

УДК 622.245

ПОЛУЧЕНИЕ ОБЛЕГЧЕННЫХ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МЕСТНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН В УСЛОВИЯХ КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕД

Б.Т. Умралиев, Ф.А. Агзамов, М.Ж. Таскинбаев, А.К. Сейтов

Исследование посвящено анализу текущих условий крепления глубоких скважин в Западном Казахстане и разработке теоретических основ получения облегченных коррозионно-стойких тампонажных материалов с применением местного сырья.

В данной работе даны теоретическое обоснование снижения плотности тампонажных материалов и пути повышения коррозионной стойкости получаемых тампонажных растворов и камня с добавкой природных карбонатных материалов для условий присутствия в составе пластовых флюидов кислых агрессивных компонентов (сероводорода и углекислого газа). Для получения однородной плотной структуры цементного камня обоснована дезинтеграторная технология.

При проведении исследований использованы как стандартные, так и специальные методы исследования свойств тампонажных материалов в коррозионно-активной среде. Обработка экспериментальных данных производилась с применением методов математической статистики.

Ключевые слова: тампонажные материалы, облегченные тампонажные смеси, карбонатная добавка, ракушечник, мел, дезинтеграторная активация.

На протяжении уже более 30 лет на территории Западного Казахстана и на акваториях Каспийского моря успешно разрабатываются крупные нефтегазовые месторождения, такие как Тенгиз, Королевское, Карачаганак, Кашаган и др. Отличительной особенностью данных месторождений является наличие повышенного содержания сероводорода и углекислого газа в составе пластовых флюидов.

В связи с интенсивной разработкой данных месторождений давление в продуктивных горизонтах ускоренно идет на снижение, и на сегодняшний день разница градиентов начального и текущего положений для более старых место-

рождений составляет от 0,004 до 0,008 МПа/м (табл. 1).

Изменение геолого-технических условий разработки месторождений требует изменения подхода к технологиям строительства скважин, в т.ч. и к технологиям крепления скважин.

В условиях такого снижения пластового давления применение тампонажных растворов нормальной плотности приводит к недоподъему цементного раствора до проектной высоты, в связи с этим возникает необходимость применения специальных технологий, в т.ч. использования облегченных коррозионно-устойчивых тампонажных композиций.

Таблица 1. Содержание агрессивных компонентов и пластовые давления нефтяных месторождений Западного Казахстана

№	Месторождение	Содержание агрессивных компонентов, %		Градиент пластового давления в, МПа/м	
		H ₂ S	CO ₂	в начале разработки	текущее значение
1	Тенгиз	15	3,6	0,018	0,010
2	Королевское	12	3,1	0,018	0,012
3	Карачаганак	4,3	5,9	0,012	0,008
4	Кашаган	15	4	0,018	0,017

Необходимо отметить, что в настоящее время Казахстан располагает большими запасами местных сырьевых материалов, одними из которых являются многотоннажные отходы промышленных производств в виде шлаков, шламов и карьерных мелочей. Однако, они еще не нашли должного применения при строительстве скважин. Несмотря на значительный объем проведенных исследований, по ряду материалов на сегодняшний день нет научного обоснования и достаточного объема исследования для эффективного использования их в качестве модифицирующих добавок к тампонажным материалам.

Наиболее эффективным путем решения проблемы крепления и обеспечения качества цементирования скважин в таких условиях является снижение плотности цементного раствора за счет использования добавок низкой плотности. Однако, введение в состав цемента любых добавок часто приводит к снижению прочности камня, повышению водоотдачи и ухудшению седиментационной устойчивости цементного раствора.

Кроме этого, из-за ухудшения структуры полученного цементного камня облегченные тампонажные материалы обладают пониженной коррозионной стойкостью в агрессивных средах.

В связи с этим совершенствование рецептуры облегченных тампонажных материалов является актуальной задачей, направленной на повышение качества строительства скважин на месторождениях с низкими градиентами пластовых давлений.

Анализ большинства добавок, используемых для регулирования технологических свойств тампонажного раствора

(камня), позволил предположить, что эффективной добавкой является карбонат кальция, который в природе встречается в разных видах.

Положительные аспекты применения карбоната кальция состоят в следующем:

- повышение седиментационной устойчивости и снижение водоотдачи тампонажного раствора;
- снижение плотности получаемого тампонажного раствора;
- повышение стойкости цементного камня к действию агрессивных кислых сред;
- расширение тампонажного камня при его затвердевании.

Рассмотрим подробнее данные теоретические предпосылки.

Как показали многочисленные исследования [1, 2], введение карбоната кальция позволяет в значительной степени повысить седиментационную устойчивость тампонажного раствора. Это обусловлено тем, что карбонат кальция обладает способностью структурировать воду на поверхности твердой фазы и вблизи неё за счет ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия.

Количество связываемой и структурируемой воды зависит от удельной поверхности карбонатной добавки. Так, например, водопотребность мела находится на уровне диатомита и трепела, наиболее распространенных облегчающих добавок, используемых при получении облегченных цементов.

Поскольку карбонат кальция связывает свободную воду затвердевания, то растворы могут иметь большее водосодержание, тем самым способствуя снижению плотности получаемого раствора.

Кроме того, карбонат кальция имеет

меньшую плотность по сравнению с клинкером, что также обеспечит снижение плотности раствора.

Проведенные расчеты показали возможность получения тампонажных растворов плотностью 1400–1500 кг/м³ с добавкой природных карбонатсодержащих минералов до 50% от веса цемента.

Как известно, коррозионная стойкость цементного камня определяется фазовым составом продуктов его твердения и структурой порового пространства.

Тимашевым В.В. было показано, что карбонатные микронаполнители благоприятно влияют на формирование структуры цементного камня на основе портландцемента в различные сроки твердения [3]. Большая прочность камня объясняется достаточно крепким срастанием карбонатных минералов с цементными новообразованиями по сравнению с кремнийсодержащими материалами. В продуктах гидратации были обнаружены гидрокарбоалюминаты кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$) и таумасит ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Схемы срастания карбоната кальция CaCO_3 с новообразованиями цемента приведены на рис. 1. По данным [4, 5] причиной более прочного срастания минералов является небольшая разница параметров плоскостей срастания мономинералов, которая обычно должна быть не менее 15%.

Также отмечается, что карбонат кальция способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция типа тоберморита и ксонотлита. Именно эти фазы, согласно проведенным термодинамическим расчетам [2], являются наиболее стойкими фазами в среде сероводорода и углекислого газа.

Гидрокарбоалюминаты кальция в процессе образования несколько увеличиваются в объеме, и поэтому они способны вызвать расширение цементного камня при твердении.

Общее улучшение структуры должно дополнительно повысить коррозионную стойкость получаемого камня, поскольку часто процесс коррозии лимитируется диффузией агрессивных флюидов (ионов) внутрь цементного камня.

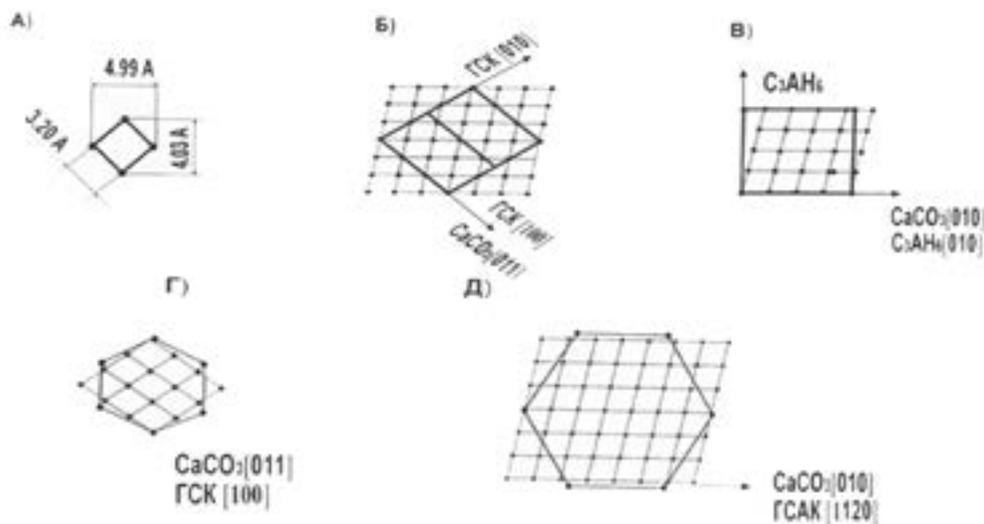


Рисунок 1. Схемы сопряжения плоскостей спайностей кристаллитов кальцита новообразованиями цемента

А – кристаллит кальцита; Б – гидросиликат кальция (ГСК); В – гидроалюминат кальция; Г – гидросиликат кальция; Д – гидросульфалюминат кальция (ГСАК)

Одним из самых эффективных способов повышения удельной поверхности вяжущих материалов является дезинтеграторная обработка, пионерами применения которой в нефтегазовой промышленности явились ученые Казахстана, и которую мы рассматриваем в качестве технологии получения многокомпонентных облегченных тампонажных материалов. Основным аргументом в пользу данной технологии стало то, что при обработке неорганических материалов в дезинтеграторе в структуре проявляются качественные изменения, вызывающие увеличение их реакционной способности, изменение растворимости и др.

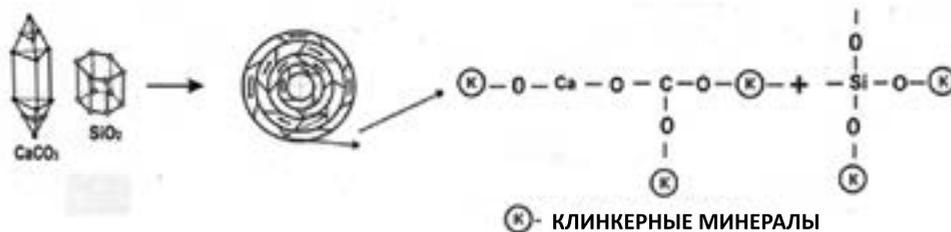
Аналогично этому, при дезинтеграции ракушечника (карбоната кальция) частицы могут разрушаться на примесных участках, и на этих участках могут образо-

ваться свободные отрицательные заряды, содержащие кислород, и положительные, содержащие кремний, кальций и углерод.

Мы предполагаем, что при совместной обработке добавок и вяжущего материала свежесформированные частицы клинкерных минералов могут осаждаться на дефектные участки ракушечника, поэтому химические реакции между ними могут протекать уже в процессе механической активации также, как и в водном растворе, но значительно активней. Возможный механизм взаимодействия и вероятный состав продуктов твердения приведены на рис. 2.

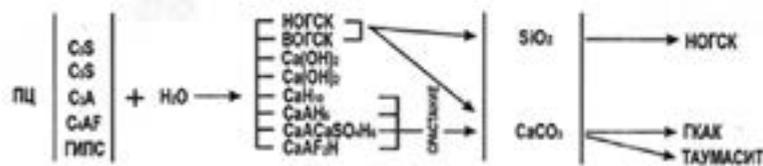
В качестве базового вяжущего материала предлагается применение тампонажного портландцемента. В качестве карбонатсодержащей добавки предлагается использование ракушечника и природного мела.

Схема механо-химической активации карбонатных добавок при дезинтеграторной обработке



Гидратация портландцемента и взаимодействие с карбонатом кальция

Реакция гидратации Гидратные фазы цемента Ракушечник Мел Образование новых фаз



НОГСК – низкоосновные гидросиликаты кальция.
 ВОГСК – высокоосновные гидросиликаты кальция.
 ГКАК – гидрокарбоалюминаты кальция.

Рисунок 2. Механизм взаимодействия и вероятный состав продуктов твердения цементно-карбонатных тампонажных смесей

Химический состав ракушечников (Бейнеуского и Жетыбайского карьеров) в основном представлен карбонатом кальция (CaCO_3 до 93%) и аморфизированным кремнеземом (SiO_2 до 6,33%). Во-

дный раствор карбонатной крошки имеет pH 10,4. Металлы в ракушечнике представлены в очень незначительном количестве. Шлиф ракушечника представлен на рис. 3.



Рисунок 3. Шлиф ракушечника

Другой разновидностью карбонатсодержащей добавки является природный мел, который распространен на территории Западного Казахстана. Средний химический состав мела месторождений Белая Ростошь и Кенбай следующий: CaCO_3 – 91,29%; MgCO_3 – 1,27%; нерастворимый остаток – 3,56–0,07%; NaCl – 2,2% и др. Плотность мела – 2,58 т/м³, пористость – 30,8%, объемный вес – 1,6 т/м³, естественная влажность – 13,89% [6].

Поскольку планировалось снижение плотности цементного раствора, то, как показывалось ранее, следует ожидать увеличения водоцементного соотношения и повышения доли облегчающей добавки, что неизбежно должно сопровождаться изменением свойств цементного раствора и камня, что требует дополнительного химического модифицирования тампонажных материалов.

Для химического анализа сырьевых

материалов, цементов и добавок использовались методы, описанные в стандартных методиках для исследования цементов.

Физико-механические свойства цементов, раствора, камня определялись на стандартных приборах согласно ГОСТ 1581-96 и ГОСТ 310.1.96.

Свойства, не предусмотренные ГОСТом (вязкость, объемные изменения, седиментационная устойчивость, водоотдача растворов, а также фазовый состав продуктов гидратации и сырья), определяли специальными методами.

Планирование эксперимента и обработка экспериментальных данных проводились с применением методов математической статистики.

Для изучения механизма коррозии цементного камня были изготовлены экспериментальные установки, часть из них проводилась на кафедре бурения не-

фтяных и газовых скважин Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ).

Ранее было показано существенное влияние дезинтеграторной обработки на физико-механические свойства смеси, раствора и камня на базе портландцемента. Нами было изучено ее влияние на цементно-карбонатные тампонажные композиции.

Размалываемость различных видов

карбонатной добавки на дезинтеграторной установке представлена в табл. 2, где показано, что степень размалываемости материалов зависит от их плотности, и по энергоемкости к размалыванию карбонатные материалы располагаются в следующем порядке: мел, ракушечник, мрамор и песок, т.е. среди рассматриваемых добавок к цементам мел и ракушечник относятся к числу наиболее легко размалываемых материалов (табл. 2).

Таблица 2. Размалываемость карбонатных материалов

Добавка	Удельная поверхность (м ² /кг) при числе оборотов ротора (об /мин)					K _p
	0	3000	6000	9000	12000	
Мел	53	320	821	887	918	2,88
Ракушечник (Рк)	53	270	350	420	500	1,77
Мрамор	53	220	300	385	450	1,15
Песок Вольский	53	190	270	340	401	1,00

K_p – коэффициент размалываемости материалов.

За эталон взята размалываемость песка Вольского

Для оценки влияния дезинтеграторной обработки на изменение удельной поверхности цементно-карбонатных композиций испытывались смеси с содержанием ракушечника от 0 до 50%. Установлено, что прирост удельной поверхности составляет 3-30% при 6000 об/мин, 35-50% – при 12000 об/мин и 40-100% – при 18000 об/мин.

Естественно предположить, что увеличение удельной поверхности в процессе измельчения приводит к усилению взаимодействия вяжущего вещества и добавки с водой. С увеличением удельной поверхности повышается скорость его растворения и реакционная способность. Рост удельной поверхности повышает количество некомпенсированных, разорванных связей, которые за счет своих зарядов будут структурировать большее количество молекул воды и повышать тем самым седиментационную устойчивость тампонажного раствора.

Поскольку добавка ракушечника обособывалась нами как облегчающая, то ставилась задача получения тампо-

нажных растворов плотностью менее 1600 кг/м³, т.к. опыт получения цементно-карбонатных растворов с вышеуказанной плотностью уже имелся.

Экспериментально было установлено, что введение ракушечника в состав цемента позволяет сохранить подвижность раствора при минимальном водотвердом отношении, что позволяет обеспечить плотность структуры цементного камня.

Прочность цементного камня с увеличением содержания ракушечника снижается, однако дезинтеграторная активация повышает прочностные характеристики цемента, что позволяет повысить количество добавки в смеси.

Так, например, при содержании до 30% ракушечника прочность цементного камня без дезинтеграторной обработки снижается с 3,98 МПа до 1,73 МПа.

Тонкость измельчения ракушечника имеет существенное влияние на прочностные характеристики цементного камня. Повышение тонкости измельчения ракушечника способствует приросту прочности полученного цементного камня,

при этом тенденция снижения прочности с ростом количества добавки сохраняется.

Прочность на изгиб цементного камня для составов с добавкой ракушечника 20% и 30% составила соответственно 4,12 и 3,5 МПа, что в 1,74 и 1,94 раза выше прочности на изгиб цементного камня с добавкой ракушечника без дезинтеграторной активации. Прочность образцов цементного камня с добавкой ракушечника на изгиб и сжатие в начальные периоды твердения ниже прочности портландцемента, однако, с увеличением продолжительности твердения до 28 суток прочность камня составов ПЦ:Рк = 80:20 становится выше прочности образцов из портландцемента на 11,90%.

При исследовании влияния температуры твердения цементного раствора показано, что максимальная прочность цементного камня для всех составов наблюдается при температуре 75°C. С увеличением температуры твердения отмечается спад прочности. Если для составов 70:30 прочность при температуре 75°C составляла 7,00 МПа, то с увеличением температуры твердения до 120°C и 160°C прочность камня снижается до 4,21 и 3,07 МПа соответственно.

Для оценки активации были проведены эксперименты при водотвердом отношении, обеспечивающем растекаемость раствора, равную 18–19 см. При этом прирост прочности для цемента составил 20%, 44% и 55% при 6000, 12000 и 18000 об/мин.

Тампонажные смеси даже с 50% карбонатной добавкой имеют прирост прочности цементного камня в пределах 20–50%, 50–150%, 100–250% при активации в режиме 6000, 12000, 18000 об/мин соответственно.

Данный факт объясняется увеличением растворимости добавки, а также клинкерных минералов вяжущего материала, приводящих к увеличению скорости и степени гидратации. Доказательством последнего также являются результаты рентгеноструктурного и термического

анализов продуктов твердения и электрохимические исследования процесса гидратации цемента.

Качественный рентгеноструктурный анализ состава цементного камня показал, что с добавлением в портландцемент ракушечника на рентгенограммах продуктов твердения появляются новые дифракционные пики, соответствующие межплоскостным расстояниям кристаллической решетки гидрокарбоалюминатов кальция и таумасита. Данные новообразования являются продуктами гидратации карбоната кальция, входящего в состав ракушечника с клинкерными минералами цемента.

Наличие гидрокарбоалюминатов кальция на рентгенограммах обнаруживается уже в начальные периоды твердения цементного камня в воздушно-влажной среде при температурах 22 и 75°C. Их относительное количество повышается с интенсивностью обработки на дезинтеграторе. Таумасит на образцах с содержанием ракушечника 10% не обнаружен. Интенсивные пики его обнаруживаются при содержании ракушечника в цементном камне 30%. Относительное увеличение количества таумасита также наблюдается при дезинтеграторной обработке. Также было установлено, что при добавке ракушечника увеличивается доля тоберморитоподобных гидросиликатов кальция. При всех этих изменениях в кристаллической части цементного камня снижается количество свободной извести, т.е. происходит ее связывание.

Исследования жидкой фазы активированных смесей электрохимическим методом показали, что в случае дезинтеграторной обработки происходит более интенсивное усвоение извести, что подтверждает более высокую скорость гидратации.

Введение различных содержаний ракушечника в тампонажные составы снижает контракцию как в начальные, так и в более поздние сроки твердения цементного раствора (камня). Если величина контракции чистого цемента в 2-суточном

возрасте составила $3,69 \text{ см}^3$, то добавка до 30% ракушечника снижает величину контракции до $1,80 \text{ см}^3$. По истечении 7 суток твердения камня контракция для данного состава составила $3,50 \text{ см}^3$, что в 1,93 раза больше 2-суточной величины и в 1,63 раза ниже величины контракции базового цемента 7-суточного возраста. Таким образом, очевидно, что введение ракушечника в состав цемента позволяет снизить контракцию цементного камня и тем самым может повысить герметичность крепи, исключив усадочные деформации, обусловленные контракцией.

Цементно-меловые тампонажные растворы (ЦМТР) также успешно прошли лабораторные испытания. Как указывалось, ранее по аналогии с технологией получения гелцементных растворов, прорабатывались две схемы приготовления цементно-мелового тампонажного раствора – затворением сухой смеси на воде (ЦМТР-1) и затворением цемента на меловой пульпе (ЦМТР-2). При этом установлено, что независимо от способа приготовления растворы обладают повышенной седиментационной устойчивостью, а камень – хорошими физико-химическими характеристиками. Первое объясняется способностью высокодисперсных частиц карбоната кальция структурировать значительные объемы свободной воды, находящейся в растворе на ранних стадиях замешивания и твердения. Этим же эффектом обусловлено и снижение водоотдачи цементно-меловых растворов. Высокая прочность камня обусловлена возникновением в цементном камне гидрокарбоалюминатов кальция и таумасита, наличие которых подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Также экспериментально показано, что цементно-меловые растворы в меньшей мере подвержены усадочным деформациям по сравнению портландцементом без добавки, а при твердении в водной среде обнаруживают расширение в пределах 0,2-0,7%. Коэффициент проницаемости при добавке карбоната кальция

резко снижается.

Установлено, что при воздействии сероводородного газа образцы цементного камня из портландцемента и составы, содержащие 10% ракушечника, первоначально имеющие повышенную прочность, с увеличением срока пребывания в сероводороде с 28 до 60 суток резко теряют свою прочность, а по истечении 90 суток разрушаются с увеличением объема в результате растрескивания. Так, например, прочность на изгиб состава ПЦ:Рк = 90:10 к 28 суткам повысилась с 7,41 до 8,49 МПа, однако, по прошествии 90 суток резко снизилась до 2,55 МПа, а через 90 суток цементный камень разрушился. Коэффициенты стойкости в данные промежутки времени изменились с 1,27 до 0,36 (табл. 3).

Повышенную коррозионную стойкость показали составы с добавкой 30% ракушечника. Для данного состава ПЦ:Рк = 70:30 характерна относительно низкая прочность, однако, снижение прочности происходит не столь интенсивно по сравнению с составами с содержанием 10% ракушечника, а для составов 70:30 отмечена стабильная прочность. Прочность на изгиб для данного состава в период с 7 до 120 суток изменилась с 5,62 до 6,40 МПа, а коэффициент коррозионной стойкости изменился с 1,13 до 1,08.

Дезинтеграторная активация улучшает прочностные характеристики камня из всех составов, при этом тенденция снижения и набора прочности для них от содержания ракушечника сохраняется. Прочность образцов из составов ПЦ:Рк = 70:30 дезинтеграторного приготовления выше в 1,2–1,5 раз, чем прочность аналогичных составов без активации. Если для состава ПЦ:Рк = 70:30 без дезинтеграторной активации в период от 7 до 120 суток прочность на изгиб изменилась с 5,62 до 6,4 МПа, то для активированных составов она изменилась с 6,86 до 6,51 МПа. Показатели коррозионной стойкости составов дезинтеграторного приготовления также выше, чем у составов обычного приготовления.

Таблица 3. Изменение прочности тампонажных смесей в сероводородном газе

Состав смеси, %		Прочность на изгиб (МПа) через											
ПЦ	Рк	7 суток			60 суток			90 суток			120 суток		
Без дезинтеграторной активации, В/Т=0,5													
		H ₂ S	H ₂ O	K _c	H ₂ S	H ₂ O	K _c	H ₂ S	H ₂ O	K _c	H ₂ S	H ₂ O	K _c
100	0	8,86	7,71	1,15	8,53	7,72	1,10	4,74	7,13	0,66	0	7,07	0
80	20	6,54	5,25	1,24	6,43	5,87	1,09	4,56	6,20	0,73	2,77	6,02	0,46
70	30	5,62	4,81	1,013	5,7	4,87	1,17	6,68	5,60	1,19	6,40	5,90	1,08
С дезинтеграторной активацией при 6000 об/мин, В/Т=0,5													
80	20	8,52	7,16	1,19	6,82	8,12	0,84	6,72	9,22	0,73	4,96	6,18	0,80
70	30	6,86	6,26	1,09	6,73	6,03	1,10	6,69	5,11	1,31	6,51	4,74	1,18

Примечание:

1. H₂S – твердение цементного камня в сероводороде;
2. H₂O – твердение цементного камня в воде;
3. K_c – коэффициент коррозионной стойкости,

Результаты испытаний цементного камня в растворенном в воде сероводороде показывают, что изменение прочности камня в сероводородной воде обусловлено одновременным протеканием

конкурирующих процессов: повышение прочности за счет гидратации и снижение прочности в результате коррозионного поражения (табл. 4).

Таблица 4. Изменение прочности тампонажных смесей в растворенном в воде сероводороде (C_{H2S} = 2000–3000 мг/л)

Состав смеси, %		Прочность на изгиб (МПа) через							
ПЦ	Рк	7 суток		150 суток		240 суток		360 суток	
без дезинтеграторной активации, В/Т=0,5									
		H ₂ S	K _c	H ₂ S	K _c	H ₂ S	K _c	H ₂ S	K _c
100	0	7,04	1,29	7,97	1,08	7,72	0,82	6,04	0,63
80	20	6,57	1,11	7,12	1,07	8,93	1,24	8,53	1,17
70	30	5,62	1,13	6,97	1,28	7,63	1,35	8,05	1,20
с дезинтеграторной активацией при 6000 об/мин, В/Т=0,5									
80	20	7,13	1,25	8,60	1,05	8,81	1,25	8,81	1,27
70	30	7,14	1,11	7,83	1,11	8,69	1,51	8,69	1,75

При этом повышенная стойкость к сероводородной коррозии составов с добавкой ракушечника 20–30% обеспечивается снижением количества свободного гидроксида кальция и образованием стойких гидратных новообразований – гидрокарбоалюминатов, таумасита и тоберморитоподобных гидросиликатов кальция, а также устойчивостью к сероводородной агрессии самого карбоната кальция, составляющего основу мела и ракушечника. С другой стороны, рост количества кристаллической фазы в образцах, как и невысокая первоначальная прочность срастания кристаллитов на гра-

ницах добавки, ведут к снижению прочностных характеристик сформированного композита. Данная ситуация исправима путем дезинтеграторной обработки тампонажной композиции.

Так, например, глубина коррозии образца из неактивированного портландцемента через 3 суток составила 0,5 мм, а через 50 суток – 3 мм. Образцы из активированного портландцемента к 3-суточному сроку не имели внешних признаков коррозии, однако, через 50 суток глубина коррозии составила 2 мм.

Образцы из смеси ПЦ и Рк имели изменение глубины коррозии в период от 3

до 50 суток от 1 до 3,5 мм. Образец того же состава дезинтеграторного приготовления к 3 суткам хранения в данной среде не имел следов проникновения сероводорода, а через 50 суток глубина коррозии составила 2 мм (рис. 4).

Рентгенографический фазовый анализ продуктов сероводородной коррозии цементного камня показал, что их основными составляющими, имеющими кристаллическую структуру, являются сульфиды кальция (CaS) и железа (FeS). Разрушению камня способствовало также наличие в структуре камня большого количества свободного гидроксида кальция. Состав же цементного камня с содержанием ракушечника 30% в основном представлен гидрокарбоалюминатом.

Анализ распределения пятен коррозии на цементных камнях показывает, что данные пятна зарождаются преимущественно вблизи неоднородностей, граничных меж-

кристаллитных областей, поскольку они характеризуются повышенной неоднородностью и, следовательно, возникновением микронапряжений в кристаллических фазах цементного камня.

Определение величин плотности дислокаций и микронапряжений методом обратных-полюсных фигур (ОПФ) показало, что добавка ракушечника в составе тампонажного портландцемента ведет к снижению микронапряжений в кристаллитах, образующих цементный камень. Это, вероятнее всего, связано с большей пластичностью кристаллитов ракушечника, способных воспринимать микродавление, оказываемое в процессе роста кристаллитов в цементном камне, и тем самым способствующих перераспределению микронапряжения по всему образцу цементного камня, которое впоследствии повышает стойкость цементного камня в агрессивной среде.

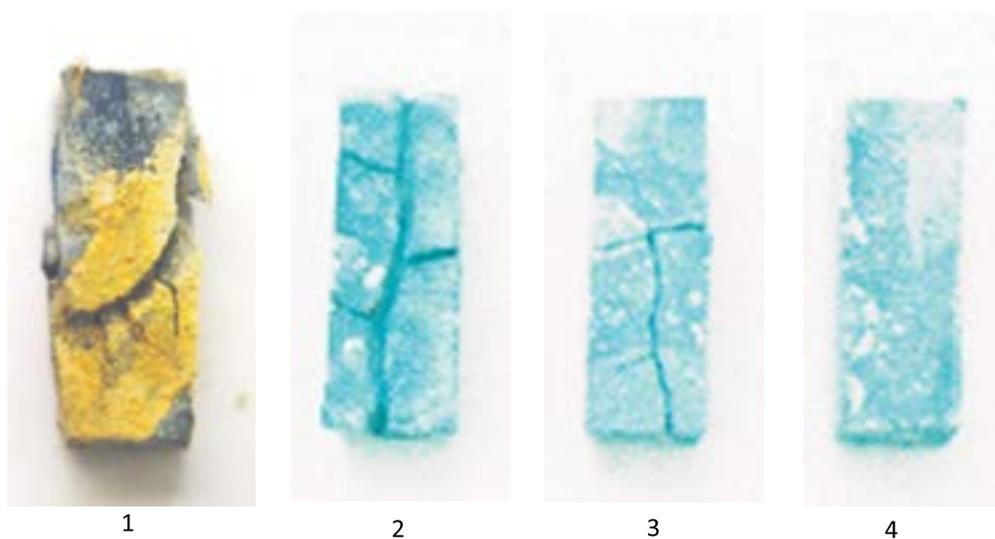


Рисунок 4. Образцы цементного камня из смесей портландцемента и ракушечника дезинтеграторного приготовления (при $n = 9000$ об/мин), твердевшие в сероводороде ($T = 4$ мес.)

1 - ПЦ без помола; 2 - ПЦ:Рк = 90:10; 3 - ПЦ:Рк = 80:20; 4 - ПЦ:Рк = 70:30

Ранее проведенными исследованиями было показано, что механизмы воздействия сероводорода и углекислоты на цементный камень аналогичны [7]. Согласно термодинамическим расчетам в газообразном CO_2 все составляющие цементного камня являются нестойкими, тогда как в H_2S устойчивы гиролит, тоберморит (при нормальных условиях в отсутствие кислорода).

Теоретически при протекании реакции обмена сероводорода в системе $\text{H}_2\text{S}-\text{CaCO}_3$ потребуется больше энергии, по сравнению с обменными процессами с другими гидратными фазами цемента, что означает, что CaCO_3 сравнительно устойчив в среде чистого H_2S . Это следует также из того, что термодинамически вза-

имодействие с одними и теми же гидратными фазами цементного камня в случае с CO_2 является более предпочтительным, чем с H_2S .

Результаты экспериментальных исследований оценки коррозионной стойкости цементно-меловых композиций в углекислотной среде, приведенные в табл. 5, показали, что добавка мела даже без дезинтеграторной обработки повышает коррозионную стойкость камня в растворенной углекислоте.

Известно, что традиционно применяемые облегченные тампонажные материалы имеют достаточно серьезные недостатки, обусловленные качеством применяемых материалов либо технологией их приготовления.

Таблица 5. Влияние растворенной углекислоты на прочность цементно-меловых тампонажных материалов

№	Состав, %			Способ приготовления	Испытуемая среда	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа через (сутки)		
	ПЦ	Мел	В/Т			2	7	26
1	100	15	0,50	1	Вода	3,5	7,85	7,62
2	100	15	0,50	1	Раствор CO_2	-	10,69	9,9
3	100	15	0,50	2	Вода	4,8	7,74	11,1
4	100	15	0,50	2	Раствор CO_2	-	8,70	11,7

Для примера рассмотрены цементно-зольные облегченные материалы, показавшие свою хорошую эффективность, особенно при повышенных температурах. Как правило, данные смеси готовятся сухим смешением портландцемента и золы. Однако, как показывает практика, иногда из-за отсутствия сухой золы цементно-зольные растворы на буровых замешиваются на заранее приготовленном зольном растворе. В таком растворе зола оседает, что в дальнейшем вызывает необходимость постоянного перемешивания. Кроме того, в процессе приготовления цементно-зольные растворы получают относительно неоднородными. В связи с этим для устранения названных недостатков было предложено стабилизировать цементно-зольные смеси суспензией

тонкодисперсного мела. Исследования показали, что зольные суспензии, приготовленные с добавкой мела в соотношении 40:10, сохраняют свою однородность и стабильность.

Было изучено изменение прочности на изгиб и сжатие камня из цементно-зольно-меловых растворов состава «цемент – зола – мел» (50:40:10) при $\text{В/Ц} = 0,75$. Результаты исследований показали, что добавка мела не снижает прочность камня цементно-зольных смесей при одновременном улучшении свойств тампонажного раствора.

Выводы

Исследование размалываемости материалов показало, что природные карбонатные материалы (ракушечник и мел) являются легко размалываемыми мате-

риалами, что обеспечивает их малую емкость.

Лабораторными исследованиями образцов цементного камня в среде сероводорода и углекислого газа установлено повышение коррозионной стойкости тампонажных материалов за счет образования химически стойких низкоосновных фаз в системе портландцемент – CaCO_3 , снижения количества свободного гидроксида кальция, а также за счет улучшения структуры цементного камня снижением микронапряжений, возникающих в процессе роста кристаллитов в цементном камне.

В целях повышения активности обрабатываемых материалов и улучшения структурных характеристик получаемого цементного камня рекомендуется применение дезинтеграторной технологии.

На основе комплексных исследований установлена возможность модифицирования тампонажных смесей с использованием природного мела и многотоннажных (карьерных) отходов ракушечника, которые позволяют улучшить технологические параметры и долговечность крепи нефтяных и газовых скважин в условиях кислых агрессивных сред и в температурном диапазоне 20–120°C.

Список использованной литературы

1. Каримов Н.Х., Хахаев Б.Н., Запорожец Л.С. Тампонажные смеси для скважин с аномальными пластовыми давлениями. – Недра, М., 1977, 192 с.
2. Измұхамбетов Б.С., Агзамов Ф.А., Умралиев Б.Т. Применение дезинтеграторной технологии при получении порошкообразных материалов для строительства скважин. – Недра, Санкт-Петербург, 2007, 461 с.
3. Тимашев В.В., Кожемякин П.Г. Влияние добавок карбоната кальция и магния на процессы гидратации портландцемента. – Изд. Москва, М., 1981, вып. 118, с. 70-88.
4. Тимашев В.В. Синтез и гидратация вяжущих материалов. – Наука, М., 1986, 424 с.
5. Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Бенштейн Ю.И. Срастание гидроокиси кальция с кварцем и кальцитом. – Цемент, 1972, № 5, 1972, с. 13-14.
6. Диаров М.Д., Калачева В.Г., Мещеряков С.В. Природные богатства Индера и их использование. - Изд. Наука КазССР, Алматы, 1981, 136 с.
7. Кравцов В. М., Кузнецов Ю. С., Мавлютов М. Р., Агзамов Ф. А. Крепление высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах. – Недра, М., 1987, 190 с.

КОРРОЗИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ОРТАЛАРДА ҰҢҒЫМАЛАРДЫ БЕКІТУГЕ ЖЕРГІЛІКТІ ШИКІЗАТ НЕГІЗІНДЕ ЖЕҢІЛДІТІЛГЕН ТАМПОНАЖ МАТЕРИАЛДАРЫН АЛУ Б.Т. Умралиев, Ф.А. Агзамов, М.Ж. Таскинбаев, А.К. Сейтов

Түйіндеме

Зерттеу Батыс Қазақстандағы терең ұңғымаларды бекітудің қазіргі жағдайларын талдауға және жергілікті шикізатты пайдалана отырып, жеңілдетілген коррозияға төзімді цементтеу материалдарын алудың теориялық негіздерін жасақтауға арналған.

Бұл жұмыста тампонаж сұйықтықтардың тығыздылығын төмендету және түзілетін сұйықтықтарда қышқыл агрессивті компоненттердің (күкіртсутек пен көміртегі диоксиді) қатысуымен ұңғымаларды бекіту жағдайларына табиғи карбонатты материалдарды қосу арқылы коррозияға төзімділігін арттырудың теориялық негіздемелері келтірілген. Цемент тасының біртекті тығыз құрылымын алу үшін дезинтеграторлық технология негізделген.

Зерттеу барысында коррозиялық ортадағы ұнтақтағыш материалдардың қасиеттерін зерттеу үшін стандартты және арнайы әдістер қолданылды. Эксперименттік мәліметтерді өңдеу және экспериментті жоспарлау математикалық статистика әдістерін қолдану арқылы жүзеге асырылды.

Түйін сөздер:

OBTAINING LIGHTWEIGHTED CEMENTING MATERIALS FROM LOCAL RAW MATERIALS FOR CEMENTING WELLS IN CORROSION-ACTIVE ENVIRONMENT
B.T. UMRALIYEV, F.A. AGZAMOV, M.ZH. TASKINBAEV, A.K. SEITOV

The study is devoted to the analysis of the current conditions for cementing of deep wells in Western Kazakhstan and the development of the theoretical foundations for obtaining lightweight corrosion-resistant cementing materials using local raw materials.

This paper presents the theoretical justification for reducing the density of grouting materials and increasing the corrosion resistance of the resulting grouting mortars and stone with the addition of natural carbonate materials for the presence of acidic aggressive components (hydrogen sulfide and carbon dioxide) in the formation fluids. To obtain a homogeneous dense structure of cement stone, disintegration technology is justified.

During the research, both standard and special methods were used to study the properties of grouting materials in a corrosive environment. Processing of experimental data and planning of the experiment was carried out using methods of mathematical statistics.

Keywords:

Информация об авторах

Умралиев Бауржан Тажикенович – докт. техн. наук, заместитель директора департамента технологий бурения ТОО «КМГ Инжиниринг», b.umralliyev@niikmg.kz;

Агзамов Фарит Акрамович – докт. техн. наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета, faritag@yandex.ru;

Таскинбаев Малик Жаксылыкович – директор департамента технологий бурения ТОО «КМГ Инжиниринг», M.Taskinbayev@niikmg.kz;

Сейтов Айдынғали Кабдығалиевич – канд. техн. наук, научный сотрудник департамента технологий бурения ТОО «КМГ Инжиниринг», a.seitov@niikmg.kz.