

УДК 622.245

ЦЕМЕНТНО-ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН

А.Ф. Галиев, Ф.А. Агзамов

Показана эффективность применения в качестве добавки реагента ССаиДХ в цементно-полимерных смесях. Приведены физико-механические свойства тампонажного раствора и сформированного на их основе камня при температурах 22 и 80°С. Выявлены основные закономерности образования структур различных уровней в цементно-полимерных растворах в зависимости от степени наполнения и вида вводимых модификаций реагента ССаиДХ. Установлено, что между гидратированными минералами цемента и комплексной добавкой ССаиДХ образуется спутанно-волокнистая структура. При концентрации 0,2% обеспечивается «эффект самозалечивания» у поврежденного цементного камня, а также улучшаются свойства цементно-полимерных тампонажных смесей, что способствует снижению фильтратоотдачи раствора до 30%, повышению на 25–27% предела прочности на изгиб и на 36–42% предела прочности на сжатие.

Ключевые слова: цементно-полимерный материал, тампонажный раствор, цемент, добавка к цементу.

Введение

Несмотря на многолетнюю историю нефтегазовой промышленности, практически единственным тампонажным материалом, имеющим массовое применение, является тампонажный портландцемент, представляющий смесь минералов, полученных при обжиге рационально подобранной смеси известняка, глины и корректирующих добавок [1–4]. Его основные преимущества перед другими тампонажными материалами заключаются в хорошо регулируемом времени сохранения подвижности с последующим затвердеванием и образованием камня. К сожалению, камень, полученный из портландцемента, имеет много существенных недостатков, вызывающих необходимость поиска более перспективных материалов. Чаще всего взор исследователей обращается в сторону полимерных материалов, которые часто используются в количествах до 0,5–1,0% для регулирования отдельных технологических свойств получаемых растворов и камня [5–8]. Механизм действия многих полимеров в тампонажных растворах связан со связыванием избыточного количества воды, пластифицирующего или упрочняющего эффектов, обу-

словленных образованием собственных дискретных фаз, гомогенно перемешивающихся с цементным гелем [9].

При этом практически нет исследований, рассматривающих межмолекулярное взаимодействие продуктов гидратации цемента и полимера и образование комплексных структур, обладающих преимуществами как перед продуктами гидратации цемента, так и перед продуктами полимеризации.

Теоретические аспекты

В общем случае, цементно-полимерные и полимерцементные материалы – это смеси цемента и полимера с наполнителями или без них в различных соотношениях, затвердевшие в присутствии воды. В зависимости от требуемых свойств в композицию полимерцемента вводят стабилизаторы, пластификаторы, катализаторы, ускорители твердения и другие вспомогательные добавки.

Общепринятым показателем качества полимерцементов является полимерцементное соотношение (П/Ц), равное отношению полимера и цемента (неорганического вяжущего вещества). В работе [10] отмечается, что связующим в образовавшемся камне служит

соматричная фаза, в составе которой содержатся цементный гель и полимерная пленка.

В качестве полимерного компонента в полимерцементных материалах используют термопластичные полимеры (поливинилацетат, акриловые полимеры) и каучуки, а также олигомерные терморезактивные смолы (эпоксидные, карбамидные) и мономерные продукты, которые под воздействием отвердителей или иных инициаторов твердения (температуры, pH среды и др.) преобразуются в полимерные продукты [11].

При выборе полимеров нами были учтены следующие требования:

- водорастворимость и прокачиваемость при температурах до 90°C;
- устойчивость при контакте с химически активными веществами, содержащимися в пластовых водах;
- сохранение физико-механических свойств цементного раствора и камня.

Указанным выше требованиям наиболее полно отвечает комплексный реагент – сополимер акриламида и диаллилдиметиламмоний хлорида (далее – ССАиДХ), позволяющий получать на его основе суспензии с большим диапазоном соотношений жидкой и твердой фаз, каждая из которых может участвовать в процессе образования структуры конечного продукта [12, 13]. Причем в зависимости от особенностей синтеза можно получать различные модификации комплексного реагента.

Полученный реагент может представлять гранулы, тонкозернистый порошок или раствор в водной дисперсии. Линейное строение молекул обуславливает его способность не только набухать, но и растворяться в соответствующих растворителях.

Гидрофобный реагент ССАиДХ представляет собой частично сшитый сополимер, содержащий макромолекулы размерами 0,15–0,42 мкм (15%) и 0,028 мкм (85%). Он способен поглощать воду в количестве, от 100 до 1000 раз превышающем его собственную массу, и удерживать её в своей структуре.

Гидрофильный реагент ССАиДХ хорошо растворяется в холодной воде и в пластовой воде, образуя желеподобный водный раствор, отличающийся устойчивостью к солям поливалентных металлов, к минерализованным водам и к повышенным температурам (до 250°C). Низкая вязкость раствора, соответствующая вязкости воды, позволяет ему хорошо проникать в трещины и заполнять их. Реагент совместим как с водными, так и с растворами на неводной основе, например, с дизельным топливом и нефтью. Он не требует замедлителей или активаторов. Его термостабильность превышает 230°C. Важным фактором полимеризации является pH реакционной среды. Так, для получения водонерастворимых сшитых полимеров путем образования между макромолекулами АА имидных мостиков –CO–NH–CO– необходимо наличие кислой среды и высоких температур, а для получения частично гидролизованного ПАА – наличие щелочной среды, в которой происходит гидролиз амидных групп [13].

Низкоконцентрированные 0,1–0,3%-ые растворы ССАиДХ на водной основе представляют собой ньютоновские жидкости. Увеличение концентрации до 0,5–1,0% значительно повышает вязкость растворов, и характер их течения становится близким к не-ньютоновскому (рис. 1).

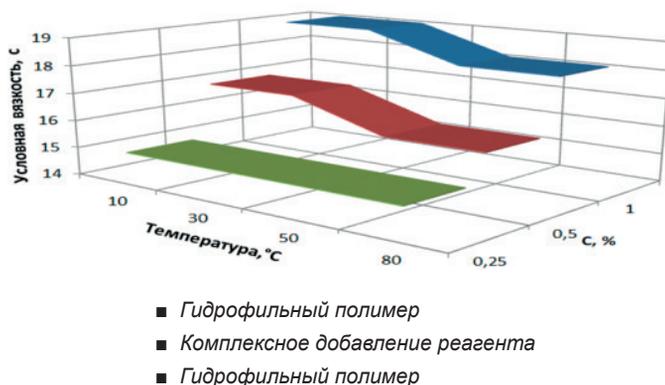


Рисунок 1. Влияние реагента ССАиДХ на условную вязкость растворов

По взаимодействию продуктов гидратации цемента и полимерного реагента можно отметить следующее: по мере гидратации цементного камня на поверхности полимерных зерен происходит рост кристаллогидратов (продуктов гидратации), повышающих прочность полимерного материала. В работе [11] было показано, что по мере уменьшения свободной воды в суспензии полимер образует тонкую пленку на поверхности пор, капилляров, зерен цемента и заполнителя, которая отличается высокой адгезией и инициирует повышение сцепления наполнителей (инертных добавок) и цементного камня, что на порядок улучшает монолитность образовавшегося камня и состояние его минерального скелета. При этом прочность кристаллизационной структуры определяется, с одной стороны, срастанием сближающихся кристаллов новообразований гидросиликатов кальция различной основности, а с другой – образованием полимерных дендритоподобных сростков и нитевидных анизометрических кристаллов. Взаимное прорастание указанных структур, их переплетение обеспечивает синергетический эффект, в результате которого цементно-полимерный камень по сравнению с обычным приобретает повышенную прочность на сжатие и особенно при изгибе и растяжении, высокие адгезионные характеристики, непроницаемость и др.

Авторы работы [9] подчеркивали, что минеральное и высокополимерное связующие вступают в химические реакции друг с другом. Результаты термографических исследований позволили им сделать вывод об упрочнении органического полимера гидратными новообразованиями. Благодаря высоким адгезионным и аутогезионным качествам полимер способен объединять минеральные фракции и цементные новообразования в единый конгломерат, а цемент, имеющий значительную долю в смеси, играет роль микронаполнителя.

Экспериментальные исследования

При проведении исследований в качестве вяжущего применялся портландцемент, соответствующий требованиям ГОСТ 1581-96 [14]. В работе использованы тампонажный портландцемент типа ПЦТ-1-50 и типа ПЦТ-1G-CC-1.

Добавку ССАиДХ целесообразно использовать в составе тампонажного материала, предполагая возможность образования дополнительных связей полимеров с продуктами гидратации и твердения цементов, представленных гидросиликатами кальция, гидроалюминатами кальция и другими кристаллогидратами [3, 4].

На рис. 2 изображена динамика изменения размеров частиц реагента ССАиДХ в нейтральной среде (рН = 7).

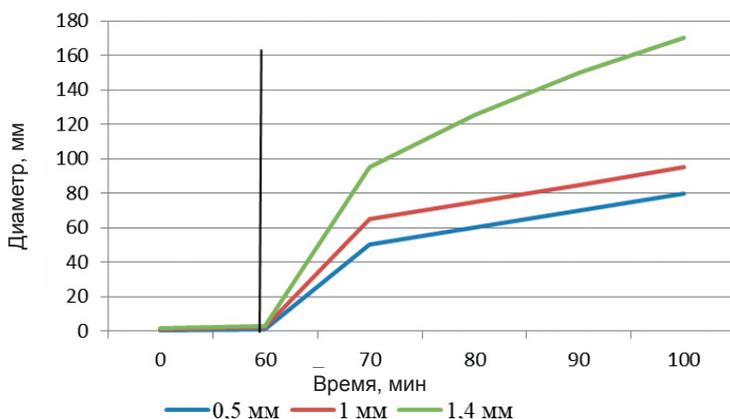


Рисунок 2. Влияние размера частиц реагента ССАиДХ на кинетику их набухания

Из рис. 2 видно, что частицы реагента ССАиДХ значительно увеличиваются в размерах после 60 мин пребывания в воде. Изменение рН среды выше или ниже 7 снижает степень набухания реагента ССАиДХ.

Влияние размера частиц реагента ССАиДХ на прочность цементно-полимерного камня (рис. 3) показало снижение его

прочности при увеличении размера частиц реагента ССАиДХ. Наибольшая прочность камня, полученная при диаметре $d_0 = 0,5$ мм, позволяет рекомендовать его как наиболее оптимальный при соотношении прочность – водопоглощение и достаточный для «эффекта самозалечивания» [15, 16].

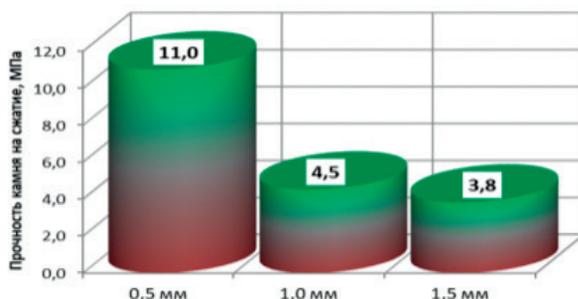


Рисунок 3. Влияние размера частиц реагента ССАиДХ на прочность цементно-полимерного камня

Анализ структуры цементного камня выявил существенные различия реагента ССАиДХ внутри камня при различных концентрациях. При концентрации реагента ССАиДХ 0,1–0,3% от массы вяжущего на фотографиях, снятых с помощью электронного микроскопа, можно наблюдать сокращение размеров сечения кристаллов и первичной, и вторичной генераций. В основном объеме образца возрастает доля

игольчатых продуктов (рис. 4), а структура тампонажного камня приобретает спутанно-волоконистый вид (рис. 5), которая без данного реагента в цементном камне встречается крайне редко. Максимальное содержание игольчатых кристаллов отмечается при концентрации реагента ССАиДХ 0,1–1,0% от вяжущего, и именно такая цементная композиция отличается максимальной прочностью на изгиб.

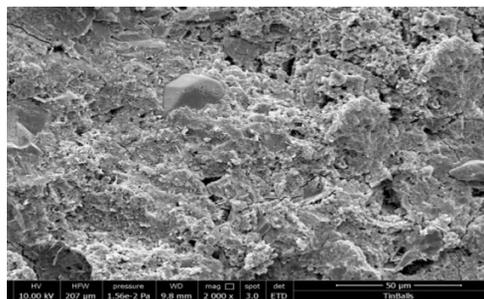


Рисунок 4. Игольчатые продукты в цементно-полимерном камне

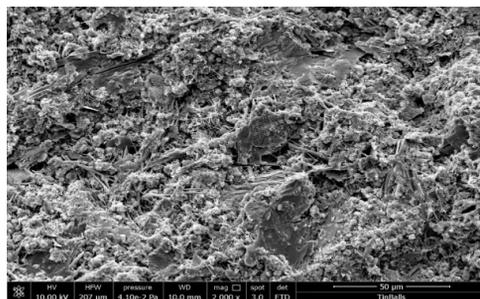


Рисунок 5. Структура цементно-полимерного камня

Гидрофильная форма реагента ССАиДХ обладает высокой растворимостью в воде, где его молекулы образуют дополнительные центры кристаллизации нитевидных новообразований. Эта особенность реагента ССАиДХ оказывает положитель-

ное влияние на прочность цементного камня, а также на его адгезионные характеристики. По результатам исследования Г.В. Бережковой [17], нитевидным кристаллам свойственны повышенные упругость и прочность по сравнению с макрокристал-

лами. Именно этим объясняется роль реагента ССАиДХ в процессе образования тонких разновидностей гидросульфатоалюминатов и росте прочности цементного камня при содержании реагента ССАиДХ 0,1–1,0%.

При увеличении содержания реагента ССАиДХ более 1% наблюдается ухудшение прочностных свойств цементного камня. В образцах образуются тонкодисперсные де-

формированно-напряженные гидросиликатные структуры (минералы) различного строения. Данные минералы приводят к появлению дополнительных внутренних напряжений, ведущих к разрушению кристаллического каркаса. Подобные кристаллы были отмечены во всех без исключения образцах, содержащих реагент ССАиДХ в концентрации более 1%.

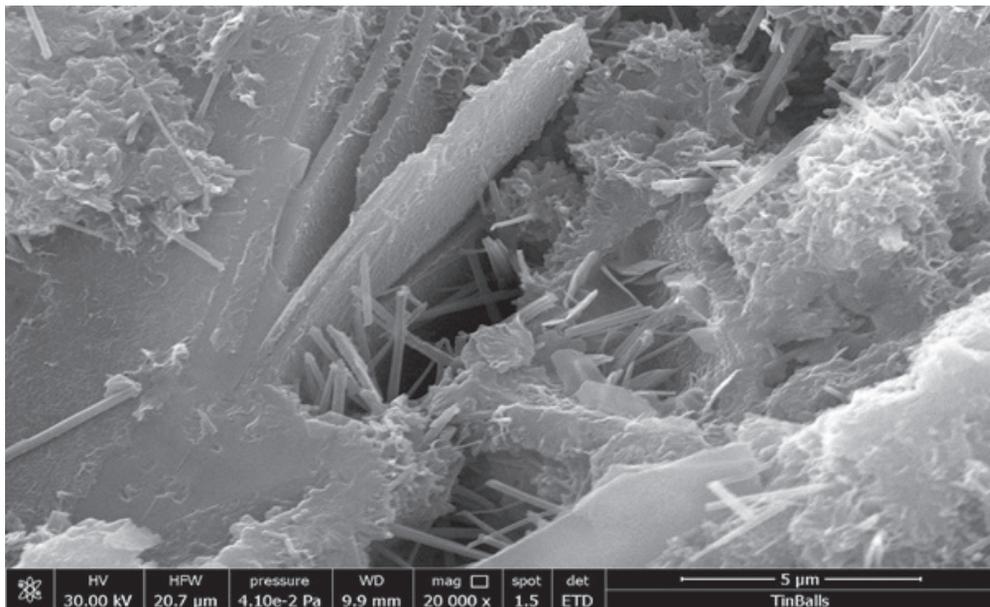


Рисунок 6. Крупные кристаллы минерала, образованные в результате слипания продуктов полимеризации

На рис. 6 видно, что крупные кристаллы минерала формируются вследствие консолидации мелких. При этом следует отметить, что такой механизм их роста фиксируется и в образцах цементного камня, и без добавки реагента ССАиДХ, но он не имеет массового характера и не существенно сказывается на изменении прочности камня.

Рецептуры цементно-полимерных систем

На первом этапе исследования осуществлялась оптимизация концентрации реагента ССАиДХ. Основными параметрами твердения цементно-полимерной смеси были приняты температура, концентрация реагента ССАиДХ и продолжительность

исследований. Температура процесса изменялась от 22°C до 80°C, продолжительность – от 1 до 28 сут, концентрация реагента ССАиДХ изменялась от 0,1% до 1,0%. За критерий оптимизации принималась прочность на сжатие цементного камня.

Введены условные обозначения: ЦГС – портландцемент (далее – ПЦ) с добавкой реагента ССАиДХ в гидрофобном состоянии (водонабухающий); ЦГЖ – ПЦ с добавкой реагента ССАиДХ в гидрофильном (жидком) состоянии; ЦМГ – ПЦ с добавкой реагента ССАиДХ в комплексном виде (водонабухающем и жидком состоянии).

Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Свойства раствора и камня портландцемента с добавкой 0,2% реагента ССАиДХ в комплексном виде (Т = 22°С)

Характеристика	В/Ц*			
	0,5	0,6	0,8	1,0
Плотность раствора, кг/м ³	1850	1700	1600	1500
Растекаемость, мм	250	250	250	250
Время загустевания, мин	240-250	300-310	330-360	400-450
Предел прочности через 2 сут, МПа				
- при изгибе	6,9	5,3	4,2	3,61
- при сжатии	23	22,2	13,2	11,2

*В/Ц – вода/цемент

Из табл. 1 видно, что растекаемость цементного раствора при введении в него 0,2% реагента ССАиДХ в комплексном виде практически не изменяется.

Результаты исследования фильтрационных свойств цементно-полимерных смесей при температуре 22°С приведены в табл. 2, а оценка скорости твердения приведена в табл. 3.

Анализ особенностей седиментации в наклонно-направленных, пологих и горизонтальных скважинах (табл. 2) показал, что при концентрации 0,2% реагента

ССАиДХ в различных модификациях водоотделение у тампонажного раствора отсутствует, показатели фильтратаотдачи не превышают 70 см³ за 30 мин.

При этом тампонажный раствор с различными типами тампонажных цементов и добавкой реагента ССАиДХ при концентрации 0,2% удовлетворяет требованиям заказчиков по срокам схватывания.

Полученные в ходе испытаний параметры цементно-полимерного тампонажного раствора при температуре 80°С обобщены в табл. 4–6.

Таблица 2. Влияние реагента ССАиДХ на фильтрационные свойства цементных растворов

Вид вяжущего	Условная водоотдача, см ³ /30 мин	Водоотделение при угле наклона цилиндра 45°, мл
ПЦТ-1-50	440	14,0
ЦГС	60	0
ЦГЖ	50	0
ЦМГ	43	0
ПЦТ-1G-СС-1	644	5,0
ЦГС	70	0
ЦГЖ	50	0
ЦМГ	50	0

Примечание: плотность раствора ПЦТ-1-50 и вяжущих на его основе – 1850 кг/м³, плотность раствора ПЦТ-1G-СС-1 и вяжущих на его основе – 1900 кг/м³

Таблица 3. Сроки схватывания цементно-полимерных смесей

Состав	В/Ц	Сроки схватывания при 22°С, ч-мин	
		начало	конец
ПЦТ-1-50	0,50	4-30	7-00
ПЦТ-1-50 + СаСl ₂ – 2%	0,50	2-40	4-00
ПЦТ-1-50 + 0,2% МГ	0,50	4-30	7-30
ПЦТ-1G-СС-1	0,44	5-20	7-50
ПЦТ-1G-СС-1 + 0,2% МГ	0,44	6-00	8-40

Заключение

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что цементно-полимерные материалы с добавкой сополимера акриламида и диаллилдиметиламмоний хлорида (реагента ССАиДХ) при концентрации 0,2% к цементному раствору могут быть эффективно применяться для повышения качества крепления скважин различного назначения.

Тампонажные растворы, полученные из цементно-полимерных смесей из тампонажного цемента типа ПЦТ-1G-СС-1 и реагента ССАиДХ, позволяют повысить проч-

ность получаемого камня, его сцепление с обсадной колонной, а также значительно снизить фильтрацию жидкости затворения в пласты коллектора.

Технология приготовления и закачки предлагаемого раствора не отличается от технологии, используемой при работе с цементными растворами, т.е. применяются стандартные механизмы и оборудование. Для выполнения работ в скважине специального оборудования не требуется. Количество и характеристика раствора зависят от условий выполнения работ и подбираются лабораторным путем.

Таблица 4. Параметры цементно-полимерного тампонажного раствора на основе ПЦТ-1G-СС-1 при температуре 80°С

№	Добавки, %	Растекаемость, мм	Плотность, кг/м ³	ПВ, сПз	ДНС, Па	Сроки схватывания, ч-мин	
						начало	конец
1	–	> 250	1900	20	5	1–50	2–20
2	0,2 ГС	250	1900	20	5	2–00	4–40
3	0,2 ГЖ	250	1900	20	5	2–30	5–20
4	0,2 МГ	250	1900	20	5	2–30	5–20

Обозначения:
ГС – гидрофобное состояние;

ГЖ – гидрофильное состояние;
МГ – водонабухающее и жидкое состояние.

Таблица 5. Влияние добавки ССАиДХ на прокачиваемость цементно-полимерного тампонажного раствора на основе ПЦТ-1G-СС-1 при температуре 80°С

№	Добавки, %	Плотность, кг/м ³	Загустевание, ч-мин до		
			30 Вс	50 Вс	70 Вс
1	–	1900	1-30	не измер	не измер
2	0,2 ГС	1900	2–00	3–10	4–30
3	0,2 ГЖ	1900	2–30	2–50	5–10
4	0,2 МГ	1900	2–15	2–25	5–00

Таблица 6. Свойства цементно-полимерного камня на основе ПЦТ-1G-CC-1 при температуре 80°C

№	Добавки, %	Плотность раствора, кг/м ³	Предел прочности, МПа через						Сцепление с металлом, МПа через		
			1 сут		2 сут		24 сут		1 сут	2 сут	24 сут
			при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии			
1	-	1900	3,3	11,0	3,5	14,9	4,5	20,0	4,1	4,4	4,9
2	0,2 ГС	1900	4,6	15,2	6,1	16,9	7,6	42,5	4,5	5,1	6,0
3	0,2 ГЖ	1900	5,1	16,1	6,9	18,1	8,1	44,1	5,1	5,5	6,7
4	0,2 МГ	1900	5,3	16,2	7,2	18,1	8,3	44,2	5,5	5,6	7,0

Список использованной литературы

1. Булатов А.И. Формирование и работа цементного камня в скважине – М., Недра, 1990, с. 131–149.
2. Тейлор Х.Ф. Химия цементов – М., Стройиздат, 1969, 500 с.
3. Ф.А. Агзамов, Измухаметов Б.С., Токунова Э.Ф. Химия тампонажных и промывочных растворов. – СПб., Недра, 2011, 266 с.
4. Данюшевский В.С., Алиев Р.М., Толстых И.Ф. Справочное руководство по тампонажным материалам, 2-е изд., перераб. и доп. – М., Недра, 1987, 373 с.
5. Рахимбаев Ш.М. Регулирование технических свойств тампонажных растворов. – Ташкент, Фан, 1976, 165 с.
6. Булатов А.И., Мариампольский Н.А. Регулирование технологических показателей тампонажных растворов. – М., Недра, 1982, 224 с.
7. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. – Оренбург, издательство «Летопись», 2005, 664 с.
8. Комлева С.Ф., Измухамбетов Б.С., Кондрашев О.Ф., Ногаев Н.А. Тампонажные растворы с пониженной водоотдачей. Под общей редакцией Агзамова Ф.А. Учебник для вузов. – Уфа, 2008, 184 с.
9. Круглицкий, Н.Н., Бойко Г.П. Физико-химическая механика цементно-полимерных композиций. – Киев., Наукова думка, 1981, с. 35–145.
10. Николаев, Н.И., Нифонтов Н.Ю., Валуев Д.А., Дернов Д.А., Усманов Р.А., Тойб Р.Р. Экспериментальные исследования свойств полимер-глинистых и полимерцементных составов для тампонажирования скважин. – Сб. докл. 14-ой Междунар. конф. по науке и технике. – Краков, Краковская горная академия, 2004, с. 97–99.
11. Попов, К.Н. Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики: учеб. пособие. – М., Высшая школа, 1987. с. 9–30.
12. Борисов И.М., Рашидова С.Т., Лукша Р.С. Динамика водопоглощения сополимером диметилдиаллилалламмоний хлорида и акриловой кислоты. – Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2019, т.LXIII, №2, С.26–31.
13. Иванова Е.А. Музафарова Г.Х., Садыкова З.Р. Гидрогели на основе акриламида и диаллилдиметиламмоний хлорида. – Новосибирск, Студент и науч.-техн. прогресс, 2012, с. 5–6.
14. ГОСТ 1581-96. Портландцементы тампонажные. Технические условия. – М., 1998, 7 с.
15. Агзамов Ф.А., Исмагилова Э.Р. Самозалечивающиеся цементы – ключ к сохранению герметичности крепи скважин. – Часть 2. Нанотехнологии в строительстве, 2019, том 11, № 6, с. 730-742. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-6-730-742.
16. Исмагилова Э.Р., Агзамов Ф.А. Разработка добавок в «самозалечивающиеся» цементы для восстановления герметичности цементного кольца нефтяных и газовых скважин. – Бурение и нефть, 2016, № 5, с. 36–41.
17. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы. – М.: Наука, 1969, 158 с.

ҰҢҒЫМАЛАРДЫ БЕКІТУГЕ АРНАЛҒАН ЦЕМЕНТ-ПОЛИМЕР МАТЕРИАЛДАРЫ

А.Ф. Галиев, Ф.А. Агзамов

Цемент-полимер қоспаларында ССАцДХ реагентін қолдану тиімділігін көрсетіп, 22 және 80 °С температураларында тампонаж ерітіндісі мен цемент тасының физика-механикалық қасиеттері берілген. Цемент-полимерлі ерітінділерінде түрлі деңгейдегі құрылымдардың қалыптасуының негізгі заңдылықтары ССАцДХ реагентін енгізу дәрежесі мен модификациялық түріне байланысты екені анықталды. Гидраттацияланған цемент минералдары мен күрделі қоспалар арасында ілініскен талшық пайда болатыны анықталды. Реагенттің 0,2% концентрациясы зақымдалған цемент тасында «өздігінен қалпына келу әсері» байқалады, және де цемент-полимерлі тампонаждық қоспалардың қасиеттері жақсарған. Сонымен қатар, ерітінді бойынан су бөлінуін 30%-ға дейін төмендеуіне, иілу беріктігінің шегі 25-27%-ға және сығу беріктігін 36-42%-ға арттыруына ықпал етті.

Түйін-сөздер: цемент-полимерлі материал, тампонаждық ерітіндісі, цемент, цементке қоспа.

CEMENT-POLYMER MATERIALS FOR WELL CASING

A.F. Galiev, F.A. Agzamov

The work shows the efficiency of using the SCADC reagent as an additive in cement-polymer mixtures. It also outlines physicommechanical properties of the cement slurry and the stone formed on their basis at temperatures of 22 °C and 80 °C. The main regularities of the formation of structures of various levels in cement-polymer solutions are revealed, depending on the degree of filling and the type of introduced modifications of the SCADC reagent. It was found that an entangled fibrous structure is formed between the hydrated cement minerals and the complex additive SCADC. At a concentration of 0.2%, it provides a «self-healing effect» for a damaged cement stone, and also improves the properties of cement-polymer grouting mixtures, contributing to a decrease in the filtration rate of the solution to 30%, an increase in bending strength by 25-27% and by 36-42% in ultimate strength for compression.

Keywords: cement-polymer material, cement slurry, cement, cement additive.

Информация об авторах

Агзамов Фарит Акрамович – докт. техн. наук, профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», faritag@yandex.ru.

Галиев Алмаз Физратович – аспирант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», galieva.f@mail.ru.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия