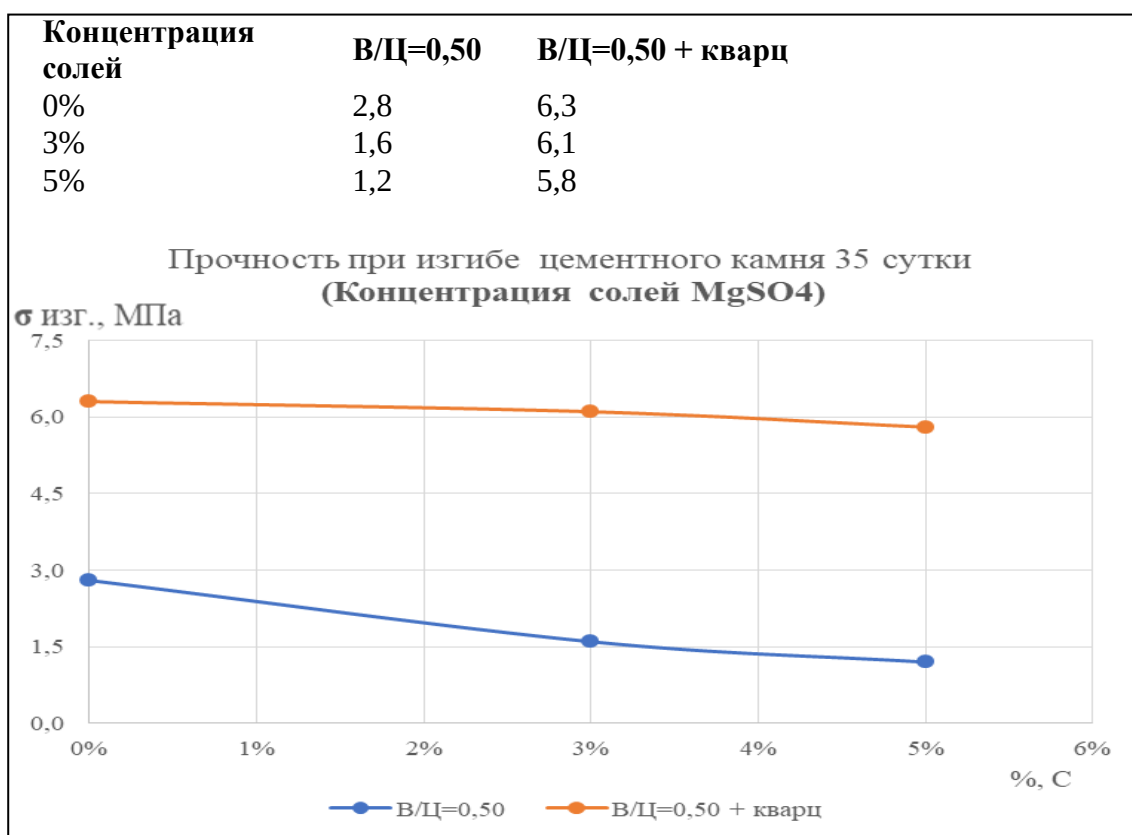


Рисунок 3.45 - Зависимость прочности цементного камня с содержанием кварца от концентрации $MgSO_4$ через 35 суток твердения

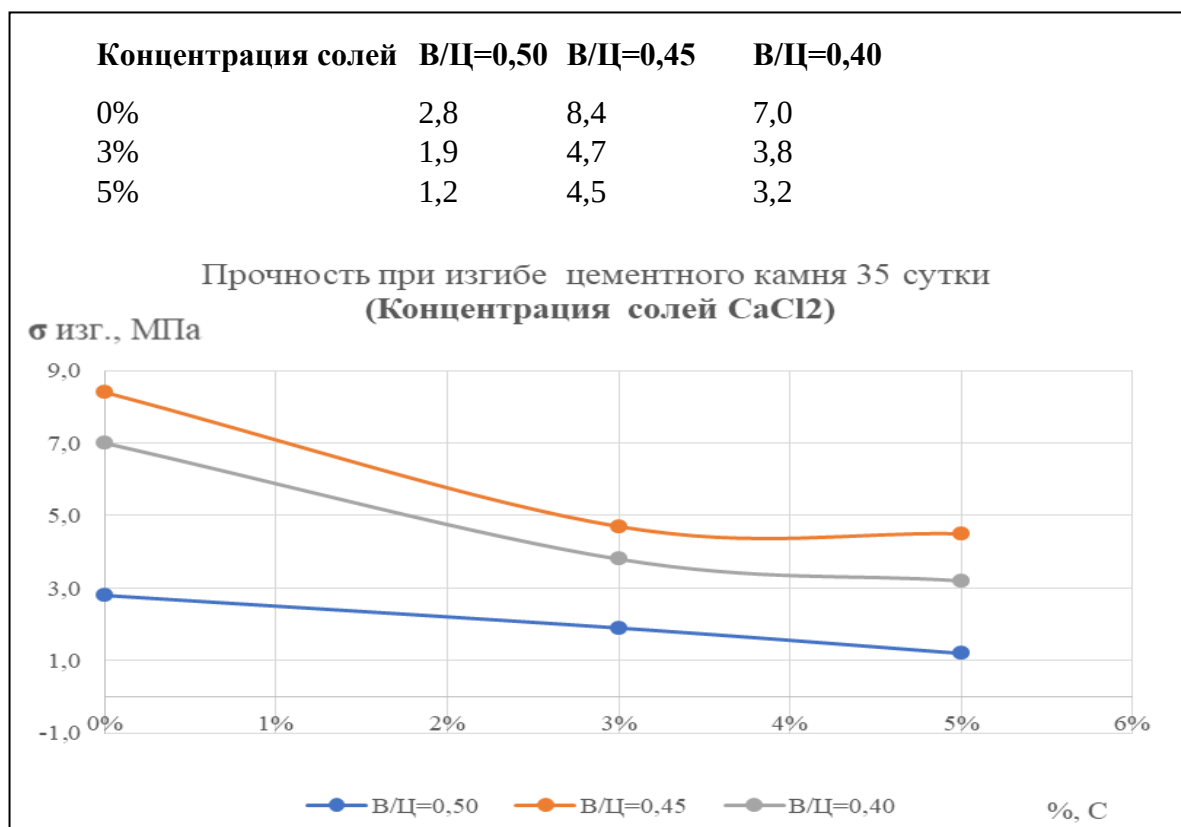


Рисунок 3.46 - Зависимость прочности цементного камня от концентрации CaCl_2 при разных значения В/Ц через 35 суток твердения

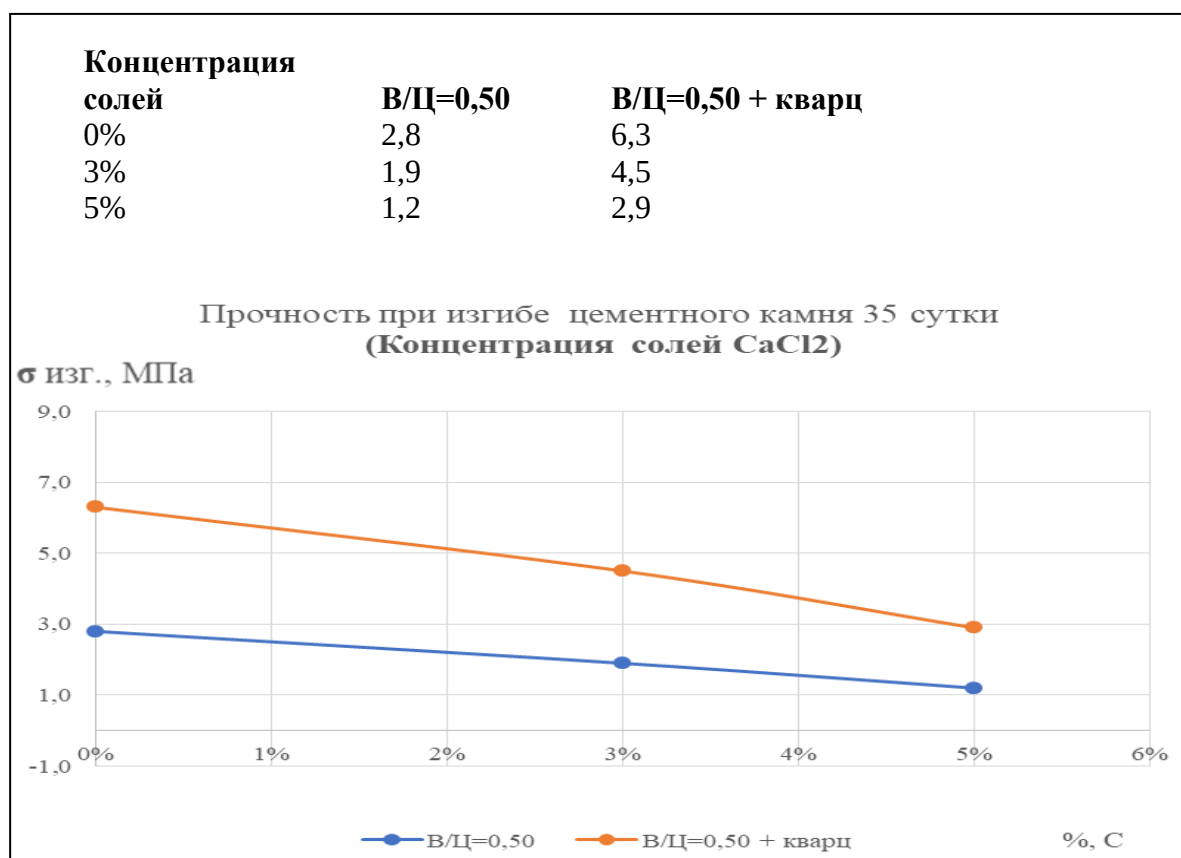


Рисунок 3.47 - Зависимость прочности цементного камня с содержанием кварца от концентрации CaCl_2 через 35 суток твердения

Из рисунка 3.13 следует, что независимо от вида агрессивного флюида прослеживается четкая тенденция снижения прочности цементного камня как при сжатии, так и при изгибе. Однако, снижение В/Ц существенно уменьшает потерю прочности, при этом прочность образцов разработанных составов в 2-5 раз остается выше базовой ($B/C=0,5$).

3.3.2 Исследование пористости цементного камня при его твердении в агрессивных средах

Прочность тампонажного камня на всех этапах его твердения является функцией количества вяжущего вещества в объеме образца и обычно выражается аналитически как некая функция объемной концентрации твердой фазы материала [27, 29, 34].

Известно [44, 45, 51, 56, 109], что прочность затвердевшего цемента пропорционально снижается с увеличением пористости. Увеличение пористости влияет на прочность материала – уменьшается его эффективное сечение, воспринимающее нагрузку. Поры являются так же концентраторами напряжений.

Несмотря на то, что при рассмотрении вопросов прочности структуры цементного камня исследователи занимают разные позиции и в последнее время появилось несколько различных направлений (А.Ф. Полак, М.Ю. Большин, К. Шиллер, Т. Пауэрс и др.), большинство ученых сходятся во мнении, что все факторы, влияющие на прочность (возраст, водоцементное отношение, удельная поверхность, состав клинкера и т.д.), оказывают это влияние не непосредственно, а через влияние на пористость [10, 53, 92, 99].

Поскольку капиллярные поры могут быть заполнены только цементным гелем, прочность цементного камня должна быть функцией концентрации цементного геля в единице объема цементного камня и прочности самого цементного геля.

В наиболее общем виде зависимость прочности цементного камня от содержания в нем отдельных компонентов может быть представлена уравнением Фере [29].

$$\sigma = k \cdot \frac{V_u}{V_u + V_{H_2O} + V_g} \quad (3.1)$$

где k – некая константа; V_u , V_{H_2O} , V_g – абсолютные объемы цемента, воды и воздуха

Из данного соотношения следует, что если исключить незначительный объем воздуха, вовлеченного в цементный раствор при перемешивании, то количество воды затворения в цементном растворе напрямую связано с прочностью цементного камня и играет определяющую роль в формировании его поровой структуры, что в конечном счете и определяет минимальную пористость цементных образцов с низким В/Ц по отношению к базовому цементу.

В таблица 3.6 и на рисунок 3.14 представлены результаты рентгено-томографических исследований порового пространства исследуемых образцов цементного камня.

Таблица 3.6 -Значения пористости цементных композиций

№ п/п	Образец	Закрытая пористость, %	Открытая пористость, %	Общая пористость, %
1	№1	0,2775	0,02667	0,30417
2	№2	0,40209	0,07914	0,48123
3	№3	3,07113	3,97643	7,04756
4	№4	0,2616	0,01286	0,27446
5	№5	2,13479	0,78234	2,91713

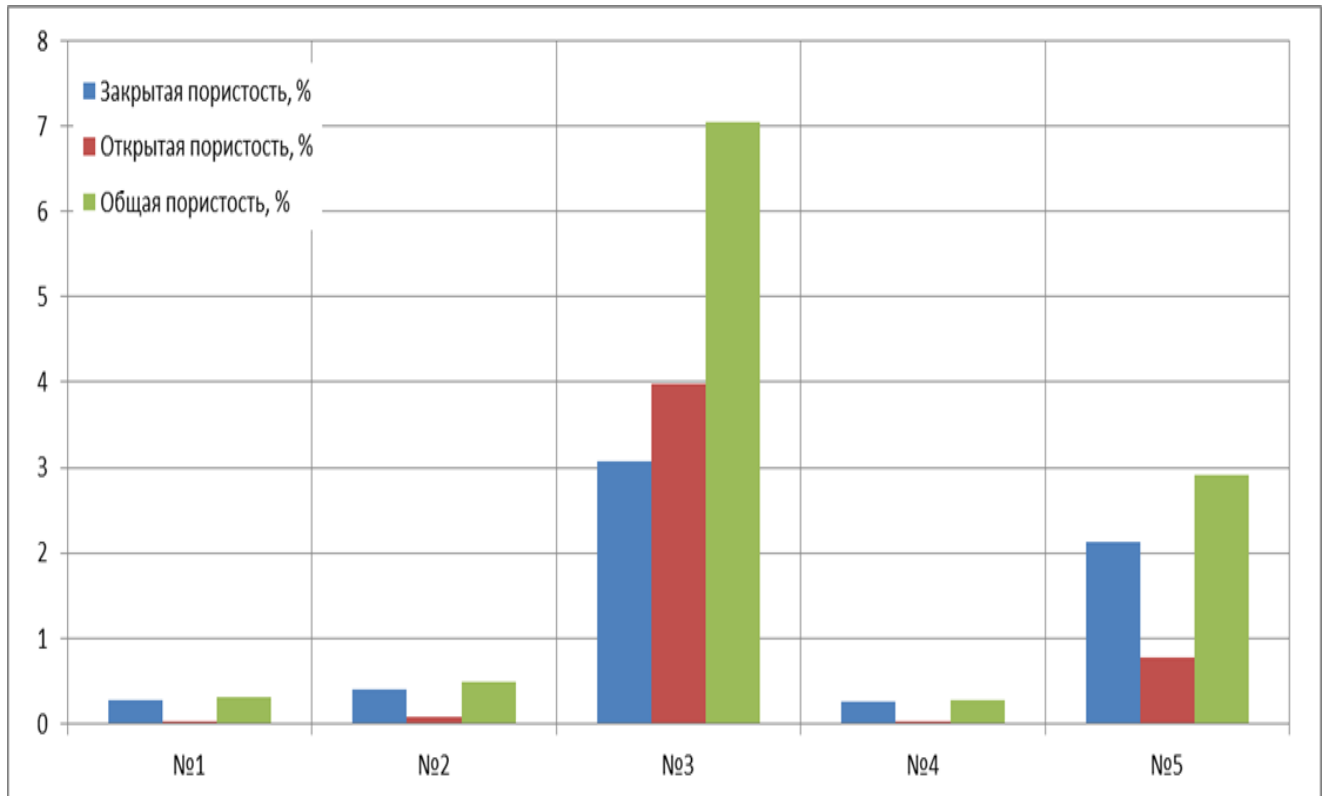


Рисунок 3.48 - Изменение пористости цементного камня при различных условиях твердения. Образец №1-разработанный состав в растворе $MgCl_2$ ($B/C=0,5$), №2 – разработанный состав в растворе Na_2SO_4 с добавками кварцевого песка ($B/C=0,5$), №3 – базовый состав ПЦТ-50-1 ($B/C=0,5$) без воздействия солей, №4 – разработанный состав в растворе $CaCl_2$ ($B/C=0,4$), №5 – разработанный состав в растворе $MgSO_4$ ($B/C=0,4$)

Как видно из диаграммы, представленной на рисунок 3.14 и из данных таблицы 3.5 пористость цементных образцов базового состава, твердеющего при нормальных условиях, превышает аналогичный показатель цементного камня из разработанного антикоррозионного состава от 2.5 до 6 раз, что, соответственно, объясняет причину повышения прочностных характеристик разработанных составов, представленных в разделах 3.2 и 3.3.

Данные исследования подтверждаются визуальным наблюдением порового пространства цементного камня.

На рисунок 3.15 представлен образец пористости базового состава, на рисунок 3.16 и 3.19 – пористость цементного камня из разработанных составов при их твердении в агрессивных средах.

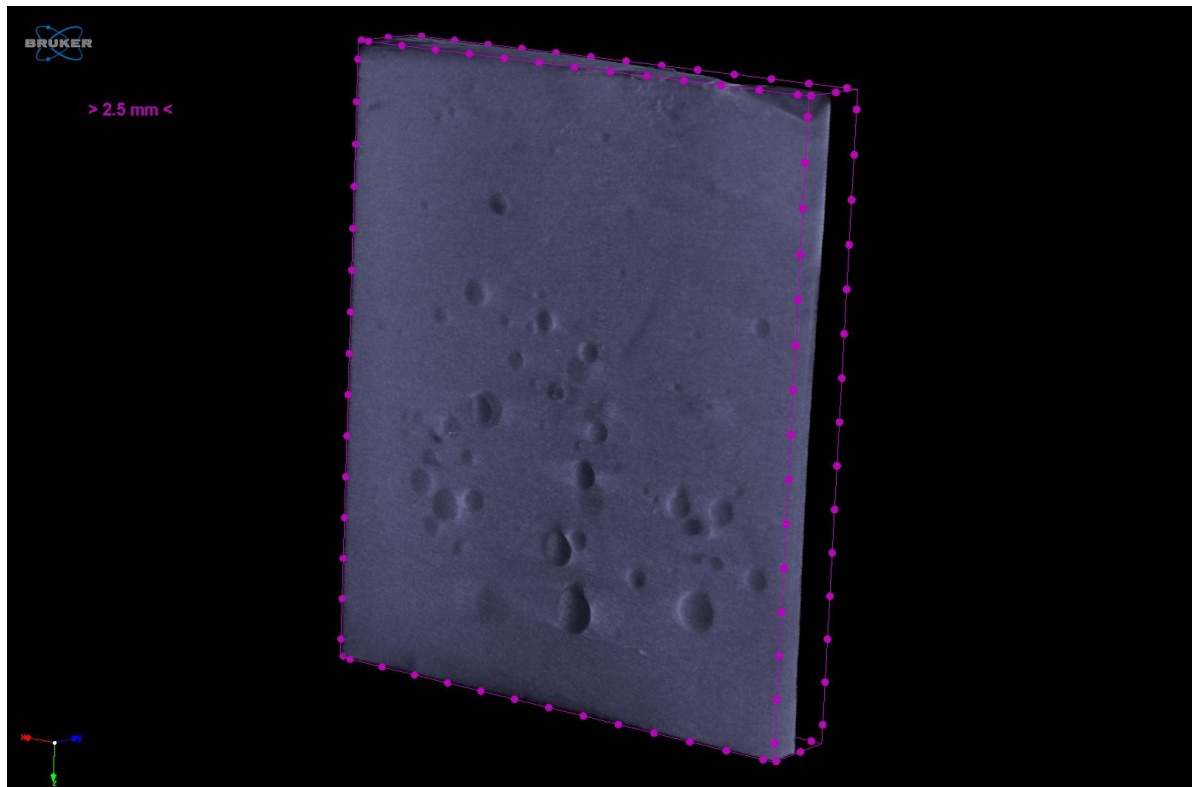


Рисунок 3.49 - Поровая структура цементного камня из базового цемента В/Ц=0,5, 13 суток твердения (образец № 3)

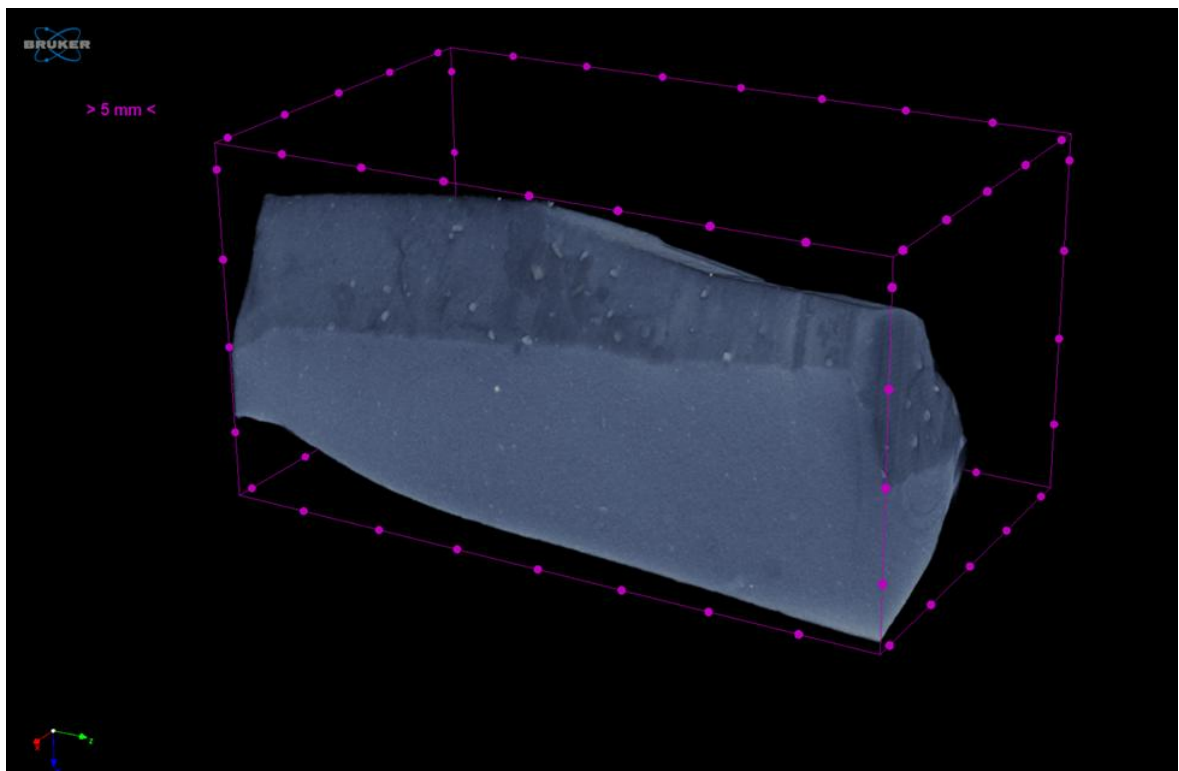


Рисунок 3.50 - Цементный камень из антикоррозионного состава при твердении в растворе $MgCl_2$, В/Ц=0,5, 13 суток твердения (образец № 1)

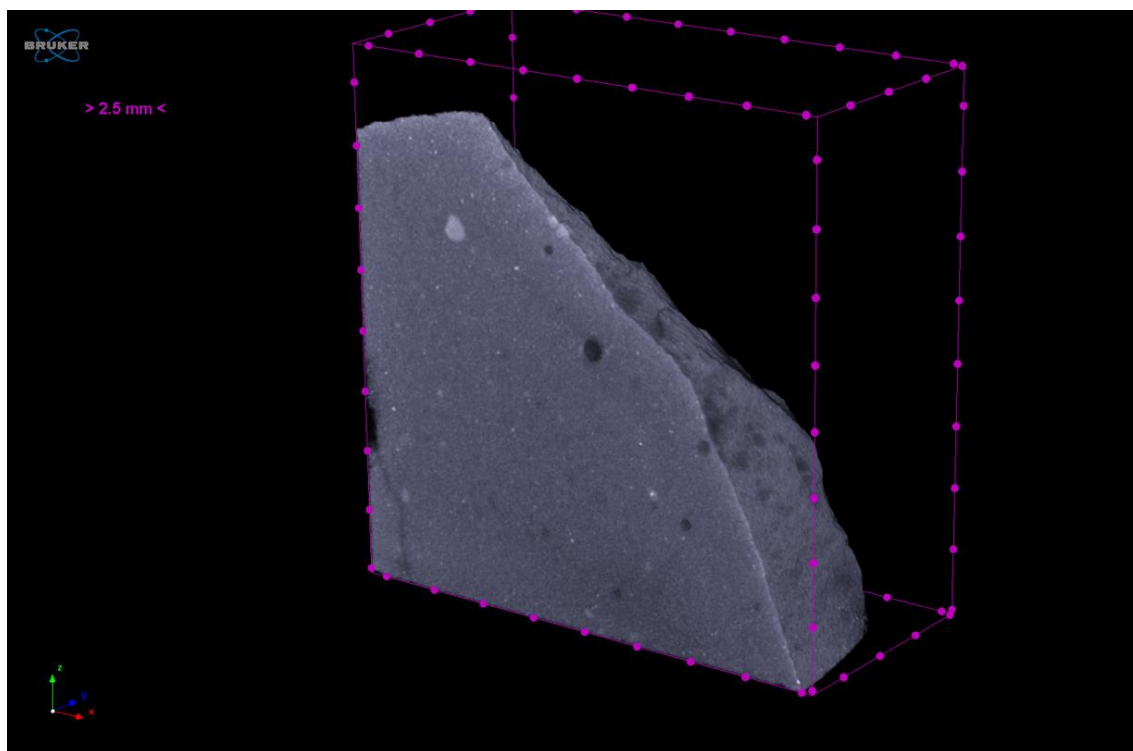


Рисунок 3.51 - Цементный камень из антикоррозионного состава при твердении в растворе MgSO_4 , В/Ц=0,4, 13 суток твердения (образец № 5)

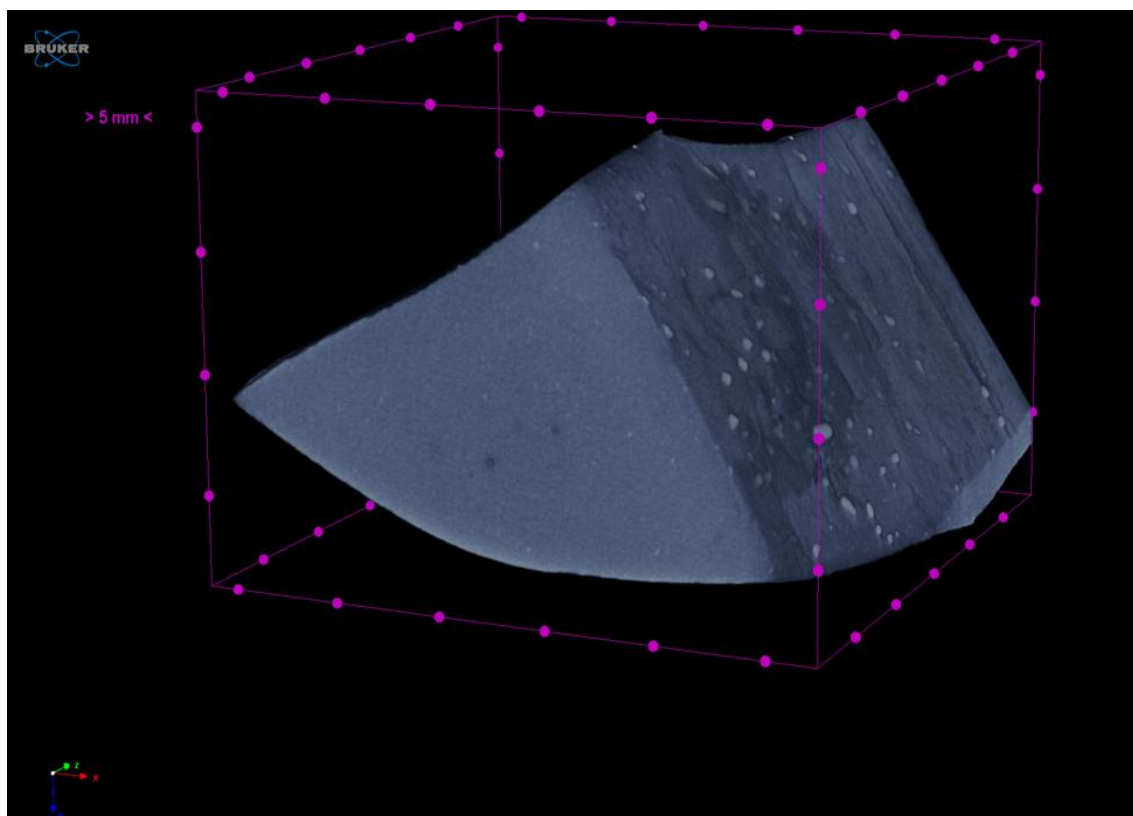


Рисунок 3.52 - Цементный камень из антикоррозионного состава с кварцевым песком при твердении в растворе Na_2SO_4 , В/Ц=0,4 + кварц, 13 суток твердения (образец № 2)

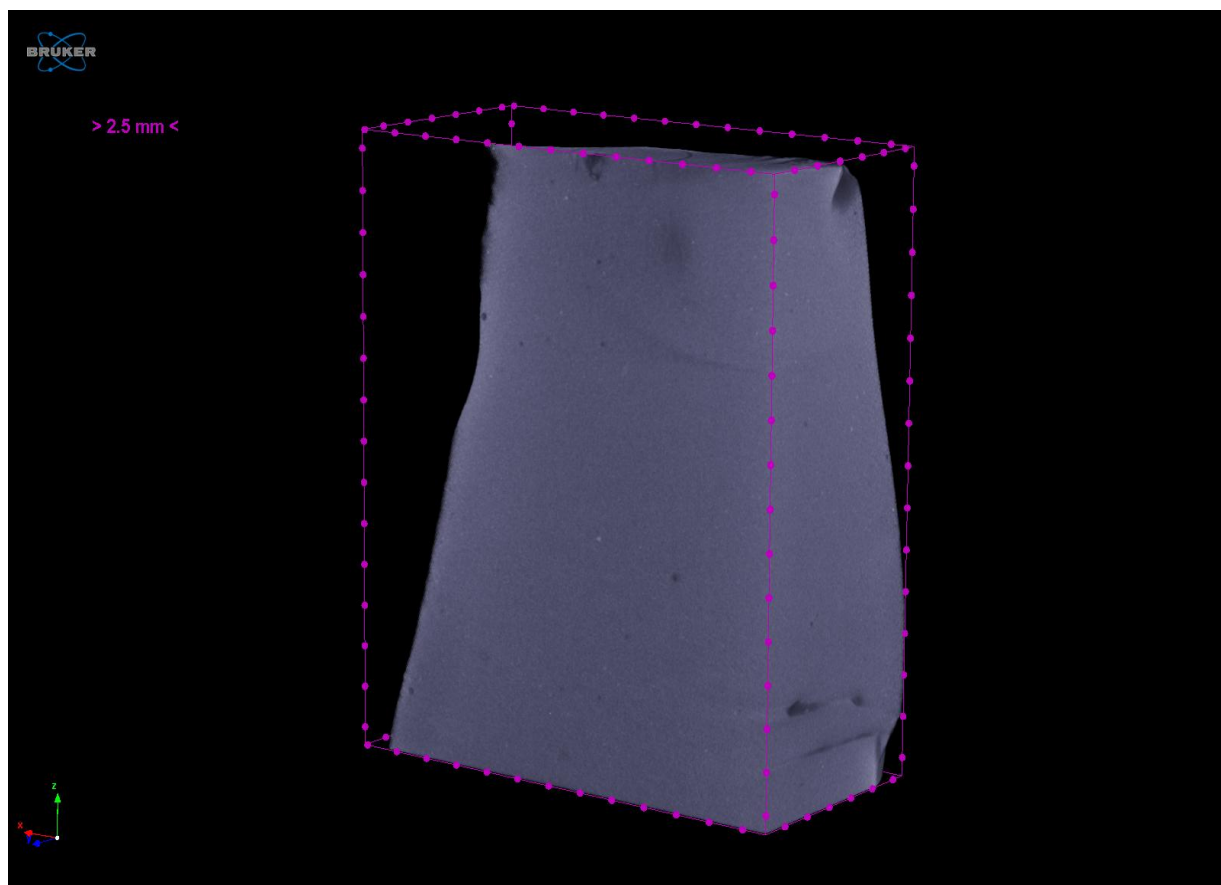


Рисунок 3.53 - Цементный камень из антикоррозионного состава при твердении в растворе CaCl_2 В/Ц=0,4, 35 суток твердения (образец № 4)

Полные сведения о проведенных рентгено-томографических исследований поровой структуры цементного камня представлены в Приложении 2.

Из рисунка 3.15 видно, что цементный камень базового образца цемента, твердевшего без агрессивного воздействия солей, обладает существенно большей пористостью по сравнению с цементным камнем разработанного состава, твердевшего в агрессивной среде (рисунок 3.16-3.18).

На рисунок 3.20 – 3.23 представлены графические зависимости распределения общего объема пор, их диаметра, площади поверхности и конфигурации в объеме образцов.

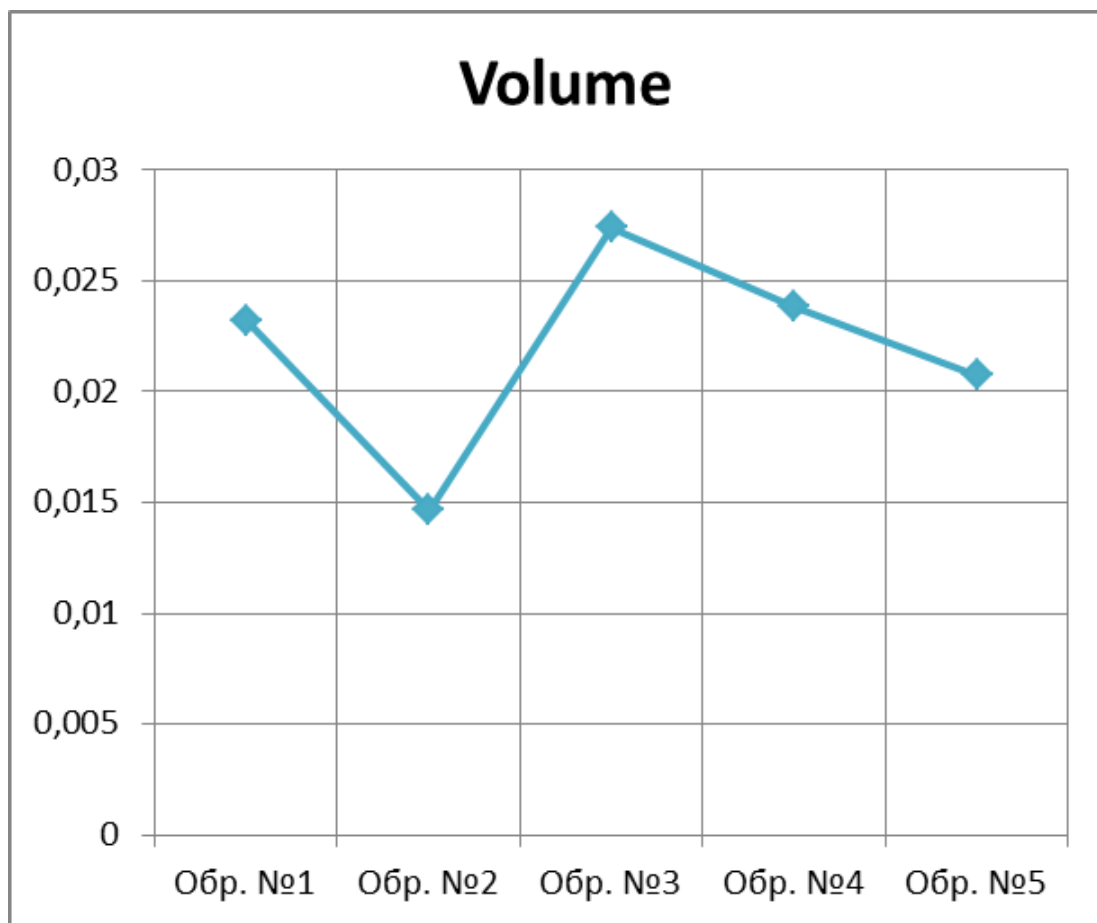


Рисунок 3.54 - Объем порового пространства исследуемых образцов

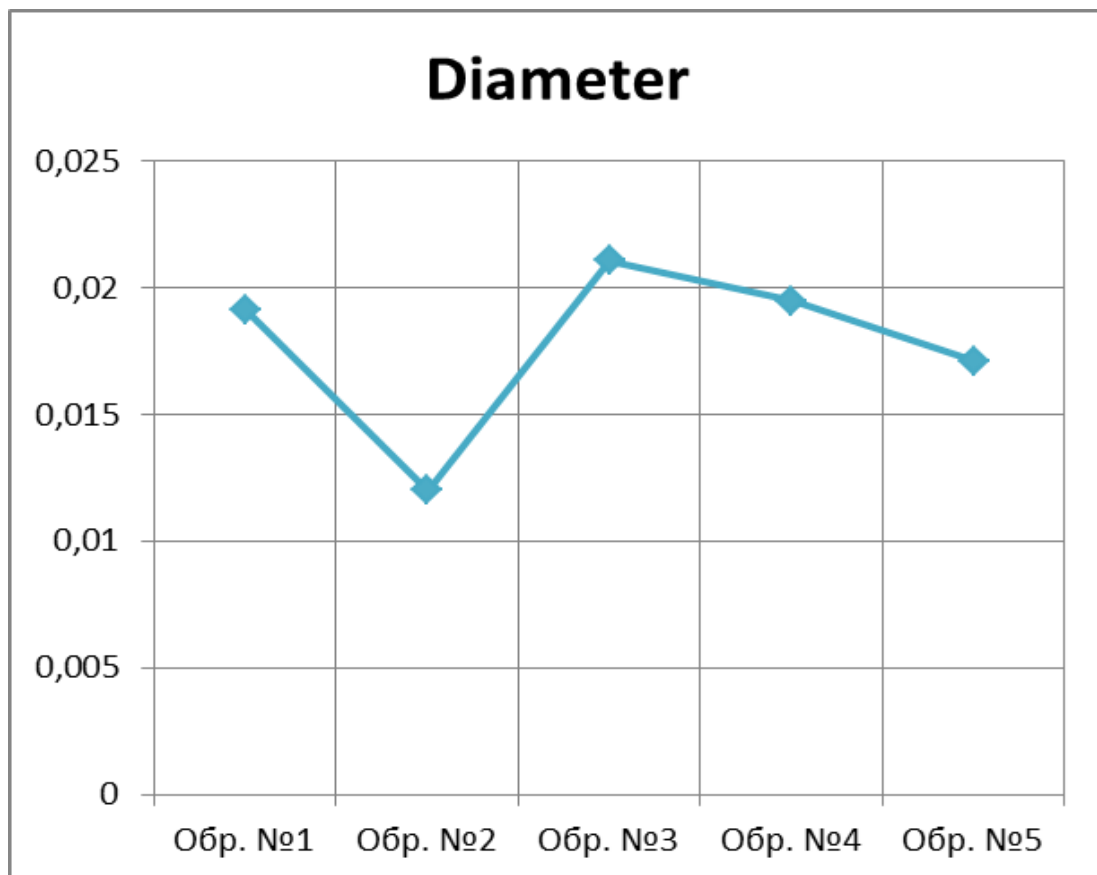


Рисунок 3.55 - Диаметр пор исследуемых образцов

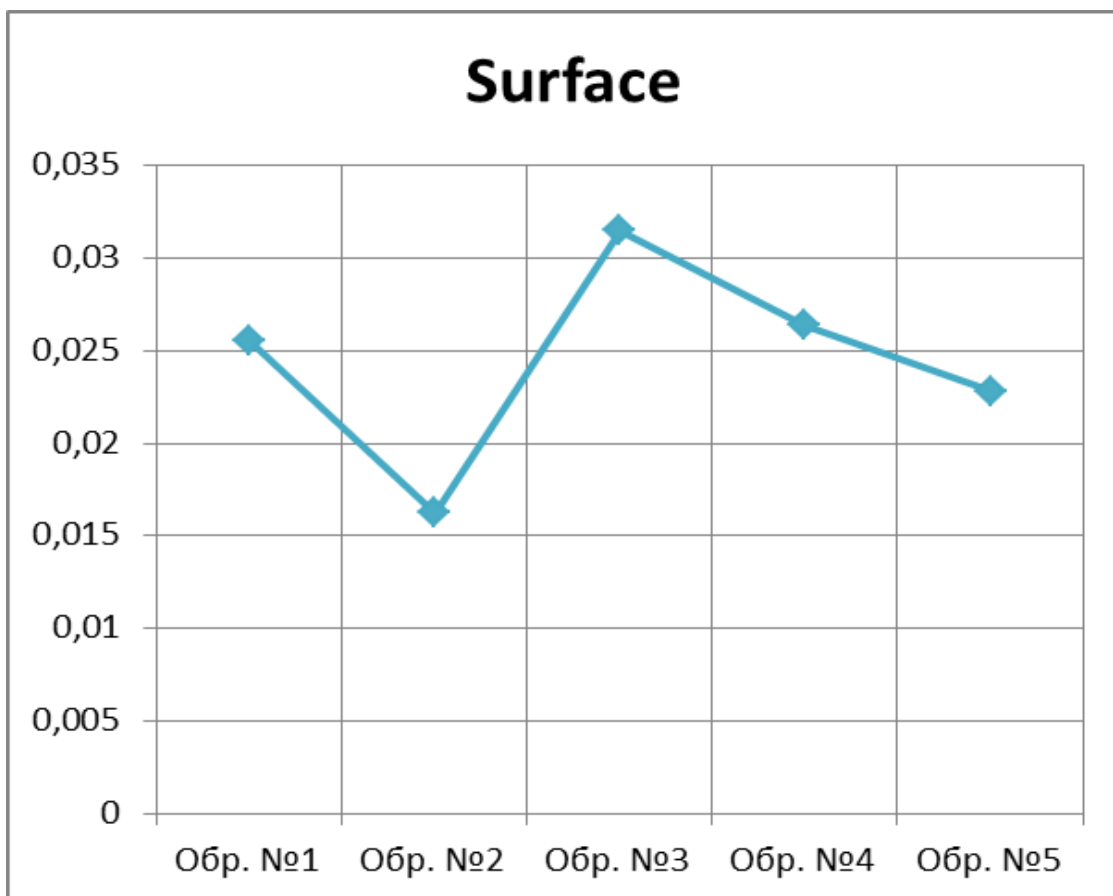


Рисунок 3.56 - Суммарная площадь поверхности порового пространства

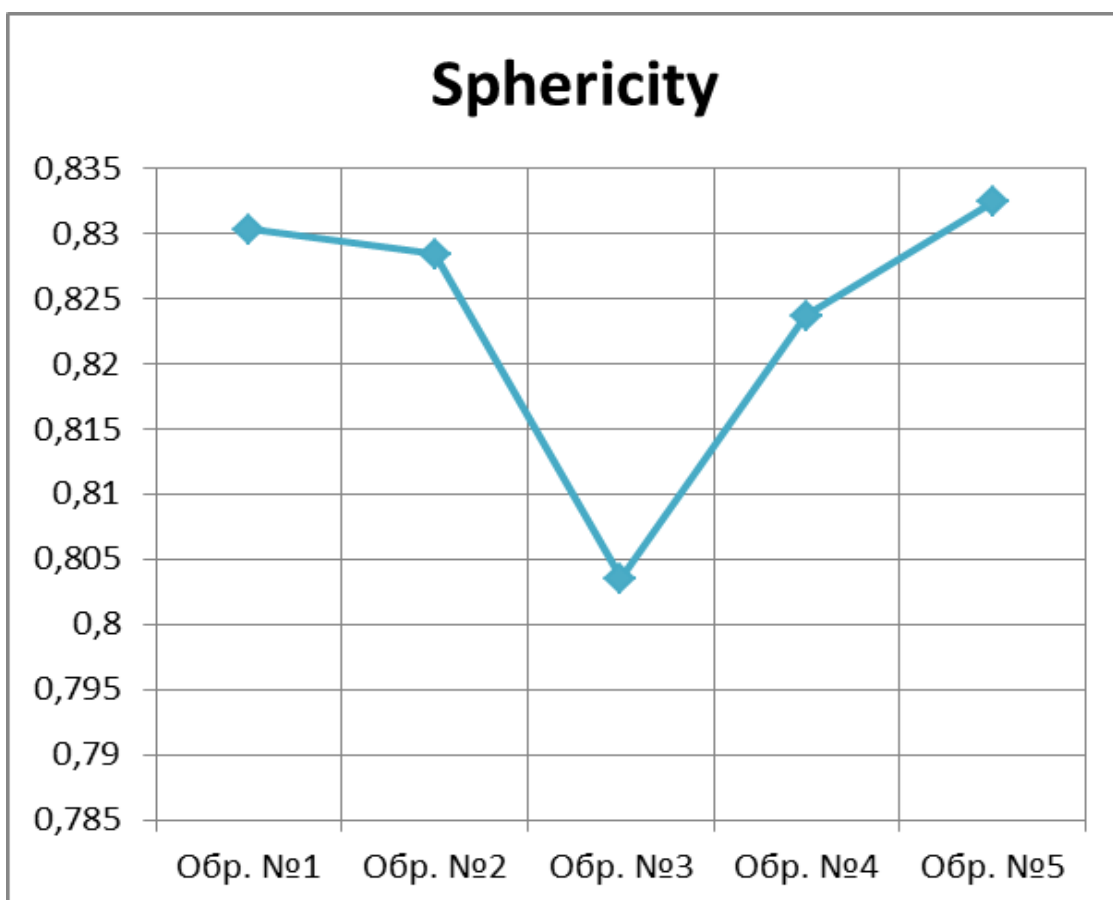


Рисунок 3.57 - Сферичность пор

Из рисунка 3.20 – 3.23 следует, что наилучшими показателями обладает цементный камень из разработанного состава №2.

3.4 Выводы по третьей главе

1. Введение реагента ПВП в состав цементного раствора (1%) обеспечивает его подвижность при снижении водо-цементного отношения до 0,45-0,4.

2. Снижение водо-цементного отношения повышает прочность цементного камня при изгибе при концентрации солей 3% от трех до шести раз.

3. Снижение водо-цементного отношения повышает прочность цементного камня при изгибе от трех до пяти раз при концентрации солей 5%.

4. Повышение прочностных характеристик цементного камня при изгибе (от 2,5 до 5 раз) обеспечивается введением в разработанный состав кварцевого песка (30%), при этом повышение прочности при сжатии не существенно.

5. Цементный камень из разработанного антикоррозионного состава превосходит базовый по прочности на сжатие от 1,5 до 2,9 раз.

6. Независимо от вида агрессивного флюида прослеживается четкая тенденция снижения прочности цементного камня как при сжатии, так и при изгибе. Однако, снижение В/Ц существенно уменьшает потерю прочности, при этом прочность образцов разработанных составов в 2-5 раз остается выше базовой.

7. Пористость разработанного антикоррозионного состава от 2.5 до 6 раз меньше пористости цементных образцов базового состава, твердеющего при нормальных условиях, что и обеспечивает повышенную коррозионную стойкость разработанных составов.

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНТАКТНОЙ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С СОЛЯНЫМИ ПОРОДАМИ

В данной главе представлены результаты теоретического обоснования и экспериментального подтверждения повышения герметичности крепления скважин в хемогенных горных породах, в частности галлоидных, содержащих преимущественно NaCl.

Для сведения к минимуму воздействия солей на крепь скважины требуется делать выбор в пользу тампонажных составов с достаточно быстрым сроком развития процесса перехода цементного раствора в тампонажный камень и ускоренным формированием структуры, определяющей прочность на сжатие и изгиб, что качественно уменьшает конвергенцию стенок скважины под действием пластической деформации соли.

Известно, что NaCl растворяется и после затвердевания цемента вследствие ионного обмена между избыточной водой цементного раствора и солевой породой. При взаимодействии фильтрата цементного раствора с соленосными породами происходит образование водо-солевого зазора между цементом и стенкой скважины.

При этом основным параметром для оценки процессов, протекающих при цементировании солей, является скорость смыкания скважинного пространства с пластом соли (bore hole closure rate – BHCR) [68].

Известно, что в процессе бурения в мощных солевых пластах показатель BHCR может быть выше 1,2 см за 12 часов, при этом в процессе кристаллизации цемента в нем понижается гидростатическое давление.

Когда показатель BHCR не значителен, для предупреждения формирования микро-кольцевого пространства следует использовать тампонажный раствор, в состав воды затворения которой вводится соответствующая соль, что ускоряет процесс формирования кристаллизационной

структуры цементного камня, снижает его пористость и повышает его контактную прочность, прочность на сжатие и изгиб.

4.1 Аналитические исследования процессов твердения тампонажных материалов при затворении цемента в соленой дисперсионной среде

Поскольку одним из путей сведения к минимуму нарушения контакта цемента с соляной породой является минерализация дисперсионной среды при затворении тампонажной суспензии, был проведен анализ кинетики структурообразования цемента и кристаллизации совместно с ним NaCl.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показывают, что галит в составе цемента при всех концентрациях соли наиболее часто наблюдается в натечных агрегатах с настолько малым размером зерен, что представляется аморфным даже при увеличении порядка 6000 раз (рисунок 4.1).

В ряде примеров натечный галит сплошным “чехлом” покрывает большие участки гидратных новообразований так, что становится невозможной идентификация отдельных минералов. Примечательно, что рассматриваемая фаза как бы перекрывает параллельно-шестоватые разности соли, которые по форме выделения напоминают микро-прожилки толщиной до 50 мкм.

Необходимо отметить, что если натечные разности галита фиксируются во всех без исключения образцах, то шестоватые индивиды наблюдаются только в образцах с концентрацией соли выше 5%.

Последний по времени образования морфологический тип кристаллов галита в большинстве своем представлен индивидами кубического облика с величиной ребра от 0,1 до 3,0 мкм (рисунок 4.2). Субстратом для кристаллов этого типа служат все без исключения гидратные новообразования цемента и все рассмотренные разновидности соли.

Отчетливо прослеживается преимущественная приуроченность кубических разностей соли к кристаллам этtringита (трехсульфатной формы гидросульфoалюмината кальция).

В этом случае они располагаются на вершинах пирамидальных кристаллов и как бы являются их продолжением. Так как в начальный период минералообразования в цементном тесте поддерживается избыточное содержание ионов Ca^{2+} , то часть гидроалюминатов кальция в присутствии хлоридов, согласно [13, 108, 104], переходит в моносulfатную форму гидроалюмината, которые кристаллизуются одновременно с этtringитом.

При низкой солености среды (0,5-5%) связывание растворителя вновь образованными гидроокислами предопределяет повышение их концентрации и самопроизвольного образования кристаллов галита кубического облика.

Их приуроченность к вершинам кристаллов этtringита показывает, что кристаллизации соли предшествует формирование кристаллического каркаса трисульфата.

Отмечено, что последовательность процессов гидратации, коагуляции и кристаллизации в соленой среде остается неизменной, хотя переход минералов клинкера в гидроокисную форму происходит на фоне повышенной концентрации соли, начиная с момента подвода растворителя к системе и заканчивая формированием поликристаллической структуры цементного камня.

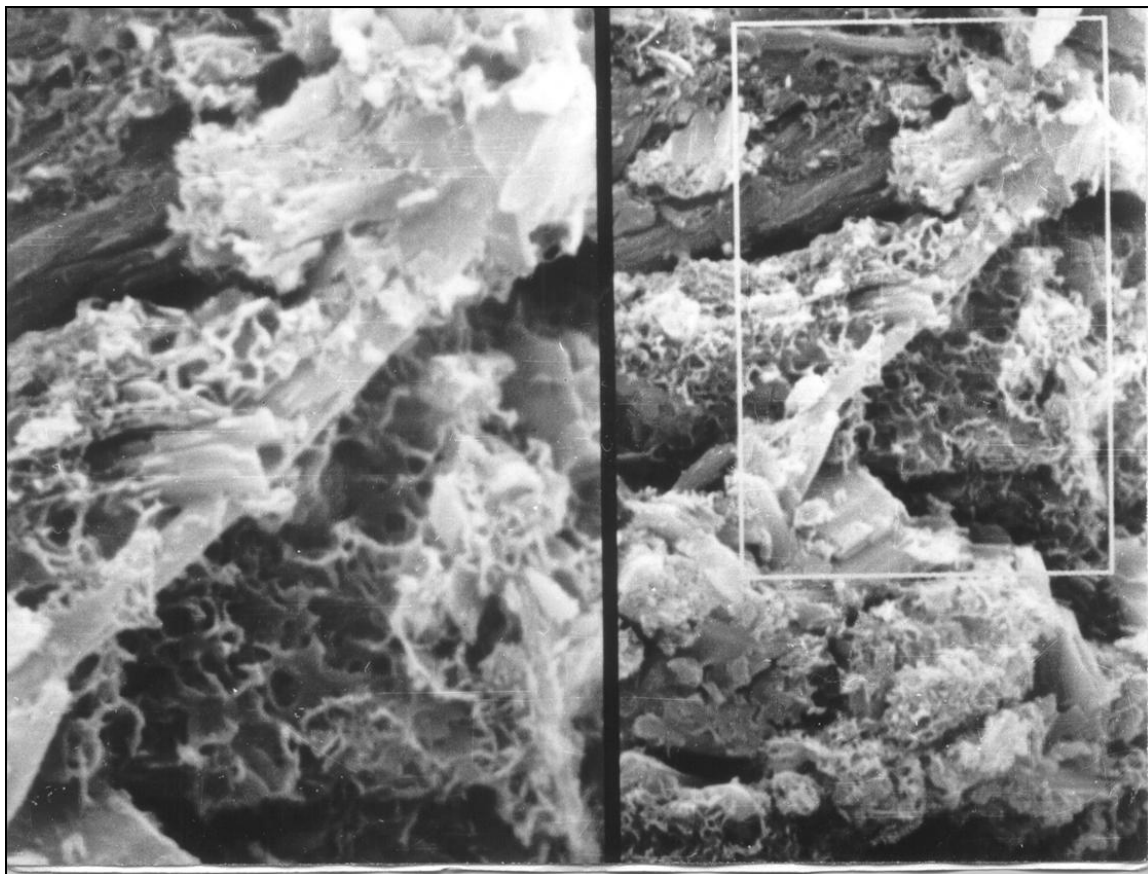


Рисунок 4.1 - Натечные и нитевидные формы галита. Увеличение 6000х

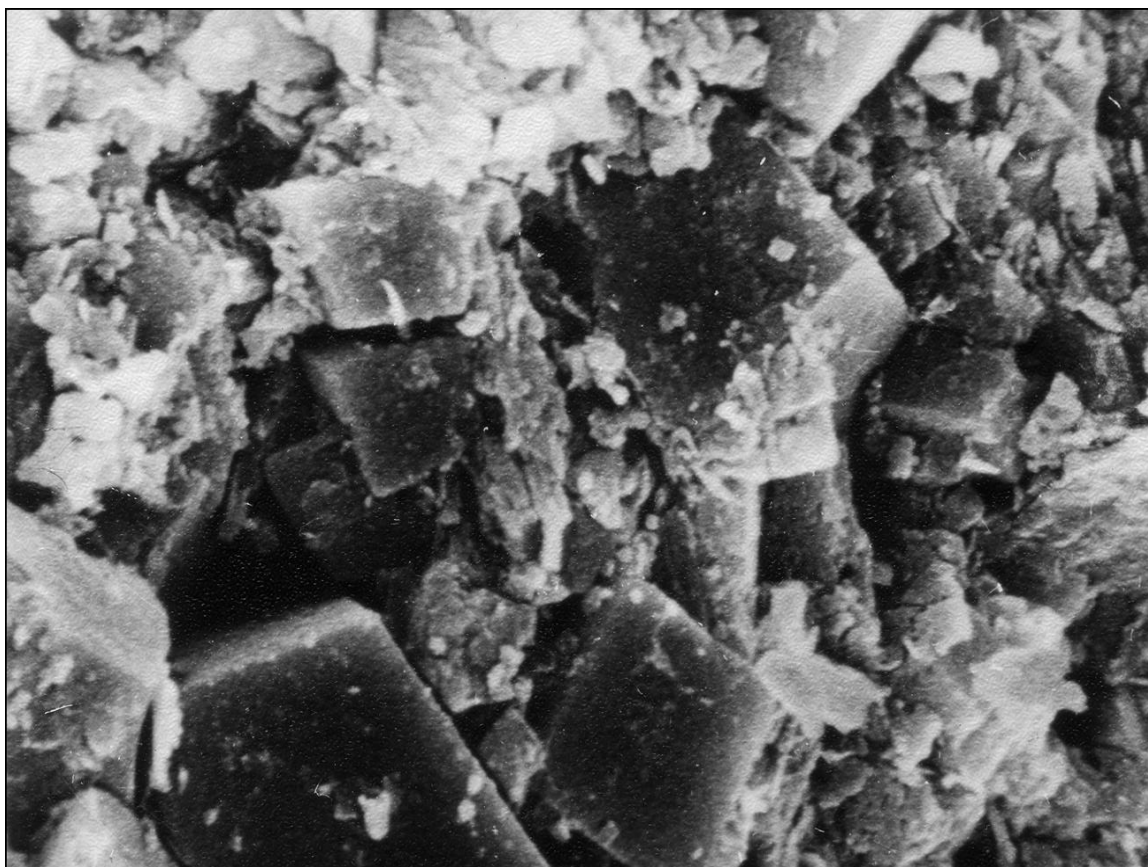


Рисунок 4.2 - Кристаллы галита кубического облика. Увеличение 2000х

Очевидно, что в связи с высокой гигроскопичностью соляных пород, определяющим фактором при создании рецептур тампонажных смесей является контактная прочность цементного камня (адгезия) с хемогенными породами. Поскольку процесс кристаллизации игольчатых разностей этtringита в контактной зоне происходит более интенсивно, нежели в объеме формирующегося цементного камня, то влияние NaCl на прочность сцепления тампонажного материала с породой изменяется в зависимости от содержания галита в воде затворения.

При низких содержаниях соли (до 10%) ее скрытокристаллические разности заполняют свободное пространство внутри уже сформированного каркаса из этtringита и гидроалюминатов кальция и оказывают цементирующее действие на структуру контактного слоя в целом [57].

4.2 Результаты лабораторных исследований адгезии цементного камня с каменной солью (NaCl)

Исследования адгезии цементного камня с NaCl проводились путем определения касательных напряжений при выдавливании цилиндрических образцов соли из цемента различного состава на разных стадиях его твердения.

На рисунок 4.3 представлена схема взаимодействия тампонажного состава при твердении в контакте с цилиндрическим образцом NaCl.

Визуальные наблюдения показывают, что на этапе гидратации цемента происходит активное взаимодействие избыточной воды цементного раствора с поверхностью солевого образца, при этом вследствие гигроскопичности соли происходит активное растворение ее наружной поверхности и создание соленасыщенной водной прослойки между образцом соляного керна и цементным камнем на завершающем этапе его твердения, что практически лишает его связи с соляным образцом (рисунок 4.1).

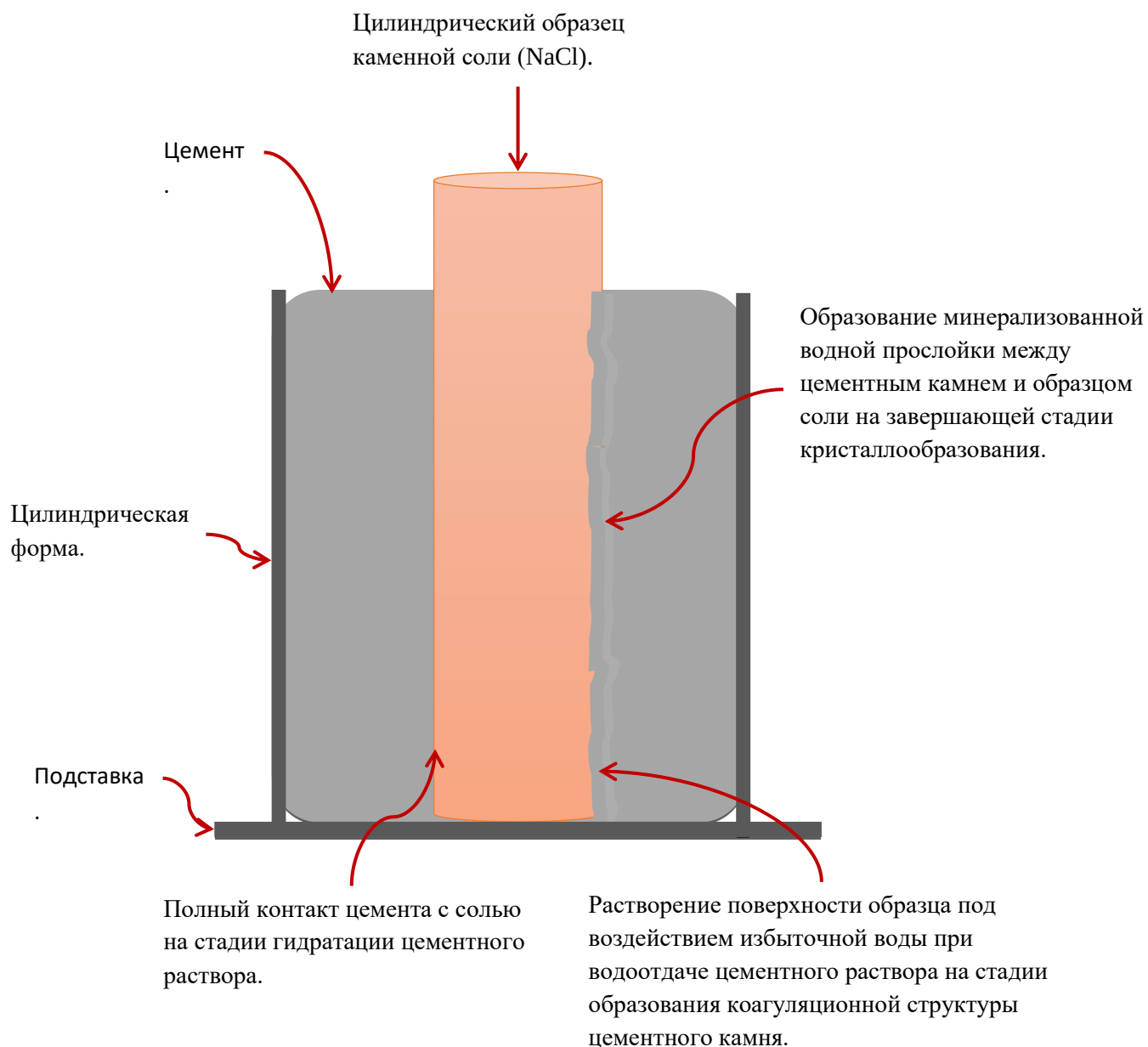


Рисунок 4.3 - Схема исследования взаимодействия тампонажного состава с соляным образцом на разных стадиях твердения цемента

Проведенные исследования адгезии базового образца с солью, представленные на рисунок 4.4, указывают на практически полное отсутствие контактной прочности цемента с соляным керном (менее 0,02 МПа после недельного твердения). При этом наблюдалось самопроизвольное выпадение соляного керна из цементного камня при подготовках образцов к выдавливанию на прессе.

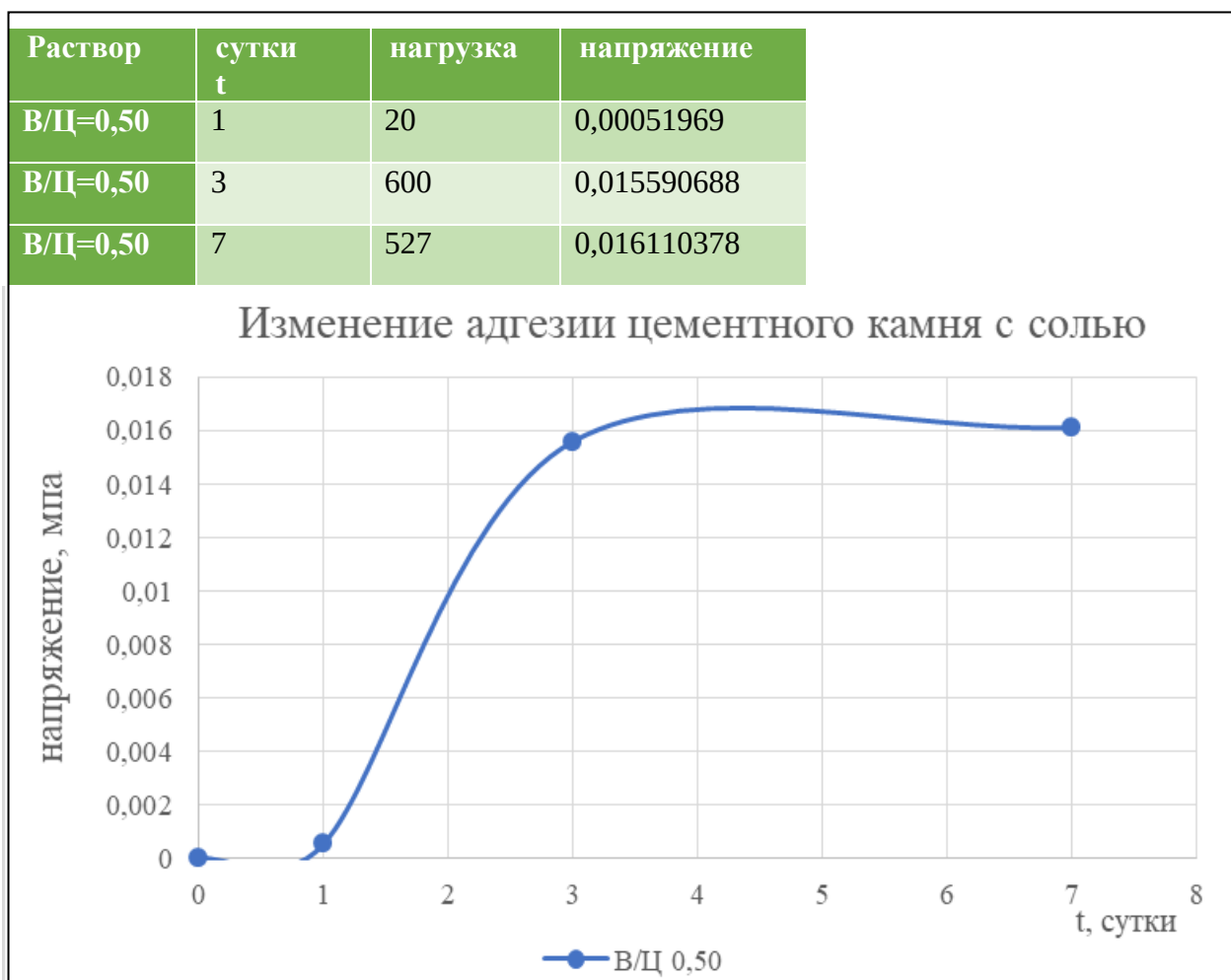


Рисунок 4.4 - Прочность сцепления цементного камня базового состава (В/Ц=0,5) с NaCl

Очевидно, что сохранить контакт цемента и соли на всех этапах их взаимодействия можно использованием следующих приемов:

- снижением избыточной воды в цементном растворе (уменьшение В/Ц);

- придание объемного расширения тампонажной суспензии;

- затворение тампонажной смеси на водном растворе аналогичной соли.

В этой связи автором предпринята попытка создания органо-минеральной композиции тампонажной смеси ведением в базовый цемент пластифицирующей органо-минеральной расширяющей добавки (ДПР) полифункционального действия, обеспечивающей возможность снижения водо-цементного отношения, за счет пластифицирующего действия ПВП, объемного расширения тампонажной суспензии за счет введения СаО и минерализации дисперсионной среды NaCl.

На рисунок 4.5 представлена зависимость изменения контактной прочности цемента с солью при снижении В/Ц. Как видно из графика 4.5 касательные напряжения на границе «цемент - соль» возрастают более чем в 5 раз при снижении В/Ц до 0,45.

Очевидно, что представляет значительный научно-технологический и практический интерес раздельного влияния минеральных составляющих ДПР на адгезию цементного камня с солью.

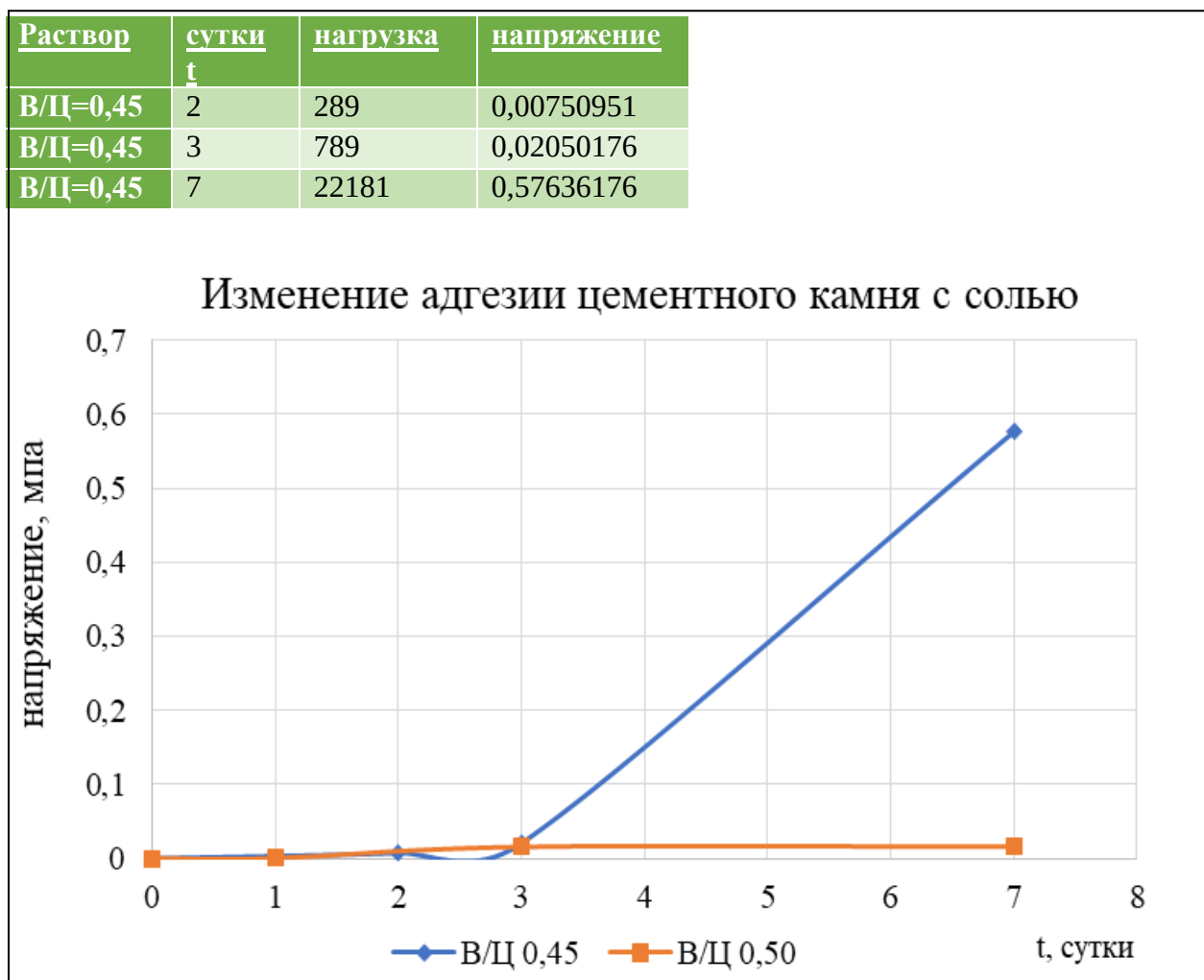


Рисунок 4.5 - Адгезия цементного камня разработанного состава с солью при снижении водо-цементного отношения

На рисунок 4.6 представлена зависимость адгезии разработанного состава в зависимости от времени твердения и концентрации СаО в составе ДПР.

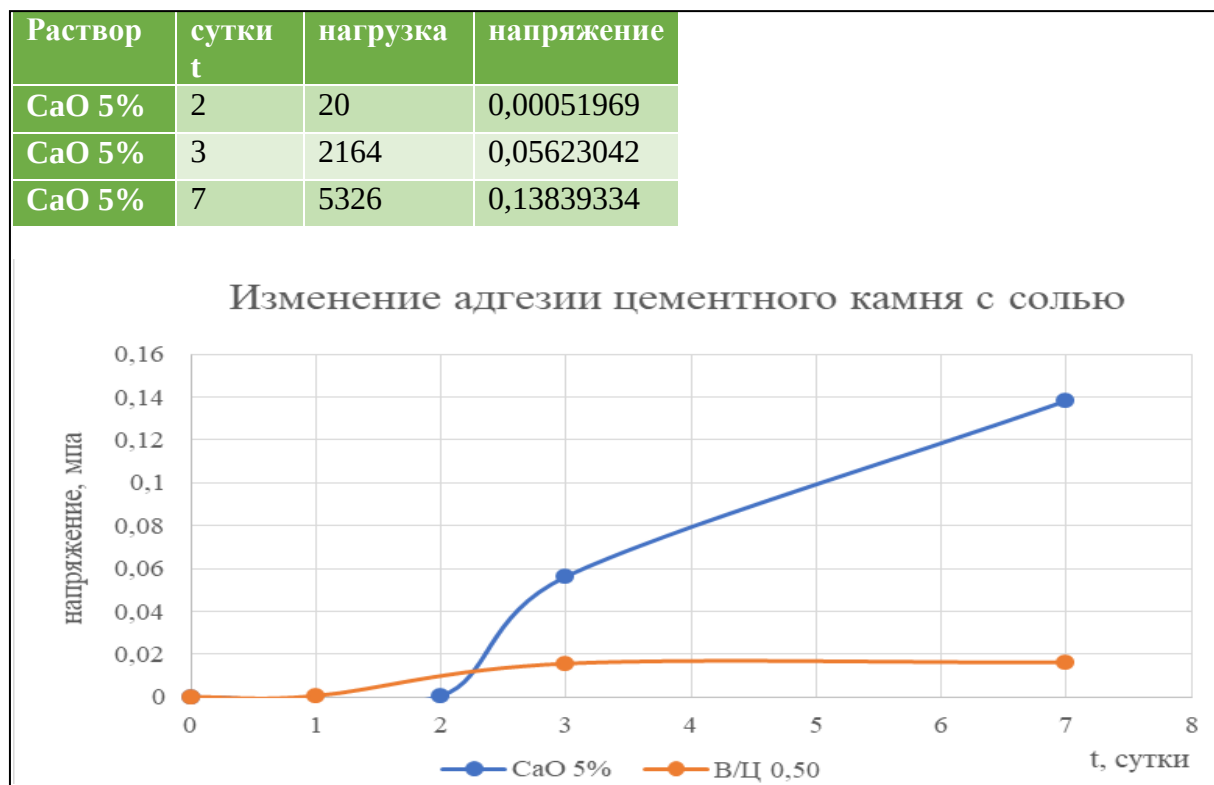


Рисунок 4.6 - Влияние содержания СаО в концентрации 5% в составе разработанной смеси на адгезию цементного камня с солью

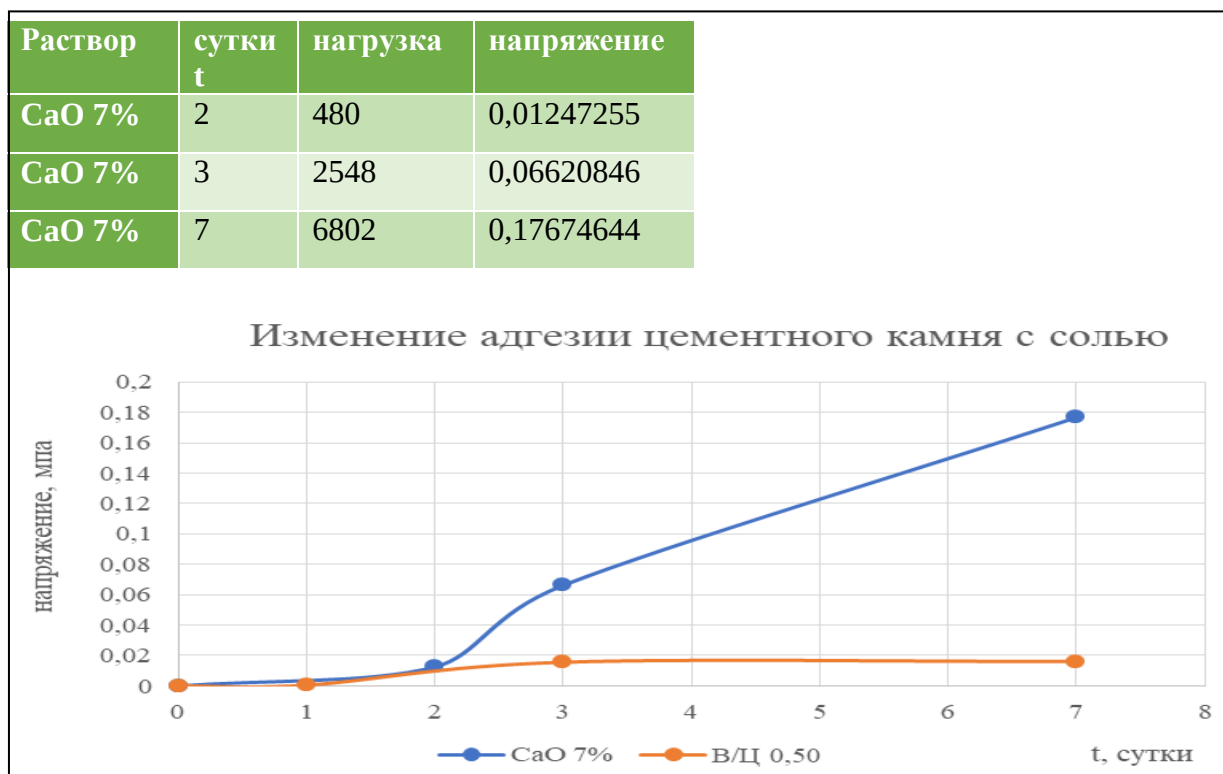


Рисунок 4.7 - Влияние содержания СаО в концентрации 7% в составе разработанной смеси на адгезию цементного камня с солью

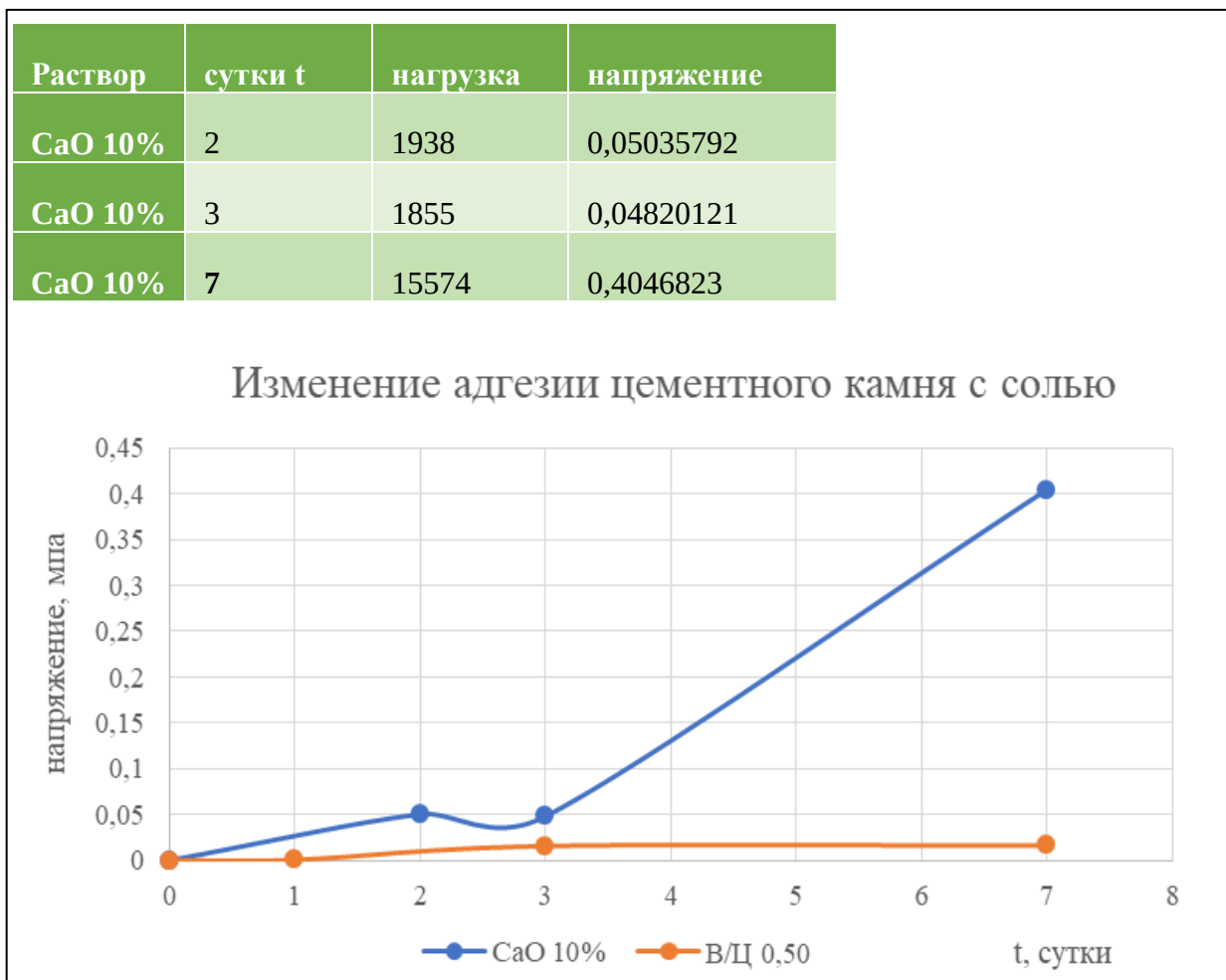


Рисунок 4.8 - Влияние содержания CaO в концентрации 10% в составе разработанной смеси на адгезию цементного камня с солью

Из рис 4.6 следует, что объемное расширение цементной композиции способствует повышению прочности сцепления цементного камня с соляной породой от 7 до 20 раз по отношению к базовому составу.

Поскольку, как было отмечено ранее (см. раздел 4.1), на процессы гидратации и твердения цементного теста-камня существенное влияние оказывает хлорид натрия в воде затворения цементного раствора, были проведены исследования влияния NaCl в составе цементной композиции на прочность сцепления цементного камня с соляной породой, результаты которых представлены на рисунок 4.7(а-б) и 4.8.

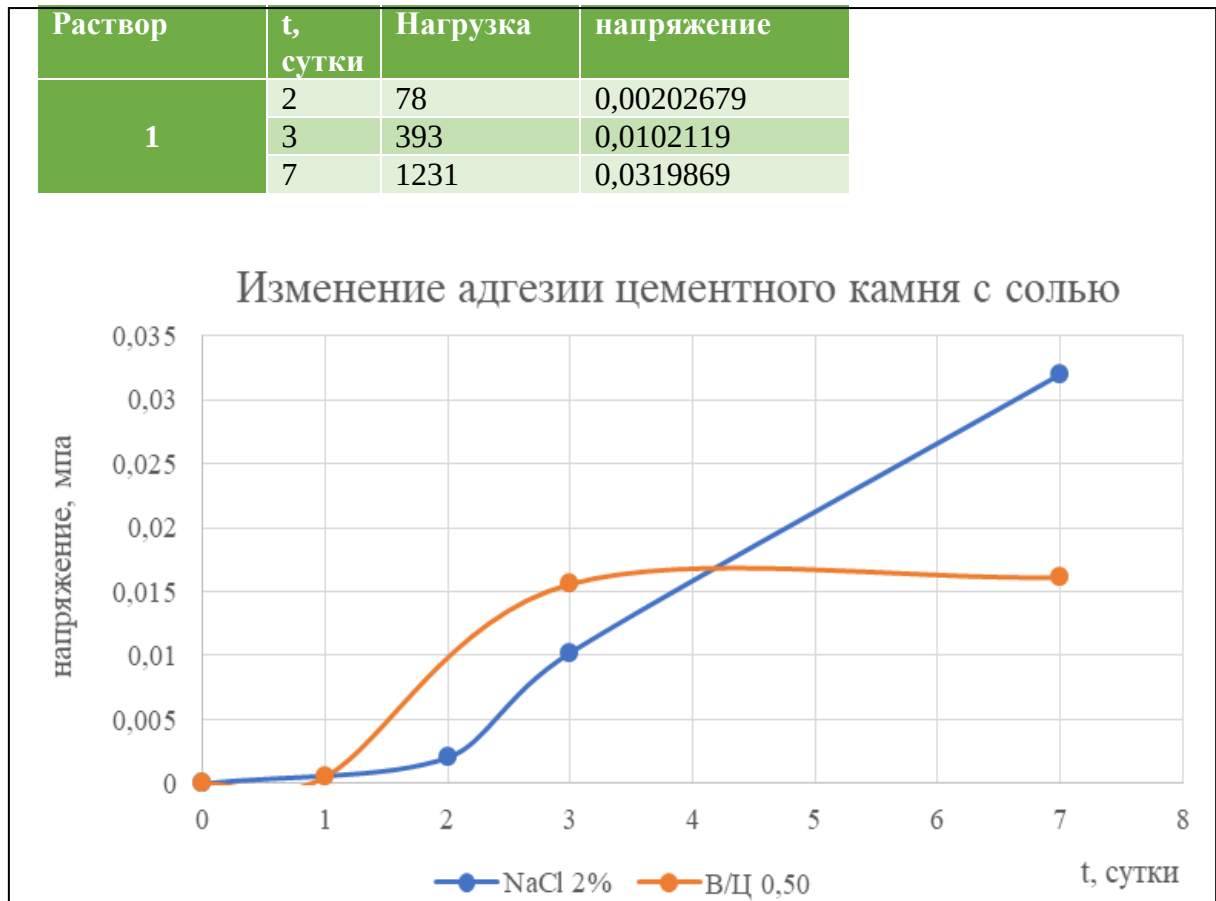


Рисунок 4.9 - Зависимость контактной прочности цемента с галлоидной горной породой от содержания NaCl в концентрации 2% в составе цементного раствора

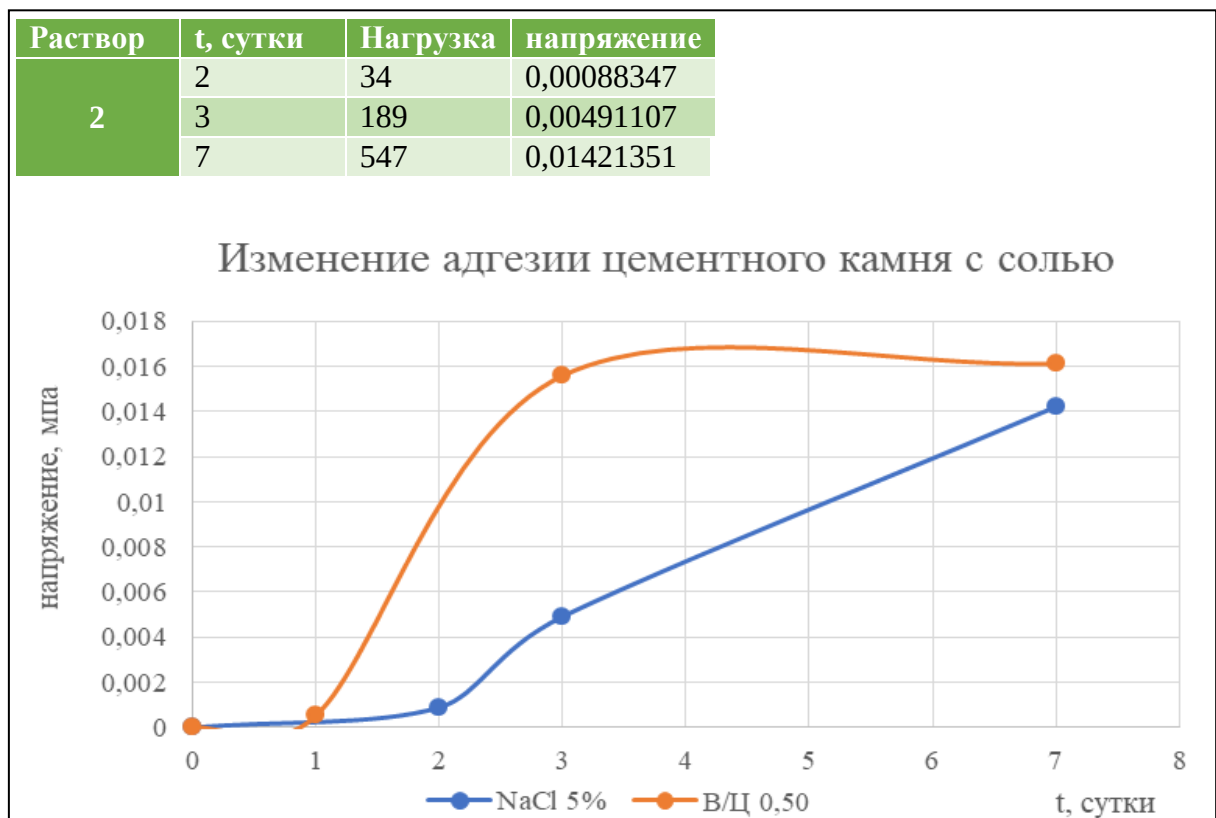


Рисунок 4.10 - Зависимость контактной прочности цемента с галлоидной горной породой от содержания NaCl в концентрации 5% в составе цементного раствора

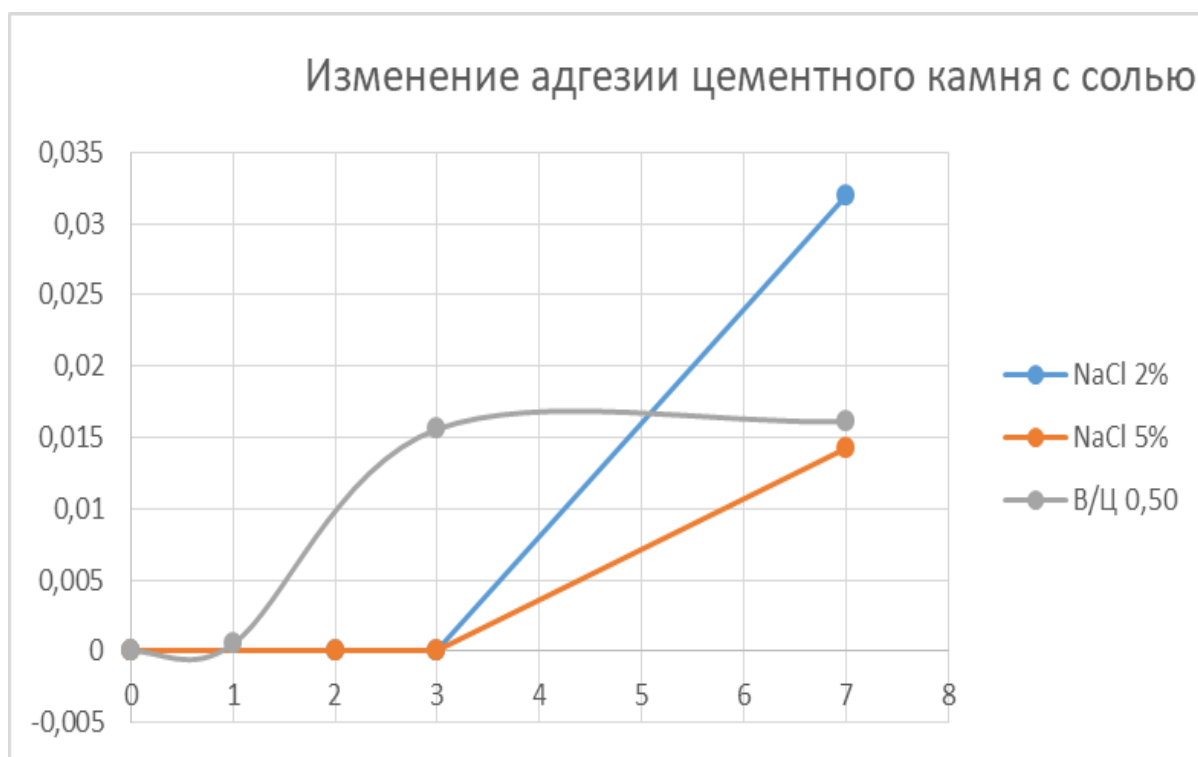


Рисунок 4.11 - Динамика изменения контактной прочности цементного камня с солью в зависимости от содержания NaCl в воде затворения

Данные, представленные на рисунок 4.7 и 4.8 показывают, что содержание NaCl в составе цементного раствора необходимо ограничивать, в связи с тем, что при достижении концентрации 5% прочность сцепления цемента с солью существенно снижается, т.к. большая концентрация галита приводит при его кристаллизации не только к разрушению внутренней структуры цементного камня, но и нарушению контактов с внешними объектами, в частности, с соляной породой.

На рисунок 4.9 представлен графический анализ эффективности введения в состав цементного раствора полифункциональной добавки ДПР.

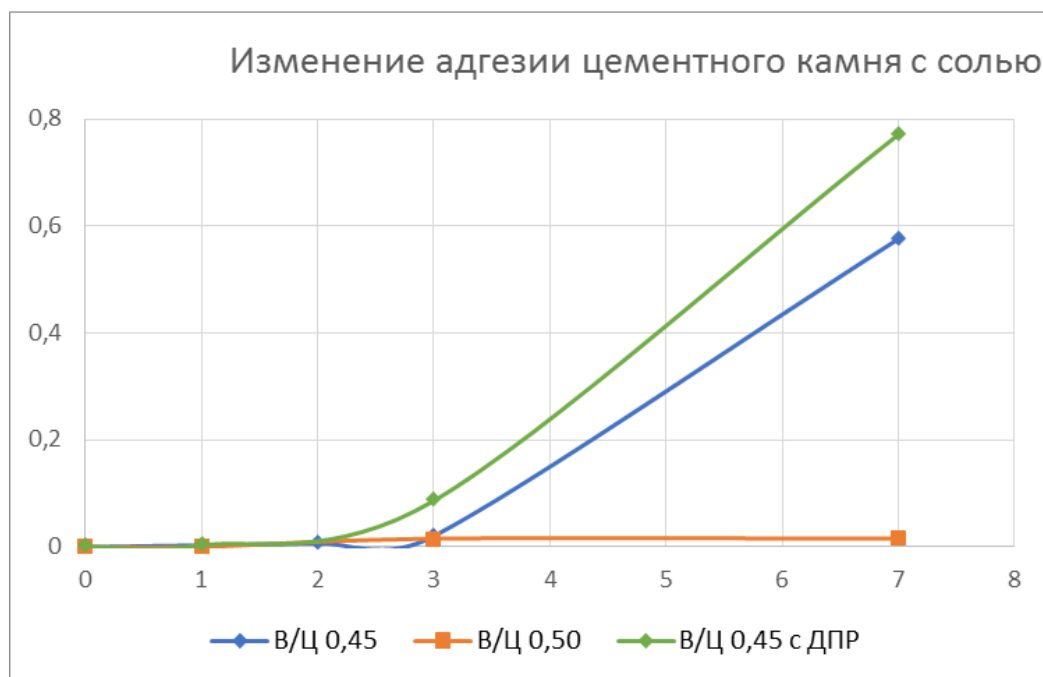


Рисунок 4.12 - Динамика изменения адгезии цементного камня с солью из разработанного состава с пластифицирующей расширяющей добавкой (ДПР)

Из полученных результатов исследования следует, что снижение В/Ц до 0,45, введение в воду затворения ПВП 0,25%, NaCl 2% и CaO 5% способствуют повышению контактной прочности цементного камня с солью в 6 – 7 раз по отношению к базовому тампонажному составу.

Таким образом, разработанная тампонажная смесь для крепления скважин в галогенных породах имеет следующее соотношение компонентов:

- Тампонажный портландцемент (ПЦТ-1-50) с В/Ц = 0,45;
- Пластификатор ПВП – 0,25% (масс.);
- Расширяющая добавка CaO - 5% (масс.);
- Минеральная добавка NaCl - 2% (масс.)

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы о процессах формирования контактной зоны «цементный раствор-соляная порода» и «цементный камень - соляная порода» и проявлению факторов, способствующих повышению адгезии разработанного состава с солью.

Во-первых, при низком содержании воды в цементном растворе минимизируется растворимость соляной породы на поверхности ствола скважины при ее первичном контакте с цементным раствором в процессе его подъема по затрубному пространству.

Кроме того, минерализация воды при затворении цемента приводит к сокращению времени формирования коагуляционной структуры (сроков начала схватывания) цементного раствора, что снижает время взаимодействия свободной воды с породой. а также способствует формированию соленасыщенных гидратных новообразований в адгезионном слое на последующих стадиях коагуляции цементной суспензии и кристаллизации цементного камня.

Также снижение В/Ц само по себе формирует более напряженную безусадочную кристаллизационную структуру цементного камня, обеспечивающую отсутствие контракции, а введение расширяющей добавки дополнительно увеличивает когезионную составляющую контактной прочности цементного камня с породой.

4.3 Выводы по четвертой главе

1. Сохранение контакта цемента и соли на всех этапах их взаимодействия можно обеспечить снижением избыточной воды в цементном растворе, приданием объемного расширения тампонажной суспензии, затворением тампонажной смеси на водном растворе аналогичной соли.

2. Базовый тампонажный состав (ПТЦ-1-50) при стандартном В/Ц=0,5 практически не имеет контактной прочности с галогенными породами, т.е не обеспечивает герметичность затрубного пространства скважины в интервалах залегания хемогенных отложений.

3. Снижение В/Ц до 0,45, введение в воду затворения ПВП 0,25%, NaCl 2% и CaO 5% способствуют повышению контактной прочности цементного камня с солью в 6 – 7 раз по отношению к базовому тампонажному составу.

ГЛАВА 5 ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ТАМПОНАЖНЫХ СОСТАВОВ

Экономический эффект от применения разработанного коррозионностойкого тампонажного состава оценивается расчетом стоимости 1 тонны сухой тампонажной смеси. В качестве базы сравнения были выбраны наиболее часто используемые тампонажные материалы для крепления скважин в агрессивных средах.

- Тампонажный состав № 1 – это разработанная тампонажная смесь на базе тампонажного портландцемента ПЦТ-1-50 ($B/C=0,4$).
- Тампонажный состав № 2 – это разработанная тампонажная смесь на базе тампонажного портландцемента ПЦТ-1-50 ($B/C=0,45$).
- Тампонажный состав № 3 – это композиция на базе глиноземистого цемента ГЦ 60 с добавками антикоррозионного действия.
- Тампонажный состав № 4 – это тампонажный состав на основе пуццоланового цемента М-400 с антикоррозионными добавками.

Стоимость 1 тонны сухой смеси указанных тампонажных составов представлены в таблицах 5.1, 5.2, 5.3 и 5.4.

Таблица 5.1 -Результаты расчета стоимости состава №1 (разработанная смесь при В/Ц 0,4)

№	Состав	Количество в составе, %.	Количество в 1 тонне состава, кг.	Стоимость 1 тонны реагента, руб.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, руб.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, EUR.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, Bs.
1	ПЦТ - I-50	100,00%	1000,00	4900,00	4900,00	63,64	235454,55
2	Кварц молотый пылевидный	0,00%	0,00	20000,00	0,00	0,00	0,00
3	Поливинилпирролидон (ПВП)	0,25%	2,50	150000,00	375,00	4,87	18019,48
4	Пеногаситель Октанол -1	0,025%	0,25	11000,00	2,75	0,04	132,14
5	Пласбет	0,99%	9,90	150000,00	1485,00	19,29	71357,14
Итого					6762,75	87,83	324963,31

Таблица 5.2 -Результаты расчета стоимости состава №2 (разработанная смесь при В/Ц 0,45)

№	Состав	Количество в составе, %.	Количество в 1 тонне состава, кг.	Стоимость 1 тонны реагента, руб.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, руб.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, EUR.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, Bs.
1	ПЦТ- I-50	100,00%	1000,00	4900,00	4900,00	63,64	235454,55
2	Кварц молотый пылевидный	0,00%	0,00	20000,00	0,00	0,00	0,00
3	Поливинилпирролидон (ПВП)	0,25%	2,50	150000,00	375,00	4,87	18019,48
4	Пеногаситель Октанол -1	0,025%	0,25	11000,00	2,75	0,04	132,14
5	Пласбет	0,90%	9,00	150000,00	1350,00	17,53	64870,13
Итого					6627,75	86,07	318476,30

Таблица 5.3 -Результаты расчета стоимости состава №3 (Глинозёмистый цемент ГЦ 60)

№	Состав	Количество в составе, %.	Количество в 1 тонне состава, кг.	Стоимость 1 тонны реагента, руб.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, руб.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, EUR.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, Bs.
1	Глинозёмистый цемент ГЦ 60	100,00%	1000,00	18400,00	18400,00	238,96	884155,84
2	ЖРК-1	49,50%	495,00	100000,00	49500,00	642,86	2378571,43
3	САС	1,00%	10,00	330000,00	3300,00	42,86	158571,43
Итого					71200,00	924,68	3421298,70

Таблица 5.4 -Результаты расчета стоимости состава №4 (Пуццолановый цемент М 400)

№	Состав	Количество в составе, %.	Количество в 1 тонне состава, кг.	Стоимость 1 тонны реагента, руб.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, руб.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, EUR.	Стоимость реагента в 1 тонны состава, Bs.
2	Пуццолановый цемент М 400	100,00%	1000,00	10400,00	10400,00	135,06	499740,26
2	ЖРК-1	49,50%	495,00	100000,00	49500,00	642,86	2378571,43
3	САС	1,00%	10,00	330000,00	3300,00	42,86	158571,43
Итого					63200,00	820,78	3036883,12

Представленные в таблица 5.1-5.4 результаты позволяют сделать вывод о том, что стоимость разработанного тампонажного состава №1 ($B/C=0,4$) и №2 ($B/C=0,45$) в среднем в 10,6 раза меньше, чем значение стоимости тампонажного состава №3 на основе глиноземистого цемента и в 9,5 раз меньше стоимости тампонажного состава №4 на основе пуццоланового вяжущего.

Кроме того, использование коррозионно-устойчивого и высокопрочного разработанного тампонажного состава в большей степени исключает потребность в дорогостоящих длительных ремонтно-изоляционных работах.

5.1 Выводы по пятой главе

1. Предварительная оценка экономической эффективности разработанных составов тампонажных смесей указывает на их потенциальные возможности для использования при цементировании скважин в условиях повышенной агрессивности пластовых флюидов и горных пород.

2. Стоимость разработанных коррозионностойких тампонажных составов примерно в 10 раз меньше цементных смесей, традиционно применяемых для крепления скважин в агрессивных средах.

3. Портладцемент ПЦТ-1-50 является самым распространенным минеральным вяжущим веществом, выпускаемым отечественной промышленностью и в этой связи, снимается вопрос дефицитности главного компонента разработанных составов тампонажных смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ исследований в области крепления скважин показал, что их качественное цементирование в условиях агрессивного воздействия соленасыщенных пластовых флюидов и хемогенных горных пород обеспечивается разработкой коррозионно-устойчивых и высокопрочных тампонажных составов.

2. Сохранение подвижности цементного раствора с пониженным водоцементным отношением обеспечивается введением в его состав высокомолекулярного поливинилпирролидона в количестве 0,25%, что соответственно приводит к снижению пористости и повышению коррозионной стойкости цементного камня.

3. Введение в цементный состав с В/Ц = 0,4 пластификаторов ПВП (0,25%) и ПЛАСБЕТ (0,9%), пеногасителя Октанол (0,01-0,03 %) , а также микрозернистого кварцевого песка (до 30%) обеспечивает повышение коррозионной стойкости к минерализованным средам от 2-х до 9 раз по сравнению с базовым.

4. Контактная прочность цементного камня с каменной солью повышается в 6 -7 раз при введении в состав ПТЦ -1- 50 (В/Ц=0,45) пластификатора ПВП – 0,25%, расширяющей добавки СаО -5% и NaCl -2%.

5. Повышенные прочностные показатели цементного камня разработанных составов, твердеющих в агрессивных средах и в контакте с галоидной горной породой, обеспечивается в первую очередь снижением пористости цементного камня.

6. Оценка экономической эффективности разработанных составов тампонажных смесей показывает целесообразность их применения в условиях агрессивного воздействия пластовых флюидов и горных пород при цементировании нефтяных и газовых скважин как на нефтяных месторождениях Венесуэлы, так и на месторождениях нефти и газа России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агзамов, Ф. А. Долговечность тампонажного камня в коррозионно-активных средах / Ф. А. Агзамов, Б. С. Измухамбетов. СПб : МедИздат, 2005. – 317 с. – ISBN 5-94089-040-7. – Текст : непосредственный.
2. Агзамов, Ф. А. Химия тампонажных и промывочных растворов / Ф. А. Агзамов, Б. С. Измухамбетов, Э. Ф. Токунова. СПб : Недра, 2011. – 266 с. – ISBN 978-5-90515-311-2. – Текст : непосредственный.
3. Агзамов, Ф. А. Процессы коррозии цементного камня под действием кислых компонентов пластовых флюидов / Ф. А. Агзамов, Л. Н. Ломакина, Н. Б. Хабабутдинова [и др.] Текст : непосредственный // Нефтегазовое дело. – 2015. – №4. – С.19-28.
4. Агзамов, Ф. А. Моделирование динамических воздействий на крепь скважины с применением метода конечных элементов / Ф. А. Агзамов, А. В. Самсыкин, И. М. Губайдуллин [и др.] Текст : непосредственный // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 4. – С. 18-24.
5. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. М. : Наука, 1976. – 280 с. – Текст : непосредственный.
6. Ананьев, А. Н. Бурение и крепление скважин в соленосных отложениях / Ананьев А.Н., Векслер Л.И., Гребенников Н.П. [и др.] М.: ВНИИОЭНГ, 1972. – 124 с. – Текст : непосредственный.
7. Ананьев, А. Н. Регулирование свойств бурового раствора в условиях поливалентной электролитной агрессии / Ананьев А.Н., Комяков Ю.А., Белова Т.А. / Сб. научн. Трудов ВолгоградНИПИнефть. Волгоград, 1978. – Вып. 31. – С.19-28.
8. Ангелопуло, О.К. Буровые растворы для осложненных условий / О. К. Ангелопуло, В. М. Подгорнов, В. Э. Аваков. М : Недра, 1988. – 135 с. – Текст : непосредственный.

9. Андрейко, С.С. Газодинамические явления в калийных рудниках: методы прогнозирования и способы их предотвращения. Пермь: Изд-во ПГТУ, 2007. – 218 с. – Текст : непосредственный.
10. Ахмадеев, Р. Г. Химия промывочных и тампонажных жидкостей / Р. Г. Ахмадеев, В. С. Данюшевский. М : Недра, 1981. – 152 с. – Текст : непосредственный.
11. Ашрафьян, М. О. Повышение качества разобщения пластов в глубоких скважинах / М. О. Ашрафьян. М.: Недра, 1982. – 152 с. – Текст : непосредственный.
12. Баженов, Ю. М. Технология бетона / Ю. М. Баженов. М : Высшая школа, 2011. – 415 с. – Текст : непосредственный.
13. Бакшутлов, В. С. Минерализованные тампонажные растворы для цементирования скважин в сложных условиях / В. С. Бакшутлов. М.: Недра, 1986. – 272 с. – Текст : непосредственный.
14. Басарыгин, Ю. М. Бурение нефтяных и газовых скважин: учеб. пособие для вузов / Ю. М. Басарыгин, А. И. Булатов, Ю. М. Проселков. М : Недра-Бизнесцентр, 2002. – 632 с. – ISBN 5-8365-0128-9 – Текст : непосредственный.
15. Белей, И. Н. Кремнеземистые активные добавки для тампонажных цементов / И. Н. Белей, Е. Щербич, В. Коновалов. Текст : непосредственный. // Бурение и нефть. – 2004. – Вып. 3. – С. 12–15.
16. Башкатов, Д. Н. Планирование эксперимента в разведочном бурении / Д. Н. Башкатов. М : Недра, 1985. – 181 с. – Текст : непосредственный.
17. Бережкова, Г.В. Нитевидные кристаллы / Г. В. Бережкова. М.: Наука, 1969. – 158 с. – Текст : непосредственный.
18. Беспалов, В.В. Оценка качества цементирования скважин специальными тампонажными материалами. Обзорная информация, сер. Бурение. / В. В. Беспалов, В. Х. Дулаев, А. Я. Петерсон [и др.] М.: ВНИИОЭНГ, 1983. – Вып. 14 (53). – 32 с. – Текст : непосредственный.

19. Будников, В.Ф. Контроль и пути улучшения технического состояния скважин / Будников В.Ф., Булатов А.И., Петерсон А.Я. [и др.] М.: Недра-Бизнесцентр, 2001. – 305 с. – Текст : непосредственный.
20. Булатов, А. И. Справочник инженера по бурению: в 4 т. / Булатов А.И., Аветисов А.Г. М.: Недра, 1993- 1995. – Т. 1-4. – Текст : непосредственный.
21. Булатов, А. И. Технология цементирования нефтяных и газовых скважин / А. И. Булатов. М : Недра, 1983. – 255 с. – Текст : непосредственный.
22. Булатов, А. И. Тампонажные материалы / Булатов А.И., Данюшевский В.С. М.: Недра, 1987. – 336 с. – Текст : непосредственный.
23. Булатов, А. И. Управление физико-механическими свойствами тампонажных систем / А. И. Булатов. М.: Недра, 1976. – 504 с. – Текст : непосредственный.
24. Булатов, А. И. Формирование и работа цементного камня в скважине / А. И. Булатов. М.: Недра, 1990. – 409 с. – Текст : непосредственный.
25. Булатов, А. И. Влияние сероводородосодержащих пластовых вод на коррозионную стойкость цементного камня / Булатов А.И., Иванова Н.А., Новохатский Д.Ф. [и др.] Текст : непосредственный // Нефтяное хозяйство. –1981. – № 7. – 27–30 с.
26. Булатов, А. И. Буровые промывочные и тампонажные растворы: Учебное пособие для вузов / Булатов А.И., Макаренко П.П., Проселков Ю.М. М.: Недра, 1999. – 424 с. – Текст : непосредственный.
27. Бутт, Н. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Бутт Н.М., Тимашев В.В. М.: Высшая школа, 1973. – 504 с. – Текст : непосредственный.
28. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества / Стройиздат, 1986. – 217 с. – Текст : непосредственный.
29. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества / Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. М. – Стройиздат, 1979. – 315 с. – Текст : непосредственный.

30. Газизов, Х. В. Опыт применения тампонажных материалов с расширяющимися свойствами при цементировании боковых стволов / Х. В. Газизов, Е. Л. Маликов, К. А. Перескоков. Текст : непосредственный // Бурение и нефть. – 2012. – №11. – С. 38-39.

31. Горонович, С. Н. Активированные тампонажные цементы с комплексными добавками для крепления нефтяных и газовых скважин в условиях сероводородной агрессии / Горонович С. Н., Цыцымушкин П. Ф., Каримов И. Н., [и др.] Текст : непосредственный // Нефтепромысловое дело. – 2011. – № 8. 59–61 с.

32. ГОСТ 1581-96. Цементы тампонажные. Технические условия. – М.: МНТКС, 1998г. — 12 с.

33. Данюшевский В. С., Джабаров К. А., Жукова Л. Г. и др./ А. с. 927972 СССР, E21B 33/13. «Способ химической обработки тампонажных растворов» / Б.И.-1982г. — № 18. — 8 с.

34. Данюшевский, В. С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов / В. С. Данюшевский. М : Недра, 1978. – 293 с. – Текст : непосредственный.

35. Данюшевский, В. С. Газовая сероводородная коррозия тампонажных цементов / Данюшевский В. С., Тарнавский А. П. Текст : непосредственный // Газовая промышленность. –1977. – № 6. – С. 46–48.

36. Детков, В.П. Некоторые вопросы повышения качества крепления скважин / В. П. Детков. Текст : непосредственный // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2011. – № 1. – С. 32-36.

37. Дзетль, Б. Г. О результатах исследований агрессивного воздействия сероводорода и высокоминерализованных пластовых вод на цементный камень / Дзетль Б. Г., Кошелева А. А., Вартумян Г. Т. [и др.] Текст : непосредственный // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2008. – № 7. – С. 49-52.

38. Долгих, Л. Н. Крепление, испытание и освоение нефтяных и газовых скважин / Л. Н. Долгих. Перм. гос. техн. ун-т. Пермь, 2007. – 189 с. – Текст : непосредственный.

39. Доровских, И. В. Обоснование и получение коррозионностойких тампонажных материалов со смешанной конденсированной фазой для строительства скважин : специальность 25.00.15 «Технология бурения и освоения скважин» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Доровских Иван Владимирович ; Самарский государственный технический университет. – Самара, 2011. – 128 с. – Текст : непосредственный.

40. Иванов, Ф. М. «Коррозионные процессы и стойкость бетона в агрессивных средах»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. – М.: НИИЖБ, 1968. – 420 с. – Текст : непосредственный.

41. Калинин, А.Г. Бурение наклонных и горизонтальных скважин: справочник / А.Г. Калинин, Б.А. Никитин, К.М. Солодкий, Б.З. Султанов. М.: Недра, 1997. – 648 с. – Текст : непосредственный.

42. Каменских, С. В. Техника и технология строительства скважин в высокопроницаемых горных породах и условиях сероводородной агрессии / Каменских С. В., В. Ю. Близнюков // Ухта : УГТУ, 2016. – 116 с. – Текст : непосредственный.

43. Карабалин, У. С. Повышение коррозионной стойкости цементного камня – одно из направлений повышения экологической безопасности работ в нефтегазовой промышленности / У. С. Карабалин. – Текст : непосредственный // Башкирский химический журнал. – 2009. – №4. С. 42 – 47.

44. Круглицкий, Н. Н. Физико-химическая механика тампонажных растворов / Круглицкий Н. Н., Гранковский И. Г., Вагнер Г. Р. [и др.] Киев: Наукова думка, 1974. – 288 с. – Текст : непосредственный.

45. Кузнецова, Т. В. Глиноземистый цемент / Кузнецова Т.В., Талабер Й. М.: Стройиздат, 1988. – 267 с. – Текст : непосредственный.

46. Куницких, А.А. Исследование и разработка расширяющих добавок для тампонажных составов / А. А. Куницких. Текст : непосредственный. // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2015. – №16. – С. 46-53.

47. Куницких, А. А. Повышение качества крепления скважин расширяющимися тампонажными составами скважин : специальность 25.00.15 «Технология бурения и освоения скважин» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Куницких Артем Александрович ; ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет. – Санкт-Петербург, 2016. – 127 с. – Текст : непосредственный.

48. Куприяшкина, Л. И. Анализ осадка при взаимодействии наполненного цементного камня с солями магния / Куприяшкина Л. И., Гарынкина Е. Н., Куприяшкина Е. И., Седова А. А. // Огарёв-Online. – 2017. – №11. С. 42 – 47. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-osadka-pri-vzaimodeystvii-napolnennogo-tsementnogo-kamnya-s-solyami-magniya> (дата обращения: 22.10.2018).

49. Курочкин, Б. М. Перспективы применения гидрофобного полимерного тампонажного состава для крепления горизонтальных скважин и боковых стволов» / Б.М. Курочкин, А.Я. Вакула, Б.К. Басов, Н.Г. Котельников. Текст : непосредственный. // Нефтяное хозяйство. – 2008. – №1. – С. 54–56.

50. Леонидова О. Л. Повышение коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях сероводородной агрессии : специальность 25.00.15 «Технология бурения и освоения скважин» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Осадчая Ирина Леонидовна ; ФГБОУ ВПО Северо-Кавказский федеральный университет. – Ставрополь, 2013. – 138 с. – Текст : непосредственный.

51. Любимова, Т. Ю. Исследование кристаллизационной структуры твердеющих минеральных вяжущих веществ в зоне контакта с заполнителями методами сканирующей электронной и оптической микроскопии / Любимова Т.О., Ребиндер П.А. Текст : непосредственный.// ДАН СССР, 1971. – Т. 201. – №5. – С. 68-73.

52. Любимова, Т. О. Особенности кристаллизационного твердения цементов в зоне контакта с различными твердыми фазами (заполнителями) / Любимова Т.Ю., Ребиндер П.А. Текст : непосредственный.// ДАН СССР. – Т. 163. –1965. – № 6. – С. 23-36.

53. Мирзаджанзаде, А. Х. Повышение качества цементировании нефтяных и газовых скважин / Мирзаджанзаде А.Х., Мищевич Г.И., Титков Н.И. [и др.] М.: Недра, 1975. – 524 с. – Текст : непосредственный.

54. Табатабаи Моради, С. Ш. Тампонажный материал для цементировании наклонно-направленных скважин в условиях высоких давлений и температур / Табатабаи Моради, С. Ш. Николаев Н.И. Эрнандес Р. Дж. Р. Текст : непосредственный. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2017. –№1. С. 39–43.

55. Мухачев, В. А. Планирование и обработка результатов эксперимента: Учебное пособие» / В. А. Мухачев. Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2007. – 118 с. – Текст : непосредственный.

56. Непримеров, А.Ф. Исследование эффективности восстановления водонепроницаемости защитной толщи калийных рудников, нарушенной буровыми скважинами на примере Верхнекамского калийного месторождения: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук А.Ф. Непримеров. Л., 1972. – 135 с. – Текст : непосредственный.

57. Николаев, Н.И. Исследование контактной зоны цементный камень-порода / Н. И. Николаев. Текст : непосредственный // В сб.: Совершенствование техники и технологии бурения скважин на твердые полезные ископаемые. Екатеринбург, УГГА. – 1994. – Вып. 17. – С. 45-54.

58. Николаев, Н.И. Кинетика структурообразования цементного камня в зоне контакта с горными породами / Н. И. Николаев. Текст : непосредственный // В сб.: Устойчивость, и крепление горных выработок. СПб.: СПбГИ. – 1994. – С. 16-28.

59. Николаев, Н. И. Разработка седиментационно-устойчивых тампонажных составов для крепления скважин с наклонными и горизонтальными участками / Николаев Н.И., Кожевников Е.В., Силюян А.С., Агишев Р.Р. Текст : непосредственный /Инженер-нефтяник. год: 2015. №2. – С.15–17.

60. Николаев, Н. И. Разработка составов и исследование свойств тампонажных смесей для повышения качества вторичного вскрытия продуктивных пластов / Николаев Н.И., Усманов Р.А., С.Ш. Табатабаи М., Дж.Р. Эрнандес Р. Текст : непосредственный // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология, нефтегазовое и горное дело. – 2017. – т.16, №4. – С. 321–330.

61. Николаев, Н.И. Исследование влияния полимерных буферных жидкостей на прочность контакта цементного камня с породой / Николаев Н.И., Хаоя Л., Кожевников Е.В. Текст : непосредственный // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология, нефтегазовое и горное дело. – 2016. – №18. – С. 18–22.

62. Николаев, Н.И. Предварительные результаты исследований импортозамещающих тампонажных составов для крепления нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических условиях / Н. И. Николаев, Эрнандес Рекена, Дж. Р., И. С. Носов Текст : непосредственный // Сборник избранных статей по материалам научных конференций ГНИИ "Нацразвитие" Международная научная конференция «Высокие технологии и инновации в науке»; Всероссийская научно-практическая конференция «Национальная безопасность России: актуальные аспекты». Выпускающий редактор Ю.Ф. Эльзессер; Ответственный за выпуск С.В. Викторенкова. СПб. – 2019. – С. 232-237.

63. Николаев, Н.И. Экспериментальные исследования физико-механических свойств полимерцементных композиций с низким содержанием дисперсионной среды / Н. И. Николаев, Эрнандес Рекена Дж.Р., Д. А. Сыркин Текст : непосредственный // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2019 – №1. –С.35-38.

64. Новохатский, Д.Ф. «Расширяющийся тампонажный цемент» / Д.Ф. Новохатский, А.В. Кривошей, Л.И. Рябова, В.П. Дерновой, Е.В. Тимофеева // Нефтяное хозяйство. – 2007г. – № 6. –42- 45 с.
65. Носов, И. С. Разработка тампонажных составов для крепления нефтяных и газовых скважин в агрессивных средах / Носов И.С., Эрнандес Р.Д.Р., // III международная научно-практическая конференция «Бурение скважин в осложненных условиях» 08-09 ноября, 2018. – С. 95.
66. Овчинников, В. П. Физико-химические процессы твердения, работа в скважине и коррозия цементного камня / Овчинников В.П., Аксенова Н.А., Овчинников П.В. Нефтегазовый университет, Тюмень, 2007. – 396 с. – Текст : непосредственный
67. Овчинников, В.П. Разработка специальных тампонажных композиций и технологии подготовки ствола скважины для разобщения пластов в различных термобарических условиях : специальность 25.00.15 «Технология бурения и освоения скважин» : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Овчинников Василий Павлович ; Уфимский государственный нефтяной университет. – Уфа, 1992. – 456 с. – Текст : непосредственный.
68. Осадчая, И. Л. Повышение коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях сероводородной агрессии условиях : специальность 25.00.15 «Технология бурения и освоения скважин» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Осадчая Ирина Леонидовна ; Северо-Кавказский федеральный университет. – Ставрополь, 2013. – 138 с. – Текст : непосредственный.
69. Полак, А.Ф. Сравнительный обзор теорий твердения минеральных вяжущих веществ / А. Ф. Полак // В сб.: Успехи коллоидной химии. М..Недра. – 1973. – 243 с. – Текст : непосредственный.
70. Романов, Ю.В. Исследование и разработка рациональной технологии бурения многопластовых калийных месторождений в осложнённых условиях (на примере Эльтона) : специальность 25.00.15 «Технология бурения и освоения

скважин» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / М., –1977. – 21 с. – Текст : непосредственный.

71. Силин, М. А. Тампонажные растворы на углеводородной основе для ремонтно-изоляционных работ / Силин М.А., Магадова Л.А., Ефимов М.Н., [и др.] Текст : непосредственный. // Труды российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. –2010. – № 3. – С. 87– 94.

72. Спирин, Н. А. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента: Конспект лекций / Спирин Н.А., Лавров В.В. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, – 2004. – 257 с. – Текст : непосредственный.

73. Степанова, В. Ф. Долговечность бетона / В. Ф. Степанова. Москва, – 2014. –12 с. – Текст : непосредственный.

74. Табатабаи Моради, С.Ш. Результаты исследований физико-механических свойств тампонажных составов для цементирования скважин в сложных горно-геологических условиях» / С.Ш. Табатабаи Моради, Н.И. Николаев, Дж.Р. Эрнандес Рекена. Текст : непосредственный. // Инженер-нефтяник. – 2017. – №4. – 32-35 с.

75. Табатабаи Моради, С.Ш. Роль буферной жидкости при повышении качества цементирования обсадных колонн / С.Ш. Табатабаи Моради, Н.И. Николаев Текст : непосредственный. // Бурение в осложненных условиях: Тезисы докладов II международной научно-практической конференции: – Санкт Петербург, – 2017. – 53-55 с.

76. Толкачев, Г. М. Использование магниезиальных цемента в бурении скважин и добыче нефти / Толкачев Г.М., Дулепов Ю.А., Шилов А.М., [и др.] М.: Изд. ЦП НТО НГП им. акад. И.М. Губкина, – 1987. –347 с. – Текст : непосредственный.

77. Толкачев, Г. М. Радикальные пути решения проблемы рационального природопользования, экологической и промышленной безопасности при освоении

нефтяных и газовых месторождений в подсолевых отложениях / Толкачев Г.М., Шилов А.М., Козлов А.С. // Промышленная безопасность. – 2008. – № 2. С. 26-34.

78. Толыпина, Н. М. Физико-химические основы повышения коррозионной стойкости цементных систем путем оптимизации вещественного состава» : специальность 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Толыпина Наталья Максимовна; ФГБОУ ВО Белгородский государственный технологический университет им.В. Г.Шухова. – Белгород, 2016. – 393 с. – Текст : непосредственный.

79. Утяжеленная буферная жидкость Патент РФ №2561134 опубл. 20.08.2015 г.

80. Усманов, Р.А. Обоснование составов полимерцементных смесей и технологии цементирования обсадных колонн в интервалах проведения перфорационных работ : специальность 25.00.15 «Технология бурения и освоения скважин» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Усманов Руслан Айратович ; ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский горный университет. – Санкт-Петербург, 2006. – 149 с. – Текст : непосредственный.

81. Федосов, С.В Влияние pH поровой жидкости бетона на развитие процессов сульфатной коррозии / Федосов С.В., Базанов С.М. Текст : непосредственный. // Известия вузов. Строительство. – 2004. – №4. – С. 27–30.

82. Федоров, Н. Ф. О твердении и аналогах цемента Сореля / Федоров Н. Ф., Садикова Н. С. / Неорганические материалы. М., – 1966. – № 6. – С. 1124-1128.

83. Федосов, С. В. Жидкостная коррозия бетонов в среде с различной степенью агрессивности / Федосов С. В., Румянцева В. Е., Коновалова В. С., Караваев И. В. Текст : непосредственный. // Научно-технический вестник гражданских инженеров. – 2017. – № 4. С. 113-118.

84. Хартман, К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / Хартман К., Лецкий Э., Шефер В. // М.: Мир. – 1977. – 552 с. – Текст : непосредственный.
85. Чахмачев, В.А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем. / В. А. Чахмачев // М.: Недра. – 1983. – 230 с. – Текст : непосредственный.
86. Чудинова, И. В. Обзор способов ингибирования глинистых пород в зависимости от стадии литогенеза / Чудинова И.В., Эрнандес Дж. Р. Текст : непосредственный // Материалы XVII Международной молодежной научной конференции «Севергеоэкотех- 2016». – Ухта, – 2016. – С.134-136.
87. Шадрин, Л.Н. Регулирование свойств тампонажных растворов при цементировании скважин / Л. Н. Шадрин // М.: Недра. – 1969г. – 240 с. – Текст : непосредственный.
88. Шамина, Т.В. Использование эффективных буферных жидкостей – залог качественного цементирования обсадных колонн / Т.В. Шамина, А.Е. Нижник. Текст : непосредственный.// Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2004. – №5. – С. 45-46.
89. Шатов, В.П. Исследование газопроявлений и газовый режим на Верхнекамских калийных рудниках. Автореферат диссертации па соискание ученой степени кандидата технических наук. Свердловск: СГИ, – 1966г. – 21 с.
90. Шелягин, В.В. Магнезиальный цемент / В. В. Шелягин // М.: Госстройиздат, –1933. – 87с. – Текст : непосредственный.
91. Шиман, М.И. Предотвращение затопления калийных рудников / М. И. Шиман // М.: Недра, – 1992. – 176 с. – Текст : непосредственный.
92. Яржемский, Я. Я. Калийные и калиеносные галогенные породы / Я. Я. Яржемский // Новосибирск: Наука. – 1967. – 136 с. – Текст : непосредственный.
93. Balthar, V.K.C.B.L.M., Filho R.D.T., Fairbairn E.M.R., de Miranda C.R. Durability of Lightweight Slurries for Oilwell Cementing // Key Engineering Materials. – 2016. – V— 711. – P. 203-210.
94. Bhaskara, R.P., Viswanathan V.N. Mechanism of Formation of Stratligite in the Hydration of Alumina Belite Cement -Zem.-Kalk-Gips, – 33. – N 6. – 1980.

95. Biezen, E., van der Werff N., Ravi K. Experimental and numerical study of drilling fluid removal from a horizontal wellbore / SPE 62887 // SPE annual technical conference and exhibition, 1-4 October, Dallas, Texas, USA.– 2000 –14 p. (<https://doi.org/10.2118/62887-MS>).
96. Bolívar, R., Campos M., Ramírez C. «Efectos de gases agrios sobre cementos petroleros», Año: – 2008. –18 p.
97. Borger, N. D. & E. F. Lenert. «Geología y desarrollo del campo costanero Bolívar» / Geos (Universidad Central de Venezuela. Escuela de Geología, Minas y Geofísica, Caracas,) N° 6, mayo 1961. –17 p.
98. Cerasi, P. and Stroisz A., «Experimental Investigation of Cement to Rock Bonding, 49th U.S. Rock Mechanics»/Geomechanics Symposium, USA, 28 June-1 July, 2015.
99. Chen, G., Ewy R.T. Thermoporoelastic effect on wellbore stability // SPE Journal. – 2005. – v. 10. – №2. – P. 121-129.
100. Demediuk, T, Gole W.F., Iiueber H.V. Studies on magnesium and calcium oxychlorides /Aust. J. Chem., – 1955. – Vol. 8. -№ 2. - P. 215-233.
101. González Velásquez, Edgar Andrés, «Modelo estratigráfico 3d de la formación misoa b-sup y b-6 (eoceno), ubicado en el campo costanero bolívar, área cabimas, edo. Zulia» / Universidad Central de Venezuela/ Caracas, junio 2007.
102. Grudemo, A.- "Chemistry of Cements"- Proceed of the 4 Intern.Simp, Washington. – 1971.
103. John, B. Application of desirability function for optimizing the performance characteristics of carbonitrided bushes // International Journal of Industrial Engineering Computations. – 2013. – № 4. – P. 305-314.
104. Kasai J., Ichiba M., Nakanara M. Mechanism of the Hydration of Magnesia Cement/J. of Chem. Soc. of Japan. – 1956. –Vol. 63. - № 7. - P. 1182-1184.
105. Kelessidis V.C., Fraim M., Fardis M., Karakosta E., Arkoudeas P., Diamantopoulos G., Elhardalo S., Lagkaditi L. and Papavassiliou G., «Comprehensive assessment of additive and class g cement properties affecting rheology, fluid loss,

setting time and long-term characteristics of elastic cements» / EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition, February 25, 2014.

106. Márquez, G., Alejandro F. J., J. J. Martín-del-Río, Arribas R., Blasco F. J. «Ataque del anhídrido carbónico y el ácido sulfhídrico sobre pastas de cemento API clase H expuestas a aguas de formación salina». – 2011.

107. M.Y. Merzlyakov, Jennifer R. R. Hernández & Ch.A. Zhapkhandayev, Development of cement slurries for oil and gas wells lining in aggressive environment (SCOPUS).

108. Newman, E.S. A Study of the System Magnesium Oxide -Magnesium Chloride Water and the Heat of Formation of Magnesium Oxycloides / Journal Research Bar. Std. –1955. - Vol. 54. - Xa 6. - P. 347-355.

109. Older, I., Zurz A. «Structure and bond strength of cement-aggregate interface». Bond.Cementitious Compos.: Symps., Boston, Mass., Des.2,1987.– Pitsburg, –1988.– P. 21–27.

110. Powers, T.S. The Phisikal Structure of Portland Cement Paste. Chapter 10, in "The Chemistry of Cements", ed. H.F.W. Taylor, Academic Press. –1964.

111. Roy, D.M. and Gouda G. Cement and Concrete Research. – 1973.

112. Unger, K.W., - Howard D.C. Drilling Techniques Improve Success in Drilling and Casing Deep Overthrust Belt Salt / SPE Drilling Engineering, June, 1986. - P. 183-192.

113. Vedalakshmi, R. «Effect of magnesium and sulfate ions on the sulfate resistance of blended cements in low and medium- strength concrete»/ R.Vedalakshmi, Raj Sundara//Adv. Cem. Res.–2005.– 17.– №2.– P. 47–55.

114. Wittke, W. Felsmechanik. Grundlagen f r Wirtschaftbiches Bauen im fels. Berlin, -1984.

115. Zhang, Ch., A.Wang, J. Wuhan/ Effect of mineral admixtures on alkali-silica reaction. Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.– 2008.– 23.– № 1.– P. 14–19.

116. Zingg, A., Winnefeld F./ Interaction of polycarboxylate based superplasticizers with cements containing different amount of C3A/ Cem and Concr. Compos. – 2009.– 31.–№ 3.– P. 150–165.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Результаты оценки пористости цементного камня

Таблица 1 - Образец №1-разработанный состав в растворе MgCl₂ (В/Ц=0,5)

Образец №1				
№ п/п	Volume, mm ³	Surface, mm ²	Diameter, mm	Sphericity
1	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
2	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
3	0,03455	0,0389	0,02725	0,78874
4	0,02729	0,02984	0,02283	0,83647
5	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
6	0,0491	0,05403	0,04053	0,82562
7	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
8	0,02123	0,0236	0,01718	0,80924
<i>СРЕДНЕЕ</i>	<i>0,0232063</i>	<i>0,0255663</i>	<i>0,0191288</i>	<i>0,8302988</i>
<i>МИН</i>	<i>0,01337</i>	<i>0,01454</i>	<i>0,01131</i>	<i>0,78874</i>
<i>МАКС</i>	<i>0,0491</i>	<i>0,05403</i>	<i>0,04053</i>	<i>0,84558</i>

Таблица 2 - Образец №2 – разработанный состав в растворе Na₂SO₄ с добавками кварцевого песка (В/Ц=0,5)

Образец №2				
№ п/п	Volume, mm ³	Surface, mm ²	Diameter, mm	Sphericity
1	0,00922	0,01002	0,00779	0,84558
15	0,00922	0,01002	0,00779	0,84558
25	0,02392	0,02651	0,01949	0,81446
35	0,03672	0,04147	0,02878	0,78378
45	0,00922	0,01002	0,00779	0,84558
50	0,01463	0,01626	0,01184	0,80924
55	0,01881	0,02056	0,01573	0,83647
<i>СРЕДНЕЕ</i>	<i>0,0146516</i>	<i>0,0162173</i>	<i>0,011992</i>	<i>0,8284227</i>
<i>МИН</i>	<i>0,00922</i>	<i>0,01002</i>	<i>0,00779</i>	<i>0,59818</i>
<i>МАКС</i>	<i>0,03672</i>	<i>0,04284</i>	<i>0,03085</i>	<i>0,87906</i>

Таблица 3 - Образец №3 – базовый состав ПЦТ-50-1 (В/Ц=0,5) без воздействия солей

Образец №3

№ п/п	Volume, mm ³	Surface, mm ²	Diameter, mm	Sphericity
1	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
10	0,02123	0,0236	0,01718	0,80924
100	0,04223	0,04816	0,03247	0,76887
200	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
300	0,03144	0,03498	0,0254	0,80775
400	0,05762	0,06519	0,045	0,78105
500	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
600	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
700	0,05762	0,06523	0,04495	0,78021
800	0,02729	0,02984	0,02283	0,83647
900	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
1000	0,04525	0,04766	0,04078	0,90128
1100	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
1200	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
1300	0,03144	0,03386	0,02712	0,86244
1400	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
1425	0,02123	0,0236	0,01718	0,80924
1450	0,02123	0,0236	0,01718	0,80924
<i>СРЕДНЕЕ</i>	<i>0,0274101</i>	<i>0,0315101</i>	<i>0,0210582</i>	<i>0,8035028</i>
<i>МИН</i>	<i>0,01337</i>	<i>0,01454</i>	<i>0,01131</i>	<i>0,31278</i>
<i>МАКС</i>	<i>0,1781</i>	<i>0,31846</i>	<i>0,07633</i>	<i>0,94781</i>

Таблица 4 - Образец №4 – разработанный состав в растворе CaCl₂ (В/Ц=0,4)

Образец №4				
№ п/п	Volume, mm ³	Surface, mm ²	Diameter, mm	Sphericity
1	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
5	0,04893	0,05393	0,04027	0,82306
10	0,02123	0,0236	0,01718	0,80924
15	0,02123	0,0236	0,01718	0,80924
20	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
21	0,02123	0,0236	0,01718	0,80924
22	0,01337	0,01454	0,01131	0,84558
23	0,02123	0,0236	0,01718	0,80924
<i>СРЕДНЕЕ</i>	<i>0,0238183</i>	<i>0,0263557</i>	<i>0,019467</i>	<i>0,8236796</i>
<i>МИН</i>	<i>0,01337</i>	<i>0,01454</i>	<i>0,01131</i>	<i>0,76339</i>
<i>МАКС</i>	<i>0,06572</i>	<i>0,0729</i>	<i>0,05342</i>	<i>0,84558</i>

Таблица 5 - Образец №5 – разработанный состав в растворе MgSO₄ (В/Ц=0,4)

Образец №5					
№ п/п	Volume, mm3		Surface, mm2	Diameter, mm	Sphericity
1	0,01337		0,01454	0,01131	0,84558
20	0,01337		0,01454	0,01131	0,84558
40	0,01337		0,01454	0,01131	0,84558
60	0,02123		0,0236	0,01718	0,80924
80	0,01337		0,01454	0,01131	0,84558
90	0,01337		0,01454	0,01131	0,84558
100	0,01337		0,01454	0,01131	0,84558
120	0,02123		0,0236	0,01718	0,80924
140	0,02729		0,02984	0,02283	0,83647
160	0,04738		0,04986	0,0428	0,90317
170	0,01337		0,01454	0,01131	0,84558
175	0,01337		0,01454	0,01131	0,84558
176	0,02729		0,02984	0,02283	0,83647
177	0,01337		0,01454	0,01131	0,84558
СРЕДНЕЕ	0,0207248		0,0228303	0,0171137	0,8323997
МИН	0,01337		0,01454	0,01131	0,68122
МАКС	0,06795		0,07791	0,05651	0,90317
	Средние значения по образцам				
	Обр. №1	Обр. №2	Обр. №3	Обр. №4	Обр. №5
Volume	0,023206	0,014652	0,02741	0,023818	0,020725
Surface	0,025566	0,016217	0,03151	0,026356	0,02283
Diameter	0,019129	0,011992	0,021058	0,019467	0,017114
Sphericity	0,830299	0,828423	0,803503	0,82368	0,8324