

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЕГАЗОВЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»  
ИНСТИТУТ НЕФТИ И ГАЗА**

**Кафедра «Бурение нефтяных и газовых скважин»**

**В.П.Овчинников, Н.А. Аксенова,  
П.В. Овчинников**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
ТВЕРДЕНИЯ,  
РАБОТА В СКВАЖИНЕ И  
КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

**Тюмень 2011**



УДК 622.245.422

**Овчинников В.П., Аксенова Н.А., Овчинников П.В.**

**Физико-химические процессы твердения, работа в скважине и коррозия цементного камня: Учеб. пособие для вузов. – Тюмень: Издательско-полиграфический центр «Экспресс», 2011.**

Пособие допущено Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по нефтегазовому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 130504 «Бурение нефтяных и газовых скважин» направления 130500 «Нефтегазовое дело».

Дано описание физико-химических процессов структурообразования тампонажного раствора при его твердении в скважине. Рассмотрены явления, протекающие в тампонажном растворе при формировании цементного камня в заколонном пространстве скважины, приводящие к нарушению герметичности крепи. Представлена краткая характеристика большого количества разновидностей портландцемента и других тампонажных материалов, применяемых при креплении скважин в различных термобарических условиях. В пособии имеется перечень добавок, регулирующих физико-механические свойства тампонажного раствора и цементного камня.

Описаны материалы, формирующие проницаемый цементный камень-фильтр на забое скважин, осложненных выносом песка.

Рассмотрен механизм разрушения цементного камня под действием температуры и различных коррозионноактивных агентов, предложены различные коррозионноустойчивые тампонажные композиции.

Учебное пособие переиздано в рамках реализации Программы конкурса грантов ОАО «ТНК ВР-Менеджмент» для профильных ВУЗов РФ проект 2009 года № 114 “Внедрение результатов проекта «Повышение профессиональной компетентности инженеров специальности «Бурение нефтяных и газовых скважин», бакалавров и магистров направления “Нефтегазовое дело””.

Рецензенты: **К.М. Федоров**, доктор техн. Наук, профессор, зав. кафедрой «Моделирование физических процессов и систем» Тюменского государственного университета.

**Я.М. Курбанов**, доктор технических наук, профессор, зам. генерального директора ООО «НПЦ «Недра» директор ЗапСибБурНИПИ.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Одной из первоочередных задач подлежащих решению при строительстве нефтяных и газовых скважин, является обеспечение герметичности разобщения вскрываемых бурением коллекторов нефти и газа от выше и ниже залегающих проницаемых пластов.

Наиболее распространенным технологическим приемом ее решения является перекрытие интервалов продуктивных горизонтов обсадными трубами и заполнение затрубного пространства специальной технологической жидкостью – тампонажным раствором, обладающим свойством в течение определенного времени переходить в твердое, камневидное состояние – цементный камень. Проницаемостью последнего, а так же герметичностью контактных зон обсадная колонна – цементный камень и цементный камень – горная порода и определяется качество разобщения вскрываемых пород. Для обеспечения надежности разобщения проницаемость данной системы должна быть минимальной.

Сказанное в большей степени определяется физико-химическими свойствами, используемых тампонажных материалов; процессами, происходящими при формировании камня в скважине; условиями воздействия окружающей среды и насыщающих пласт флюидов и многими другими факторами и причинами. Знание их в значительной степени позволит специалисту – буровику и специалистам смежных специальностей руководствоваться в разработке технико-технологических решений, направленных на увеличение сроков работы скважин, охрану окружающей среды и экологической обстановки на месторождениях нефти и газа и в целом обеспечить максимально возможное извлечение добываемого флюида.

Учебное пособие построено таким образом, что им легко могут воспользоваться производственники при цементировании скважин. И, кроме того, является учебным пособием для студентов-буровиков при изучении

дисциплин «Буровые промывочные и тампонажные растворы», «Заканчивание скважин». Содержащийся в пособии большой справочный материал по тампонажным составам и добавкам для регулирования их свойств поможет студентам при написании курсовых проектов и выпускной квалификационной работы. Подробно рассмотренные в пособии физико-химические процессы твердения тампонажного раствора и способы их регулирования окажут значительную помощь студентам при выполнении исследовательской работы по направлениям обеспечения сохранности коллекторских свойств продуктивных пластов и герметичности их разобщения от других проницаемых горизонтов.

# **1 ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН**

## **Вопросы для изучения**

- 1.1 Понятие о вяжущих, тампонажном материале, растворе.
- 1.2 Портландцемент (понятие).
- 1.3 Производство портландцемента.
- 1.4 Клинкер и его химический состав.
- 1.5 Минералогический (фазовый) состав портландцементного клинкера

## **1.1 Понятие о вяжущем, тампонажном материале, растворе**

Для разобщения продуктивных пластов, как показал достаточно длительный опыт бурения глубоких скважин, наиболее эффективным материалом являются растворы на основе минеральных вяжущих веществ.

В общем случае, минеральными вяжущими веществами называют тонкодисперсные порошки моно- или полиминерального состава, которые при смешении с водой или растворами солей способны образовывать коагуляционные структуры, со временем переходящие в кристаллизационные, обладающие определенной прочностью и долговечностью.

По способности вяжущих веществ образовывать структуру они делятся на три группы:

1. Вяжущие вещества воздушного твердения - это вещества, способные твердеть и длительно сохранять свою прочность только на воздухе. К этой группе относятся гипсовые, известковые, магниезиальные вяжущие вещества и кислотоупорный цемент. Из перечисленных при строительстве скважин используются гипсовые и магниезиальные вяжущие;

2 Вяжущие вещества гидравлического твердения - это вещества, способные твердеть и длительно сохранять свою прочность, как на воздухе,

так и в воде. К этой группе относятся портландцемент и его разновидности, цементы на шлаковой основе, глиноземистые цементы и др.;

3 Вяжущие вещества гидротермального твердения - это вещества, способные образовывать искусственный камень только в гидротермальных условиях (при высоких температурах и давлениях). К этому типу относятся известково-кремнеземистые, белито-кремнеземистые, шлакопесчаные составы и др.

Все рассмотренные вяжущие относятся к вяжущим гидратационного твердения в отличие от глинистых паст, имеющих коагуляционный характер твердения, и полимерных связующих, имеющих полимеризационный характер твердения.

Под тампонажным материалом, применяемым для цементирования скважин, понимают смесь вяжущего с добавками, вводимыми для регулирования технологических свойств самого вяжущего и раствора на его основе. Тампонажный материал, будучи смешанными с жидкостью затворения, образует тампонажный раствор. Состав тампонажного раствора определяется отношением массы воды затворения к массе тампонажного материала - водотвердым отношением (В/Т) или водоцементным - отношением массы воды затворения к массе цемента (В/Ц). Иногда в литературе встречается водосмесевое отношение (В/С) – отношение массы жидкости затворения к массе тампонажной смеси.

Основные требования к тампонажным материалам и растворам на их основе при цементировании скважин:

- должен оставаться подвижным на всем протяжении его транспортировки в затрубное пространство;

- после прекращения закачивания тампонажного раствора он должен образовывать малопроницаемый, прочный, безусадочный, не изменяющих своих свойств от воздействия окружающей среды в течение длительного времени цементный камень.

## **1.2 Портландцемент (понятие)**

Портландцементом называется гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением портландцементного клинкера с гипсом и другими специальными добавками.

Клинкер получают обжигом до спекания тонкодисперсной однородной сырьевой смеси, состоящей из карбонатных и глинистых пород.

Для получения портландцемента применяют преимущественно карбонатные (известняк, мел, известковый туф, мергель и т.п.) и глинистые (глина, суглинок, глинистый сланец, лёсс, лёссовидный суглинок) породы. Кроме того, в качестве сырьевых материалов используют другие виды природного сырья, а так же отходы различных производств - доменные шлаки, отходы производства глинозема, белитовый (нефелиновый) шлам, зола и т.д.

Гипс вводится для регулирования скорости схватывания и некоторых других свойств тампонажного раствора и формирующегося камня.

Согласно ГОСТ 1581-96 в портландцемент разрешается вводить при помеле до 15 % активных минеральных добавок. При этом название цемента не меняется [1].

Свойства портландцемента определяются, прежде всего, качеством клинкера.

### Историческая справка.

Все строительные вяжущие вещества являются искусственными материалами. Технологический процесс их получения складывается из двух основных операций - обжига горной породы и измельчения обожженного продукта.

Считают, что первыми вяжущими были гипс и воздушная известь; люди научились их получать 4000-5000 лет тому назад. Низкая температура обжига гипса (в пределах 80-150° С) сделала возможным обжиг гипсо-содержащих пород в природных условиях, в районах жаркого климата, при

выходе залежей гипсового камня на поверхность. Одним из таких районов был древний египетский город Алабастрон, от которого и произошло первое название строительного гипса - алебастр.

Для обжига воздушной извести требуется более высокая температура (более 1000 °С). Достигнуть ее в то время можно было только при обжиге на кострах или в кучах, складываемых послойно из известняка и дров. Обожженные куски известняка хотя и обладают значительной прочностью, но имеют замечательное свойство превращаться в тончайший порошок при соприкосновении с водой. Высокая клеящая способность известкового теста позволила готовить известковые смеси с большим количеством песка, отвердевающие в прочный каменный материал. Это вызвало поистине техническую революцию на заре развития строительной техники. Интерес к воздушной извести был настолько значителен, что древние философы посвящали ей свои произведения.

В период Римской империи, примерно 2000 лет назад, было открыто еще одно замечательное свойство извести. Если к ней добавить в измельченном виде некоторые вещества, полученная смесь приобретает способность затвердевать не только в сухих условиях, но и в воде. Эти вещества получили (в начале) название пуццолановых добавок по имени города Поццуолли в Италии, где имеются большие залежи пуццоланы - вулканического пепла. Затем эти добавки назвали активными минеральными, или гидравлическими.

В России в качестве активных минеральных добавок, придающих воздушной извести способность твердеть в воде, применяли толченый кирпич (цемянку), пемзу, туф. По архивным данным, первый завод в России, изготавливавший водостойкие вяжущие (цемент), находился в Москве. На нем толкли кирпич (цемянку), смешивая ее с известью, получали цемент.



Цементное производство в России существовало еще в конце XVII века. Оно полностью обеспечивало широко развернувшееся гидротехническое строительство при Петре I.

Следующим более совершенным гидравлическим вяжущим явилась гидравлическая известь (начало XVIII в.). Было замечено, что известняки, содержащие глинистые примеси, после обжига медленно гасятся\*, но приобретают способность затвердевать в воде.

В конце XVIII века, намереваясь получить гидравлическую известь из «глиняных почек» (известняков с большим содержанием глины, называемых мергелями), обнаружили, что продукт обжига не гасится водой, но, будучи измельчен, способен быстро затвердевать как на воздухе, так и в воде. Этот вид нового вяжущего, названный портландцементом, быстро и широко вошел в строительную практику, и до второй половины XIX века являлся основным видом гидравлического вяжущего вещества для наиболее ответственных гидротехнических сооружений

Стремление получить еще более совершенный вид гидравлического вяжущего привело Е. Челиева к весьма важному открытию: при обжиге смеси извести и глины до «белого жару» (температура свыше 1100-1200 °С) получался спекшийся (частично сплавленный) продукт, обладавший в измельченном виде способностью твердеть в воде. В 1826г. Е. Челиев в Москве выпустил книгу, в которой обобщил опыт, накопленный русскими строителями по получению и применению этого материала.

В Англии в этом направлении работал Д. Аспдин. В 1824 г. он взял патент на «Усовершенствованный способ производства искусственного камня».

---

\* Гашением извести называется процесс химического взаимодействия ее с водой, в результате которого куски негашеной извести разрушаются на мельчайшие частички.

Из-за сходства с порландским камнем, добываемым вблизи г. Портленда, этот искусственный камень был назван порландцементом.

После 20-30 лет широкого применения порландцемента в гидротехническом строительстве было установлено, что стойкость его в водных условиях в ряде случаев далеко не достаточна: многие гидротехнические сооружения были разрушены или находились в аварийном состоянии. Для повышения стойкости порландцементного бетона в водных условиях было предложено вводить в порландцемент гидравлические (пуццолановые) добавки и доменные шлаки. Этим были заложены основы производства новых видов вяжущих - пуццоланового и шлакового порландцемента. В изобретении и совершенствовании этих цементов большая заслуга принадлежит русским ученым проф. А. Р. Шуляченко, акад. А. А. Байкову, проф. В. Н. Юнгу и многим другим.

Первый завод порландцемента в России был построен в 1856 г. в г. Гродзеце. Затем появились заводы в Глухоозерске, Подольске, Новоросийске, Вольске и других городах. Для измельчения сырья и клинкера на первых заводах применяли толчеи, бегуны, жернова. Обжигали сырьевые материалы в немеханизированных шахтных печах.

С конца XIX века стали применять более совершенные помольные аппараты - однокамерные шаровые мельницы, а с первого десятилетия текущего столетия в цементном производстве появляются трубные многокамерные шаровые мельницы.

Примерно с 1900 г. для обжига стали применять вращающиеся печи. Длина печей была 25 м, диаметр 1,8 м, производительность около 30 т в сутки.

За годы Советской власти цементные заводы оснащены высокопроизводительным отечественным оборудованием. Например, в 1928 г. среднечасовая производительность вращающихся печей составляла всего 5 т и наиболее крупной - 7,2 т, а сейчас часовая производительность печей дли-

ной 150 м составляет 25 т, а на некоторых заводах вошли в эксплуатацию вращающиеся печи длиной 185 м, производительностью 80 т в час, что позволяет выпускать до 2000 т клинкера в сутки. Только одна такая печь выпускает цемента почти в 10 раз больше, чем вся цементная промышленность выпустила в течение 1920 г.

### **1.3 Производство портландцемента**

Производство портландцемента может быть разделено на два комплекса операций. Первый можно отнести к процессам получения клинкера, второй - изготовление портландцемента измельчением клинкера совместно с гипсом, активными минеральными и другими добавками.

**Получение клинкера** - наиболее сложный и энергоемкий процесс, заключающийся в добыче сырья, его смешении и обжиге. В настоящее время существует два способа подготовки сырьевой смеси из исходных компонентов: "мокрый", при котором помол и смешение сырья осуществляется в водной среде, и "сухой", когда материалы измельчаются и смешиваются в сухом виде [2].

Каждый из этих способов имеет свои положительные и отрицательные стороны. В водной среде облегчается измельчение материалов, при их совместном помоле быстро достигается высокая однородность смеси, но расход топлива на обжиг в 1,5 - 2 раза больше чем при «сухом». «Сухой» способ, несмотря на его технико-экономические преимущества по сравнению с «мокрым», длительное время находил ограниченное применение из-за низкого качества получаемого клинкера. Однако успехи в технике тонкого измельчения и гомогенизации сухих смесей обеспечили возможность получения высококачественных, портландцементов и по «сухому» способу. На рисунках 1, 2 представлены технологические схемы «сухого» и «мокрого» способа производства клинкера.

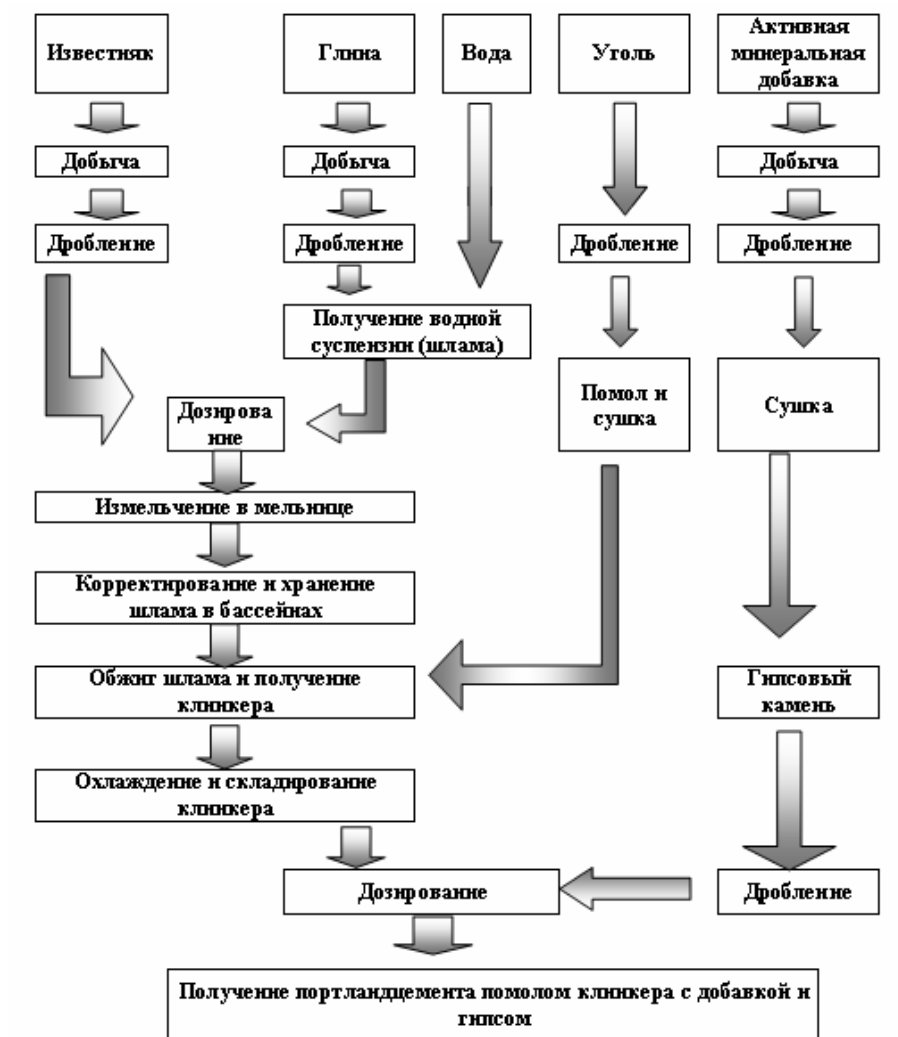


Рисунок 1 – Технологическая схема мокрого способа производства клинкера

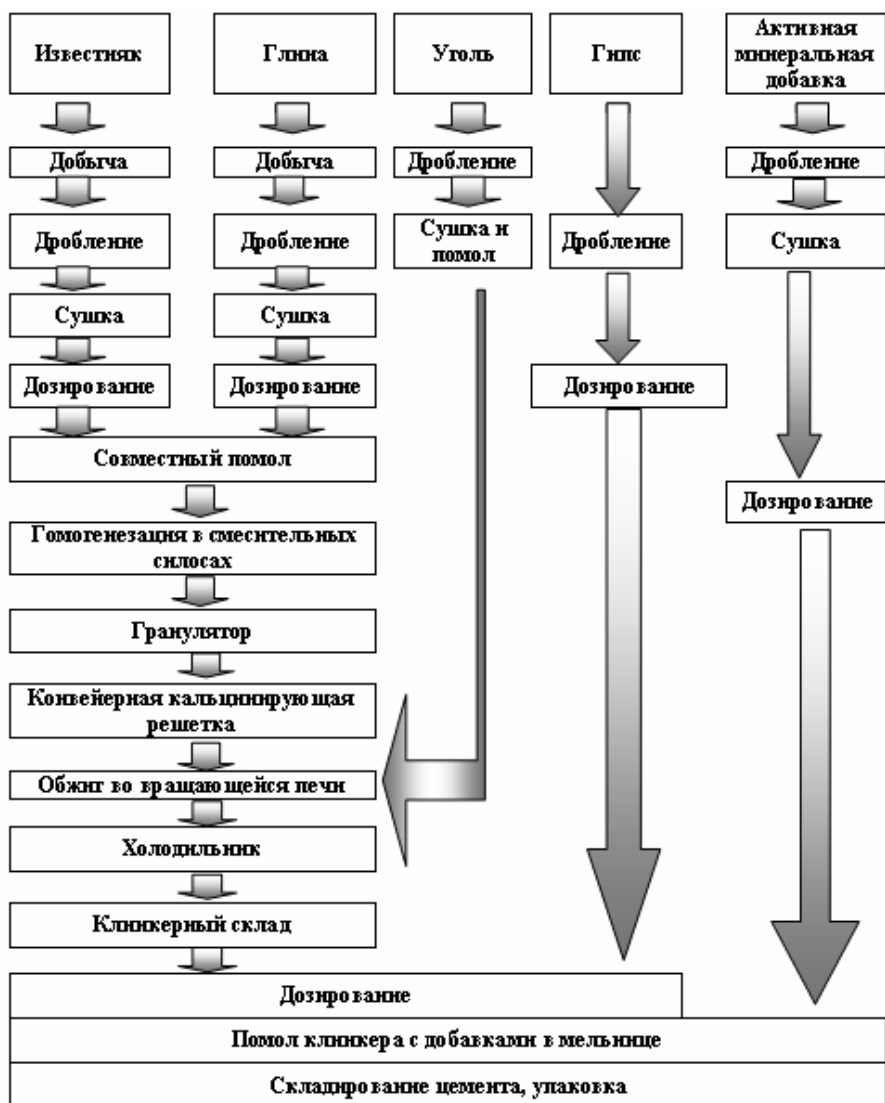


Рисунок 2 – Технологическая схема сухого способа производства клинкера

Применение находит и третий, так называемый, комбинированный способ. Сущность его заключается в том, что подготовка сырьевой смеси осуществляется по мокрому способу, затем шлам обезвоживается на специальных установках и направляется в печь. Комбинированный способ по ряду данных почти на 20 - 30% снижает расход топлива по сравнению с «мокрым», но при этом возрастает трудоемкость производства и расход электроэнергии

**Обжиг сырьевой смеси** осуществляется во вращающихся печах. Длина современных, вращающихся печей достигает 150 – 185 м и более, диаметр - 4 ÷ 7 м. Скорость вращения печи составляет 0,5 ÷ 1,2 об/мин. Уклон печи 3 ÷ 4° (рисунок 3).

Шлам (шихта) – это смесь исходных сырьевых материалов, проходя через печь и подвергаясь воздействию газов все более высокой температуры, претерпевает ряд физических и физико-химических превращений. При температурах 1300 ÷ 1500 °С материал спекается, образуются клинкерные зерна размером до 15 – 20 мм и больше. Пройдя зону высоких температур, клинкер начинает охлаждаться потоками более холодного воздуха. Из печи он выходит с температурой 1000 – 1100 °С и направляется в колосниковый холодильник, где охлаждается до 30-50 °С. Охлажденный клинкер поступает на склад.

В процессе движения шлама по печи протекают следующие физико-химические процессы.

В той части печи, где температура составляет 300 - 600 °С происходит энергичное испарение воды, которое сопровождается постепенным загустеванием шлама. Образуются крупные комья. Затем, при температуре 400-500 °С, из материала выгорают органические примеси и начинается дегидратация.

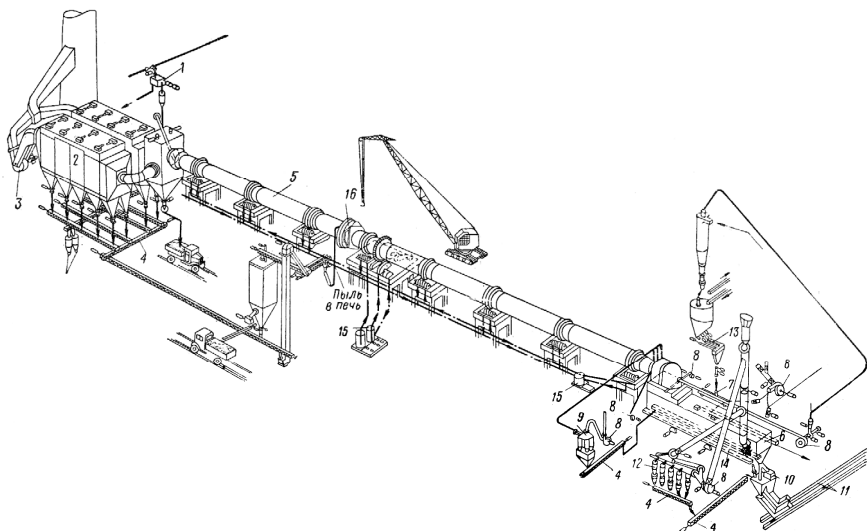


Рисунок 3 - Технологическая схема вращающейся печи 5×185 м, топливо-уголь. 1- шламовый питатель, 2 – электрофильтр, 3 – дымосос; 4 – винтовой конвейер; 5 –печь 5×185м; 6 – холодильник; 7-горелка; 8 – вентилятор; 9 – циклон НИИОГАЗ; 10 – дробилка; 11 – транспортер; 12 – циклоны; 13 – питатель трехшнековый; 14 – скребковые транспортеры; 15 – насосы системы смазки привода и роlikоопор; 16 – устройство периферийной загрузки пыли в печь.

каолинита, и других глинистых минералов с образованием, в частности; каолинового ангидрида. Удаление из глины гидратной воды сопровождается потерей пластичности и связующих свойств, что приводит к распаду образовавшихся ранее комьев материала. Участок печи, где вода испаряется и материал высыхает, называется "зоной сушки".

Следующая зона, где происходит дегидратация глины и идет дальнейшее нагревание до 700 – 800 °С, называется **“зоной подогрева”**. Эти две зоны занимают до 50 - 55% длины печи.

При температурах 750 - 800 °С и выше в материале начинаются реакции в твердом состоянии между его составляющими. Вначале они едва заметны, однако с повышением температуры материала до 1000°С и более их интенсивность резко возрастает.

При 800 °С, в результате взаимодействий между компонентами, находящимися в твердой фазе, начинается сцепление отдельных частичек и образование гранул разного размера. В процессе реакций в твердом состоянии между карбонатом кальция и продуктами распада глинистых минералов образуются  $\beta$ -2CaOSiO<sub>2</sub>, CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2CaOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При 900 - 1000°С резко усиливается разложение карбоната кальция с образованием окиси кальция в свободном виде и углекислого газа CO<sub>2</sub>. Этот участок печи называют **“зоной кальцинирования”**. В этой зоне, вследствие того, что разложение CaCO<sub>3</sub> идет с поглощением тепла потребление последнего наибольшее.

На участке печи, где температура материала достигает 1000 ÷ 1100 °С и где основная масса CaCO<sub>3</sub> превращается в свободную окись кальция, идет частичное образование  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, CA и C<sub>2</sub>F.

Реакции образования силикатов, алюминатов и ферритов кальция являются экзотермическими, что приводит к интенсивному повышению температуры материала на 150 – 200 °С на коротком участке печи в несколько метров. Этот участок печи получил название **“экзотермической зоны”**. К концу экзотермической зоны температура материала достигает, примерно, 1300°С. К этому времени он состоит преимущественно из  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF и C<sub>2</sub>F и некоторого количества свободной окиси кальция. При температуре 1300 °С начинается спекание материала вследствие обра-



зования в нем расплава в количестве 20 – 30 % от объема начавшей спекаться массы. В начальный момент спекания в расплав переходят  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $MgO$  и  $CaO$ , в дальнейшем в нем начинает растворяться и двухкальциевый силикат  $C_2S$ . При этом в жидкой фазе создаются благоприятные условия для образования основного минерала портландцемента - трехкальциевого силиката  $C_3S$  из  $C_2S$  и  $CaO$ . Это соединение плохо растворимо в расплаве, вследствие чего оно выделяется из него в виде мелких кристаллов, которые в последующем могут значительно увеличиваться в размерах. Выделение из расплава  $C_3S$  сопровождается понижением в нем концентрации  $C_2S$  и окиси кальция, что приводит к переходу в расплав новых порций этих веществ, оставшихся в твердом состоянии в общей массе материала. Это в свою очередь обуславливает дальнейший ход процесса образования в расплаве и выделения из него  $C_3S$  до почти полного связывания свободной окиси кальция с  $C_2S$ . Трехкальциевый силикат выделяется из расплава вместе с небольшими количествами  $Al_2O_3$  и  $MgO$ , образуя с ними твердый раствор, который называют алитом. Участок печи, где проходит спекание материала, и образование алита называется **“зоной спекания”**. Здесь материалы нагревается примерно от 1300 до 1450 °С, что способствует более быстрому усвоению окиси кальция двухкальциевым силикатом и образованию алита ( $C_3S$ ).

После зоны спекания обжигаемый материал переходит в **“зону охлаждения”**. До температуры примерно 1300 °С в нем еще присутствует жидкая фаза и продолжается реакция усвоения окиси кальция и образования  $C_3S$ . Затем жидкая фаза застывает и спекание заканчивается. Последний участок печи, где полученный клинкер охлаждается воздухом от 1300 °С до температуры при которой выходит из печи (1000-1100°С) называется зоной охлаждения.

Обычно при охлаждении клинкера с 1450 до 1300 °С и ниже жидкая фаза в нем застывает частично в виде стекла, при этом происходит кри-

сталлизация из расплава  $C_3A$ ,  $C_4AF$ , а также  $MgO$  (в виде минерала периклаза). Степень закристаллизованности расплава зависит от скорости охлаждения материала после его выхода из зоны спекания. Чем быстрее охлаждается клинкер, тем меньше размер кристаллов и тем больше образуется стекла. Даже небольшая разница в скорости охлаждения сказывается на строении клинкера. Различная степень кристаллизации расплава при охлаждении приводит к отклонению расчетного минералогического состава клинкера от фактического. При охлаждении зарождаются новые кристаллы, ранее возникшие видоизменяются, срстаются, разрушаются, вступают в химическое взаимодействие друг с другом.

Охлажденный клинкер в основном состоит из кристаллов минералов - силикатов (алита и белита) и промежуточного вещества, в которое входит стекло, минералы плавни ( $C_4AF$ ,  $C_3A$ ,  $C_3A_3$ ), а также окись кальция и магния (в виде кристаллов).

#### **1.4 Клинкер и его химический состав**

Портландцементный клинкер обычно получают в виде спекшихся мелких и более крупных гранул и кусков размером до 50-60 мм в зависимости от типа печи, режима обжига и т.д.

По микроструктуре клинкер, представляет собой сложную тонкозернистую смесь кристаллических фаз и небольшого количества стекловидной фазы.

Химический состав клинкера колеблется в широких пределах. Главными окислами цементного клинкера является окись кальция  $CaO$ , двуокись кремния  $SiO_2$ , окись алюминия  $Al_2O_3$  и окись железа  $Fe_2O_3$ , суммарное содержание которых достигает обычно 95-97%. Кроме них имеются примеси окиси магния  $MgO$ , серный ангидрит  $SO_3$ , двуокись титана  $TiO_2$ , окись хрома  $Cr_2O_3$  окись марганца  $Mn_2O_3$ , щелочи  $Na_2O$  и  $K_2O$ , фосфорный ангидрит  $P_2O_5$  и др.[2, 3]

Ориентировочно химический состав портландцемента выглядит следующим образом:

CaO	63-66%	SO <sub>3</sub>	0,3-1%
SiO <sub>2</sub>	21-24 %	Na <sub>2</sub> O и K <sub>2</sub> O	0,4-1 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-8%	TiO <sub>2</sub> и Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2-0,5%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-4%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1-0,3%
MgO	0,5-5%		

В литературе принято CaO обозначать - С, SiO<sub>2</sub>-S, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-А, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F.

Повышенное содержание окиси кальция обуславливает обычно повышенную скорость твердения раствора на основе такого портландцемента, высокую начальную прочность формирующегося камня и его несколько пониженную коррозионную стойкость.

Растворы на основе цемента с повышенным содержанием кремнезема в составе клинкера обладают пониженной скоростью твердения в начальные сроки, а формирующийся камень достаточно интенсивном нарастании прочности в длительные сроки и повышенной коррозионной стойкостью.

При повышенном количестве Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цементы приобретают способность к ускоренному твердению.

Соединения окиси железа способствуют снижению температуры спекания клинкера. Цементы, богатые окисью железа, при низком содержании глинозема ведут себя аналогично высококремнеземистым - относительно медленно схватываясь и твердея в начальные сроки, они в дальнейшем достигают высокой прочности.

Повышенное содержание в клинкере окиси магния, вызывает неравномерность изменение объема, цемента при твердении. Содержание MgO не должно превышать 5 %.

Серный ангидрид  $\text{SO}_3$  необходим для регулирования сроков схватывания. Содержание его должно быть 1,5 - 3,5 %. Более высокое содержание может вызвать также неравномерное изменение объема.

Двуокись титана входит в клинкер с глинистым компонентом сырьевой смеси в количестве 0,1 - 0,5 %. При таком содержании она способствует лучшей кристаллизации клинкерных минералов. При содержании  $\text{TiO}_2$  2 - 4 %, она, замещая часть кремнезема, способствует повышению прочности камня, а сверх этого снижает прочность.

Фосфорный ангидрид и окись хрома в небольшом количестве оказывают легирующее действие, увеличивая интенсивность твердения в первые сроки и повышая его конечную прочность. При повышенном содержании 1 - 2 % оказывает обратное действие.

Щелочи, при их содержании более 1 % вызывают непостоянство сроков схватывания цемента, приводят к опасным, деформациям.

Количество окиси марганца в клинкере обычно не превышает 1 - 2 % и существенно не влияет на физико-механические свойства цемента

### **1.5 Минералогический (фазовый) состав портландцементного клинкера**

Образующийся в результате обжига сырьевой смеси клинкер, имеет достаточно сложный минералогический состав. Основную роль в нем играют четыре минерала.

Трехкальциевый силикат  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) или  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Трехкальциевый получают в лабораторных условиях из химически чистых компонентов. При производстве клинкера, трехкальциевый силикат содержит некоторое количество примесей  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которые влияют на его структуру и свойства. Его называют алитом. Содержание алита в клинкере наибольшее, составляет порядка 40-55%. При рассмотрении процессов гидратации цементов примесями, входящими в

трехкальциевый силикат, как правило, пренебрегают, и все расчеты ведутся на чистую систему  $3\text{CaOSiO}_2$ . При формировании цементного камня алит обеспечивает набор прочности камня в ранние сроки твердения (от нескольких дней до 3х - месяцев).

Кристаллы алита имеют обычно шестигранную или прямоугольную форму, которая хорошо просматривается в шлифах клинкера в отраженном свете.

Двухкальциевый силикат  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) или  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  - в портландцементном клинкере присутствует в  $\beta$  - модификации, называемой белитом. Количество его в клинкере составляет порядка 20 - 30%. Белит имеет меньшую гидравлическую активность, по сравнению с алитом и обеспечивает рост прочности цементного камня в более поздних стадиях твердения. Белит, как и алит представляет собой твердой раствор  $\beta$  - двухкальциевого силиката ( $\beta$  -  $2\text{CaOSiO}_2$ ) и небольшого количества (1-3 %) таких примесей как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3$  и др. Гидравлическая активность белита также зависит от строения кристаллов. Цементы, в которых белит представлен округлыми плотными кристаллами с зазубренными краями со средним размером  $20 \div 50$  мкм формируют камень с повышенной прочностью. Расщепление кристаллов способствует повышению ее гидравлической активности.

Алюминаты кальция обычно встречаются в клинкере в виде трехкальциевого алюмината  $\text{C}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  или  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) кристаллизуется в кубической системе в виде очень мелких шестиугольников и прямоугольников. Содержится в цементном клинкере в количестве до 15 %. Это наиболее химически активный минерал клинкера и именно его гидратация определяет сроки схватывания цементных растворов.

Алюмоферритная фаза представляет собой твердый раствор алюмоферритов кальция разного состава, который в свою очередь зависит от состава сырьевых смесей, условий обжига и т.п. При этом возможно образование серии твердых растворов между  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_6\text{AF}_2$  и  $\text{C}_2\text{F}$ . В клин-

кере алюмоферритная фаза по своему составу близка к четырехкальциевому алюмоферриту.

Четырехкальциевый алюмоферрит  $\text{Ca}_4(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$  или  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) - железосодержащий минерал обладающий достаточно высокой скоростью гидратации и обеспечивающий рост прочности системы в первые часы твердения. В портландцементе его количество находится в пределах 10 - 20%.

Кроме указанных минералов в состав клинкера входит стекловидная фаза, содержащая в своем составе незакристаллизованные ферриты, алюминаты, оксид магния, щелочные соединения и др. При резком охлаждении цементного клинкера стеклофаза, покрывая поверхность минералов, предотвращает фазовые превращения из одной модификации в другую. Стеклофаза имеет вид изотропных прожилок между кристаллами алита и белита или мелких зерен неправильной формы. Стекло отличается переменным составом со значительным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Оксид кальция  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  обнаруживается в свежееобожженном клинкере в виде бесцветных изотропных зерен. Ее должно быть не больше  $0,5 \div 1$  %. При более высоком содержании  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  возможно неравномерное изменение объема камня при твердении, вследствие перехода в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Щелочесодержащие соединения при взаимодействии с  $\text{CaO}$  в температурном интервале  $700-1200$  °C разлагаются. Часть выделяющихся  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  улетучивается, а другая часть остается в составе клинкера, образуя различные соединения:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$ ,  $8\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В первую очередь образуются  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и только их избыток будет давать другие щелочесодержащие соединения. Щелочесодержащие соединения в портландцементном клинкере могут встречаться и в составе стекловидной фазы, а также в виде твердого раствора с другими соединениями клинкера.

Установлено существование в клинкере и серосодержащих соединений: сульфоалюминатов –  $C_3A \cdot CaSO_4$  и  $3Ca \cdot CaSO_4$ , а так же сульфосиликатов –  $2C_2S \cdot CaSO_4$  и  $3C_2S \cdot CaSO_4$ .

Окись магния  $MgO$  находится в клинкере в виде: а) минерала периклаза; б) твердого раствора в стеклофазе или в трехкальциевом силикате; в) в клинкерном стекле. Вредное влияние  $MgO$ , при содержании ее более 5% сказывается на равномерности изменения объема цементного камня проявляется в том случае, когда она присутствует в виде кристаллов периклаза, медленно реагирующих с водой в уже затвердевшем цементе и способствующих образованию  $Mg(OH)_2$ , характеризующийся увеличенным, удельным объемом.

Для регулирования сроков схватывания цемента при помоле клинкера вводится 3-5 % двуводного гипса ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Кроме этого портландцемент может содержать до 15 % кремнеземосодержащих компонентов, в качестве которых могут использоваться молотый песок, шлаки, золы от сжигания твердых топлив. Введением добавок достигается два преимущества: во-первых, цемент стоит дешевле т.к. портландцементный клинкер дороже любой добавки; во-вторых, добавками можно регулировать свойства раствора и камня. Для придания специальных качеств цементу при его помоле вводятся гидрофобизаторы, пластификаторы и др. вещества.

## **2 ТВЕРДЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА. ГИДРАТАЦИЯ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ**

### **Вопросы для изучения**

2.1 Теории твердения портландцемента.

2.2 Обобщенная теория твердения портландцемента.

2.3 Гидратация цементов как химический процесс. Фазовый состав продуктов твердения.

2.4 Регулирование процесса твердения тампонажного раствора.

При твердении портландцемента происходит ряд сложных физических и химических явлений. Протекают они в неоднородной системе, образующейся после затворения цемента водой. Портландцемент состоит из ряда клинкерных минералов, каждый из которых реагирует с жидкостью затворения (водой) и дает различные новообразования. Все процессы взаимодействия отдельных клинкерных минералов с водой протекают одновременно, налагаются один на другой и влияют друг на друга. Получившиеся новообразования могут в свою очередь взаимодействовать как между собой, так и с исходными клинкерными минералами и давать новые соединения. Все это создает ряд трудностей при изучении твердения портландцемента и не всегда позволяет точно установить состав получающихся новообразований.

### **2.1 Теории твердения портландцемента;**

В настоящее время нет общепризнанной научной теории, которая исчерпывающе объясняла бы механизм образования новых соединений и твердение растворов из вяжущих при их взаимодействии с водой.

Известна кристаллизационная теория твердения Ле Шателье (1887 г.) [2].



В соответствии с ней вяжущее вещество, смешанное с водой, вначале растворяется и далее, образует гидратное соединение, которое менее растворимо в воде, чем исходное вещество и поэтому образует перенасыщенный метастабильный раствор из которого и выпадает в виде кристаллов новообразования. Последние, переплетаясь друг с другом, вызывают схватывание и твердение всей системы. Эта теория вполне объясняет формирование кристаллов, т.е. процесс кристаллизационного твердения.

**Коллоидная теория твердения В. Михаэлиса** (1893 г.). Согласно ей, при смешении вяжущего с водой вначале растворяются и образуются перенасыщенные растворы гидрата окиси кальция и гидроалюминатов кальция. Они выделяются из раствора в виде остатков кристаллической структуры и активного участия в гидравлическом твердении не принимают.

Основой процесса твердения он считал гелевидную массу, возникающую во время образования гидросиликатов кальция, когда вода непосредственно присоединяется к исходному твердому веществу и обволакивает цементные зерна. Из этой массы, по мнению Михаэлиса, более глубоко расположенные слои цементных зерен отсасывают воду, масса уплотняется и обеспечивает твердение всей системы.

**Теория твердения по А.А. Байкову** (1923 г)[4]. А. А. Байков выдвинул теорию твердения обобщающую взгляды Ле Шателье и В. Михаэлиса. Согласно ей, процесс твердения протекает в три этапа:

*Первый этап.* Растворение весьма малой части вяжущего химически прореагировавшего с водой, до полного насыщения жидкой фазы продуктами реакции. В это же время протекают и процессы гидратации силикатов на поверхности твердой фазы с переходом в раствор гидроксида кальция.

*Второй этап.* Коллоидация, при которой высокая степень раздробленности частиц, не имеющих возможности растворяться в пересыщенной среде, приводит к образованию трехмерной структуры-геля.

*Третий этап.* Твердение - переход из коллоидно-дисперсного в кристаллическое состояние. Перекристаллизация коллоидных частиц, в кристаллический сросток сопровождается ростом механической прочности.

Исходя из предложенной гипотезы твердения вытекает, что коллоидация раствора идет без промежуточной стадии растворения исходных частиц и не понятен процесс получения и накопления дисперсных частиц. В последствие Ребиндером П.А. было показано, что основным и наиболее общим коллоидно-химическим процессом, определяющим ход структурообразования, является самопроизвольное диспергирование частиц под влиянием абсорбционного взаимодействия с окружающей жидкой средой.

Накопление мелкодисперсных гидратных новообразований приводит к образованию тикструпной структуры цементного раствора. Скорость, гидратации клинкерных минералов определяется их химическим составом. Процесс коллоидообразования завершается развитием коагуляционной структуры, имеющую вытянутую, анизодиаметрическую форму, в которой частицы связаны между собой Ван-дер-ваальсовыми силами по наименее гидрофильным участкам поверхностей.

При этом Ребиндер П. А. указывал, что высокодисперсная фракция возникает преимущественно за счет гидратации алюминатных составляющих, и прежде всего трехкальциевого алюмината.

Другими исследователями определяющая роль отводится гидросиликатам кальция, в частности тобермориту. Так, например, К. Грин утверждает, что так, называемый "цементный гель" состоит целиком из кристаллов силиката кальция, но с настолько малыми размерами частичек, что является коллоидным по своему характеру.

Брунаэрус и Гринберг С. показали, что тоберморит состоит из мельчайших кристалликов, имеющих форму волокон или листочков (пластинок) и по своей морфологии подходит для образования тикструпного геля. Об этом свидетельствуют и данные Мчедлова-Петросяна О. П., согласно

которым поверхность тоберморита в 1000 раз больше чем исходного цемента и поэтому он имеет вероятность участия в схватывании цемента [5].

Экспериментальные исследования Будникова П. А., показывающие связь схватывания и твердения гипса через пересыщенный раствор подтвердились и для негашеной извести, алюминатов и силикатов кальция. Это позволило П. А. Ребиндеру и его сотрудникам сделать вывод о единой картине гидратации и связанного с ней в определенных условиях процесса кристаллизационного структурообразования для всех минеральных вяжущих.

В то же время К. Грин не исключает наличие и топохимической реакции, т.е. образование гидратных соединений на поверхности твердой фазы.

Волженский А. В. поддерживая взгляды К. Грина считает, что предпосылкой к прямому присоединению воды к твердой фазе тем больше, чем реакционноспособнее вяжущее, чем больше внешняя и внутренняя поверхности его частичек, чем меньше воды в смеси и выше температура среды. Их мнение подтверждено работами японских исследователей Р. Кондо, С. Угда, согласно которым гидратация в начальный период идет через раствор и новообразования выкристаллизовываются на поверхности исходного зерна. В дальнейшем же, когда скорость реакции лимитируется скоростью диффузии ионов кальция и воды через слой новообразований, процесс гидратации протекает по топохимической схеме[2].

Реакционноспособными центрами цементных частиц, исходя из их состава, являются ионы кальция, алюминия, железа, кремния и кислорода.

Волженским А.В. показано, что у кристаллов гидросиликатов кальция, в основном определяющих процессы схватывания и твердения цемента, от 1/2, до 2/3 слагающих их атомов и ионов находятся на поверхности. Этим обуславливается наличие свободной энергии, которая обеспечивает взаимодействие и сцепление частичек друг с другом. Сцепление частичек

между собой обуславливается за счет ионных химических связей и Ван-дер-ваальсовых сил, которые как указывалось ранее и определяют характер структуры. В первом случае коагуляционные, во втором коагуляционно - кристаллизационные. Ребиндер П. А. же полагает, что существуют и иные связи, обусловленные переплетением, прорастанием и просто коагуляционным сцеплением отдельных кристаллов. Согласно его мнения развитие структуры твердения протекает в два этапа: в течение первого формируется каркас кристаллизационной структуры с возникновением контактов срастания, во втором происходит обрастание уже имеющегося скелета, т.е. рост составляющих его кристалликов. При этом наряду с повышением прочности возникают внутренние растягивающие напряжения, вызывающие частичное разрушение структуры, конечная прочность которой зависит от величины и кинетики пересыщения в жидкой фазе, от условий, создающихся при возникновении и росте кристаллов и образовании контактов между ними [3].

Поллаком А. Ф. показано, что внутренние напряжения в кристаллах возрастают с увеличением удельной поверхности, расхода вяжущего и повышением числа зародышей новообразований, возникающих на единицу площади материала. И поэтому изменение прочности должно идти через максимум. Все это позволило ему высказать следующие дополнительные замечания, относительно положений гидратационного твердения вяжущих:

1. Каким бы не был механизм срастания кристалликов новообразований, для обеспечения его необходимы сближение и удержание частиц на определенном, достаточно близком расстоянии. Это позволяет считать, что процессу срастания должен предшествовать процесс коагуляции частиц на близком расстоянии.

2. Расчетами показано, что внутренние напряжения из-за направленного роста кристалликов возникают в процессе и в результате срастания, а не являются следствием обрастания уже имеющегося каркаса.

3. Напряжения, снижающие прочность структуры, не уменьшаются с ростом числа кристалликов, а увеличиваются.

Таким образом, основные положения теории гидратационного твердения сформированы следующим образом:

При взаимодействии с водой составляющие минералы вяжущего вещества частично растворяются. Химический процесс гидратации происходит на поверхности исходного материала. Продукты реакции в виде отдельных ионов и их гидратов переходят в раствор. Возникает пересыщение по отношению к новообразованиям, которое приводит к выделению из раствора продуктов гидратации. В виде мельчайших кристалликов эти зародыши новой фазы располагаются как на поверхности исходного материала, так и в непосредственной близости от нее. Уменьшение размера зерен минерального вяжущего, возникновение высокодисперсных продуктов гидратации приводят к образованию тиксотропной коагуляционной структуры.

По мере формирования роста кристалликов новообразований прочность структуры повышается, увеличивается число связей между частями, все больше и больше возникает контактов срастания, преобладающее влияние в системе приобретают прочные химические связи, коагуляционная структура переходит в кристаллизационную, образуется цементный камень.

В процессе твердения вяжущего, в начальный период, когда с большой скоростью идет накопление высокодисперсных продуктов реакции, механическая прочность в основном определяется количеством новообразований, возникающих к тому или иному моменту времени преимущественно в виде гелей. Одновременно идет и процесс старения гелей, при этом частички укрупняются, а, следовательно, ухудшаются и связующие свойства вследствие уменьшения точек соприкосновения между отдельными частичками. Однако, в целом система продолжает набирать прочность, т. к.

ухудшение связующих свойств с избытком компенсируется вначале образованием дополнительных количеств гидратных соединений. Но с течением времени взаимодействие вяжущего с водой может уменьшиться, например из-за экранирующих пленок из продуктов гидратации на частички исходного материала. В этот период величина суммарной поверхности частичек новообразований из-за преобладания процесса укрупнения над процессом их образования начнет уменьшаться, перейдя через максимум. Одновременно начнет уменьшаться и связующая способность новообразований. Это сопровождается падением прочности затвердевшей системы. Такие процессы более интенсивно протекают при завершении гидратации. Уменьшение прочности во времени начинает затухать вследствие исчезновения в затвердевшей системе наиболее дисперсных и дефектных по структуре составляющих.

## **2.2 Обобщенная теория твердения портландцемента**

Обобщая показанные выше теории твердения различных исследователей-цементников, можно представить следующий механизм твердения портландцемента.

При смешении цемента с водой на начальных стадиях твердения в реакцию гидратации интенсивно вступают алюминаты и алюмоферриты кальция, благодаря более высокой константе скорости растворения по сравнению с алитом и белитом. Раствор становится пересыщенным по отношению к конечному продукту и из него на поверхности зерен клинкера и в объеме раствора образуются иглообразные кристаллы гидроалюминатов и гидроферритов кальция различного состава. В общем, виде их состав можно обозначить  $x \text{ CaO } y \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ m } \text{H}_2\text{O}$  и  $x \text{ CaO } y \text{ Fe}_2\text{O}_3 \text{ m } \text{H}_2\text{O}$ . Значения коэффициентов  $x$ ,  $y$ ,  $m$  изменяются в различных соотношениях и зависят, главным образом, от термодинамических условий процессов гидратации.

Через некоторое время (3-6 часов) в системе накапливается достаточно много кристаллогидратов и образуются "стесненные" условия, приводящие к образованию коагуляционной структуры, которая по мере накопления гидроалюминатов переходит в кристаллизационную. Через 6 - 10 часов весь объем между постепенно уменьшающимися зернами цемента заполняется скелетом иглообразных кристаллов - продуктов гидратации алюминатных составляющих клинкера. Эта структура иногда называется алюминатной. Цементный раствор, бывший до этого пластичным, начинает терять подвижность и набирать прочность.

В оставшемся объеме одновременно с алюминатной, но со значительно меньшей скоростью, возникают продукты гидратации силикатных клинкерных минералов алита и белита, называемые гидросиликатами кальция

Последние образуют чрезвычайно тонкопористый ворс из очень малых кристаллов, так называемую силикатную структуру. Влияние этой структуры на прочность твердеющего цементного камня со временем все более увеличивается. Она уже является собственно носителем прочности цементного камня и приблизительно через 1 сутки начинает преобладать над алюминатной. Через месяц в цементном камне обнаруживается практически только силикатная структура. К этому времени процесс гидратации не заканчивается и в ряде случаев может продолжаться годами за счет неиспользованного клинкерного фонда цемента.

Процесс формирования цементного камня является сложным и многообразным. Чтобы получить более полное представление о взаимодействии портландцемента с водой целесообразно рассмотреть реакции взаимодействия отдельных клинкерных компонентов.

### 2.3 Гидратация цементов как химический процесс. Фазовый состав продуктов твердения

При смешении портландцемента с водой (процесс затворения), на начальной стадии протекают реакции гидратации. Гидратация цементов является частным случаем сольватации и представляет собой процесс взаимодействия веществ с водой, при котором молекулы воды, присоединяются к веществу, не разрушая кристаллическую структуру последних.

Гидратация вызвана в основном донорно - акцепторным, диполь - дипольным, ион - дипольным взаимодействием между частицами, а также образованием водородных связей. Образующиеся соединения определенного состава в этом случае называются кристаллогидратами.

Различают гидратацию твердых веществ с образованием гидратов, гидратацию оксидов, гидратацию электролитов в растворах, гидратацию молекул в растворах, а также гидратацию органических и высокомолекулярных соединений. В процессе гидратации происходит выделение тепла - теплота гидратации. Она вызвана смачиванием и протеканием самой реакции.

В составе кристаллогидратов молекулы воды входят в виде индивидуальных частиц и поэтому в химических формулах воду обычно пишут отдельно, например,  $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$ , и т.д.

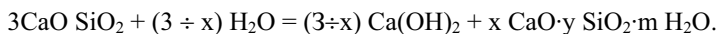
Известные кристаллогидраты подразделяются на кристаллогидраты определенного состава и неопределенного. В первых на одну молекулу вещества приходится определенное количество молекул воды, например,  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ . Для вторых характерно неопределенное число молекул воды, приходящихся на одну молекулу вещества, изменяющихся в зависимости от температуры, давления водяных паров в пространстве, концентрации растворенного вещества и т.д. Вода, находящаяся в составе кристаллогидратов, называется кристаллизационной. Она располагается в определенном порядке. Вода, заполняющая пустоты и пространства кри-



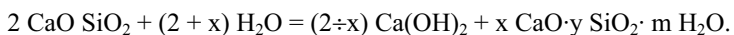
сталла и удерживаемая им электрическими силами называется цеолитной. Ее удаление сопровождается разрушением кристалла. Вода, пошедшая на образование гидроксидов называется конституционной. При их образовании происходит разложение молекул воды.

Наиболее интенсивно реакции гидратации подвержены алюминаты и алюмоферриты кальция, благодаря более высокой константе скорости растворения по сравнению с алитом и белитом. Считают, что вначале идет растворение, затем раствор становится пересыщенным по отношению к конечному продукту и из него на поверхности зерен клинкера и в объеме раствора образуются иглообразные кристаллы гидроалюминатов и гидроферритов кальция различного состава. В общем, виде их состав можно обозначить  $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$  и  $x\text{CaO}\cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Значения коэффициентов  $x$ ,  $y$ ,  $m$  меняются в различных соотношениях и зависят, главным образом, от термодинамических условий процессов гидратации. Аналогично протекают процессы гидратации алита и белита.

При гидратации алита протекает реакция, которая в общем виде может быть представлена следующим образом:



Гидратация белита протекает по аналогичной схеме с образованием гидросиликатов того же состава:



При нормальной температуре продуктом гидратации алита и белита является один и тот же гидросиликат, обозначаемый CSH(II) или  $\text{C}_2\text{SH}_2$ . Кроме гидросиликата в достаточно большом количестве образуется кристаллический  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , причем при гидратации алита его образуется значительно больше, чем при гидратации белита. При повышении температуры до 100-110 °С, образуется тот же гидросиликат CSH(II), но с более высоким содержанием оксида кальция. При 70-80°С основность (отношение числа молей CaO к SiO<sub>2</sub>) гидросиликатов достигает предельного значения,

равного 2. Гидросиликат CSH(II) - первая гидросиликатная фаза, образующаяся при более высоких температурах. Затем он превращается в гидросиликат, обозначаемый C<sub>2</sub>SH(A), или α - гидрат C<sub>2</sub>S. Температурный интервал устойчивости этого гидросиликата - 125 -175 °С. При более высоких температурах он переходит в гидросиликат C<sub>2</sub>SH(C) (γ - гидрат C<sub>2</sub>S). При температурах, выше 160 °С может образовываться гидросиликат C<sub>3</sub>SH<sub>2</sub>. При температурах выше 125 °С также образуется гидросиликат C<sub>2</sub>SH(B), называемый гиллебрандитом. Размеры гидросиликатов, образующихся при повышенных температурах, более крупные, чем размеры кристаллов, образующихся при низких температурах.

Таким образом, при гидратации силикатных клинкерных минералов образуется, главным образом, высокоосновные гидросиликаты кальция, имеющие мольное отношение CaO/SiO<sub>2</sub> более 1,5. Эти гидросиликаты обладают высокой растворимостью и константой скорости растворения, поэтому в плане обеспечения долговечности крепи скважины они не являются оптимальными.

При повышенных температурах растворимость кремнеземистых компонентов возрастает, а гидроксида кальция уменьшается, и растворенный SiO<sub>2</sub> связывает гидроксид кальция с образованием гидросиликатов пониженной основности. Уменьшение содержания свободного гидроксида кальция в растворе со временем также способствует снижению основности продуктов твердения и повышению их долговечности и прочности. Поэтому для крепления интервалов с высокими температурами требуется введение в состав тампонажных портландцементов кремнеземсодержащих материалов: шлаков, золы, молотого песка и т.д.

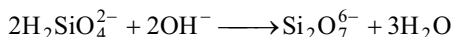
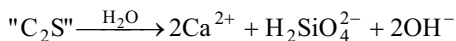
Согласно схеме, предложенной Я. Скальни и Дж. Янгом, механизм гидратации трехкальциевого силиката представляется следующим образом: C<sub>3</sub>S реагирует с водой сразу же при контактировании. Во время индукционного периода происходит обмен ионов между раствором и твер-

дым негидратированным веществом, способствуя автокаталитическому увеличению скорости реакции. При этом большое количество продуктов гидратации с низкой плотностью и увеличенным объемом, по сравнению с негидратированной фазой, осажается на покрытую водой поверхность минерала. Это обуславливает общее увеличение пористости системы, что, в свою очередь, снижает перенос ионов на поверхность раздела между твердым веществом и жидкостью, замедляя процесс гидратации. Этот период рассматривается как контролируемая диффузией стадия гидратации.

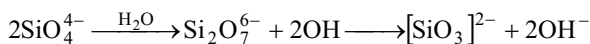
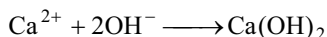
В начале, гидратации происходит реакции:



где: "C<sub>2</sub>S" это структура C<sub>3</sub>S с дефицитом гидроксида кальция.



В конце индукционного периода - реакции:



В целом механизм гидратации разделен на пять отдельных стадий.

Стадия 1. При контакте C<sub>2</sub>S с водой происходит гидролиз сопровождающийся переходом O<sup>2-</sup> в OH<sup>-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> в H<sub>n</sub>SiO<sub>4</sub><sup>(n-4)</sup> и Ca<sup>2+</sup> в Ca<sup>2+</sup> + а q. Гидролиз происходит в основном на активных участках. В результате перехода в раствор Ca<sup>2+</sup> на этих участках минерала образуется поверхностный слой продуктов реакции, представляющих собой группировки силикатных ионов [H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> и [H<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>, связанных между собой водородными связями и несколькими ионами кальция. Образовавшийся аморфный слой имеет тенденцию к всасыванию воды и набуханию, подобно осмотическому процессу. Равновесие заряда поддерживается переходом ионов Ca<sup>2+</sup> и OH<sup>-</sup> в раствор, компенсируя ионы H<sup>+</sup>, имеющиеся в растворе при

гидролизе воды. Между подвижным ионом -  $\text{Ca}^{2+}$  и неподвижной поверхностью силикатные ионы образуют двойной электрический слой, обеспечивая хемосорбцию.

Стадия 2. Вследствие дальнейшего перехода в раствор ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$ , образовавшийся на первой стадии поверхностный слой продолжает развиваться. Образующийся двойной электрический слой замедляет скорость его развития. Из находящихся в растворе групп атомов будут формироваться зародыши кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или C-S-H.

Стадия 3. По мере перехода ионов в раствор, содержание их становится достаточным для роста зародышей кристаллов. Первоначально рост отмечается при пересыщении раствора относительно гидроксида кальция. Вследствие возникающих больших сопротивлений через слой новообразованного диоксида кремния на поверхности образуются слабо развитые кристаллы C-S-H.

Стадия 4 и 5. На этих стадиях продолжается дальнейший рост иглообразных кристаллов C-S-H. При этом, образующиеся на ранее сформированных кристаллах C-S-H новые кристаллы будут отличаться по морфологии, поскольку содержание ионов в растворе меняется. Это и обуславливает наличие различных модификаций гидросиликатов.

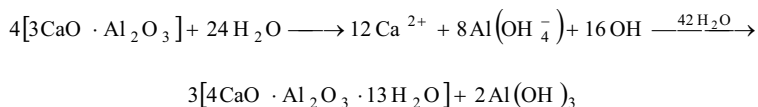
Механизм гидратации  $\beta$  -  $\text{C}_2\text{S}$  аналогичен и отличается в уменьшении степени пересыщения раствора ионами  $\text{Ca}^{2+}$  относительно  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и низкой экзотермией процесса гидратации.

Общий состав и морфология C - S - H, формирующихся из  $\beta$  -  $\text{C}_2\text{S}$  и  $\text{C}_3\text{S}$  оказываются сходными. Низкая степень насыщения раствора гидроксидом кальция при гидратации  $\beta$  -  $\text{C}_2\text{S}$  обуславливает формирование более крупных кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по сравнению с кристаллами, образующимися при гидратации  $\text{C}_3\text{S}$ .

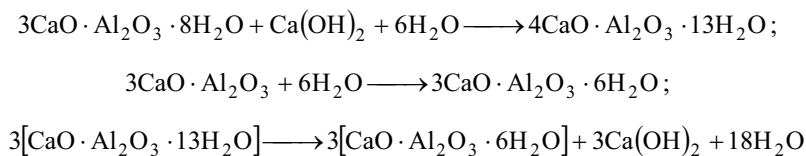
Гидратация  $\text{C}_3\text{A}$ . Процесс гидратации  $\text{C}_3\text{A}$  определяется скоростью диффузии жидкой фазы через слой сформировавшихся в начальной стадии

гидратов  $C_4AH_{13}$  и  $C_2AH_8$ . Гидратация  $C_3A$  сопровождается большим выделением теплоты и поэтому указанные гидраты быстро переходят в  $C_3AH_6$ .

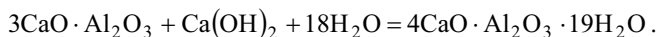
Образовавшиеся гидраты  $C_4AH_{13}$ ,  $C_4AC_5H_{12}$  и их твердые растворы создают изолирующий слой на поверхности зерен  $C_3A$ , который резко замедляет, но не прекращает, переток реагирующих ионов и молекул воды. Этот поток не обеспечивает растворение нижнего слоя, контактирующего с поверхностью, и поэтому, последовательное образование  $C_4AH_{13}$  истощает раствор, находящийся в контакте с зёрнами  $C_3A$  относительно ионов  $Ca^{2+}$ , тем самым способствует осаждению  $Al(OH)_3$ . Этот процесс выражается:



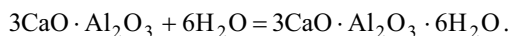
Разрушение изолирующего слоя вследствие превращения  $C_4AH_{13}$  и  $C_2AH_8$  в  $C_2AH_6$  будет вызывать при высоком содержании в растворе ионов  $Ca^{+}$  и  $OH^-$ , также и разрушение, слоя  $Al(OH)_3$ , что будет обуславливать дальнейшую гидратацию  $C_3A$ . Последовательность этих реакций следующая:



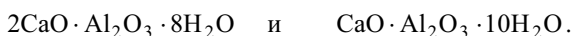
Состав продуктов гидратации алюминатных составляющих цемента также зависит от температуры окружающей среды. При нормальной температуре взаимодействие с водой трехкальциевого алюмината происходит по схеме:



В реакцию вступает гидроксид кальция, выделяющийся при гидратации силикатных минералов. При повышенных температурах (более 50-60 °С) основным продуктом гидратации является шестиводный гидроалюминат:

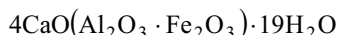


При пониженных температурах (ниже 10° С) при гидратации алюминатов предпочтительно образование низкоосновных гидроалюминатов:



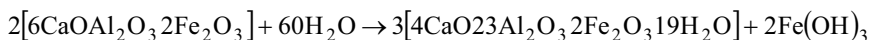
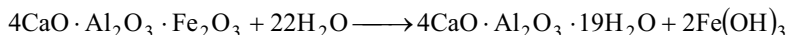
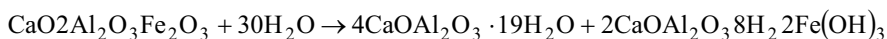
#### Гидратация алюмоферритной фазы.

При температуре ниже 20°С гидратация алюмоферритов кальция сопровождается образованием гидрата четырекальциевого алюмоферрита кальция.

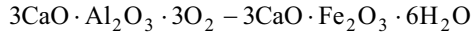
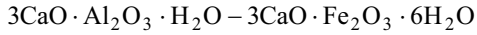


При температурах свыше 20 °С данный кристаллогидрат частично превращается в кубический  $3\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , при температурах выше 50°С только в кубический. Присутствующий в растворе гидроксид кальция замедляет переход гексагональной формы кристаллогидрата в кубическую.

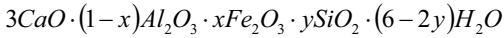
Реакции взаимодействия алюмоферритов кальция различного состава выражаются следующим образом:



При взаимодействии с водой полиминеральных цементов, содержащих силикаты, алюминаты и ферриты кальция, не исключается образование твердых растворов гидроалюмоферритов и алюможелезистых гранатов по сложной системе:



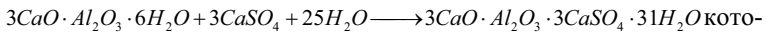
В этих твердых растворах одна молекула  $SiO_2$  замещается двумя молекулами  $H_2O$  и поэтому растворы называются гидрогранатами. Вся группа соединений имеет общую формулу



или  $C_3A(1-x)Fe \cdot Si \cdot yH(6-2y)$ . Гидрогранаты повышают долговечность тампонажного камня, т. к. имеют большую стойкость к агрессии многих видов пластовых вод.

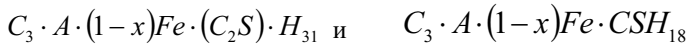
Кроме указанных минералов портландцемент содержит в своем составе сульфат кальция в виде гипса, вводимого для замедления скорости схватывания цементного теста. Механизм замедления представляется следующим образом.

Продукт гидратации алюмината и алюмоферрита кальция - шестиводный гидроалюминат кальция в присутствии гипса образует гидросульфоалюминат кальция трехсульфатной формы по реакции:



который можно записать как  $C_3AS_{93}H_{31}$ . Это соединение называется этtringитом и для него характерно сильное приращение объема и высокая удельная поверхность. Быстрообразующийся этtringит покрывает зерна клинкерных минералов, затрудняя к ним доступ воды. Процесс гидратации замедляется. После того, как весь гипс израсходуется на химическую реакцию и концентрация ионов  $SO_4^{2-}$  в растворе понижается этtringит становится термодинамически неустойчивым и переходит в моносульфатную форму гидросульфоалюмината кальция. Доступ воды к минералам клинкера открывается и процесс гидратации интенсифицируется.

Ферритные составляющие в присутствии гипса образуют гидросульфоферриты моно- и трехсульфатной формы, аналогичные гидросульфолуминатам кальция с общими формулами:



При высоких температурах (выше 50°C) высокосульфатные формы указанных соединений переходят в моносульфатные, которые, в свою очередь, при температурах выше 100°C разлагаются с выделением гипса и гидрогранатов.

#### **2.4 Регулирование процесса твердения тампонажных растворов**

Рассмотрение кинетики процесса гидратации цемента позволяет разделить его на отдельные этапы:

- растворение твердой фазы и образование пересыщенного раствора;
- образование из пересыщенного раствора зародышей новой фазы кристаллогидратов;
- образование коагуляционной и кристаллизационной структуры.

Наиболее медленной стадией всего суммарного процесса твердения цемента является первая - растворение твердой фазы, и именно эта стадия определяет суммарную скорость процесса твердения. Скорость растворения клинкерных минералов, а, следовательно, и скорость процесса твердения зависят от следующих факторов:

- удельной поверхности цемента (S);
- фазового состава цементного клинкера;
- водоцементного отношения (В/Ц);
- температуры гидратации (Т);
- вида и количества добавок.

С увеличением удельной поверхности цемента увеличивается поверхность реакции гидратации:



$$-\frac{dC}{dt} = KS(C_{\infty} - C)$$

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

где: К - константа равновесия;

$C_{\infty}$  - растворимость исходной фазы;

С - текущая концентрация;

Е - энергия активации;

S - удельная поверхность

T - температура.

В результате ускоряется появление новообразований. Кроме того, с повышением дисперсности цемента, при постоянном В/Ц, уменьшается расстояние между ними и в системе раньше образуются "стесненные" условия, приводящие к образованию коагуляционной и кристаллизационной структур. На этом принципе основано получение быстротвердеющих портландцементов, имеющих удельную поверхность в 1,5-2,0 раза большую по сравнению с обычными. В то же время слежавшиеся, комковатые цементы отличаются замедленными сроками твердения. С уменьшением активной удельной поверхности связано и замедление процесса твердения при добавке к клинкеру двуводного гипса.

Скорость гидратации составляющих цементного клинкера определяется их химической активностью. Быстрее других протекают реакции гидратации трехкальциевого алюмината, в то же время гидратация белита при нормальных температурах очень замедлена.

На рисунке 4 приведены результаты исследований по изучению прочностных свойств мономинералов, являющихся основными составляющими портландцемента. Показано, что главными носителями прочности являются гидросиликаты кальция.

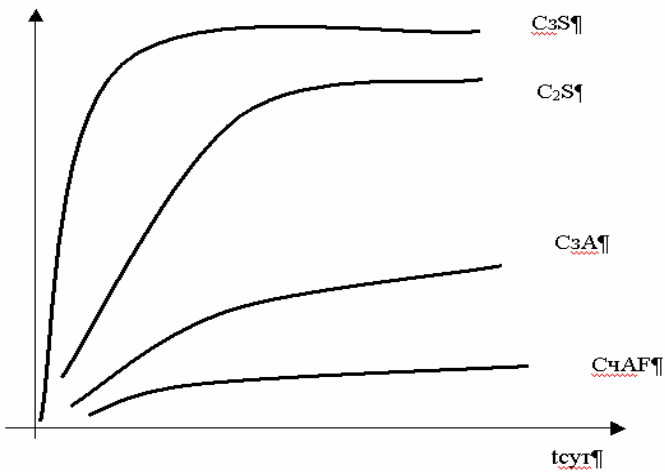


Рисунок 4 - Влияние времени твердения на прочностные свойства камня из мономинералов

Гидроалюминаты кальция имеют низкую прочность, однако, набирают максимальную прочность на ранних стадиях твердения и именно они определяют скорость структурообразования и твердения цемента на этой стадии. Поэтому цементы с повышенным содержанием алюминатов и алита относятся к быстротвердеющим, а цементы, с увеличенным содержанием белита - медленнотвердеющим и применяются, в основном, в интервалах повышенных температур.

При применении цементов полиминерального состава следует также учитывать тепловыделение в процессе гидратации вяжущего. По интенсивности тепловыделения клинкерные минералы располагаются в такой последовательности:  $C_2S$  - 206 Дж/г;  $C_4AF$  - 419 Дж/г;  $C_3S$  - 502 Дж/г;  $C_3A$  - 867 Дж/г.

Этот факт необходимо учитывать особенно при креплении скважин в зоне многолетнемерзлых пород.

Влияние водоцементного отношения на скорость твердения достаточно существенно. При постоянном фазовом составе клинкера уменьшенное содержание воды приводит к более быстрому образованию необходимого пересыщения раствора и возникновению "стесненных" условий, а следовательно, к ускорению сроков схватывания растворов. Этот факт может иметь место лишь при низких водоцементных отношениях ( $В/Ц = 0,3$ ), а при  $В/Ц$ , используемых в практике цементирования скважин ( $0,45-0,55$ ), изменение сроков схватывания при уменьшении  $В/Ц$  не столь значительно. В то же время, эффект ускорения твердения при снижении  $В/Ц$  может иметь место в скважинах против проницаемых отложений, когда из-за отфильтровывания в пласт жидкости затворения, возможны серьезные нарушения процесса цементирования - увеличение давления на цементировочных агрегатах. Положительная сторона этого явления нашла применение при создании пакер - фильтров.

Наибольшее влияние на скорость твердения цементных растворов оказывает температура твердения. При повышении или понижении температуры резко изменяется константа скорости растворения  $K$ , что в свою очередь, изменяет скорость растворения вяжущего, и, следовательно, скорость твердения раствора.

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}}$$

При креплении глубоких скважин большинство рассмотренных выше факторов являются фиксированными, т.е. независимыми от исполнителей. Температура в скважине определяется геологическими особенностями разреза, удельная поверхность и фазовый состав вяжущего - технологией изготовления. Таким образом, наиболее приемлемый путь оптимизации свойств, цементного раствора - это ввод добавок регуляторов твердения.

При креплении высоко- или низкотемпературных скважин практически всегда возникает вопрос о замедлении или соответственно ускорении

процессов структурообразования и твердения растворов с целью обеспечения нормального процесса цементирования. Наиболее широкое применение для этой цели находят добавки. Повышение скорости растворения вяжущего может достигаться уменьшением энергии активации - потенциальной энергии, препятствующей началу химической реакции. Физический смысл "энергии активации" можно проиллюстрировать схемой, показанной на рисунке 5.

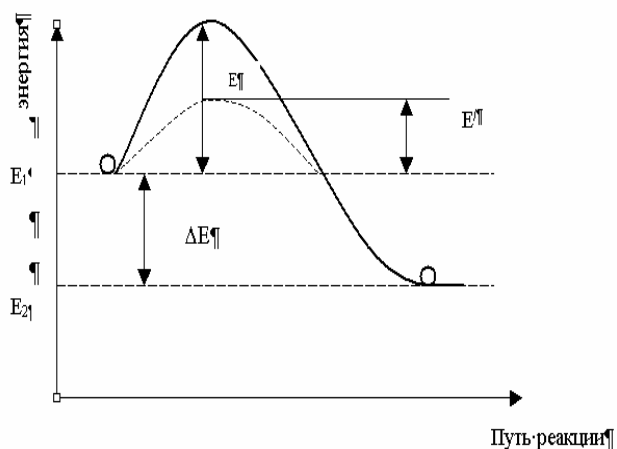


Рисунок 5 - Схема, объясняющая понятие потенциального энергетического барьера

По оси ординат отложены значения суммарной энергии системы до реакции  $E_1$  и после реакции  $E_2$ . Таким образом, разность  $E = E_1 - E_2$  характеризует термодинамическое условие, необходимое для самопроизвольного протекания химической реакции. Однако на ее пути имеется энергетический барьер  $E$  (или  $E'$ ), преодолев который можно осуществить реакцию.

Таким образом, энергия активации реакции - это та избыточная энергия, которую нужно приложить, чтобы реакция началась.

В принципе этот процесс можно сравнить с энергией для поднятия в гору шара, который уже затем сам скатится с горы. Увеличение температуры обеспечивает энергию, необходимую для преодоления этого барьера. При постоянной температуре процесса, когда для преодоления барьера энергия извне не сообщается, процесс твердения может быть ускорен уменьшением барьера, для этой цели используются различные виды добавок.

Более подробно добавки для регулирования твердения тампонажного раствора будут рассмотрены в главе 8.

### **3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ТВЕРДЕНИИ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ В СКВАЖИНЕ**

#### **Вопросы для изучения**

- 3.1 Структура цементного камня. Формирование структуры цементного камня в заколонном пространстве при цементировании скважины.
- 3.2 Водоотдача тампонажных растворов.
- 3.3 Седиментация в тампонажных растворах и ее последствия.
- 3.4 Контракция.
- 3.5 Усадка.
- 3.6 Прочность цементного камня.
- 3.7 Проницаемость цементного камня.
- 3.8 Состояние зоны контакта цементного камня с обсадными трубами и гонными породами.
- 3.9 Тепловыделения при гидратации тампонажного цемента.

За последние годы наука о процессах, происходящих при твердении тампонажных растворов, о процессах, воздействующих на формирование цементного камня в условиях скважины, о роли химических реагентов при строительстве скважины шагнула далеко вперед. Позволила проникнуть в суть этих сложнейших в своей взаимосвязи процессов и наметила стратегию в решении актуальной и далеко не простой проблемы- создания герметичного, долговечного затрубного кольца из тампонажного камня.

В развитие науки в этой области внесли вклад видные учёные: Ф.А. Агзамов, И.Н. Ахвердов, В.И. Бабушкин, А.И. Бережной, В.С. Бакшуттов, А.И. Булатов, Ю.М. Бутт, Д.А. Галян, В.С. Данюшевский, Н.Х. Каримов, В.М. Кравцов, Т.В. Кузнецова, Ю.С. Кузнецов, А.А. Ключосов, Н.И. Крысин, М.Р. Мавлютов, Е.К. Мачинский, С.А. Миронов, Д.Ф. Новохатский,

В.П. Овчинников, Ш.М. Рахимбаев, Л.Г. Шпынова и многие, многие другие.

### **3.1 Структура цементного камня. Формирование структуры цементного камня в заколонном пространстве при цементировании скважины**

По мере увеличения дисперсной фазы в высокодисперсных системах, формирование структуры сопровождается ее переходом к структурированной системе, затем к гелеобразному состоянию и, наконец, к твердому телу. Образование структурированных систем является обычным следствием сцепления или срастания между собой дисперсных частиц.

Процесс образования структурного каркаса – процесс, сопровождающийся увеличением его прочности называется структурообразованием. При этом происходит изменение вязкости, пластичности, упругости, прочности. Эти свойства называют структурно-механическими или реологическими.

Структуры по предложению Ребиндера П.А. классифицируются на коагуляционные (тикстропно обратимые) и конденсационно-кристаллизационные (необратимо разрушающиеся).

Коагуляционные структуры образуются при сцеплении частиц ван-дер-ваальсовыми силами в звенья, цепочки, пространственные сетки, агрегаты.

Конденсационно-кристаллизационные структуры возникают в результате срастания частиц химическими силами с формированием жесткой структуры. При срастании аморфных частиц образуется структура, называемая конденсационной, кристаллических частиц - кристаллизационной.

Коагуляционные структуры. Агрегатированные частицы достигнув определенного размера образуют коагулят. При вовлечении дисперсионной среды в пространственную сетку агрегирующих частиц имеет место

гелеобразование, т.е. переход коллоидного раствора из свобододисперсного состояния (золя) в связнодисперсное (гель).

Твердообразная текучая коллоидная система с пространственно-сетчатым расположением частиц, ячейки между которыми заполнены дисперсионной средой называется гелем.

Гели бывают неэластичные (хрупкие) и эластичные (студни). Первые, впитывая смачивающую жидкость, почти не изменяются в объеме, а потеряв жидкость, резко изменяют свои свойства, становясь хрупкими. Для них характерно несовпадение кривой обводнения с кривой обезвоживания. Такое расхождение называют, гистерезисом.

Эластичные гели характерны в основном для высокомолекулярных полимеров. Эти гели поглощают не все смачивающие жидкости, а только те, которые имеют химическое родство по составу. Поглощение жидкости эластичным гелем сопровождается увеличением объема - набуханием. Дисперсным системам с коагуляционными структурами свойственно явление синерезиса - самопроизвольное уменьшение объема геля с выделением из него дисперсионной среды, находящейся в геле.

Гели, из которых удаленная жидкость способна ими вновь поглощаться, называют ксерогелями. К ним относят и часть продуктов гидратации цемента, например, тобермориты, гидроалюмосиликаты.

Поглощение среды может быть как за счет капиллярного всасывания, так и за счет расширения структуры геля вследствие расклинивающего давления и заполнения образовавшихся промежутков дисперсионной средой. При этом возможно уплотнение геля за счет перегруппировки частиц, последующее увеличение контактов между частицами и появление кристаллических мостиков.

Коагуляционные системы в результате механических воздействий способны к обратимому разрушению и восстановлению структуры, это явление называется тиксотропией. Оно характерно для глинистых растворов,



тампонажных на ранней стадии твердения (явление ложного схватывания). Этот вид схватывания обусловлен взаимодействием поверхностных зарядов противоположного знака, возникающих на частицах гидратирующегося цемента. Его можно предупредить или устранить введением добавок, снижающих водопотребность или замедляющих сроки схватывания. Адсорбция таких добавок приводит к возникновению заряда одного и того же знака на всех гидратных фазах цемента. Ложное схватывание можно устранить и механическим воздействием.

Обратное тиксотропии явление называется дилатансией. Этот процесс выражается в загустевании вследствие механического воздействия. Например, в результате механического воздействия высококонцентрированный раствор жидкого стекла резко загустевает и переходит в твердое тело. Механизм этого явления объясняют изменением структуры дисперсионной среды.

Конденсационно-кристаллизационные структуры формируются в результате образования прочных химических связей между частицами (конденсационные), либо вследствие срачивания кристаллов в процессе возникновения новой фазы (кристаллизационные). Для них характерно отсутствие явлений тиксотропии, пластичности и эластичности, обладают упруго-хрупкими свойствами.

Примером является структура затвердевших минеральных вяжущих веществ. Главным условием образования конденсационно-кристаллизационных структур является растворение безводного вещества и последующее выкристаллизование из пересыщенных растворов гидратных новообразований. Регулирование свойств такой структуры осуществляется степенью пересыщения, дисперсностью исходного материала, длительностью существования периода пересыщения, введением электролитов и ПАВов

Свойства конденсационно-кристаллизационных структур зависят от содержания структурообразующего вещества и от характера воды в кристалле.

Ребиндер П. А. приложил по механизму взаимодействия жидкости с материалом выделять следующие виды связей между ними:

- осмотическую (для набухающих структур);
- физико-механическую, проявляющуюся удержанием воды капиллярными силами в макро- и микропорах материала;
- физико-химическую, обусловленную адсорбционными силами на поверхности материала;
- химическую, при которой вода связана химическими силами в структуре кристалла.

Стокхаузен Н., изучая взаимодействие гелеобразной массы с адсорбированными молекулами воды, пришел к выводу, что можно выделить четыре модификации адсорбированной и капиллярно - конденсированной воды:

1. В капиллярных порах радиусом более 100 нм находится свободная вода, которая заполняет поры при непосредственном контакте образца с водой ;

2. Конденсированная вода в капиллярах 10 ÷ 100 нм обладающая пониженным химическим потенциалом, образуется при высокой относительной влажности 95-100 %;

3. Вода конденсированная в порах  $3 \times 10$  нм при относительной влажности 50-90 %, обладающая структурными свойствами. Замерзает при – 43 °С;

4. Вода, адсорбированная в виде слоев (с толщиной, не превышающей 2,5 монослоев) не замерзает до температуры - 160°С.

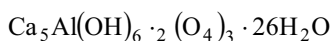
По расположению молекул воды в кристаллических веществах Дж. Берналом предложена следующая их классификация:

1. Незогидраты - содержат молекулы воды в изолированном виде, или в виде небольших групп, координированных вокруг иона. Они в свою очередь разделены на группы:

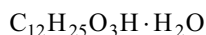
а) структурным элементом является молекула воды (цеолиты), которая может быть обратимо удалена без изменения структуры;

б) часть или все молекулы воды координированы около иона металла. Их число может быть меньше чем координационное число иона относительно воды, равно и больше;

2. Ионгидраты - молекулы воды расположены в виде цепочек. Могут иметь жесткую структуру, в которой молекулы воды образуют столбики и каналы, так и структуру, в которых полимеризованные молекулы связаны друг с другом молекулами воды



этрингит



додекансульфоновая кислота

3. Филогидраты - молекулы воды расположены слоями. Одна подгруппа имеет фиксированное число молекул воды и определенное расстояние между ними, а у второй эти характеристики изменяются.

4. Техтогидраты - содержат решетки молекул воды в виде каркаса, устойчивого при низких температурах. Они образуют непрерывную фазу, в которую включены другие молекулы или другие ионы. В них положительный ион окружен со всех сторон молекулами воды, атомы водорода которых направлены наружу.

Тампонажный раствор до схватывания и твердения представляет собой систему из огромного числа различных по форме и размерам частиц, соединенных между собой в скелетную структуру, прочность которой зависит от прочности связей между частицами и их индивидуальных характеристик. Поровое пространство между частицами заполнено жидкостью, которая двигается под действием приложенных к ней сил. В местах, где эти силы превышают прочность связей, происходит местные разрушения

структуры. Здесь формируются фильтрационные потоки, которые, прокладывая путь по наиболее слабым местам, имеют сложные неупорядоченные траектории. Твердые частицы, увлекаемые потоками, перемещаясь поступательно, вращаясь и испытывая бесчисленные столкновения, попадают, в силу стохастического характера всех этих факторов, в различные условия. Заходя, в поры ненарушенной структуры, они коагулируют их, образуя новые связи. Происходит перераспределение частиц (внутренняя суффозия), которая создает предпосылки для образования в системе участков с пониженной и повышенной пористостью. В зависимости от длительности, интенсивности и характера фильтрационных разрушений участки повышенной пористости могут быть объединены системой каналов различного диаметра, протяженности и конфигурации. При этом тампонажный камень, формирующийся в таких условиях, может оказаться проницаемым для пластовых флюидов.

После продавливания тампонажного раствора в затрубное пространство он еще длительное время, до превращения в камень, находится в жидком состоянии. Под действием перепада давления между скважиной и пластом свободная жидкость затворения (вода) отфильтровывается в пласт. В результате получается трещиноватый и пористый цементный камень, прочность которого в 3-4 раза ниже, чем прочность камня, сформированного в условиях отсутствия отфильтровывания. В местах отфильтровывания жидкости затворения образуются трещины, каналы, свищи, которые в дальнейшем развиваются по поперечному сечению и высоте столба тампонажного раствора [6].

Свойства тампонажного раствора и формирующегося из него цементного камня существенно меняются. Схватывание и твердение в скважине происходит неравномерно. На некоторых участках скважины, состоящих из проницаемых пород, могут образоваться плотные цементные сгустки (пробки). В малопроницаемой горной породе и в межколонном

пространстве скважины может находиться не схватившийся с высоким содержанием воды тампонажный раствор. В призабойной зоне скважины отфильтровывание воды более значительно, а по мере удаления от стенок ствола скважины остаточное количество воды в тампонажном растворе увеличивается. В такой же, только обратной зависимости изменяются и физико-механические свойства твердеющего цементного камня, что объясняется удалением в пласт вместе с фильтратом и продуктов гидратации портландцемента [7].

На начальной стадии твердения значительное количество воды затвердения находится в свободном виде, силы взаимодействия между частицами малы. Поэтому имеется вероятность осаждения твердой фазы тампонажного раствора. Оседающие цементные частицы приводят к потере однородности раствора и усилению процесса расслоения [8].

Под воздействием изложенных выше процессов при затвердевании тампонажного раствора происходит разделение твердой и жидкой фаз. Объем, занимаемый твердой фазой при водоцементном отношении (В/Ц) равном 0.5, не превышает 40 % [9]. Существует период, во время которого образующиеся поры сообщаются друг с другом и окружающей средой. Как показывают теоретические и экспериментальные исследования, размеры этих пор могут быть достаточно большими.

Со временем в местах первоначальных сужений пор образуются перемычки из гелеобразных продуктов гидратации, в результате чего формируются замкнутые поры и соответственно снижается проницаемость образующегося камня. Продолжительность формирования замкнутой пористости от нескольких часов до нескольких суток, в зависимости от скорости гидратации, вида цемента, водоцементного отношения и т.д. При одной и той же степени гидратации может формироваться структура цементного камня с различными соотношениями размеров и типа пор (замк-

нутой или открытой), что подтверждается данными А.М. Невилля (рисунок 6).

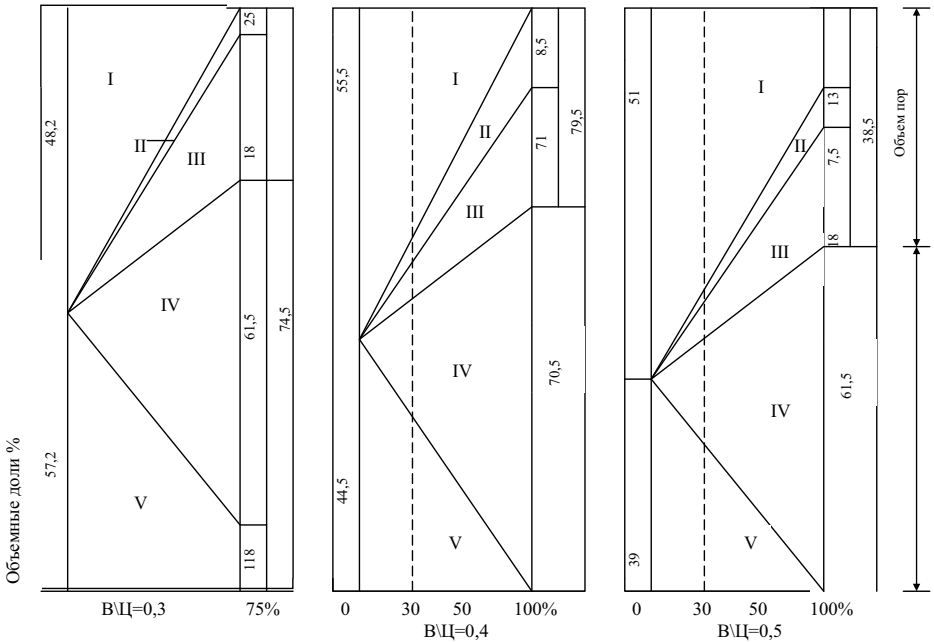


Рисунок 6 - Объемные соотношения в цементном камне в зависимости от В/Ц: I – объем капиллярных пор; II – объем усадочных пор; III – объем гелевых пор; IV - масса геля; V – неиспользованный цемент.

На рисунке 7 представлен фрагмент порового пространства цементного камня.

На рисунке 8 показано изменение давления на пласт, создаваемого столбом тампонажного раствора [10]. В период I - от окончания процесса цементирования до  $T=T_1$  давление снижается от полного, создаваемого столбом тампонажного раствора до гидростатического, создаваемого жидкостью затворения. Снижение давления обусловлено явлениями зависа-

ния твердой фазы на поверхности обсадной колонны и ствола скважины в процессе седиментации и формировании коагуляционной структуры.

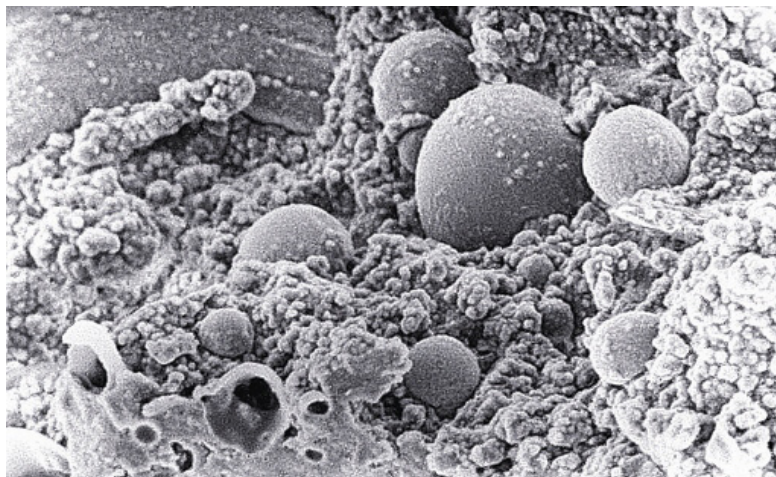


Рисунок 7 – Фрагмент порового пространства цементного камня

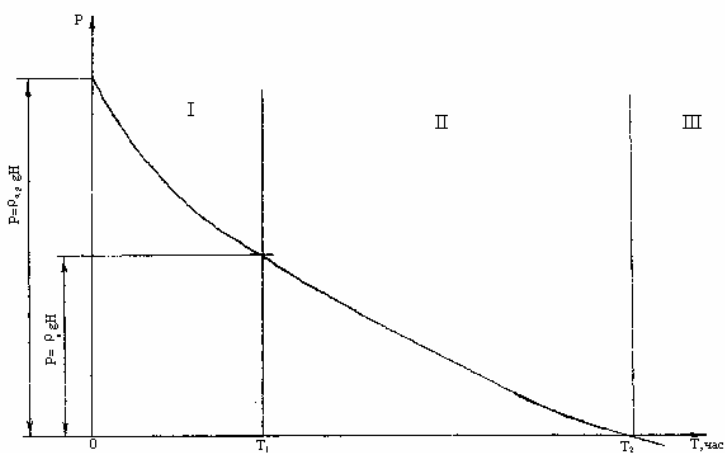


Рисунок 8 - Обобщенный график изменения давления столба тампонажного раствора на пласт

В период II – от  $T_1$  до  $T_2$  в цементном камне начинается образование замкнутых пор, и в третьем периоде интенсивно проявляется процесс контракции и последствия им вызванные.

Работами Булатова А.И., Видовского А.А. убедительно показана возможность передачи давления через сформировавшийся цементный камень по проницаемым порам камня [11]. Аналогичные данные получены и при исследовании влияния давления обратного промерзания на вероятность деформации обсадных колонн [12].

Таким образом, анализируя приведенные результаты исследований, можно считать, что флюид, особенно газ, поступающий из пласта (либо за счет возникновения депрессии на пласт, либо по другим причинам), вытесняет жидкую фазу из капиллярных пор, выдавливая ее в проницаемые пласты.

Вследствие этого, по мере затвердевания раствора, флюид заполняет образующиеся поры, и гидратация клинкерных минералов резко замедляется из-за нехватки воды. После образования первичной структуры цементного камня по всей высоте столба, флюид может прорваться на поверхность. Именно этот период наиболее опасен для прорыва газа непосредственно по самому цементному камню. Если твердение тампонажного раствора протекает достаточно медленно, то прорыв газа может носить спонтанный характер за счет развития суффозионных процессов.

#### Зависимость пористости цементного камня от водоцементного отношения.

Известно, что на любой стадии твердения тампонажный камень состоит из продуктов гидратации, негидратированной части клинкерных минералов и воды, не вступившей в химическую реакцию. Вода, находящаяся в гелевых порах прочно связана адсорбционными силами с поверхностью твердой фазы и не участвует далее в химической реакции. Процентная доля гелевых пор не зависит ни от степени гидратации, ни от во-



доцементного отношения. Капиллярная пористость зависит и от первоначального водоцементного отношения и от степени гидратации [13]. На полную гидратацию расходуется 24-26 % воды от массы цемента. При переходе воды из свободного в химически связанное состояние происходит переупаковка молекул воды с высвобождением части объема, занимаемого свободной водой. Эта доля составляет около 25 % объема воды, вступившей в химическую реакцию [14].

Таким образом, суммарная пористость ( $\Pi$ ) тампонажного камня на любой стадии твердения может быть выражена

$$\Pi = \frac{V}{P_v} - \frac{0.24 \cdot Q \cdot \Pi}{P_v} + \frac{0.24 \cdot Q}{4P_v}, \quad (1)$$

где:  $V$  - количество жидкости затворения (воды);

$\Pi$  - количество цемента;

$Q$  - степень гидратации;

$P_v$  - плотность воды

Поскольку  $P_v = 1000 \text{ кг/м}^3$ , то

$$\Pi = V - 0.18 \cdot Q \cdot \Pi \quad (2)$$

Как видно, суммарная пористость цементного камня снижается с уменьшением первоначально взятой жидкости затворения и возрастанием степени гидратации. При этом снижается и капиллярная пористость.

Необходимое количество жидкости затворения, когда капиллярная пористость отсутствует, можно определить следующим образом.

Объем воды, вступившей в химическую реакцию (химически связанной)

$$V_{\text{х.с.}} = \frac{0.24Q \cdot V_{\text{ц}} \cdot P_{\text{ц}}}{P_v} \quad (3)$$

Объем исходного цемента  $V_{\text{ц}} = \frac{\Pi}{\rho_{\text{ц}}}$ , где  $\rho_{\text{ц}}$  - плотность цемента.

Объем твердой фазы продуктов гидратации

$$V_{т.г.} = \frac{Q\Pi}{P_{ц}} + V_{х.с.} - V_{г.}, \quad (4)$$

где  $V_{г.} = \frac{1}{4} V_{х.с.}$  - доля уменьшения объема химически связанной воды за счет контракции.

Тогда:

$$V_{т.г.} = \frac{Q \cdot \Pi}{P_{ц}} + \frac{0.24 \cdot Q \cdot V_{н.г.} \cdot P_{ц}}{P_{в}} - \frac{0.24 \cdot Q_{ц} \cdot P_{ц} \cdot V_{ц}}{P_{в}} \quad (5)$$

Так как объем гелевых пор составляет около 30 % от объема, занимаемого продуктами гидратации, то справедливы соотношения:

$$\frac{V}{V_{т.г.} + V_{в}} = 0.3 \quad \text{и} \quad V_{в} = \frac{3}{7} V_{т.г.}, \quad (6)$$

где  $V_{в}$  - объем гелевых пор, занимаемый водой.

Тогда суммарный объем, занимаемый продуктами гидратации, составит:

$$V_{н.г.} = \frac{10}{7} \cdot \frac{Q \cdot \Pi}{P_{ц}} + 0.26Q \cdot \Pi \quad (7)$$

Усредненная плотность продуктов гидратации составляет  $2160 \text{ кг/м}^3$ , плотность цемента  $3100 \text{ кг/м}^3$ . Увеличение объема продуктов гидратации по сравнению с объемом исходного цемента составит  $\frac{V_{н.г.}}{V_{ц}} = 2.2$ . Увеличение объема продуктов гидратации приводит к изменению капиллярной пористости цементного камня во времени.

На любой стадии твердения справедливо соотношение:

$$\frac{\Pi(1-Q)}{P_{ц}} + V_{н.г.} + W_{с} = \frac{\Pi}{P_{ц}} + \frac{B}{P_{в}} - \frac{0.24Q \cdot \Pi}{4P_{в}}, \quad (8)$$

где  $W_{с}$  - объем свободной воды.

Условию отсутствия капиллярных пор соответствует  $W_{с} = 0$ .

Отсюда из выражения (8) требуемое водоцементное отношение для выполнения данного условия можно представить в виде:

$$\frac{B}{Ц} = \frac{P_v \cdot V_{п.г.}}{Ц} - \frac{Q \cdot P_v}{P_c} + 0.06 \frac{Q}{P_v} \quad (9)$$

Подставив в выражение (9) значения плотностей воды и цемента для условия полной гидратации имеем:  $B/Ц = 0.4$ .

На практике, в целях обеспечения прокачиваемости тампонажного раствора по затрубному пространству, как правило, водоцементное отношение принимают 0,45-0,55. Поэтому, можно считать, что даже при полной гидратации, которая в зависимости от температурных условий достигается в течение нескольких десятков лет, в цементном камне всегда имеются капиллярные связанные между собой поры, которые и могут быть причиной затрубных проявлений газа.

Изложенное показывает, что одним из необходимых условий предупреждения затрубных проявлений в газовых скважинах, является применение тампонажных растворов водоцементным отношением не более 0.4. Нижний предел значения  $B/Ц$  следует выбирать из условия обеспечения прокачиваемости тампонажного раствора по затрубному пространству при выполнении условий:

$$P_{ц.г.} \leq P_n, \quad P_{к.п.} \leq P_{гр},$$

где:  $P_{ц.г.}$  - давление на цементировочной головке;

$P_n$  - давление (предельное) работы цементировочных агрегатов;

$P_{к.п.}$  - давление в кольцевом пространстве против самого слабого пласта;

$P_{гр}$  - давление гидроразрыва наиболее слабого пласта.

При длительном пребывании тампонажного раствора в затрубном пространстве в состоянии покоя, кроме отфильтровывания жидкой фазы и гравитационного расслоения, раствор может загрязниться минерализован-

ными агрессивными водами, газом, поступающим из пластов. Вплоть до начала затвердевания тампонажный раствор не является преградой для движения флюидов, что приводит к образованию каналов, по которым перетоки продолжаются и после затвердевания.

Таким образом, продолжительное пребывание в затрубном пространстве тампонажного раствора в жидком состоянии нецелесообразно, прежде всего, с точки зрения качества разобщения пластов, и, кроме того, чем дольше тампонажный раствор пребывает в жидком состоянии, тем больше расход календарного времени на ОЗЦ (ожидание затвердевания цемента). Поэтому свойства тампонажного материала должны быть такими, чтобы цементный раствор при прочих равных условиях после окончания продавливания быстро схватывался и превращался в прочный и малопроницаемый камень.

### **3.2 Водоотдача тампонажных растворов**

В первые часы после затворения цемента практически вся вода, за исключением 1-2 %, химически не связана с цементными частицами и удерживается в нем лишь силами поверхностного натяжения, а также за счет адсорбированного действия цемента по отношению к воде. Однако при отделении части воды из цементного раствора в последующем резко меняются условия формирования цементного камня, а вместе с тем и физико-механические свойства самого камня. При непрерывном удалении выделяющейся из цементного раствора воды, цементный камень получается трещиноватым и пористым. При этом механическая прочность цементного камня в 3-4 раза меньше, чем прочность цементного камня твердевшего при нормальных условиях. В местах отфильтровывания воды из цементного камня (раствора) образуются трещины, развитие которых в даль-

нейшем протекает в сторону расширения их по поперечному сечению и высоте столба.

Выделение воды: из раствора в период твердения цементного камня, как в пристенные слои, так и в верхние части, протекает в процессе гидратации и формирования твердого каркаса в этих частях. Это подтверждается наличием четко выраженных колец роста кристаллического каркаса в поперечном сечении цементного камня.

Вследствие потери значительного количества воды свойства цементного раствора существенно меняются. Схватывание цементного раствора и твердение камня происходит неравномерно. На отдельных участках интервала цементирования против проницаемых пород могут образовываться цементные мосты, которые приведут к серьезному нарушению равновесия давления, установившегося перед началом цементирования или даже в конце цементирования. Качество цементного камня по интервалам цементирования оказывается далеко неодинаковыми и существенно отличается от качества камня, который получают и исследуют в стандартных условиях. При отделении избыточной воды из цементного раствора вместе с фильтром происходит удаление гидроокиси кальция и некоторых других продуктов гидратации. Все это, естественно, не может не отразиться на физико-механических свойствах камня.

В ряде случаев высокая водоотдача тампонажных растворов ограничивает применение того или иного вяжущего материала. Водоотдача чистых (без добавок) цементных растворов зависит от природы цемента, его удельной поверхности, водоцементного отношения и т.д.

### **3.3 Седиментация в тампонажных растворах и ее последствия**

В последнее время многие исследователи, занимающиеся вопросами крепления скважин, приходят к выводу, что одним из наиболее перспективных и реальных путей повышения качества разобщения пластов явля-

ется повышение стабильности и седиментационной устойчивости применяемых тампонажных растворов. Под седиментационной устойчивостью понимается устойчивость тампонажного раствора к воздействию гравитационных сил, приводящих к разделению дисперсной среды и дисперсионной фазы. Седиментационную устойчивость тампонажных растворов принято оценивать величиной водоотделения - количеством выделившейся воды затворения, или удельным водоотделением - количеством отделившейся воды затворения, отнесенным к объему цементного раствора или к объему воды затворения.

Действительно, для полной гидратации цементного клинкера необходимо 22-23 % воды. С целью обеспечения подвижности цементного раствора при цементировании обсадных колонн количество воды увеличивается до 45-50 % от веса сухого цемента. При этом цементные зерна в начальный период обладают невысокой силой сцепления между собой, а суспензионная среда - невысокой вязкостью. Вследствие этого твердые составляющие оседают, а вода затворения поднимается вверх.

В процессе седиментации избыточная вода затворения, взламывая чрезвычайно слабые в начальный период связи между частицами, заставляет их совершать хаотическое движение. Первичные частицы дисперсной фазы, сталкиваясь, образуют двойные частицы. Последние, также совершая хаотическое движение и встречаясь или с такими же двойными или с оставшимися еще в системе одиночными частицами, образуют строенные или счетверенные частицы, а затем появляются, более значительные агрегаты.

Когда складываются несколько агрегатов, образуется участок пониженной проницаемости для фильтрующейся воды.

Образование агрегатов приводит к тому, что плотность структуры постепенно все более различается на отдельных участках системы. При этом общая величина структурной прочности тампонажного раствора в

этот период еще низка. Поэтому даже при незначительной, разнице в плотностях одного участка относительно другого происходит нарушение связей в наиболее слабом месте: более плотный ступок спускается вниз, разрушая структуру менее плотных. Вероятно, что и сам он при движении вниз частично или полностью разрушается. Это будет продолжаться до тех пор, пока растущие прочностные связи не свяжут их в единый каркас, способный выдержать возникающие напряжения, обусловленные разницей плотности отдельных участков.

По мнению А. И. Бережнова наиболее слабые звенья структуры находятся на, контакте с внешней средой (стенка скважины, глинистая корка, стенка обсадной трубы), поэтому здесь и происходит сдвиг отдельных цементных зерен, приводящий к нарушению целостности структуры.

В результате сдвига зерен структура цементного раствора нарушается. В образующиеся нарушения, которые в первый момент имеют вид точек, а затем приобретают вид бороздок, поступает жидкость, находившаяся до этого в структурных ячейках. Между жидкостью, отфильтровавшейся в бороздку, и ячейками, откуда была отжата часть жидкости, устанавливается гидравлическая связь. Сила отжатия жидкости из ячеек зависит от ряда факторов, в том числе от гидростатического давления столба раствора, находящегося выше их. Поэтому в бороздках давление жидкости больше, чем давление жидкости в ячейках, которые находятся выше "бороздки" в растворе, структура которого не была затронута нарушениями. В результате, если давление жидкости в "бороздке" преодолевает прочность структурной сетки, отгораживающей ее от вышерасположенных ячеек, происходит прорыв отжатой жидкости в выше расположенные ячейки. В первое время скорости восходящих потоков из вершин "бороздок" невелика, и поэтому поток представляют собой движение чистой жидкости. По мере ее возрастания происходит разрушение прилегающей к потоку структуры раствора, что влечет за собой обогащение жидкости цементными зернами, и

через некоторое время весь восходящий поток представляет собой часть цементного раствора, который движется в основной массе цементного раствора. На месте восходящего потока остается канал в основном заполненный водным раствором продуктов реакции между водой и цементом.

Экспериментальными исследованиями, установлено, что недостаточная седиментационная устойчивость тампонажных растворов приводит к развитию целого ряда явления, таких как:

1. Увеличение проницаемости цементного камня вдоль направления движения восходящей при седиментации жидкости затворения. Проницаемость образцов из цементного камня вдоль направления фильтрации жидкой фазы на 20-40 % выше, чем в радиальном направлении;

2. Нарушение сплошности тампонажного камня в затрубном пространстве в поперечном направлении в результате образования водяных "поясов"; в продольном направлении - в результате появления каналов различной протяженности, промытых восходящим потоком воды и др.

### **3.4 Контракция**

При гидратации цемента происходит образование кристаллогидратов. Вода из свободного состояния переходит в связанное (входит в состав кристаллической решетки, либо связывается адсорбционными силами).

При этом ее состояние превращается в квазитвердое - увеличивается плотность, снижается подвижность, объем. Также изменяется и исходный минерал вяжущего, несмотря на увеличение объема новообразований, общий объем системы становится меньше суммарного объема исходной системы вода - цемент. Это явление названо контракцией. Оставшийся объем будет представлен порами и обычно сопровождается развитием на поверхности системы твердеющего камня разряжения, что способствует всасыванию контактирующих с ним воды, нефти и газа. Величина контрактации зависит от состава исходного вяжущего, условий твердения и т.д. Для



обычных портландцементов расчетная величина контракции принимается равной  $7 \div 9$  мл, на 0,1 кг цемента. Для тампонажных портландцементов с водоцементным отношением 0,5 контракция к месячному сроку твердения достигает 50-65 % предельной величины, и в дальнейшем рост ее существенно замедляется. Для цементов с повышенным количеством двухкальциевого силиката к месячному сроку твердения цементного камня контракция составляет примерно 30-40 % от предельной, но дальнейшее ее нарастание замедляется менее интенсивно.

С повышением температуры контракция возрастает, особенно в первой стадии. В дальнейшем скорость контракции стабилизируется.

В результате контракции твердеющий цементный раствор всасывает воду из контактирующей с ним глинистой корки, образующейся в процессе бурения на стенках скважины. Корка обезвоживается. При этом образуется сеть каналов, по которым может двигаться пластовый флюид.

Поскольку контракционный эффект пропорционален глубине гидратации цемента, необходимо для обеспечения наиболее полного протекания гидратации уделять особое внимание перемешиванию раствора при закачивании и транспортировании в заколонное пространство.

Оценить величину контракции можно следующим образом.

Примем:  $V/C = 0,5$ ;  $C = 300 \text{ кг/м}^3$ ;  $V = 1000 \text{ кг/м}^3$ .

Тогда тампонажный раствор по массе можно представить следующим образом:

вода	цемент
1ч = 33 %	2ч = 67 %
по объему	
вода	цемент
1ч = 60 %	0,6ч = 40 %

Для полной гидратации требуется  $V/T = 0,25 - 0,28$ . Таким образом, при условии 100 % гидратации связывается 50 % воды затворения:

свободная вода

30 %

продукты гидратации

70 %.

Поскольку гидратация это есть процесс присоединения молекул воды к поверхности цементной частицы без ее разрушения, то он сходен с мицеллообразованием. Установлено, что плотность адсорбированной воды в поверхностном слое составляет 1400 - 2400 кг/м<sup>3</sup>. Примем плотность адсорбированной воды = 2000 кг/м<sup>3</sup>, тогда ее объем уменьшается в 2 раза и таким образом рассматриваемую систему можно представить следующим образом

Свободная вода	Твердая фаза		
	поры	адсорбированная вода	цементные частицы
30 %	15 %	15 %	40 %

Высвобождающийся при этом объем может быть представлен порами, при отсутствии подсоса воды стяжение приведет к усадке.

### 3.5 Усадка

Физико-химические процессы схватывания и твердения портландцемента сопровождаются после небольшого (обычно не фиксируемого расширения) усадкой, выражающейся в уменьшении внешнего объема твердеющего цемента. Несмотря на значительное количество работ по усадке физико-химическая природа этого явления недостаточна ясна.

Исследователи рассматривают три вида усадки: физическую (вследствие испарения избытка воды), химическую (вследствие связывания воды гидратными новообразованиями), термическую (вследствие постепенного охлаждения при уменьшении скорости тепловыделения). Усадку портландцемента обычно связывают с контракционными процессами и капиллярными силами. Величина усадки зависит от прочности кристаллизации

онных контактов, степени гидратации удельной поверхности цемента, времени твердения водотвердого отношения.

Взаимодействие цемента с водой сопровождается переупаковкой молекул воды, как за счет химического связывания, так и в результате адсорбции ее на новых поверхностях продуктов твердения. Удельная поверхность продуктов гидратации на 3-4 порядка выше удельной поверхности исходного вяжущего. Химически связанная вода занимает на 1/4 меньший объем, чем свободная. При взаимодействии цемента с водой и образования кристаллогидратов возникает дефект, равный примерно этому объему. Освободившийся объем, первоначально занимаемый свободной водой, заполняется за счет притока воды "извне" (если этот приток возможен). При твердении раствора в районе проницаемых пород, на её стенках отложится глинистая фильтрационная корка, произойдет ее обезвоживание. В ней могут образоваться каналы и трещины. Против плотных малопроницаемых пород или в межколонном пространстве приток воды из "вне" исключен. Это приводит к интенсивному развитию усадочных деформаций, обуславливающих формирование каналов газопроявлений в пограничных зонах цементного камня и образование микро- и макротрещин в самом камне.

Линейная деформация усадки при твердении цемента может быть значительной. На рисунке 9 [15] приведены данные по усадочным деформациям в процессе твердения различных по составу цементов.

Наибольшая усадка - до 0,27 % характерна для смесей кувасайского цемента с нефтеабдской глиной и бентонитом. Введение низкомолекулярных полимеров также усиливает усадочные явления в цементном камне - усадка с добавлением 0,15 % КМЦ составляет порядка 0,1 % .

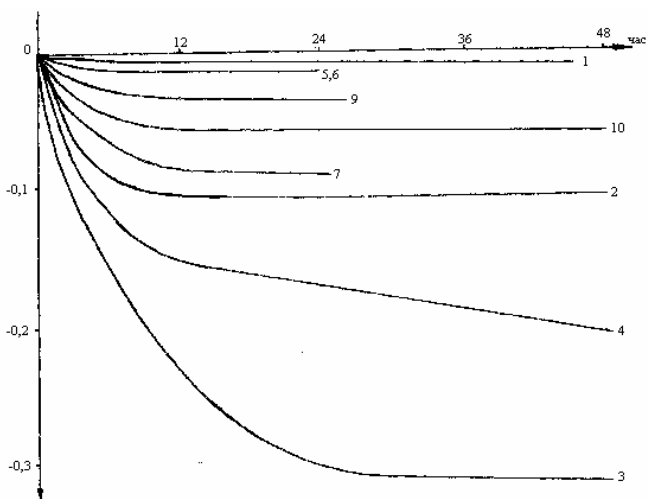


Рисунок 9 - Объемная деформация камня из цемента Куvasайского завода

Условные обозначения: 1- цемент, В/Ц = 0,4; 2- цемент + 25% неф-теабадской глины, В/Ц = 0,7; 3- цемент + 25% бентонитовой глины, В/Ц = 0,8; 4- цемент УШЦ -1-120, В/Ц = 0,4; 5- цемент + 10 % NaCl, В/Ц = 0,5; 6- цемент + 0,3% NaCl, В/Ц = 0,5; 7- цемент + 15 % КМЦ, В/Ц = 0,5; 8- цемент + 0,3 % гипана, В/Ц = 0,5; 9- цемент + 0,3 % КМЦ, В/Ц = 0,5; 10 - цемент + 0,3 % золы ТЭЦ, В/Ц= 0,5.

### 3.6 Прочность цементного камня

Прочность тампонажных материалов принято характеризовать напряжением, приходящимся на единицу площади первоначального сечения образца, сформированного из цементного теста или раствора, вызывающим его разрушение при приложении сжимающих, растягивающих или изгибающих внешних нагрузок. Для тампонажных материалов в ГОСТ 1581-96 установлены стандартные методы испытаний на прочность[1]. Там же нормированы формы и размеры образцов, состав и консистенция смеси

для их приготовления, условия приготовления и твердения, сроки, и условия испытаний и т.д.

Однако в течение нескольких лет вопрос о необходимой прочности цементного камня остается дискуссионным. Так, Саркисов Г. М., считает, что регламентируемый ГОСТом предел прочности при изгибе через 2 суток твердения при  $V/T=0,5$  и температуре  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  вполне обоснован. В то же время А. И. Булатов на основе экспериментальных и промышленных результатов пришел к заключению, что прочность на изгиб достаточна в размере  $1,5\text{ МПа}$  и на сжатие  $5,0\text{ МПа}$ .

Специалисты США полагают, что для всего процесса цементирования можно ограничиться прочностью на сжатие в  $3,5\text{ МПа}$ , при, этом коэффициент запаса будет в пределе 2 - 5.

Р. И. Феррис считает, что прочность цементного камня, наступающая за концом схватывания, достаточна для продолжения процесса бурения, при этом оставшийся в колонне цемент вследствие низкой прочности легче разбуривается. В кольцевом пространстве, вследствие его пластичности, не будет растрескиваться при перфорации.

Несмотря на дискуссионный характер величины предела прочности затвердевшего камня для условий цементирования скважин, в действительности показатель прочности всех вяжущих материалов, в том числе и тампонажных, остается одной из важнейших интегральных характеристик, определяющих свойства цемента. Прочность является косвенным показателем фазового состава продуктов твердения и структуры порового пространства сформированного камня.

Кроме того, действительно в начальный момент освоения скважины, когда падение давления незначительно, то прочности цементного камня в  $1,5\text{ МПа}$  достаточно. В то же время при полном истощении пласта нагрузки на цементный камень на глубине  $3000\text{ м}$  может достигнуть  $35\text{ МПа}$ . Отсюда явно, что прочность недостаточна. Цементный камень также работает

на сжатие под действием внутреннего давления в колонне, величина которого в процессе перфорации значительна. Установлено, что в камне не наблюдается трещин при перфорации, если прочность камня равна  $3,5 \div 7$  МПа.

Особенно жесткие условия работы цементного камня в тех случаях, когда он выполняет функции опорной перемычки (моста) и должен оказывать большое сопротивление внедрению породоразрушающего инструмента при забурировании второго ствола. В этом случае прочность камня должна быть высокой - соизмеримой, а в некоторых случаях и выше прочности окружающих пород.

### **3.7 Проницаемость цементного камня**

С точки же зрения обеспечения надежной изоляции пластов на протяжении длительного периода эксплуатации скважины более важным параметром, при условии отсутствия перетоков по контактам колонна - цементный камень и цементный камень-порода, является проницаемость цементного камня, так как возникновение межпластовых перетоков газа, воды или нефти в этом случае будет связано с перемещением флюидов через цементный камень, обладающий повышенной проницаемостью для пластовых флюидов. Поэтому основное внимание должно уделяться именно проницаемости. В ГОСТе же и в технических условиях требования к величине проницаемости не определены. Нет также и единой общепринятой методики ее определения.

Проницаемость образцов цементного камня, в зависимости от условий твердения, изменяется в довольно широком интервале. По мере превращения жидкого раствора в пластическое и твердое состояние, проницаемость образующейся системы непрерывно будет изменяться. В начальной стадии кристаллизации, когда образовавшаяся масса находится в пластическом состоянии, проницаемость будет исчисляться несколькими де-

сятками Дарси. По мере развития кристаллической структуры и новообразований проницаемость системы уменьшается до нескольких миллидарси и в дальнейшем стремится к своему пределу.

Реально же, в силу специфики условий скважины, проницаемость камня получается очень высокой. Наглядно это было показано на образцах цементного камня, взятых из скважины. Основная масса цементного камня представлена мелкозернистыми частицами гидросиликатов кальция размером 1-2 мм. Кроме них в камне присутствуют беспорядочно расположенные сростки клинкерных минералов (негидратированные участки цементного камня), на долю которых приходится 15-20 % пробы. На аншлифах под микроскопом видно большое количество пор неправильной формы. Поры часто соединены между собой. Их размер от - 33 до 175 мкм. Отмечены также более крупные поры размером до 1,8 мм, которые переходят в густую сеть мелких пор. Площадь пор составляет 25 - 30 % от площади аншлифов. Поры (размером 0,05 - 0,5 мм) встречаются редко и распределены в цементном камне неравномерно. Основная часть крупных пор общается между собой тонкими канальцами через мелкие поры.

Образование камня с высокой проницаемостью, естественно, приведет к межпластовым проявлениям, потере значительного количества добываемого сырья, загрязнению окружающей среды и т.д. Для предотвращения нарушения герметичности затрубного пространства по камню необходимо иметь его проницаемость ниже проницаемости пород, слагающих кровлю и подошву пласта.

Иногда при креплении скважин со слабосцементированными пластами с невысокой проницаемости применяют тампонажные растворы, формирующие в процессе твердения проницаемый цементный камень – фильтр, предотвращающий вынос песка в скважину. Для создания за колонной в интервалах залегания продуктивных пластов проницаемых искусственных фильтров непосредственно в процессе первичного цементи-

рования скважины используются цементно-песчаные, цементно-полимерные, материалы на основе смол, песчано-солевые, смоло-солевые и другие смеси, например с добавками нефти или пористого наполнителя, после затвердевания которого получается пористый и прочный камень. Более подробно тампонажные составы, формирующие проницаемый цементный камень рассмотрены в главе 9.4.

### **3.8 Состояние зоны контакта цементного камня с обсадными трубами и гонными породами**

Качественная изоляция продуктивных горизонтов и крепление стенки скважин часто зачастую определяется герметичностью в зоне контакта твердеющего цементного раствора и камня с породами и металлом обсадных труб. В практике это называют сцеплением цементного камня с сопрягающимися поверхностями. Нормы и требования к этому параметру ГОСТом не установлены.

Процессы взаимодействия цемента с породой и металлом сложны и определяются физико-химическими свойствами цемента, природой металла и пород, адгезией, химическим средством и условиями твердения цементного раствора.

В.Ф. Журавлев и Н.Н. Штейнер установили, что в контактном слое цемента с железом происходят реакции, сопровождающиеся образованием полукальциевого феррита, благодаря уплотнению которого и старению с течением времени сцепление возрастает.

А.И. Булатовым установлено, что покрытие колонны обработанным и не обработанным глинистым буровым раствором сцепление снижается до нуля. Высокие температуры и давление не способствуют возрастанию сцепления цементного раствора с колонной покрытой буровым раствором.

Удержание колонны в статическом состоянии в скважине при наличии цементного камня в заколонном пространстве обуславливается глав-



ным образом силами трения, возникающими на поверхности труб – цементный камень, а также многочисленными неровностями на трубах (муфты и т.д.) и искривлением колонны. Учитывая, что обсадная колонна всегда в известной степени искривлена, следует предполагать, что даже при незначительном сцеплении она не может быть сдвинута с места. Сцепление, обусловленное химическими процессами на контакте сталь – цемент, если и происходит в некоторых участках скважины, то значение их безусловно не велико.

Наличие усадочных деформаций неизбежно вызывает нарушение контакта цементного камня с внешней границей. В таблице 1 приведены результаты определения сил сцепления цементного камня с 35 мм металлической трубкой для различных рецептур тампонажных растворов, твердевших в нормальных условиях. Следует иметь в виду, что исследования проводились на образцах малых размеров. При этом было отмечено, что при усадке 0,1 % цементное кольцо укорачивается примерно на 0,1 мм. В скважине, где линейные размеры цементного камня значительно больше, при указанной деформации цементное кольцо уменьшается на 1-3 мм на 1 м длины[16].

Таблица 1 - Сцепление цементного камня с металлическим кольцом

Цемент	Добавка		Сила сцепления, МПа	В/Ц
	Наименование	%		
Кувасайский	-	-	1.35	0.50
Кувасайский	Нефтеабадская глина	20.0	0.63	0.70
Кувасайский	Барханный песок	20.0	1.10	0.40
Кувасайский	Барханный песок	1.0	1.65	0.50
Кувасайский	КМЦ	0.1	1.11	0.50
Кувасайский	Гипан	02	0.78	0.50
Кувасайский	CaCl <sub>2</sub>	5.0	1.29	0.40
Кувасайский	КССБ	0.5	1.35	0.35
УЩЦ 1-120	-	-	0.66	0.35
УЩЦ 1-120	КМЦ	0.1	0.25	0.35
УЩЦ 1-120	Крахмал	0.2	0.25	0.35

### **3.9 Тепловыделение при гидратации тампонажного цемента**

Определенную роль в изменении теплового режима скважины в период ОЗЦ играют величина тепловыделения тампонажного материала и его теплофизические свойства. Колебания температуры в гидратирующем цементе обусловлены физико-химическими превращениями, которые характеризуют интенсивность реакций, их глубину и физическое состояние системы.

Количество тепла, выделяемого 1 кг цемента при схватывании и твердении при температуре 18 °С, составляет от 1,5 до 5 ккал/ч. Максимум температуры отмечается через 10 - 13 ч после затворения.

В условиях теплообмена с окружающей средой абсолютная величина колебаний температуры в период ОЗЦ в реальной скважине будет зависеть не только от тепловыделения и теплофизических свойств тампонажного материала, но и от его количества на единицу длины ствола (с учетом замещения бурового раствора), распределения его по кольцевому пространству, условий взаимодействия с пластами.

Высокая скорость тепловыделения при гидратации цемента в растворах, может привести к возникновению трещин в цементном камне и способствовать нарушению нормальной работы обсадной колонны.

Положительная роль тепловыделения проявляется при цементировании скважин в районах мерзлоты и зонах, к ним примыкающих. Тепловыделение препятствует преждевременному промерзанию твердеющего раствора.

В зависимости от разности температур и условий окружающей среды может наблюдаться неравномерное распределение температуры в массиве затвердевающего тампонажного камня, следствием чего являются термические напряжения камня и его разрушение.

Термохимические свойства тампонажных цементов существенно зависят от состава и тонкости помола цемента, содержания и химико-

минералогического состава наполнителей, химических реагентов и их количества, водоцементного отношения и условий твердения тампонажного раствора и др. С достаточной для практики точностью принимается, что количество тепла, выделяющегося при твердении тампонажного раствора, пропорционально массе образовавшихся в результате гидратации продуктов.

По величине и характеру тепловыделения во времени клинкерные минералы располагаются в следующем порядке: трехкальциевый алюминат, трехкальциевый силикат, четырехкальциевый алюмоферрит, двухкальциевый силикат (в порядке уменьшения).

Теплота полной гидратации отдельных клинкерных минералов (Лерч, Бог), определенная методом растворения, оказалась равной (кал/г): для  $C_3S$  — 120; для  $C_3A$  — 207; для  $C_2S$  — 62; для  $C_4AF$  — 100.

Эксперименты с портландцементными различного минералогического состава показывают, что их тепловыделение протекает таким образом, что наибольшее количество тепла при комнатных условиях выделяется в первые 3—5 дней. В дальнейшем процесс тепловыделения продолжается медленнее. Весьма пониженным тепловыделением отличаются шлакопортландцементы, при этом скорость тепловыделения определяется свойствами (активностью, тонкостью помола и т. д.) как портландцемента, так и шлака, а также совместным их влиянием на эффект тепловыделения (Ф. М. Ли). Чем активнее добавка, тем меньше снижается экзотермический эффект.

С повышением тонкости помола возрастает и скорость тепловыделения (М. Ф. Ли, И. Иванов-Городнов). Андерберг и Нубель показали, что у портландцемента через 9 месяцев оказываются гидратированными только те частицы, которые имеют размеры не более 5 мкм. М. Ф. Ли считает, что влияние тонкости помола на тепловыделение оказывается существенным

лишь в ранние сроки твердения. При длительных сроках этот фактор уже не играет заметной роли.

Пластифицирующие добавки создают препятствия для проникновения воды к цементным частицам в начале процесса, тем самым замедляется процесс гидратации цемента. Весьма существенное влияние на скорость тепловыделения оказывают температурные условия твердения цементного раствора.

Исследование кинетики тепловыделения при гидратации тампонажных цементов в условиях повышения температур и давлений может осуществляться прямым и косвенным методами. Прямые методы позволяют непосредственно измерять тепло, выделяемое при гидратации цементов. Косвенные методы основаны на законе Гесса, они дают точные данные, но более трудоемки по сравнению с прямыми методами.

## **4 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТАМПОНАЖНОГО РАСТВОРА – КАМНЯ**

### **Вопросы для изучения**

- 4.1 Определение растекаемости тампонажного раствора.
- 4.2 Определение плотности цементного теста.
- 4.3 Определение сроков схватывания тампонажного раствора.
- 4.4 Измерения консистенции и времени загустевания цементного раствора.
- 4.5 Определение водоотделения или седиментационной устойчивости тампонажного раствора.
- 4.6 Измерение водоотдачи цементного раствора.
- 4.7. Определение предела прочности образцов тампонажного камня на изгиб, ГОСТ 26798.1-96.
- 4.8 Определение предела прочности цементного камня при сжатии ГОСТ 26798.2-96. Для цементов типа I-G, I-H.

### **4.1 Определение растекаемости тампонажного раствора (ГОСТ 26798.1)[17]**

Растекаемость тампонажного раствора является показателем его прокачиваемости. В течение времени, пока тампонажный раствор закачивают в интервал цементирования он должен оставаться легкоподвижным.

Средства контроля: "Конус растекаемости – КР-1" АзНИИ (рисунок 10), разработан Азербайджанским научно-исследовательским институтом. Он состоит из усеченного конуса I, имеющего внутренний диаметр верхнего основания  $37\pm 0,5$  мм, нижнего  $70\pm 0,5$  мм, высоту  $60\pm 0,5$  мм, объем -  $120\text{ см}^3$  и столика 2, на котором имеется шкала в ви-

де концентрических окружностей с минимальным диаметром 70 и максимальным не менее 250 мм. Цена деления шкалы должна быть не более 5 мм. Столик должен быть покрыт стеклом.

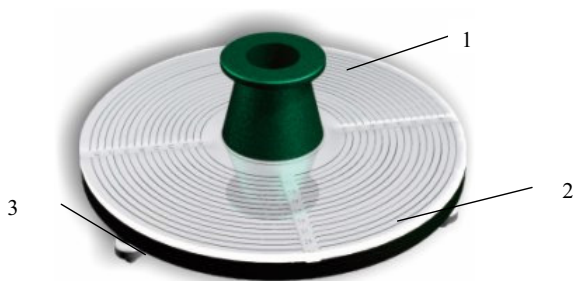


Рисунок 10 - Конус растекаемости КР-1

Конус растекаемости КР-1 предназначен для определения растекаемости тампонажного раствора.

#### Подготовка и проведение испытания

Форму-конус устанавливают на стекло в центре измерительного столика таким образом, чтобы внутренняя окружность формы совпадала с начальной окружностью шкалы столика. Внутреннюю поверхность конуса и стекло перед испытанием протирают влажной тканью.

Готовят цементное тесто. Заполняют цементным тестом форму-конус до верхнего торца. Интервал времени от момента окончания перемешивания цементного теста до момента начала заполнения им формы-конуса не должно быть более 5 с. По окончании заполнения формы избыток теста удаляют ножом, расположенным под небольшим углом к торцевой поверхности. Затем форму-конус резко поднимают в вертикальном направлении.

Диаметр растекания цементного теста измеряют линейкой или штангельциркулем в двух взаимно перпендикулярных направлениях результат

округляют до 1 мм.

За растекаемость принимают среднеарифметическое значение результатов двух измерений, расхождение между которыми не должно быть больше 10 мм.

Если для цементов типа III растекаемость получится менее 180 или более 220 мм, то испытание повторяют, соответственно увеличив или уменьшив В/Ц, до получения цементного теста с расплывом контура в пределах 180-220 мм.

#### **4.2 Определение плотности цементного теста**

Плотность цементного раствора является функцией плотностей сухого порошка, жидкости за творения (воды, раствора солей и т. д.) и водосохранения и может быть определена по формуле:

$$\rho_{ц.р.} = ((1+В/Ц)\rho_{ц}\rho_{ж})/\rho_{ж} + \rho_{ц} * В/Ц,$$

где  $\rho_{ц.р.}$  – плотность цементного раствора;  $\rho_{ц}$  – плотность сухого порошка;  $\rho_{ж}$  – плотность жидкости за творения; В/Ц – водоцементное отношение.

Средства контроля. В промышленной практике для определения плотности тампонажного раствора используются ареометры АГ-1, АГ-2, АГ – ЗПП (рисунок 11), АБР -1 (рисунок 12) и рычажные весы плотномер ВРП-1 (рисунок 13, 14). Прибор АГ-2 отличается от АГ-1 пределом измерения: одна шкала от 900 до 1700 кг/м<sup>3</sup>, другая от 1600 до 2400 кг/м<sup>3</sup>. АГ-ЗПП отличается материалом. Он изготовлен из полиэтилена. При его использовании в результате измерения вносится поправка на плотность воды.

Ареометр АГ состоит из стакана I, поплавка со стержнем и шкалой 2 и груза 3. На стержне имеется две шкалы основная и поправочная, по которой определяют поправку в случае применения минерализованной воды. Прибор поставляют в комплекте с ведром для воды.

Подготовка и проведение испытаний. Перед каждым замером проверяют прибор по воде. Готовят тампонажный раствор заданного состава. Им заполняют стакан. Тщательно обмывают снаружи, погружают в ведро с водой. Вращением удаляют воздушные пузырьки и делают отсчет плотности по основной шкале (по делению, до которого ареометр погрузился в воду). При плотности тампонажного раствора от 1000-1800 кг/м<sup>3</sup> пользуются значениями основной шкалы, расположенными слева, при плотности тампонажного раствора более 1800 кг/м<sup>3</sup> груз 3 снимают и пользуются значениями основной шкалы, расположенными справа. После окончания проведения испытаний прибор промывают и протирают насухо.

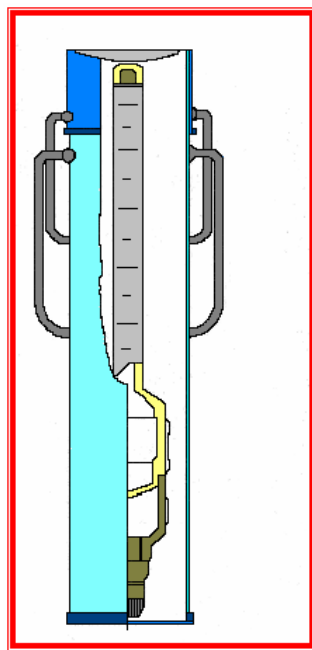
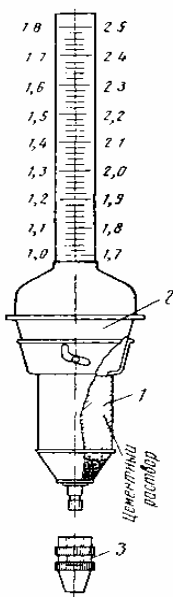


Рисунок 11 – Ареометр АГ-2:

1- стакан; 2 - поплавок с стержнем и шкалой; 3 – груз.



Рисунок 12 - Ареометр АБР-1.

Технические характеристики:

Абсолютная погрешность измерения при температуре окружающей среды  $20 \pm 2$  °С, г/см, и температуре исследуемого раствора:

5-60°С  $\pm 0,01$

60-80°С  $\pm 0,02$

Дополнительная погрешность среды от 20°С на каждые 10°С, г/см  $\pm 0,003$

Плотность воды при погружении в нее ареометра при температуре

$20 \pm 2$ °С, г/см 1,0392

Объем стакана, см 78,5

Габаритные размеры, мм 150x477

Масса, кг 1,5



Рычажные весы-плотномер ВРП-1 (рисунок 13) состоят из стойки 8, подвижной части, включающей в себя рычаг 6, жестко закрепленный с мерным стаканом I, на который надевается крышка 2, призмы 4 и 5, укрепленных на рычаге 6, подушки 3, соединяющей подвижную часть весов со стойкой двух измерительных шкал (верхней и нижней); замеры по верхней шкале осуществляются путем установки весов на правую призму и перемещения подвижного груза 7, замеры по нижней шкале осуществляются путем установки весов на правую призму и перемещения подвижного груза 7, замеры по нижней шкале осуществляются путем установки весов на левую призму и перемещения подвижного груза.

Подготовка и проведение испытания. Принцип работы ВРП-1 основан на уравновешивании моментов левой и правой сторон подвижной части весов относительно опоры на призмах.

Заливают раствор в мерный стакан до верхней кромки и закрывают крышкой. Излишки раствора, вытекшие через специальное отверстие, удаляют. Устанавливают подвижную часть весов на стойке при помощи правой призмы. Передвигая вправо или влево подвижной груз, устанавливают

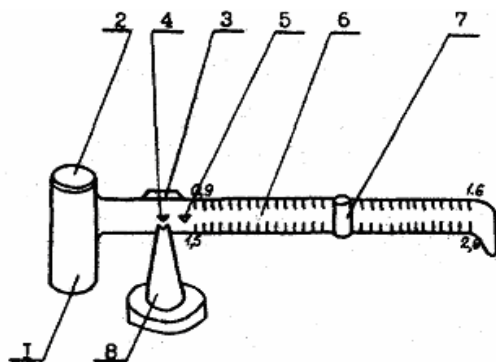


Рисунок 13 – Устройство рычажных весов-плотномеров ВРП-1: 1- стакан, 2 – крышка стакана; 3 – подушки; 4,5 – призмы; 6 – рычаг со шкалой; 7 груз передвигной.

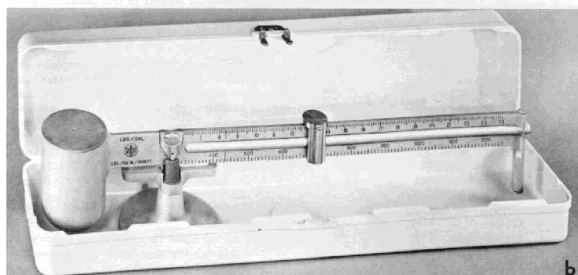
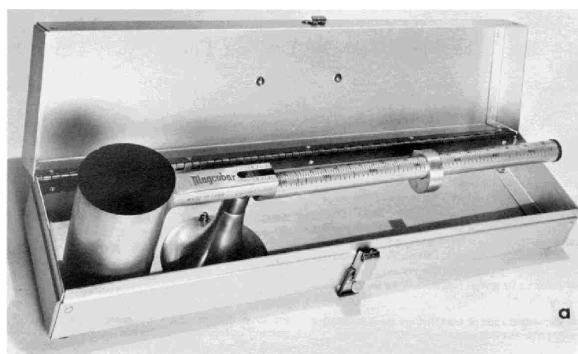


Рисунок 14 – Рычажные весы плотномер ВРП-1 (общий вид).

рычаг в положение равновесия и снимают показания плотности раствора по верхней шкале. Если плотность раствора окажется больше, чем предел измерения по верхней шкале, то подвижную часть весов переставляют на левую призму и ведут измерения по нижней шкале. После замера крышку стакана снимают и выливают раствор из стакана. Промывают мерный стакан и крышку водой, протирают насухо.

Источником ошибок определения истинной плотности раствора может быть загрязнение воды (плотность воды в ведерке не должна отличаться более  $\pm 3 \text{ кг/м}^3$ ), вовлечение воздуха в цементный раствор при его приготовлении, неисправность прибора, пузырьки воздуха, задерживающиеся на торцовых поверхностях и углублениях в деталях прибора.

#### **4.3 Определение сроков схватывания тампонажного раствора**

О развитии процесса превращения тампонажного раствора в покое, из жидкого состояния в твердое, судят по срокам начала и конца схватывания.

Средства контроля. Прибор ВИКа (рисунок 15) состоит из металлического стержня, свободно перемещающегося в вертикальной обойме скважины. Для закрепления стержня на желаемой высоте имеется зажимной винт 2. В нижнюю часть стержня ввинчивается стальная игла 3 диаметром 1,1 мм и длиной 50 мм. Вес стержня должен быть равен  $300 \pm 2 \text{ г}$ . На станине укреплены шкала 4 с делениями от 0 до 40 мм. Коническое кольцо 5 для цементного раствора имеет внутренний диаметр верхнего основания  $65 \pm 5 \text{ мм}$ , нижнего -  $75 \pm 5 \text{ мм}$ , высоту  $40 \pm 0.5 \text{ мм}$ . Под кольцо подкладывается пластинка, сверху кольцо также накрывается пластинкой.

По мере роста прочности структуры раствора, сопротивление погружению иглы в него возрастает и наступает момент, когда игла не в состоянии погрузиться.

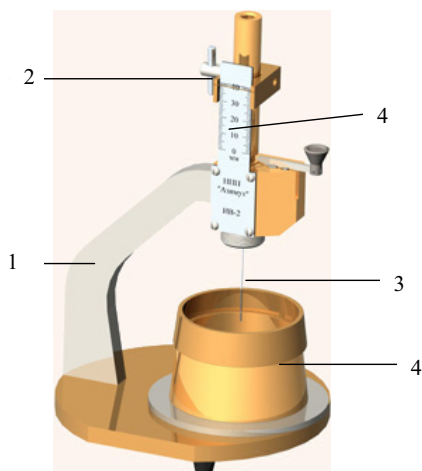


Рисунок 15 - Прибор ВИКа

1- стойка,

2- винт,

3- игла,

4- шкала,

5- конус.

Время, прошедшее от момента затворения тампонажного раствора до момента, когда игла, погружаясь в раствор, не доходит на 1-2 мм до основания формы, условно называют началом схватывания.

Время, прошедшее от момента затворения тампонажного цемента до момента, когда игла погружается в образец не более чем на 1 мм, условно называют концом схватывания. За момент затворения принимается момент ввода воды в цемент.

Подготовка и проведение испытания. Принцип метода заключается в том, что в исследуемый цементный раствор заданной постоянной высоты периодически погружают иглу определенной массы и диаметра.

Порядок проведения испытаний:

- рабочие поверхности кольца ВИКа и подставки смачивают маслом для уменьшения адгезии тампонажного камня;

- приготовить раствор и заполнить кольцо ВИКа доверху. Отметить по часам время в момент ввода воды в цемент, через некоторое время

снять насадку с кольца и срезать избыток раствора вровень с краями кольца. Накрывать кольцо пластинкой;

- первый замер производят по истечении запланированного времени. Перед погружением нижний торец иглы устанавливают на одной высоте с верхним уровнем образца раствора.

Опустив стопор, дают возможность игле свободно погружаться в образец, наблюдая по шкале на сколько миллиметров она не достигла основания. Погружение повторяют дважды, заноса в журнал среднее арифметическое значение и время замера. В процессе опыта следует оберегать образец от толчков, а иглу от искривления.

После каждого погружения иглу протирает досуха, погружают ее каждый раз в новое место на одинаковом расстоянии от стенки кольца.

Интервалы между последующими замерами зависят от интенсивности структурообразования. Чем больше разница между смежными результатами измерений, тем короче должен быть интервал времени между замерами.

Если время начала и конца схватывания не зафиксировано, то оно определяется экстраполяцией по полученным результатам.

#### **4.4 Измерения консистенции и времени загустевания цементного раствора**

Консистенция тампонажного раствора также как и растекаемость является показателем подвижности тампонажного раствора. По консистенции судят о возможности прокачивания тампонажного раствора в заданный интервал при креплении скважин.

Средства контроля. Требования ГОСТ 26798.1-96 и 26798.2-96[17,18].

Консисометр, работающий при атмосферном давлении, для испытания цементов, предназначенных для низких, нормальных и умеренных

температур. Консисометр представляет собой герметичную камеру, в которую помещен цилиндрический контейнер для цементного теста с лопастным перемешивающим устройством. Пространство между контейнером и стенками камеры должно быть заполнено маслом, вязкостью от 5 до 100 Вс.

Допускается применение данного консисометра для испытаний цементов, предназначенных для низких, нормальных и умеренных температур, эксплуатируемого в данном случае при атмосферном давлении.

Частота вращения консисометров должна быть  $(150 \pm 5)$  об/мин. Консисометры должны быть откалиброваны в соответствии с инструкцией к прибору.

Консисометр КЦ-5, представляет собой своеобразную механическую мешалку. Консисометр КЦ-5 (рисунок 16) состоит из стакана для цементного раствора 1 приводимого во вращение электродвигателем 3 и рамки с полостями 2, помещаемой внутрь стакана. При вращении стакана, заполненного цементным раствором, между раствором и лопастями возникают силы трения приводящие к повороту рамки и закручиванию калиброванной пружины.

Шкала консисометра 9 градуирована либо в единицах консистенции, либо в градусах, соответствующих углу закручивания измерительной пружины. В последнем случае к консисометру прилагают тарировочную кривую зависимости между углом закручивания пружины в градусах и единицам консистенции (Па·с) раствора. Время в течение которого консистенция раствора достигает 30 условных единиц консистенции (УЕК) от начала его перемешивания, называют временем загустевания. За единицу УЕК принимают угол, на который повернется рамка прибора, если стакан будет заполнен ньютоновской жидкостью с динамической вязкостью  $1 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ .

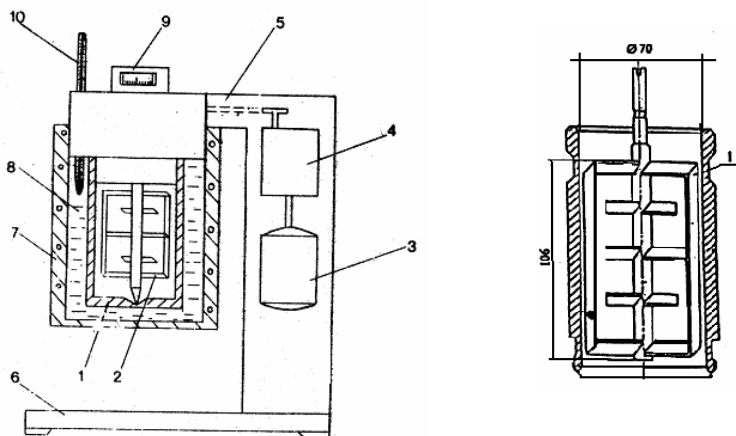


Рисунок 16 - Консистомер КЦ-5 (схема): 1- стакан, 2-рамка, 3- электродвигатель, 4- редуктор, 5- кронштейн, 6- стани- на, 7- нагреватель, 8- водяная баня, 9- шкала, 10 – термометр.

На рисунке 17 представлен консистомер цементного раствора - КЦ-3, предназначенный для измерения и записи во времени консистенции цементных растворов, при высоких температурах (более  $100^{\circ}\text{C}$ ) и давлении.

Начальную консистенцию тампонажного раствора определяют через 20 мин испытания. Цементный раствор считается достаточно подвижным, если его начальная консистенция не превышает 10-15 УЕК. Процесс измерения заканчивают при достижении консистенции 50УЕК.

#### Подготовка и проведение испытания.

- при подготовке консистомера к эксперименту следует провести его холостой пуск. В рабочем положении рамка с лопастями не должна касаться внутренней поверхности вращающегося стакана, что подтверждает-

ся нулевым показанием на шкале при включении двигателя и остановки (условный нуль соответствует 5 УЕ);

Рисунок 17 – Консистомер цементного раствора КЦ-3

Технические характеристики.

Максимальное рабочее давление 107 Па. Максимальная температура 200 °С. Диапазон измерения консистенции при частоте вращения стакана с пробой цементного раствора 60 оборотов/мин 5 ..100 П. Пределы допустимой основной приведенной погрешности измерения консистенции 5 % от верхнего предела измерения. Температура вспышки рабочей жидкости (масла) 200° С. Питание от сети переменного тока напряжением 220 или 380 В, частотой 50 Гц.



- снимают стакан и заливают в него до риски на внутренней поверхности тампонажный раствор (650 см<sup>3</sup>);

- стакан фиксируется в рабочем положении с помощью байонетного замка;

- снаружи устанавливают электронагревательное устройство, заполненное необходимым количеством воды;

- время от момента затворения тампонажного материала до момента пуска прибора не должно превышать 10 мин (для цементов типа I, II, III ГОСТ26798.1-96) и 5 мин (для цементов типа I-G и I-H ГОСТ26798.2-96);

- скорость нагревания контролируют по показателям термометра и регулируют путем изменения напряжения питания электронагревателя.



Интенсивность нагрева устанавливают в соответствии с заданием на испытание обычно 0,6-2,5 °С в мин;

- после включения электродвигателя и системы нагрева через каждые 5 минут записывают температуру раствора и показания по шкале прибора;

- за время загустевания цементного теста принимают время от начала затворения цемента водой до момента достижения цементным тестом консистенции 30 Вс. (для цементов типа I, II, III ГОСТ26798.2-96) и 100 Вс (для цементов типа I-G и I-H ГОСТ26798.1-96).

Вс – единицы консистенции Бердена.

#### **4.5 Определение водоотделения или седиментационной устойчивости тампонажного раствора**

Как рассматривалось выше (глава 3), седиментация как явление – это процесс осаждения твердой фазы из раствора под действием силы тяжести.

На начальной стадии твердения значительное количество воды затворения находится в несвязанном виде, силы взаимодействия между частицами малы. Поэтому имеется вероятность седиментации твердой фазы тампонажного раствора. Процесс оседания цементных частиц приводит к потере однородности раствора по высоте - нарушению сплошности столба тампонажного раствора в затрубном пространстве (образование водяных поясов) и способствует увеличению проницаемости цементного камня.

Подготовка и проведение испытания. Цементное тесто заливают в два цилиндра до отметки 250 см<sup>3</sup> в каждом и оставляют для отстаивания. В течение всего времени испытания цилиндры должны стоять неподвижно и не подвергаться толчкам. Через 2 ч ±5 мин отделившуюся на поверхности цементного теста воду отбирают пипеткой в мерный цилиндр вместимостью 20 см<sup>3</sup> и измеряют объем отделившейся воды в каждом цилиндре.

Средства контроля. Мерные цилиндры вместимостью  $20 \text{ см}^3$  с ценой деления не более  $0,2 \text{ см}^3$  и  $250 \text{ см}^3$  высотой градуированной части не менее 230 и не более 250 мм. Пипетки по ГОСТ 29227 (рисунок 18).

Для испытания цементов I-G, I-N требуется дополнительно консистометр, работающий при атмосферном давлении и смеситель.

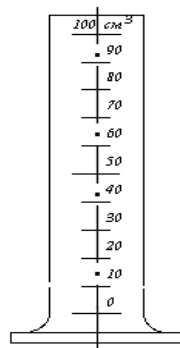


Рисунок 18 – Цилиндр для определения водоотделения цементного теста.

Объем отделившейся воды (водоотделение) в миллилитрах регистрируют.

За водоотделение принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно быть более 0.2 мл. Результат вычисления округляют до 0,1 мл.

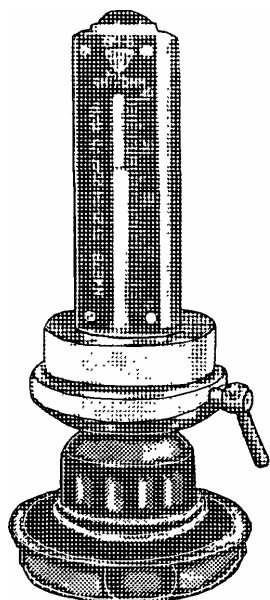
По требованиям ГОСТ 26798.2-96 для цементов типа I-G, I-N осуществляют дополнительное перемешивание на консистоматре в течение  $(20 \pm 0,5)$  мин при температуре  $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$ .

#### 4.6 Измерение водоотдачи цементного раствора

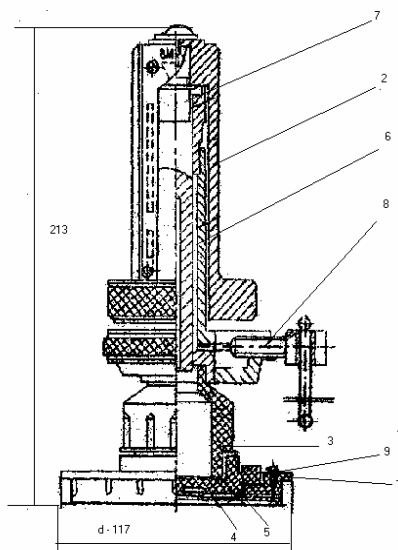
Требования к водоотдаче тампонажного раствора ГОСТом 1581-96 не регламентируются. Способность цементного раствора удерживать воду при наличии фильтрующей среды и перепада давления характеризуется скоростью водоотдачи. Водоотдачей (фильтрацией) называют объем жидкой фазы, отфильтровавшейся из пробы тампонажного раствора при

замере, проведенном в стандартных условиях, за определенный период времени.

Средства контроля. Прибор ВМ-6 (рисунок 19); секундомер.



Общий вид



Схема

Рисунок 19 – Прибор для определения водоотдачи тампонажного раствора ВМ-6. 1 - основание; 2 - груз-шкала; 3 - фильтрационный стакан 4 - обеззоленные фильтры; 5 - прокладка; 6 - цилиндр; 7 - плунжер; 8 - игла; 9 – пробка.

Стандартные условия замера:

1. Время замера - 30 мин.
2. Площадь фильтрации -  $44 \text{ см}^2$ , диаметр круглого фильтра 75 мм,
3. Перепад давления - 0,1 МПа,

Измеряют водоотдачу в стандартных условиях при температуре окружающего воздуха  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Порядок испытания:

- собирают фильтрационный узел прибора ВМ-6 (рисунок 19). При этом на решетку накладывают два кружка фильтровальной, бумаги, слегка смоченных водой;

- готовят  $300 \text{ см}^3$  цементного раствора. После 3-х минутного перемешивания раствор заливают в фильтрационный стакан, так чтобы уровень раствора не доходил до верхнего края горловины на 4-5 мм;

- на горловину стакана навинчивают напорный цилиндр и заполняют его машинным маслом. Уровень масла не должен доходить до края цилиндра на 5-10 мм;

- в цилиндр вставляют поршень шкалы и устанавливают с помощью игольчатого клапана риску, нанесенную на втулке цилиндра, против нулевого деления шкалы;

- вынимают резиновую пробку, в фильтрационном узле и одновременно включают секундомер. По работающему секундомеру отмечают положение риски через 10, 15, 20, 25, 30, 45 с. и 1,2,3,5,10 мин с момента открытия пробки; скорость водоотдачи, цементного раствора принято выражать условной величиной - водоотдачей за 30 мин., которая получается путем экстраполяции данных о количестве фильтрата, выделившегося из цементного раствора за указанные выше промежутки времени;

- для экстраполяции строится зависимость количества отфильтрованной жидкости и от времени в двойных логарифмических координатах, которая обычно представляет собой прямую линию. Продолжив эту прямую пересечения с ординатой, соответствующей 30 мин, получают условную водоотдачу за 30 мин (рисунок 20).

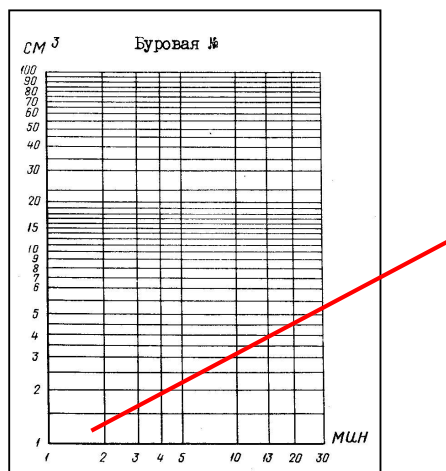


Рисунок 20 – Бланк с двойной логарифмической сеткой

#### 4.7 Определение предела прочности образцов тампонажного камня ГОСТ 26798.1-96

Цементный камень воспринимает часть нагрузок, приходящихся на колонну, поэтому увеличение механической прочности приведет к некоторому повышению несущей способности обсадных труб. Определяющим фактором является упругость материала и его жесткость. Чем более «жесткий» материал, тем при больших перепадах давления трудно деформироваться трубе, если в такой же мере возрастет и прочность камня. Источниками разрушающей нагрузки являются: горное давление и гидростатическое давление столба, внутреннее давление в обсадной колонне, ударные нагрузки в результате спускоподъемных операций при бурении скважин и давлений, проведении гидроразрыва пластов, перепад давления при испытании и освоении скважин.

### Средства контроля

Для цементов типа I, II, III. Формы для цементных образцов размерами 40×40×160 мм при испытании цементов для низких, нормальных и умеренных температур. Форма размером 20×20×100 мм при испытании цементов для повышенных температур.

Отклонения поперечных размеров балочек от номинала не должно превышать 0,2 мм. Формы изготавливаются из стали твердостью НРС 45-50.

- отдельные детали форм для удобства сборки должны быть занумерованы. Продольные и поперечные стенки форм должны быть отшлифованы сверху и снизу и плотно прилегать к отшлифованной поверхности поддона;

- шкаф для воздушно-влажного хранения и ванна для водного хранения образцов по СТСЭВ 3920-02;

- прибор для испытания на предел прочности при изгибе цементных балочек. Для определения прочности при изгибе применяют автоматизированные машины “МИИ-100”, у которых счетчик показывает результат испытания непосредственно в кгс/см.

#### Подготовка и проведение испытаний.

- подготовка форм: для этого следует очистить, смазать маслом и собрать две формы. Герметизировать пластилином места соединений деталей формы. Проверить герметичность форм, наполнив их водой.

- формы заполняют тампонажным раствором в два приема: сначала их заполняют наполовину, а затем до верхнего обреза надставки. После загустевания избыток раствора срезать вровень с краями формы.

- формы с раствором помешают в термостат или шкаф воздушно-влажного хранения в зависимости от условий твердения, где хранят при заданных значениях температуры. После выхода на режим температура должна поддерживаться с точностью  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

- через  $(24 \pm 1)$  ч с момента изготовления образцы расформировывают, маркируют и погружают в ванну с водой, где хранят до проведения испытаний. Для цементов типа I-G, I-H время выдержки образцов в термостате 7 ч 15 мин.

- образцы для которых нормативным документом установлен срок испытаний 1 сут., охлаждают в ванне с водой при температуре  $(20 \pm 2)$  °C в течение 1 ч. 30 мин.

- формы с образцами для умеренных температур покрывают стеклянкой или металлической пластинкой и загружают в термостат, прогретый до заданной температуры. Через  $(24 \pm 1)$  ч образцы расформировывают и маркируют. Воду в термостате меняют каждые 6 дней, предварительно нагревая ее до температуры  $75 \pm 3$  °C.

- образцы должны храниться в один ряд на расстоянии не менее 1 см один от другого, уровень воды должен перекрывать поверхность образцов не менее чем на 2 см.

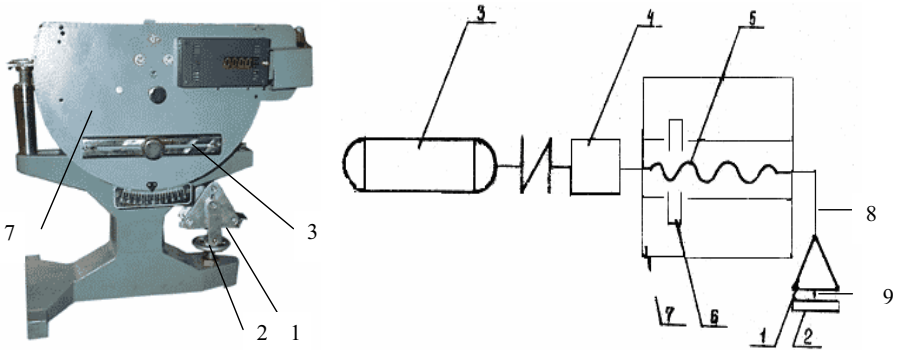
- непосредственно перед испытанием с поверхности образцов капли воды удаляют.

- для испытания используют четыре образца. Образец-балочку устанавливают на опоры прибора той гранью, которая при формировании образца контактировала с перегородкой формы.

- образец устанавливается на опорные валики 1 машины МИИ-100 (рисунок 21). С помощью рукоятки 2 устраняют зазоры системы нагружения, таким образом, чтобы указатель на корпусе прибора показывал "0" шкалы. Включают электродвигатель 3, который через редуктор 4 с помощью кодового винта 5 перемещает груз 6 вдоль по раме 7 машины. Рама машины шарнирно соединена с корпусом. По мере перемещения груза по раме возрастает усилие, передаваемое тягой 8 на конец рычага 9 и далее на систему установки образца.

- предел прочности при изгибе рассчитывают как среднearифметическую величину из трех наибольших значений. Расчет ведется до третьей значащей цифры.

Наряду с механическими методами в настоящее время широкое распространение получил ультразвуковой способ (неразрушающий) контроля прочности и деформативных свойств цемента. Высокая чувствительность акустического метода к изменению структура твердеющих цементных паст позволяет использовать его как для изучения кинетики процесса структурообразования, так и для оценки прочности по корреляционной зависимости скорости ультразвука - прочность цементного камня.



Общий вид

Принципиальная схема

Рисунок 21 - Испытательная машина МИИ-100 (двухопорный изгиб):  
 1- опорные валики, 2- рукоятка, 3- электродвигатель, 4- редуктор, 5 – ходовой винт, 6- груз, 7- рама, 8 – тяга, 9 – рычаг.

### Средства контроля

- Прибор “Бетон-8;УР” или “Бетон-12” конструкции ВНИИЖБ. Проведение испытания:



- образцы-балочки протирают ветошью и измеряют штангенциркулем их геометрические размеры;

- измеряют время пробега ультразвуковых колебаний (Т), мкс;

- вычисляют скорость пробега ультразвуковой волны  $C=L/T$

где L - линейный размер образца, определенный с помощью штангенциркуля, в направлении прозвучивания, М; Т - время пробега, УЗК, мкс.;

Определяют прочность цементного камня на изгиб

$$\delta_{\text{расч}}=2,1c^2-5,8c+4,6$$

где  $\delta_{\text{расч}}$  - прочность цементного камня на изгиб по скорости УЗК, МПа;

c - скорость звука в образце км/с.

Данная корреляционная зависимость применима только для тампонажных материалов, включающих портландцементы по ГОСТ 1581-96 различных заводов, с различными химическими добавками при водоцементном отношении от 0,4 до 0,6 и сроках хранения от 1 суток до 3-х месяцев в температурном интервале от минус 5 до 80°С. При добавлении в цемент большого количества воздухо-вовлекающих добавок, приводящих к значительному погашению звуковых колебаний, метод неразрушающего контроля прочности цементного камня не применим.

Зная скорость УЗК и плотность цементного камня, ( $\rho$ ), определяют динамический модуль упругости

$$E = 0,833 c^2 \rho$$

Уравнение действительно для любой системы единиц при условии, что E,  $\rho$ , c выражаются в соответствующих единицах.

#### 4.8 Определение предела прочности цементного камня при сжатии ГОСТ 26798.2-96. Для цементов типа I-G, I-H

Средства контроля для приготовления тампонажного раствора.

- формы для цементных образцов кубиков размерами 50×50×50 мм.
- машина для испытаний на сжатие. Для испытания на сжатие может быть использован пресс любой конструкции с предельной нагрузкой до 500 кН и имеющая приспособление для измерения нагрузки с погрешностью, не более 1%.

- водный термостат для выдержки образцов кубиков при атмосферном давлении и температуре 20 (60) °С. Термостат должен быть размером, обеспечивающим полное погружение образцов в воду, и иметь мешалку или систему циркуляции воды, а также приборы для измерения температуры. Термостат должен быть заполнен дистиллированной водой.

- трамбовочный стержень диаметром (6±1) мм из стекла или некорродирующего материала.

- ванна для охлаждения образцов.

- пластины из нержавеющей стали для передачи сжимающей на половинки образцов с рабочей поверхностью 40×50 мм.

#### Подготовка и проведение испытаний

- для испытания используют четыре нижние половинки образцов, разрушенных при изгибе;

- по результатам испытаний каждого образца рассчитывают предел прочности при сжатии.

$$\delta_{сж} = F/S$$

где F- разрушающее усилие при сжатии, Н;

S - площадь опорной поверхности,

Предел прочности при сжатии рассчитывают как среднеарифметическое значение результатов испытаний четырех образцов. Расчет ведется до третьей значащей цифры.

На рисунке 22 представлен пресс фирмы Chandler Engineering модель 4207D (цифровой), используемый для определения прочности цементного камня на сжатие. Прибор является автоматическим, электронно-управляемым гидравлическим прессом. Он разработан для испытания кубических образцов цементного камня в полном соответствии со Спецификацией 10 Стандарта API.

Тестер 4207 D состоит из двух главных частей: (1) сборки пресса (нагрузочной рамы), и (2) системы электронного управления и энергосистемы. Установка удобна по размерам и может быть установлена на лабораторном столе, или на лабораторном полу.



Рисунок 22 - Модель Chandler Engineering 4207D (цифровой) тестера прочности на сжатие.

## 5 РАЗНОВИДНОСТИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

### Вопросы для изучения

- 5.1 Быстротвердеющий портландцемент.
- 5.2 Портландцементы с поверхностно-активными добавками.
  - 5.2.1 Пластифицированный портландцемент.
  - 5.2.2 Гидрофобный портландцемент.
- 5.3 Сульфатостойкий портландцемент.

В практике бурения скважин для цементирования обсадных колонн используют следующие разновидности тампонажного портландцемента.

### 5.1 Быстротвердеющий портландцемент

Быстротвердеющий цемент характеризуется более интенсивным, чем обычный портландцемент, нарастанием прочности в начальный период твердения. В составе быстротвердеющего портландцемента преобладают активные клинкерные минералы  $C_3S$  – 50-60% и трехкальциевый алюминат  $C_3A$ – 5-10%. Основные условия получения этого цемента - оптимально подобранный фазовый состав клинкера, ограничение добавки гипса при помоле и более высокая по сравнению с тампонажным портландцементом удельная поверхность вяжущего ( $3500-5000 \text{ см}^2/\text{г}$ ). При обычной тонкости помола в заводских мельницах ( $3000-3500 \text{ см}^2/\text{г}$ ) степень гидратации цемента через 28 суток составляет лишь 55-60 % и даже спустя несколько лет в цементном камне остаются непрореагировавшие с водой зерна цемента. Положительное влияние более тонкого помола заключается в ускорении реакции гидратации.

Применение быстротвердеющего цемента позволяет получить высокопрочный камень в ранние сроки твердения, сокращение времени ОЗЦ и

повышения качества разобращения пластов. Однако, в силу высокой дисперсности быстротвердеющий цемент быстрее чем портландцемент снижает свою активность при длительном хранении, комкуется и теряет эксплуатационные свойства. Кроме того, камень на основе этого цемента подвержен некоторым видам коррозии под действием пластовых флюидов, и, в первую очередь, действию вод, содержащих сульфат-ионы. Это обусловлено наличием в продуктах твердения большого количества гидроксида и гидроалюминатов кальция.

## **5.2 Портландцементы с поверхностно-активными добавками**

Для улучшения ряда свойств портландцемента к нему добавляют органические поверхностно-активные вещества (ПАВ). Эти добавки в небольших количествах вводят в состав портландцемента при помолу.

Портландцементы с добавками ПАВ делят на две группы: 1) портландцементы с гидрофилизующими (гидро – вода, филия – любить) добавками, повышающими степень смачивания водой; 2) портландцементы с гидрофобными добавками (фобия – бояться), понижающими степень смачивания водой.

### **5.2.1 Пластифицированный портландцемент**

Пластифицированный портландцемент – это продукт совместного помола портландцементного клинкера, гипса и сульфитно-спиртовой барды (ССБ) или других веществ (преимущественно лигносульфонатов) в количестве от 0,15-0,25 % от массы сухого цемента. Лигносульфоновые соединения, входящие в состав пластифицирующих добавок, образуют на поверхности твердых частиц коллоидальные адсорбционные пленки гидрофильного характера, ослабляющие силы молекулярного взаимодействия между частицами твердой фазы цементно-водной суспензии. Тампонаж-

ные растворы на основе пластифицированного вяжущего позволяют получать высокоподвижные растворы при меньшем водоцементном отношении, чем на обычном портландцементе, а, следовательно, и с лучшими структурными характеристиками камня.

Применение пластифицированных цементов ограничивается тем, что добавки при затворении цементов с помощью смесительных машин вызывают вспенивание растворов. Это ухудшает структуру полученного камня и может привести к осложнениям процесса цементирования из-за уменьшения плотности вспененного раствора.

### **5.2.2 Гидрофобный портландцемент**

Опыт бурения скважин и строительства других объектов в районах Западной Сибири показал, что потери цемента в период хранения достигают 10-20%. Основная причина потерь - гидратация цемента при длительном хранении в условиях влажного климата и его комкование. При этом без специальных восстановительных мероприятий цемент не пригоден для работы. В этой связи достаточно эффективным оказалось применение гидрофобных цементов, содержащих 0,06 - 0,3% гидрофобизирующих добавок (асидол, мылонафт, олеиновая кислота, петролатум и др.). Молекулы гидрофобизирующих веществ имеют ассиметричное строение и состоят из полярной и неполярной групп. Адсорбируясь на поверхности цементных зерен, молекулы ориентируются полярной группой к поверхности зерна, и неполярной группой наружу. Неполярные группы молекул обладают водоотталкивающими свойствами, поэтому цементные зерна не смачиваются водой и степень гигроскопичности цемента снижается, что определяет способность вяжущего сохранять свою активность при длительном хранении. Монополярные защитные пленки легко удаляются при перемешивании растворов, что обеспечивает их нормальное твердение. При-

существующие в цементе гидрофобизирующие вещества адсорбируются на поверхности новообразований, в результате чего в растворе увеличивается количество несвязанной воды и вследствие этого повышается подвижность цементного раствора. После затвердевания добавки откладываются в капиллярных порах цементного камня, уменьшая поверхностное натяжение на границе раздела фаз и величину капиллярного подсоса.

### **5.3 Сульфатостойкий портландцемент**

Для конструкций и сооружений, работающих в средах с повышенной сульфатной агрессией, разработан и достаточно широко применяется сульфатостойкий портландцемент. Он изготавливается из клинкера нормированного химико-минералогического состава и характеризуется повышенной сульфатостойкостью и пониженным тепловыделением в процессе схватывания и твердения. В сульфатостойком портландцементе ограничивается содержание трехкальциевого силиката до 50% и трехкальциевого алюмината до 5% при сумме минералов - плавней  $C_3A + C_4AF$  не более 22%. При таком химикоминералогическом составе цемента уменьшается возможность образования высокоосновной формы гидросульфоалюмината кальция (этtringита) под действием среды, содержащей сульфат-ионы.

Повышает сульфатостойкость и быстрое охлаждение портландцемента, так как при этом снижается содержание кристаллического  $C_3A$  и повышается количество стекловидной фазы. Положительно на сульфатостойкость влияет гидротермальная обработка в автоклавах, которая способствует образованию высокоосновных гидросиликатов и образованию гидрогранатов характеризующихся повышенной сульфатостойкостью.

## **6 СПЕЦИАЛЬНЫЕ ЦЕМЕНТЫ**

### **Вопросы для изучения**

- 6.1 Пуццолановый портландцемент.
- 6.2 Тампонажные материалы гидротермального твердения.
  - 6.2.1 Цементы на основе доменных шлаков.
    - 6.2.1.1 Шлакопортландцемент.
    - 6.2.1.2 Шлакопесчаные цементы совместного помола.
- 6.3 Специальные тампонажные материалы для высокотемпературных скважин.
  - 6.3.1 Песчанистый тампонажный портландцемент.
  - 6.3.2 Известково-кремнеземистые цементы.
  - 6.3.3 Белито-кремнеземистый цемент.
- 6.4 Глиноземистый цемент.

### **6.1 Пуццолановый портландцемент**

Пуццолановый портландцемент - гидравлическое вяжущее, твердеющее в воде и во влажных условиях, получаемое путем совместного измельчения клинкера, необходимого количества гипса и активной минеральной добавки в количестве более 20 %. В клинкере ограничивается содержание  $C_3A$  не более 8 %.

В практике бурения скважин пуццолановые цементы находят достаточно широкое применение. Получают их путем введения в портландцемент активных минеральных добавок при помоле клинкера или непосредственно перед цементированием.

Активными минеральными добавками называются тонкодисперсные материалы, содержащие кремнезем в активной форме - аморфизированном состоянии. Схема на рисунке 24 позволяет объяснить особенность аморфных тел: отсутствие строго определенной температуры плавления,



повышенную химическую активность и некоторые другие. Если кристаллический кремнезем вступает в реакцию с гидроксидом кальция только при повышенных температурах (более  $100^{\circ}\text{C}$ ), то активные разновидности кремнезема участвуют в реакциях с продуктами твердения портландцемента при более низких температурах, хотя для достаточно быстрого протекания реакций необходимы температуры выше  $50\text{-}70^{\circ}\text{C}$ .

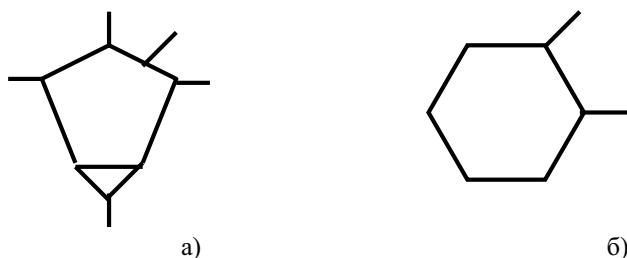


Рисунок 23 – Схема строения аморфного (а) и кристаллического (б) кремнезема

Таким образом, из высокоосновных продуктов гидратации трехкальцевого силиката и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образуются при достаточном количестве кремнезема гидросиликаты с пониженным соотношением  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  - низкоосновные гидросиликаты кальция.

В качестве активных минеральных добавок в пуццолановых цементах используются осадочные породы: трепел, диатомит, вулканический туф, пемза, золы от сжигания твердых топлив и др. Количество добавок варьируется от 20 до 45 %. Вследствие большой удельной поверхности пуццолановые цементы обладают большей водопотребностью по сравнению с обычным портландцементом. Темп набора прочности их замедлен, но рост прочности в благоприятных условиях продолжается дольше. Скорость твердения пуццолановых цементов возрастает с увеличением температуры. Лучший фазовый состав (пониженная основность продуктов

твердения) обуславливает лучшую сульфатостойкость камня из пуццолановых цементов по сравнению с обычным портландцементом.

Низкоосновные гидросиликаты обладают высокой степенью анизотричности кристаллов, которые обычно имеют форму вытянутых призм, волокон или тонких пластинок. Поэтому процесс структурообразования в цементной суспензии несколько ускорен, если химическая реакция образования гидросиликатов происходит достаточно быстро. Это наблюдается при тонкой дисперсности и высокой химической активности кремнеземистой добавки. Структура пуццолановых цементов более равномерная и мелкопористая, чем у портландцементов.

## **6.2 Тампонажные материалы гидротермального твердения**

### **6.2.1 Цементы на основе доменных шлаков**

Доменный шлак – это продукт, состоящий в основном из силикатов и алюминатов кальция. Он получается при производстве чугуна в доменной печи в виде расплава и затем охлаждается. При быстром охлаждении водой, паром или воздухом образуется гранулированный шлак, при медленном – комовый. Высокую гидравлическую активность доменный шлак приобретает при очень быстром охлаждении или грануляции водой.

Химико-минералогический состав шлака и способ его охлаждения определяют физико-механические свойства шлаковых цементов, сроки схватывания, плотность, растекаемость, прочность образующегося камня и т.д.

Свойства шлаковых цементов отличаются от свойств обычного портландцемента. Шлаковые цементы твердеют при повышенных температурах.

Для получения тампонажных растворов используются доменные гранулированные шлаки. Они входят в состав портландцементов (до 15 %),

шлакопортландцементов (до 60 %), сульфатношлаковых цементов (до 70 %) и шлакопесчаных тампонажных цементов (до 70 %). Кроме того, из них получают также шлакощелочные вяжущие вещества.

Шлаки содержат три из четырех основных оксидов портландцементного клинкера – CaO, SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание CaO в большинстве составляет 40 – 50 %, по сравнению с 60 – 70 % в портландцементном клинкере, а Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – отсутствует, так как выплавляется из шлаков в металлургическом процессе.

Условная характеристика шлаков – модули основности (*Mo*) и активности (*Ma*).

$$Mo = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3}$$

$$Ma = \frac{\%Al_2O_3}{\%SiO_2}$$

При  $Mo \geq 1$  шлаки называются основными, а при  $Mo \leq 1$  – кислыми. Чем выше модуль активности, тем выше гидравлические свойства и прочность камня.

Из-за низкого содержания оксида кальция минералы шлаков обладают незначительной химической активностью. Наиболее активный минерал шлаков β-C<sub>2</sub>, который способен к медленной гидратации при нормальных условиях.

Из всех шлаков только гранулированные с повышенным содержанием CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способны образовывать медленно твердеющие водные суспензии.

Процесс твердения шлаков связан с образованием тех же продуктов гидратации, что и у портландцемента, однако из-за низкой основности – гидроксид кальция в свободном виде практически не образуется, присутствуют низкоосновные гидросиликаты кальция, гидрогранаты, а так же гидрат геленита (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Для ускорения гидратации и тверде-

ния цементов на шлаковой основе применяют химическую активацию путем введения щелочей и сульфатов, обычно в виде оксида или гидроксида кальция и гипса. Широко используются для активации и растворимые силикаты щелочных металлов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , а также карбоната натрия и калия.

Введение щелочей ускоряет растворение шлакового стекла, имеющего кислый характер. При добавке гипса (сульфатная активация) образуются гидросульфалоуминаты кальция различной основности, ускоряющие процесс структурообразования.

Для активации твердения шлаков также используют добавку портландцемента, поставляющего  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при гидратации алита. В таблице 2 представлены данные об изменении сроков схватывания шлаковых растворов с различным содержанием портландцемента. Шлаковый раствор при температуре  $22\text{ }^\circ\text{C}$  весьма медленно схватывается. Добавление 10 % портландцемента приводит к резкому сокращению сроков схватывания раствора, причем основную роль при этом играет портландцемент. Дальнейшее увеличение его количества в растворе способствует незначительному последовательному ускорению процессов схватывания.

Таблица 2 - Изменение сроков схватывания шлакопортландцемента при температуре  $22\text{ }^\circ\text{C}$

Состав раствора, %			Сроки схватывания, мин	
Шлак	Цемент	Вода	начало	конец
100	0	29	3600	3840
90	10	29	410	480
80	20	29	410	460
70	30	30	400	460
50	50	30	360	430
30	70	46	325	410
10	90	40	300	395
0	0	40	300	395

Наиболее активный катализатор твердения шлаков – температура. При температурах выше 120 °С, даже малоактивные минералы, способны к гидратации и твердению, поэтому основное применение шлаковые цементы находят при цементировании высокотемпературных скважин.

Шлаковые цементы обладают повышенной коррозионной устойчивостью к воздействию агрессивных пластовых флюидов из-за низкого содержания гидроксида кальция в продуктах твердения и отсутствия оксида железа.

### **6.2.1.1 Шлакопортландцемент**

Шлакопортландцементом называют гидравлическое вяжущее вещество, получаемое совместным помолом портландцементного клинкера, гранулированных доменных шлаков и необходимого количества гипса. Содержание доменного гранулированного шлака в вяжущем составляет 30-60 %. Допускается замена части шлака активными минеральными добавками (до 15 %). При помоле цемента добавляют гипс в количестве, необходимом для регулирования сроков схватывания и исходя из того, чтобы содержание SO<sub>3</sub> в шлакопортландцементе было не более 3,5 %.

Шлакопортландцемент в цементном тесте в сравнении с обычным портландцементом отличается меньшей водопотребностью и несколько замедленными сроками схватывания. Активность, а следовательно, и марка шлакопортландцемента тем выше, чем больше активность шлаков, чем выше тонкость помола и чем меньше в цементе шлака.

Шлакопортландцементы по сравнению с обычными портландцементами в процессе гидратации выделяют меньше тепла и цементный камень характеризуется большей водо- и сульфатостойкостью за счет уменьшения клинкерной части камня и меньшего количества свободного Ca(OH)<sub>2</sub>.

### **6.2.1.2 Шлакопесчаные цементы совместного помола**

Для крепления высокотемпературных скважин сотрудниками ВНИИКрнефть разработано несколько видов тампонажных материалов на основе доменных гранулированных шлаков и кварцевого песка. Эти цементы под маркой ШПЦС-120 и ШПЦС-200 (шлакопесчаный цемент совместного помола). Цифры 120 и 200 обозначают температуру испытания по техническим условиям. Рекомендуемый диапазон температур применения для ШПЦС-120 – (80 - 160 °С), а для ШПЦС-200 – (160-250 °С). Цемент ШПЦС-120 отличается от ШПЦС-200 повышенной активностью вследствие добавки до 10% портландцемента. Содержание песка в этих цементах составляет 20-40% и соотношение  $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 0,6-0,8$ .

Указанный состав сырьевых компонентов обеспечивает оптимальный фазовый состав продуктов твердения, благодаря чему цементный камень является стойким к действию большинства агрессивных пластовых флюидов.

Для крепления нефтяных и газовых скважин в условиях аномальных пластовых давлений разработаны утяжеленные и облегченные цементы на шлаковой основе (УЩЦ-120, УЩЦ-200, ОЩЦ-120, ОЩЦ-200).

Один из основных недостатков шлаковых цементов - их высокая седиментация и непостоянство по составу от плавки к плавке. Эти факторы накладывают определенные ограничения на применение названных цементов.

### **6.3 Специальные тампонажные материалы для высокотемпературных скважин**

Тампонажные цементы на основе портландцемента являются эффективными до температур 90-100 °С. При более высоких температурах изоляционные свойства камня на основе портландцемента резко ухудшаются.

Для крепления высокотемпературных скважин используются специальные цементы с повышенным содержанием кремнезема и малоактивных минералов. Повышение температуры твердения усиливает гидратацию малоактивных фаз, повышает растворимость кремнезема и при этом реализуется возможность протекания химических реакций между кальцием и кремнийсодержащими компонентами с образованием гидросиликатов кальция.

Кроме цементов на основе доменных шлаков, для крепления высокотемпературных скважин используют песчанистый тампонажный портландцемент, известково-кремнеземистые вяжущие и белито-кремнеземистый цемент.

### **6.3.1 Песчанистый тампонажный портландцемент**

Песчанистые цементы применяются для крепления высокотемпературных скважин при повышенной агрессивности пластовых флюидов. Этот вид тампонажного материала получают добавкой 25 – 75 % кварцевого песка к тампонажному портландцементу. Крупность песка 0,3 - 0,6 мм. К их недостаткам следует отнести низкую седиментационную устойчивость растворов.

### **6.3.2 Известково-кремнеземистые цементы**

Известково-кремнеземистые вяжущие представляют собой смесь известкового компонента с тонкодисперсным кремнеземом. Для крепления скважин применяются вяжущие, разработанные в Российском государственном нефтегазовом университете им. И.М.Губкина, Тюменском государственном нефтегазовом университете, Уфимском государственном нефтяном техническом университете и др. В качестве известкового компонента в них используются гашеная известь, термически обработанный твердый остаток отходов содового производства и др. Мольное соотношение  $\text{CaO/SiO}_2 = 0,3-0,8$ . Данные вяжущие представители вяжущих гидротер-

мального твердения. В основе твердения известково-кремнеземистых вяжущих лежат процессы химического взаимодействия в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . При нормальных температурах они не твердеют вследствие низкой растворимости кремнезема. С повышением температуры растворимость кремнезема возрастает, в то время как растворимость извести несколько падает. При температурах - около  $150^\circ\text{C}$  растворимость  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  примерно одинакова. В силу того, что оба компонента находятся в растворе, реализуется возможность протекания реакций между ними.

Поскольку продукты реакции – гидросиликаты имеют меньшую растворимость, чем исходные продукты, то раствор становится пересыщенным по отношению к конечному продукту. Из пересыщенного раствора (при определенной степени пересыщения) на поверхности твердой фазы и в объеме образуются зародыши новой фазы – кристаллогидраты, накопление и рост которых приводит к образованию прочного искусственного камня.

Прочность камня на основе известково – кремнеземистых вяжущих определяется количеством гидросиликатной связки и прочностью продуктов гидратации. Вероятность образования гидросиликатов различной основности определяется соотношением  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$  в объеме раствора, которое определяется скоростью их поступления в раствор.

Скорость растворения компонентов описывается уравнениями:

$$-\frac{dm_s}{dt} = K_s \cdot S_s \cdot (C_{os} - C_s)$$

$$K_s = K_{os} \cdot e^{-E/RT}$$

$$-\frac{dm_c}{dt} = K_c \cdot S_c \cdot (C_{oc} - C_c)$$

$$K_c = K_{oc} \cdot e^{-E/RT}$$

где  $K$  – константа скорости растворения;

$S$  – удельная поверхность исходного вяжущего;

$C$  – текущая концентрация;



$E$  – энергия активации;

$T$  – температура;

Индекс  $S$  относится к кремнезёму, а индекс  $C$  к кальцийсодержащему компоненту.

Когда  $\frac{dm_s}{dt} \geq \frac{dm_c}{dt}$  в продуктах твердения более вероятно образование низкоосновных гидросиликатов.

Анализ уравнений показывает, что скорость поступления кремнезёмистого компонента определяется его удельной поверхностью  $S_s$ , растворимостью  $K_{OS}$ , и константой скорости растворения  $K_{OS}$ . Два последних показателя резко возрастают с ростом температуры. Несмотря на то, что растворимость  $SiO_2$  с ростом температуры превышает растворимость  $CaO$ , скорость растворения  $CaO$  намного выше, чем скорость растворения  $SiO_2$ , поэтому реакция взаимодействия происходит вблизи поверхности песка, и основность продуктов твердения становится выше расчётной. Вследствие этих же причин лимитирующей стадией всего процесса твердения является скорость поступления кремнезёма в раствор. Поэтому, для ускорения твердения вяжущего при постоянной температуре, необходимо использовать более тонкодисперсный кремнезёмистый компонент. Камень на их основе приобретает достаточную прочность уже после 7-12 часов твердения. Продукты твердения представлены низкоосновными гидросиликатами кальция типа  $CSH(\beta)$ .

Основность продуктов твердения можно существенно понизить, ограничив количество известкового компонента. Наиболее рациональный путь уменьшения скорости поступления  $CaO$  в раствор - замена части или всей известки белитовой фазой, имеющей меньшую скорость растворения и гидратации, чем чистый  $CaO$ . Этот вариант успешно реализован в белито-кремнезёмистых цементах.

### 6.3.3 Белито-кремнеземистый цемент (БКЦ)

Белито-кремнеземистый цемент содержит в своем составе главным образом измельченные белит и кварцевый песок. В качестве белитосодержащего компонента используются нефелиновый шлам и некоторые другие отходы промышленных производств. Содержание песка в вяжущем назначается из условия обеспечения мольного соотношения.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  равным 0,8-1,0. Вследствие меньшей скорости растворения белита по сравнению с известью образование низкоосновных гидросиликатов кальция происходит при больших значениях  $C/S$ , чем в известково-кремнеземистых цементах.

В результате гидратации белита в присутствии кремнезема основность продуктов гидратации понижается из-за связывания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и понижения щелочности среды. Такой процесс гидратации обуславливает медленное схватывание раствора на основе БКЦ при высоких температурах, что позволяет применять его без замедлителей при температурах до  $180 - 200^\circ\text{C}$ .

Недостатками выпускаемых БКЦ являются низкая седиментационная устойчивость растворов на их основе, усадочные деформации в процессе твердения, неоднородность и непостоянство состава, недостаточное содержание белитовой фазы, ограниченность сырьевых ресурсов. Сотрудниками Тюменского государственного нефтегазового и Уфимского технического нефтяного университетов и производственного объединения "Со-да" разработана технология получения БКЦ из отходов содового производства и кремнезема путем их совместного обжига. Полученное вяжущее имеет повышенную седиментационную устойчивость, его твердение сопровождается расширением.

#### 6.4 Глиноземистый цемент

Глиноземистым цементом называется быстротвердеющее в воде и на воздухе высокопрочное вяжущее, основные свойства которого определяются преобладанием в его составе низкоосновных алюминатов кальция.

Сырьем при производстве глиноземистого цемента являются известняки, мел, бокситы и др., содержащие оксиды кальция и алюминия. При этом в составе ограничивается содержание оксидов магния, железа, кремния и т.п. Получают путем плавления и спекания указанных материалов.

Минералом, определяющим основные свойства глиноземистого цемента, является моноалюминат кальция  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . В высокоглиноземистом цементе эту роль выполняет  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Минерал  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  в небольших количествах присутствует, главным образом, в цементах, получаемых методом плавления и характеризующихся повышенным содержанием  $\text{CaO}$ . Для него показательны быстрое схватывание, но меньшая прочность, чем у  $\text{CA}$ , в его кристаллическую решетку могут внедряться ионы железа и галогенов, прежде всего, фтора, при этом прочностные свойства минерала улучшаются.

$\text{CA}_2$  медленно схватывается и медленно твердеет. В присутствии  $\text{CA}$  прочность  $\text{CA}_2$  повышается во все сроки твердения. По данным Кузнецовой Т.В. наиболее оптимальным в глиноземистом цементе является наличие обоих минералов в соотношениях  $\text{CA}_2:\text{CA} = 4:1$ . Оксид кремния в глиноземистом цементе образует при повышенном содержании  $\text{CaO}$  – двухкальциевый силикат, а при пониженном – геленит, соединение практически инертное. Другие оксиды в большинстве своем вредны и поэтому их содержание в клинкере стараются ограничить. Таким образом, гидравлически активная часть глиноземистых цементов – это алюминаты кальция. При взаимодействии с водой они образуют гидроалюминаты различной основности и гель гидроксида алюминия. Скорость кристаллизации гидроалюминатов кальция значительно больше, чем гидросиликатов. В силу

этого затвердевший камень глиноземистого цемента содержит значительно больше кристаллической части, чем портландцемент.

Таким образом, фазовый состав продуктов твердения глиноземистых цементов любого состава представлен гидроалюминатами кальция различной основности. Основность продуктов гидратации существенным образом зависит от температуры твердения, при ее повышении основность гидроалюминатов возрастает. При гидратации глиноземистых цементов рН среда ниже, чем при гидратации портландцемента. Скорость реакций гидратации и ее завершенность зависит от водоцементного отношения, температуры и влажности окружающей среды, а также присутствия в среде веществ, ускоряющих или замедляющих гидратацию. С течением времени состав гидроалюминатов обогащается оксидом кальция и выделяется дополнительные количества гидроксида алюминия.

Большая скорость гидратации безводных соединений глиноземистого цемента приводит также к тому, что с течением времени быстро иссякает количество материала, способного содействовать самозалечиванию, возникающих при перекристаллизации дефектов цементного камня и прочность его уже не восстанавливается. В результате этого через несколько лет твердения наступает сброс прочности камня, достигающий 40-60% первоначальной прочности.

Чем выше температура и влажность окружающей среды, тем быстрее протекают эти процессы и тем скорее начинается сброс прочности. Наоборот, в условиях низких температур (менее 15-20 °С) в течение десятков лет деструктивные изменения в камне отсутствуют.

Характерной особенностью глиноземистого цемента является большая скорость тепловыделения, хотя общее количество выделяемого тепла находится примерно в тех же пределах, что и у портландцемента (254-336 Дж/г). Большая часть тепла выделяется впервые 10-15 час гидратации. Интенсивное тепловыделение продолжается примерно до 3 суток. Быстрое

выделение тепла ведет к повышению температуры в камне, что играет положительную и отрицательную роль в процессах твердения. Преимущества этого свойства цемента проявляются при цементировании интервалов многолетнемерзлых пород путем ускорения процесса твердения. Однако тепловыделение приводит к растеплению горных пород и может вызвать кавернообразование. Кроме того, саморазогрев камня в нормальных условиях твердения обуславливает сбросы прочности, особенно значительно во влажных условиях.

Камень из глиноземистого цемента обладает повышенной стойкостью против многих агрессивных агентов (сульфат ионов, угольной кислоты, сероводород содержащих газов и т. д.). Это объясняется образованием на частицах цемента и гидроалюминатов кальция пленки из гидроксида алюминия. Растворы карбонатов щелочей и гидроксиды щелочей разрушают камень глиноземистого цемента.

## **7 ТРЕБОВАНИЯ К ТАМПОНАЖНЫМ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТАМ (ГОСТЫ)**

### **Вопросы для изучения**

7.1 Классификация ПЦТ по вещественному составу.

7.2 Тампонажные материалы и хим. реагенты согласно классификации API.

7.3 Другие стандарты для портландцементов тампонажных.

### **7.1 Классификация ПЦТ по вещественному составу**

Стандарт ГОСТ 1581-96 распространяется на тампонажные портландцементы, изготавливаемые на основе портландцементного клинкера и предназначенные для цементирования нефтяных, газовых и других скважин [1]. Стандарт унифицирован со стандартом Американского нефтяного института API Specification 10A (1) в части цементов типов I-G и I-H, соответствующих по техническим требованиям цементам типов G и H Американского стандарта, пользующимся большим спросом на мировом рынке.

**По вещественному составу цементы подразделяют на следующие типы:**

I – тампонажный портландцемент бездобавочный;

I-G - тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированным требованиями при водоцементном отношении, равном 0,44 ГОСТ 26798.1 [17];

I-H – тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,38 ГОСТ 26798.1 [17];

II – тампонажный портландцемент с минеральными добавками;

III- тампонажный портландцемент со специальными добавками, регулирующими плотность цементного теста 8 ГОСТ 1581-96

**По плотности цементного теста цемент типа III подразделяют на:**

- облепченный (ОБ);
- утяжеленный (УТ).

**По температуре применения цементы типов I, II, III подразделяют на цементы, предназначенные для:**

- низких и нормальных температур (15-50) °С;
- умеренных температур (51-100) °С;
- повышенных температур (100-150) °С.

**По сульфатостойкости цементы подразделяют на:**

а) типы I, II, III

- обычный (требования по сульфатостойкости не предъявляют);
- сульфатостойкий (СС);

б) типы I-G и I-H

- высокой сульфатостойкости(СС-1);
- умеренной сульфатостойкости (СС-2).

**Условное обозначение цемента должно состоять из:**

- буквенных обозначений цемента: ПЦТ – портландцемент тампонажный;

- обозначение типа цемента;
- обозначение сульфатостойкого цемента;
- обозначение средней плотности для цемента типа III – по таблице

3;

- обозначение максимальной температуры применения цемента;
- обозначение гидрофобизации или пластификации цемента – ГФ

или ПЛ;

- обозначение стандарта ГОСТ-1581-96.

Таблица 3 – Обозначение средней плотности для цемента типа III

Значение плотности цементного теста для цемента типа III, кг/м <sup>3</sup>			
облегченного		утяжеленного	
обозначение средней плот- ности	плотность ±40	обозначение средней плот- ности	плотность ±40
Об 4	1400	Ут 0	2000
Об 5	1500	Ут 1	2100
Об 6	1600	Ут 2	2200
		Ут 3	2300

### Примеры условных обозначений

1 Портландцемент тампонажный с минеральными добавками сульфатостойкий для низких и нормальных температур

*ПЦТ II-CC-50 ГОСТ 1581-96*

2 Портландцемент тампонажный бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,44, умеренной сульфатостойкости

*ПЦТ I-G-CC-2 ГОСТ 1581-96*

3 Портландцемент тампонажный со специальными добавками облегченной плотностью 1,53 г/см<sup>3</sup>, для умеренных температур гидрофобизированный

*ПЦТ III-Об 5-100-ГФ ГОСТ 1581-96*

## 7.2 Тампонажные материалы и химреагенты согласно классификации API

В настоящее время большинство тампонажных цемента, используемых в мировой нефтяной промышленности, произведены в соответствии с требованиями Американского института Нефти для классов G и H. Эти классы цемента наиболее предпочтительны, т.к. они особенно хороши в геологически трудных (с высокой температурой и очень глубокие)



скважин. Эти цементы имеют стабильное качество, не содержат добавок, обеспечивают безопасное цементирование.

Для цементирования нефтяных и газовых скважин в США в качестве базового цемента используется портландцемент - чистый или с примесями [19].

Такие тампонажные материалы подразделяются на девять основных классов (А, В, С, D, E, F, G, H, I) по следующим признакам: приблизительный интервал глубин и оптимальные температуры использования, сульфатостойкость соответствующего класса.

Дополнительные требования в тампонажном растворе таковы:

- максимальная седиментация для цементов классов G и H не должна превышать 1,4 %;
- прочность на сжатие камня из цемента класса I через 7 сут. не должна быть ниже, чем через 1 сут. твердения.

Время твердения растворов обусловлено продолжительностью процесса цементирования с запасом 25 %. Для цементов классов G и H задается минимальное время затвердения, которое составляет 2 ч.

Давление при проведении измерений времени затвердения должно соответствовать гидростатическому давлению, которое создается столбом цементного раствора с определенной плотностью.

Для цементирования скважин со сложными геолого-техническими условиями, которым не соответствуют портландцемент по классификации API, используются специальные цементы.

К специальным цементам относятся следующие:

1 Облегченные тампонажные материалы, в частности, пуццолановый цемент (изготавливается путем совместного помола портландцементного клинкера и пуццолана), цементно-зольные смеси, пуццоланово-известковый и зольно-известковый цементы.

Существуют также методы образования сверхлегких тампонажных растворов ( $\rho < 1250 \text{ кг/м}^3$ ). Такая низкая плотность тампонажного раствора достигается путем насыщения его пустотными микросферами или сжатым азотом при предварительной его обработке ПАВ, стабилизирующим пену.

2 Утяжеленные тампонажные материалы, которые образуются двумя способами:

- введением примеси утяжелителя, в частности, песка, барита, ильменита, гематитовой руды;

- снижением водоцементного отношения с сохранением подвижности тампонажного раствора за счет введения в него пластификаторов.

### 3. Расширяющиеся цементы.

Расширение в специальных цементах, которые изготавливаются в США, обусловлено образованием в процессе гидратации гидросульфаминов типа этtringита. Абсолютная величина расширения не должна превышать 0,5 %.

Существует три основных типа расширяющихся цементов:

- 1) тип К - смесь порландцемента с сульфамином кальция;

- 2) тип S - порландцемент (класс А) с повышенным содержанием  $C_3A$  и примесью  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ;

- 3) тип М - порландцемент (класс А) с незначительной примесью кислотостойкого цемента.

К специальным цементам также относят:

- цементы с примесью латекса (латекс-цементы); они отличаются низкой водоотдачей, улучшенными реологическими параметрами, а цементный камень приобретает высокую упругость;

- порландцемента с примесью бентонита (8-25 %) и пластификаторов (лигносульфоната); такие составы имеют низкую водоотдачу и относятся к облегченным цементам;

- солевые гелцементы, которые изготавливаются из портландцемент-та, бентонита (12-16 %), соли (например, NaCl), лигносульфоната кальция (0,1-1,5 %); они отличаются пониженной вязкостью и используются для цементирования солевых отложений.

Для регулирования свойств тампонажных растворов используются:

- ускорители твердения: хлористый кальций, хлористый натрий, кремнекислый натрий и другие неорганические ускорители;

- замедлители твердения для низких температур: MRL-1, (3), (L); HR-4, (7), (6L); D-13 (81); R-5; WR-1, (2), (L1). для высоких и сверхвысоких температур MHR-8, (9), (L); HR-12, (15), (13L); D-28, (29); R-11, (15L); M-6; WR-6, (7); такие замедлители относятся к лигносульфонатам, органическим кислотам, производным целлюлозы, боратам и др.;

- пластификаторы MCD-3, (4) (L); TF-3, (4), (5); D-30, (31), (45), (65), (80), (31L); CFR-1, (2) и др.; пластификаторы марки CFR одновременно являются замедлителями твердения; большинство пластификаторов представляют собой модифицированные лигносульфонаты и низкомолекулярные водорастворимые смолы;

- вещества понижающие водоотдачу: MFL-4, (5), (7); Халад 9, (14); D-19, (22), (59), (60); CF-1, (2), R-6 и др.. В основном это производные целлюлозы.

### **7.3 Другие стандарты для портландцементов тампонажных**

Для цементирования скважин также применяют тампонажные материалы (таблица 4), удовлетворяющие требованиям соответствующих стандартов.

Таблица 4 - Тампонажные цементы

Цемент	Обозначение	Стандарт
1	2	3
Цементы глиноземистые и высокоглиноземистые	ГЦ ВГЦ II ВГЦ III	ГОСТ 969-91
Шлакопортландцемент	ШПЦ	ГОСТ 10178-85
Цемент гипсоглиноземистый расширяющийся	ГЦР	ГОСТ 11052-74
Цементы сульфатостойкие: сульфатостойкий портландцемент марка 400 сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками (до 20%) марка 400 марка 500 сульфатостойкий шлакопортландцемент марка 300 марка 400 пуццолановый портландцемент марка 300 марка 400	ССПЦ400  ССПЦ400-Д20 ССПЦ500-Д20  ССШПЦ300 ССШПЦ400  ППЦ300 ППЦ400	ГОСТ 22266-94
Цемент тампонажный термосолеустойкий	ЦТТ-160	ТУ 39-00147001-10-97
Цемент тампонажный термостойкий утяжеленный	ЦТТУ-1-160	ТУ 39-00147001-170-97
Цемент тампонажный термостойкий облегченный ( $\rho=1260 - 1450$ )	ЦТТО-1-160	ТУ 39-00147001-170-97
Цемент тампонажный термостойкий облегченный ( $\rho=1450 - 1550$ )	ЦТТО-1-160	ТУ 39-00147001-170-97
Цемент тампонажный для циклических меняющихся температур	ЦТПН	ТУ 39-0147001-081-92

## **8 ДОБАВКИ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОИСТВ ТАМПО- НАЖНОГО РАСТВОРА (КАМНЯ)**

### **Вопросы для изучения**

8.1 Добавки для регулирования скорости твердения тампонажного раствора.

8.1.1 Механизм действия добавок, регулирующих скорость твердения.

8.1.2 Классификация добавок, регулирующих скорость твердения.

8.2 Добавки, регулирующие плотность тампонажного раствора.

8.2.1 Облегчающие добавки.

8.2.2 Утяжеляющие добавки.

8.3 Добавки, увеличивающие объем цементного камня.

8.4 Добавки, регулирующие фильтрационные свойства тампонажных растворов.

8.5 Добавки, регулирующие реологические свойства тампонажного раствора.

8.6 Добавки для повышения деформативной стойкости цементного камня.

### **8.1 Добавки для регулирования скорости твердения тампонаж- ного раствора**

#### **8.1.1 Механизм действия добавок, регулирующих скорость твер- дения**

Механизм воздействия добавок в тампонажный раствор весьма сложен, отдельные его аспекты еще полностью не выяснены. Попытки объяснения влияния различных добавок зачастую противоречат друг другу и не раскрывают природы процесса. Поэтому они не могут служить основанием при разработке методики универсального подхода к регулированию процессов структурообразования и обоснования выбора реагентов. Это обу-

словлено, прежде всего, отсутствием единого мнения относительно механизма твердения, значительным влиянием условий исследований и другими факторами.

Исследованиями Ребиндера показана возможность управления процессами структурообразования при схватывании и твердении добавками ПАВ и электролитами.

ПАВ изменяют течение всего процесса твердения. В начальный период гидратации они повышают растворимость исходных частиц цемента за счет их химического диспергирования и пептизации. При коллоидации, когда дальнейшее растворение частиц в насыщенном растворе замедляется, ПАВ, образуя адсорбционные пленки на поверхности исходного материала, замедляют их гидратацию, а на поверхности новообразований изменяют величину силы взаимодействия между частицами новообразований и тем самым изменяют в ту или иную сторону скорость образования кристаллизационной структуры.

Ускорение сроков схватывания под действием электролитов некоторыми исследователями объясняется коагуляционным действием за счет изменения двойного электрического слоя. Так, например, Аяпов У. С. считает, что главная причина ускорения сроков схватывания при введении электролитов - это повышение концентрации коагуляционных катионов  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  и т.п. Механизм этого явления представляется следующим образом: неорганические электролиты образуют на поверхностях зерен вяжущего ионные оболочки, толщина и заряд которых определяется как концентрацией ионов в жидкой фазе, так и их свойствами и, в первую очередь валентностью. С увеличением содержания электролитов  $\xi$  - потенциал уменьшается, цементные частицы коагулируют.

По мнению Ребиндера, действие электролитов сводится не только к уменьшению  $\xi$  - потенциала. Они влияют и на растворимость новообразований, а следовательно, на пересыщение и кинетику кристаллизации, либо

непосредственно участвуют в химическом процессе гидратации с возникновением новых высоководонасыщенных комплексных гидратов, образование которых интенсифицирует диспергирование и ускоряет твердение.

Так установлено, что  $\text{CaCl}_2$  ускоряет процесс гидратации и структурообразование силикатов кальция, не вступая с ними в химическое взаимодействие. Его влияние объясняется снижением величины метастабильной растворимости силикатов кальция, а на процессы структурообразования алюминатов кальция - образованием нового соединения гидрохлоралюмината кальция. Аналогичное положение отмечено и для хлоридов калия и натрия.

В. Эйтель отмечает, что ускорители, и в частности хлорид кальция, понижают концентрации ионов гидроксила в растворе и усиливают растворимость реагирующих силикатов и алюминатов, в результате чего происходит быстрое осаждение частиц. Небольшие добавки  $\text{CaCl}_2$  оказывают замедляющее действие за счет образования двойной комплексной соли.

Результатами исследований установлено, что скорость твердения сокращается:

- вследствие нейтрализации щелочей, содержащихся в цементе;
- снижения пересыщения гипсом под действием добавок - готовых центров кристаллизации;

- образования комплексных солей алюминатов кальция;

- катализа образования гидросульфалюмината;

- модифицированной кристаллизации  $\text{C}_3\text{АН}_6$

Замедление же процессов твердения будет происходить:

- в результате повышения pH 12;

- пересыщения раствора гипсом;

- образования нерастворимых соединений на поверхности цементных частиц и новообразований;

- модифицирования кристаллизации  $\text{C}_3\text{АН}$ .

Установлено, что ускорение в основном обусловлено: коагулирующим воздействием вводимых ионов; интенсификацией растворимости клинкерных, минералов; образованием новых центров кристаллизации, снижением рН среды.

Замедление определяется в основном поверхностной активностью замедлителей. Под этим понимается способность молекул или ионов этих реагентов адсорбироваться под действием меж- и внутримолекулярных сил у поверхности раздела фаз. Абсорбция может быть как физическая так и химическая. Первая обусловлена Ван-дер-ваальсовыми силами, вторая - ионными и ковалентными связями. Образующиеся соединения блокируют активные центры дисперсной фазы и тормозят процессы схватывания и твердения.

В результате исследований механизма физико-химического воздействия добавок на гидратационное твердение вяжущих материалов предложен ряд их классификаций. Так, например, В. Гансенем, замедлители классифицируются на:

- крахмал или продукт целлюлозы, сахара;
- оксикислоты и их смеси.

Основываясь на том, что все рассмотренные вещества содержат группу НО-С-Н, он делает вывод, что благодаря ей, эти органические соединения действуют как замедлители. Механизм их влияния он также объясняет возникновением защитного слоя на поверхности алюминатов и силикатов кальция, препятствующий реакции с водой.

Стейнер Г. большую роль отводит в образовании защитного слоя группе ОН. На примере спиртов, сахаров и других добавок, он показал возрастание эффективности замедлителей с увеличением числа групп ОН в составе их молекул.

Вивнак Г. и Таплин Д. дополняют влияние замедлителей карбоксильной группой. По их мнению, органические замедлители проявляют



высокую активность при наличии в молекуле, двух атомов кислорода, связанных с близлежащими атомами углерода следующим образом HO-C-C = O. При этом они не делают различия между тем как атом кислорода связан с атомом углерода. В одном случае входит в состав карбоксильной, в другом - альдегидной групп.

Каких либо детальных исследований по подтверждению своих выводов они не приводят, не дано объяснение различной активности реагентов, содержащих группу HO-C-C-H. Не объяснено отсутствие замедляющего действия щавелевой и молочной кислоты, нет анализа между вводимыми реагентами и продуктами твердения и, поэтому эти исследования широкого развития не получили

Рахимбаев Ш. М и Баш С. М. предложили также классифицировать добавки по составу функциональных групп, но получилось, что в одной группе располагаются вещества, отличающиеся по составу, свойствам, эффективности и поэтому эта классификация тоже оказалась не приемлемой.

Анализ литературных данных позволяет установить, что механизм замедления в основном объясняется образованием защитного слоя и при этом значительную роль играют внутриклеточные соединения, интенсивность которых обуславливается характером связей, возникающих между ними и реакционноспособными ионами кристаллической решетки клинкерных минералов. Наиболее важные характеристики иона - комплексообразователя это его размер, потенциал и электронная конфигурация. В зависимости от этих параметров он способен группировать вокруг себя атомы, ионы или молекулы, называемые лигандами или аддендами.

Комплексные соединения, в состав которых входят циклические группировки, включающие комплексообразователь, называются хелатными (клешневидными). Внутриклеточные соединения, полученные в результате взаимодействия Ca, Al, Si, Fe цементных частиц с молекулами органических замедлителей схватывания, представляет собой хелаты, поли-

дентатные лиганды которых содержат группы, способные сочетаться с ионо-комплексообразователем одновременно двумя видами связей. Одни образованы за счет сил главной валентности с замещением катиона. К таким группам относятся карбоксильная, сульфоновая, в некоторых случаях аминные (первичная и вторичная) группы. Другие - благодаря побочным валентностям, без замещения катиона. Это группы: спиртовый гидроксил, карбоксильная и т. д.

Устойчивость внутрикомплексного соединения зависит от величины и сопряженности цикла. Из них энергетически выгодны те, у которых сохраняются нормальные валентные углы и длины связей. Таким образом, устойчивость внутрикомплексных соединений зависит от пространственного построения циклов, числа членов в них, активности и количества групп, сочетающихся с центральным ионом силами главных и побочных валентностей. Замедлители схватывания, как правило, взаимодействуют с основными ионами минералов клинкера за счет карбоксильных, гидроксильных, аминных и амидных групп. Причем одна и та же группа может сочетаться с ионом комплексообразователя несколькими входящими в ее состав функциональными группами, образуя хелатные группы. Общее число связей называется координационным числом. На процесс комплексообразования существенное влияние оказывают пространственные факторы - размеры ионов, степень свободы пространственного перемещения функциональных групп и т.д. Учитывая изложенное, а также энергетическое состояние комплексообразующих атомов Мариампольским Н. А. было показано:

1. Конфигурация молекул, расстояние между реакционноспособными атомами функциональных групп и звеньев главной цепи определяет способность вещества замедлять схватывание цементных растворов.

2. Замедляющий эффект проявляется во взаимодействии молекул реагирующего вещества с активными центрами кристаллической решетки

за счет сил связей. Интенсивность действия реагента зависит от прочности образующих хемосорбционных хелатных соединений.

3. Наиболее благоприятным сочетанием групп в молекуле алифатического строения являются -СНОН-СНОН-ССОН, -СНОН-СН<sub>2</sub>-СООН, -СООН-СН-СООН.

С увеличением числа звеньев -НСООН- эффективность замедляющего действия оксикислот повышается. Включение в цепь вместо ионоактивных мостиков -СН<sub>2</sub>- звеньев, содержащих кислород и азот повышает активность добавки.

4. Алифатические соединения, в составе которых имеются только гидроксилы (спирты) не могут служить в качестве замедлителей. Положение изменяется, если в молекуле содержится карбоксильная группа (сахара).

Вещества ароматического строения обеспечивает высокую эффективность замедления. При наличии карбоксиллов, а также дополнительной гидроксильной аминной, амидной, карбоксильной групп. Увеличение числа ароматических ядер с указанными функциональными группами повышает активность реагента.

5. Вещества, являвшиеся эффективными заменителями, как правило, отличаются способностью к образованию прочных внутрикомплексных соединений.

Изложенное послужило основой для классификации замедлителей на следующие 8 групп:

1. Оксиаминоалкилфосфоновые кислоты (оксиэтилы, дендифосфоновая, нитрилотриметилфосфоновая и их соли, образующие при гидратации минералов клинкера прочные клешневидные внутрикомплексные соединения - хелаты).

2. Окси, аминокислоты (виннокаменная, лимонная триоксиглутаровая, глюконовая, этилендиаминтетрауксусная и их соли - образуют также хелаты).

3. Сахара, которые за счет большого числа связей образуют вокруг зерен вяжущего пленки значительной прочности.

4. Фосфаты, бораты - реагирующие и связывающие с продуктами гидратации, так же как и органические вещества предыдущей группы, в основном благодаря наличию в составе гидроксильных групп.

5. Природные и синтетические танниновые реагенты, продукты на основе лигнина (ПФЛК, сулькор, пекор, синтан-5, нитролигнин, ССБ), способные так же как и многоосновные окси и аминокислоты сочетаться с продуктами гидратации во внутрикомплексные производные.

6. Высокомолекулярные соединения - крахмал, КМЦ, полиакрилонитрил и другие подобные им, так называемые защитные полимеры, создающие вязкие слои на поверхности частиц, которые являются барьером для проникновения воды.

7. Двуводный гипс, и некоторые другие соединения кальция, которые сочетаются с гидратами клинкера в комплексные соли и образуют пленки на частицах.

8. ПА мылообразные вещества (сульфанол ОП-Ю) значительно снижающие межфазовое натяжение и адсорбирующиеся на цементных зернах.

### **8.1.2 Классификация добавок, регулирующих скорость твердения**

Исходя из механизма действия добавки делятся на четыре класса: первый - добавки, изменяющие растворимость вяжущих веществ и не вступающие с ними в химическую реакцию; второй - добавки, реагирующие с вяжущим с образованием труднорастворимых или малодиссоции-

рующих соединений; третий - добавки - готовые центры кристаллизации; четвертый - добавки, адсорбирующиеся на поверхности зерен вяжущих.

#### **8.1.2.1 Добавки первого класса**

Добавки первого класса можно разделить на две группы. К первой относятся соли, не содержащие одноименных с вяжущим ионов. В качестве примера нами уже рассматривалось влияние поваренной соли на твердение гипса. Подобным же эффектом по отношению к силикатной части портландцемента обладают хлориды натрия и калия, азотнокислый натрий и некоторые другие соли. Все эти, добавки повышают растворимость исходного вяжущего, увеличивают степень пересыщения раствора, благодаря чему ускоряются процессы твердения. Следует отметить, что добавки первого класса не должны понижать щелочность раствора, т.е. быть солями сильных оснований.

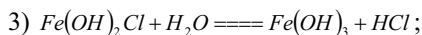
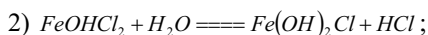
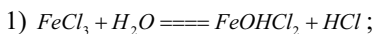
Ко второй группе добавок рассматриваемого класса относятся вещества, содержащие одноименные с вяжущим ионы, например, соли кальция (хлорид, нитрит, нитрат и др.) при действии их на гипс, алит, белит. Эти добавки в малых количествах понижают растворимость вяжущих. Их действие как ускорителей твердения, по-видимому, обусловлено тем, что они увеличивают скорость кристаллизации новообразований из раствора.

#### **8.1.2.2 Добавки второго класса**

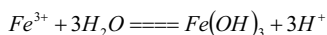
Напомним, что к этому классу добавок относятся вещества, реагирующие с вяжущим с образованием труднорастворимых или малодиссоциируемых соединений. Добавки второго класса делятся на три группы.

К первой группе добавок второго класса относят вещества, вступающие с жидкой фазой цемента в реакцию нейтрализации, т.е. уменьшающие щелочность среды. В эту группу добавок попадают кислоты (например соляная кислота, иногда вводимая как ускоритель твердения) и

гидролизующие соли сильной кислоты и слабого основания, в основном соли многовалентных металлов, например хлорное железо или сернокислый алюминий. Гидролиз подобных солей сопровождается увеличением кислотности, т.е. понижением pH среды за счет образования полностью диссоциированной сильной кислоты:



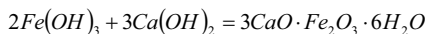
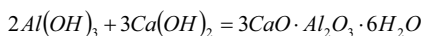
или суммарно в ионной форме:



На последней стадии гидролиза образуются труднорастворимые гидроксиды металлов, способные коагулировать поры цементного камня.

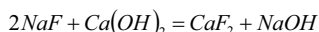
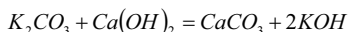
Общим признаком добавок первой группы этого класса является их способность к реакциям нейтрализации с щелочью поровой жидкости цементного камня и образование труднорастворимых многовалентных оснований.

В дальнейшем гидроксиды амфотерных веществ, взаимодействуя с гидроксидом кальция, находящимся в поровой жидкости цементного камня, образуют комплексные соли:

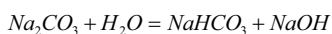


Добавки этой группы весьма перспективны, т.к. они не только ускоряют твердение цемента и понижают проницаемость цементного камня, но и придают ему другие ценные свойства. Например, некоторые соли трехвалентного железа увеличивают деформативность цементного камня. Из числа добавок этой группы широкое применение имеют хлорное железо, сульфаты трехвалентного железа и алюминия.

Ко второй группе добавок рассматриваемого класса относятся соли, вступающие с гидроксидом кальция в обменные реакции с образованием труднорастворимых соединений, например, поташ ( $K_2CO_3$ ), кальцинированная сода ( $Na_2CO_3$ ), алюминат и фторид натрия. Реакции протекают по схеме:



Существенным отличием этих добавок от добавок первой группы является то, что добавки второй группы повышают pH среды, как за счет обменной реакции, так и за счет гидролиза самой соли



Это весьма важный фактор, т.к. понижение щелочности среды при использовании добавок первой группы, может вызвать коррозию обсадной колонны.

Из числа добавок второй группы широко используют кальцинированную соду, поташ, алюминат натрия. Помимо ускорения твердения они понижают температуру замерзания воды и могут использоваться при цементировании скважин в зоне многолетнемерзлых пород.

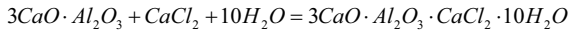
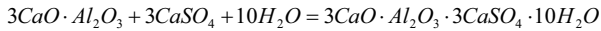
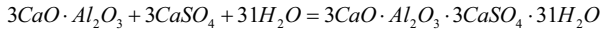
К третьей группе добавок второго класса относятся вещества, взаимодействующие с алюминий и железосодержащими фазами цемента, с образованием труднорастворимых комплексных солей. Основное отличие добавок этой группы - участие в реакциях гидратации цемента и выкристаллизовывание комплексные солей - гидратов из пересыщенных растворов.

Следует оговорить, что нередко добавки третьей группы могут приводить к эффектам, характерным для других категорий добавок.

Представителями добавок этой группы являются  $CaSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $NaNO_2$  и др. При взаимодействии с минералами - плавнями цементного клинкера они способны образовывать комплексные соли, хотя по

отношению к силикатной части клинкера, часть рассматриваемых добавок может быть отнесена к первому классу.

Уравнения реакции взаимодействия добавок третьей группы второго класса с алюминатами и алюмоферритами кальция имеют вид:



Соответственно в результате реакции взаимодействия алюмината и нитрата кальция выкристаллизовывается гидроалюминат кальция  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ , отличающийся от гидроалюмината тем, что хлор в нем заменен на группу  $NO_3$ . Близкие по составу и свойствам двойные соли (гидраты) образуются и при участии железосодержащих фаз, клинкера, например, гидросульфферриты кальция  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$ ;  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 10H_2O$ . Соответственно реагируют железосодержащие фазы цемента и с другими добавками.

Все рассмотренные соли - гидраты, осаждаясь на поверхности зерен цементов, могут тормозить процесс гидратации алюминатной и алюмоферритной фаз за счет создания экранирующих пленок, ограничивающих доступ воды к зернам цемента.

В то же время известно, хлориды кальция, натрия, калия, азотнокислый кальций, карбонат кальция и др. способны к образованию с алюминатами кальция комплексных соединений и они относятся к ускорителям твердения. Это объясняется тем, что при совместном присутствии в цементе двух или более перечисленных добавок они конкурируют между собой при взаимодействии с  $C_3A$  и  $C_4AF$ . При этом раньше взаимодействуют те добавки, которые с составляющими образуют наиболее труднорастворимые соли и за счет большего пересыщения кристаллизуются с большей скоростью. Поскольку в цементе всегда содержится гипс, а гидросульффео-



люминат имеет меньшую растворимость по сравнению с другими комплексными солями, то именно гипс первым вступает в реакции взаимодействия с алюминатами кальция. В это время другие добавки, например  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , оставаясь в жидкой фазе цементного раствора в виде соответствующих ионов, ускоряют твердение силикатной части клинкера, т.е. действуют как добавки первого класса.

### **8.1.2.3 Добавки третьего класса**

К этому классу добавок относятся вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации.

Механизм действия этих добавок можно объяснить следующим образом.

Ранее было показано, что для того, чтобы происходил процесс твердения вяжущих веществ, необходимо образование новой фазы из пересыщенного раствора. Для этого нужно затратить некоторую энергию образования зародыша. Она равна потенциальному барьеру, препятствующему формированию новой поверхности и играет ту же роль, что и энергия активации в кинетике химической реакции.

Процесс получения зародышей новой фазы значительно облегчается, если имеются границы раздела фаз, т.к. уменьшается поверхность новообразований и, следовательно, необходимо затратить меньшую энергию. Потенциальный энергетический барьер, необходимый для образования новой фазы уменьшается, причем в тем большей степени, чем больше границ твердой фазы и чем ближе по своим кристалло-химическим характеристикам материал, создающий эти границы, к аналогичным характеристикам возникающей новой фазы.

Этим объясняется ускорение процесса формирования камня из полуводного гипса при добавке к нему двуводного и ускоряющая роль песка, особенно тонкомолотого, в твердении цементов. Добавки гидросиликатов

кальция могут существенно сократить сроки схватывания вяжущих гидротермального твердения, а добавки гидросульфатоалюмината кальция – вяжущих сульфатоалюминатного твердения.

Обычно рассматриваемые добавки вводятся в количестве 3-5 % и главным образом в тонкомолотом состоянии. Увеличение содержания добавки свыше, 5 % не оказывает влияния на процесс твердения, по сравнению с ее меньшим количеством, но может снизить прочность полученного камня за счет уменьшения количества гидратной фазы.

#### **8.1.2.4 Дополнительные сведения по добавкам, ускоряющим процесс твердения тампонажного раствора**

Температурные области применения ускорителей твердения следующие:

- 0 – 10 °C ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , НК – нитрит-нитрат кальция, ННСН- нитрит- нитрат сульфат натрия, ННХК- нитрит-нитрат –хлорид кальция, НКМ- нитрат кальция с мочевиной, ННХК+М – нитрит-нитрат- хлорид кальция с мочевиной, НК- нитрат кальция, НН – нитрат натрия);

- 0 – 20 °C ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , НК, НН, НК, ННСН, ННХК, мочевины);

- 20 – 75 °C ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , силикат натрия, НК, НН, меласса, ТЭА – триэтанолламин, сульфаниловая кислота);

- 75 – 100 °C ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , НК, НН, ННСН, НК, силикат натрия);

- более 100 °C ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ).

Повышение содержания в тампонажном растворе каустической соды, поташа, кальцинированной соды, хлоридов натрия, калия и кальция до 3 % приводит к снижению прочности цементного камня после длительного твердения. При содержании хлорида натрия более 5 %, а углекислого на-

трия менее 1 % замедляются скорости схватывания и твердения. Введение более 2 % хлоридов вызывает коррозию труб. С целью уменьшения коррозии рекомендуется одновременно вводить нитраты, нитриты и хроматы натрия, калия и кальция.

Триэтаноламин в малых дозах (до 0,05 %) несколько удлиняет сроки начала схватывания, не влияя на «конец схватывания». Повышение дозировки до 1% приводит к быстрому схватыванию, что объясняется ускорением кристаллизации этtringита. Кроме того, триэтаноламин увеличивает усадочные деформации. Так усадка без добавки в возрасте 7,14 и 28 суток составила 0.013, 0.02 и 0.03 %, с триэтаноламином в те же сроки – 0,016, 0,029 и 0,04 % [20].

Карбонаты натрия и калия в малых дозах удлиняют сроки схватывания, но при содержании более 0,1% сокращают их. Сода изменяет также пористость цементного камня: количество мелких пор радиусом 1-10 нм уменьшается, а более крупных (радиусом более 15 нм) возрастает.

Нитрит кальция влияет на теплоту гидратации. Нитрит натрия и карбамид пожароопасны. С солями аммония или цианидами могут взрываться. Тиосульфат натрия снижает прочность камня, при его содержании 0,5-1%.

Хлориды кальция и натрия не обладают токсичными свойствами. Хлорид кальция это первая из известных добавок, используемая в качестве ускорителя сроков схватывания. Документально подтвержденные данные его использования приходятся на 1873 году, а первый патент на хлорид кальция как добавку в бетон зарегистрирован в 1885 году. До 1900 года было опубликовано всего 7 работ, касающихся этой добавки. Позже число публикации резко возросло. Согласно [21] в 1977 году из 16 выпускаемых фирмами Великобритании ускорителей 12 содержали в качестве активного компонента хлорид кальция. Ускоряющее действие хлорида кальция на гидратацию портландцементов авторы [22-25] объясняют следующим:

- хлорид кальция взаимодействует с алюминатами и железосодержащими фазами с образованием гидрохлоралюминатов и гидрохлоралюмоферритов, что сокращает сроки схватывания цемента. Кроме того, эти соединения могут служить центрами кристаллизации для гидросиликатов кальция. Также известно [26], что и сам трехкальциевый силикат гидратируется в присутствии  $\text{CaCl}_2$  быстрее;

- ускорением гидратации трехкальциевого алюмината;

- образованием двойной соли  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при повышенном содержании  $\text{CaCl}_2$ ;

- образующие при введении  $\text{CaCl}_2$  пористые гидросиликаты состава C-S-H с низким C/S служат зародышами образования новых гидратных фаз;

-образованием этtringита в виде очень коротких игл, причем хлорид кальция ускоряет его образование;

- хлорид-ионы адсорбируются на продуктах гидратации, что активирует их поверхность, и ускоряет гидратацию  $\text{C}_3\text{S}$ . Это может произойти и в результате ускорения взаимодействия  $\text{C}_3\text{A}$  с гипсом;

- хлорид кальция, не реагируя с компонентами цемента, оказывает на них лишь каталитическое действие;

- в присутствии  $\text{CaCl}_2$  образуется преимущественно  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  а не  $\text{C}_3\text{AH}_6$  кубический, и это обуславливает повышенную прочность материала;

- к упрочнению приводит коагуляция и, возможно, полимеризация гидросиликатов, ускоряющиеся в присутствии хлорида кальция. Следует учитывать также возможность ускоряющего действия  $\text{CaCl}_2$  на образование C-S-H фазы;

- хлорид кальция уменьшает pH жидкой фазы гидратирующегося цемента, что соответствующим образом отражается на скорости его раство-

рения и гидролиза. Однако рН может уменьшиться лишь с 12.8 до 12.0 при введении 3 %.

- в присутствии  $\text{CaCl}_2$  фазы цемента и продукты гидратации растворяются в большей степени, чем без добавки;

- в результате диффузии хлорид-ионов через первично образующиеся гидратные фазы и ускоренной обратной диффузии  $\text{OH}^-$ -ионов из объема на поверхность происходит более быстрое осаждение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и соответственно ускоренное образование силикатных фаз.

Наличие большого количества взглядов по объяснению механизма действия хлоридов кальция на процессы гидратации говорит, прежде всего, о сложности протекающих процессов и, по-видимому, следует учитывать всю совокупность возможных процессов.

При выборе реагента необходимо руководствоваться тем, что, как правило,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , ННК, ННС эффективны для растворов, приготовленных на основе низко – и среднеалюминатных цементов. Реагенты, содержащие хлор-ионы ( $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ ) - на основе высокоалюминатных.

В качестве ускорителей схватывания и твердения применяют, иногда, смесь солей хлоридов кальция и натрия, например, при температурах  $0 \dots 10$  и  $0 \dots 20$  °С [27], однако о количественном соотношении и способе приготовления не сообщается. У. Хоусхильдом установлено, что при добавлении хлоридов  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{NH}_4$  время схватывания (первоначальное и окончательное) сокращается. Наиболее заметен эффект с солями  $\text{Ca}$ , затем с солью  $\text{NH}_4$ , в то время как соли  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  дают минимальный эффект. Установлено, что с увеличением количества солей  $\text{Ca}$  и  $\text{NH}_4$  время схватывания постепенно уменьшается, при их концентрации от 0,5 до 1,0 % время схватывания более интенсивно. С увеличением хлоридов  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  время схватывания меняется незначительно. Разница во времени схватывания образцов, содержащих минимальное количество и содержащих максимум

почти незаметна. Это влияние хлоридов на схватывание объясняется увеличением растворимости окиси алюминия при наличии хлоридов (по Форсену) или ускорением реакций гидратации (по Лерчу).

#### **8.1.2.5 Добавки четвертого класса**

К этому классу добавок относятся поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на поверхности зерен исходного вяжущего. Это добавки-пластификаторы и гидрофобизаторы. Большинство добавок этого класса полифункциональны, т.е. наряду с пластификацией и гидрофобизацией они являются эффективными замедлителями твердения.

ПАВ это вещества, способствующие снижению поверхностного натяжения вследствие адсорбции и ориентации молекул на поверхности раздела фаз. Они характеризуются максимально возможной величиной концентрации их в растворе в молекулярной форме, способностью образовывать мицеллы выше определенной концентрации - ККМ, связанной с уменьшением свободной энергии системы, а также солюбизацией водонерастворимых веществ внутри мицелл. ПАВ в основном органические соединения, их молекулы имеют дифильное строение, т.е. содержат лиофильные и лиофобные группы атомов. Гидрофильные группы способствуют растворению ПАВ в воде, гидрофобные - в неполярных средах. При адсорбции ПАВ гидрофильные группы ориентируются в сторону полярной фазы (водной), а гидрофобные - в сторону неполярной.

Гидрофильная, полярная группа обладает значительным дипольным моментом и хорошо гидратируется, что обуславливает сродство ПАВ к воде. К ПАВ-ам относят многие органические соединения: жирные кислоты, соли этих кислот, сульфокислоты и их соли, спирты, амины. Гидрофобная углеводородная группа является причиной пониженной растворимости этих соединений.

Полярной частью молекул ПАВ могут быть группы с высоким дипольным моментом:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NSH}$ ,  $-\text{SN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NCS}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$

Неполярной частью ПАВ служат алифатические или ароматические углеводородные радикалы. При этом длина радикала в значительной степени определяет поверхностную активность молекулы.

По способности к диссоциации в водных растворах ПАВ разделяет на ионогенные и неионогенные. Первые диссоциируют в растворе на ионы, одни из которых поверхностно-активные, а другие не обладают поверхностной активностью. В зависимости от знака заряда ионогенные подразделяются на анионные, катионные, амфотерные (амфолитные).

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных анионов, которые, адсорбируясь на поверхности, заряжают ее отрицательно. К этому типу относят карбоновые кислоты и их соли (мыла), сульфокислоты и их соли с многозарядными катионами, алкисульфаты, фосфаты.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных катионов, которые, адсорбируясь на поверхности, заряжают ее положительно. К этому типу относят соли первичных, вторичных, третичных аминов, а также соли алкилзамещенных аммониевых оснований.

Амфотерные ПАВ, содержат две функциональные группы. Они в зависимости от pH среды обладают анион-активными или катион-активными свойствами.

Неионогенные ПАВ - вещества, молекулы которых в растворах не диссоциируют на ионы. Их молекулы состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными неионными группами на конце, которые и обуславливают растворимость в воде. К этому типу ПАВ относят оксиэтилированные жирные кислоты с различной длиной оксиэтиленовой

цепи. Такие ПАВ позволяют при синтезе регулировать гидрофильность путем изменения длины оксиэтиленовой цепи.

Дифильные ПАВ делят на истинно растворимые и коллоидные.

Истинно растворимыми в воде являются органические соединения с небольшим углеводородным радикалом (низшие спирты, фенолы, кислоты, их соли), находящиеся в растворе в молекулярно-дисперсном состоянии вплоть до концентрации их истинной растворимости.

Коллоидные ПАВ способны образовывать термодинамически устойчивые гетерогенные дисперсные системы. Они обладают высокой поверхностной активностью и малой истинной растворимостью. При некоторой концентрации (ККМ) они склонны к мицеллообразованию. Вследствие этого, общая растворимость ПАВ, обусловленная образованием, наряду с истинным, коллоидного раствора, резко увеличивается. Молекулярная растворимость остается постоянной.

Поэтому ККМ является характеристикой, определяющей свойства ПАВ - изменение термодинамических функций при мицеллообразовании, зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ, влияние добавок на активность ПАВ.

Одна из важных характеристик коллоидных ПАВ - соотношение двух противоположных групп молекул гидрофильной и гидрофобной, называемое гидрофильно - лиофильным балансом (ГЛБ). Он позволяет количественно оценить и выразить в виде условных групповых чисел степень взаимодействия с водой отдельных групп, составляющих ПАВ. Гидрофильные группы имеют положительные групповые числа, а гидрофобные - отрицательные. Чем выше гидрофильность, тем больше ГЛБ. ГЛБ определяет область применения ПАВ.

Поскольку ПАВ изменяют поверхностный заряд, то они оказывают значительное влияние на свойства цементного раствора и формирующегося камня.



Добавки органического и неорганического происхождения, вводимые в состав тампонажного раствора на различных стадиях его приготовления, способствуют изменению структуры за счет адсорбционного модифицирования гидратных новообразований, формирующихся при гидратации вяжущего. Они также повышают подвижность раствора, снижают водопотребность, уменьшают водоотделение, повышают морозостойкость и коррозионную стойкость затвердевшего камня, изменяют сроки схватывания.

ПАВ, адсорбция которых на поверхности частиц цемента вызывает дополнительную пептизацию и облегчает диспергирование в водной среде, а также повышает их устойчивость по отношению к процессам коагуляции относятся к гидрофилизующим или гидрофильным. Другая группа ПАВ, адсорбция которых сопровождается химической фиксацией их полярных групп с образованием на поверхности частиц нерастворимых в воде соединений относятся к гидрофобизирующим или гидрофобным.

Гидрофильные ПАВ это соли лигносульфонатов с большим содержанием сахаров, СДБ, глюкозы, глюконата натрия.

Гидрофобизирующие ПАВ - олеиновая кислота, нафтендовые мыла.

Пластифицирующее действие гидрофилизующих ПАВ обеспечивается образованием на поверхности твердой фазы и новообразованиях адсорбционной пленки, которая удерживает на поверхности достаточно толстый слой воды, связанный с поверхностью молекулярными силами. Образованные таким образом адсорбционно-гидратные оболочки снижают силы сцепления между частицами, повышая подвижность цементно-водной дисперсии, а также замедляют процесс гидратации цемента, вследствие замедления скорости взаимодействия цементных частиц с жидкостью затворения из-за увеличения диффузионных сопротивлений.

Пластифицирующее действие ПАВ, повышается при переходе от неионогенных к анионоактивным. Большой активностью обладают ПАВ, ак-

тивные полярные группы которых реакционноспособны к гидратирующимся зернам цемента, а радикальные группы имеют линейную структуру с повышенной молекулярной массой. Такие ПАВ называют суперпластификаторами. Принято считать, что ПАВ, снижающие водопотребность в пределах 5 - 20 % относят к обычным пластификаторам, а ПАВ, снижающие водопотребность на 20 - 30 % - к суперпластификаторам. Последние подразделяются на:

1. - сульфированные меламинформальдегидные соединения и комплексы на их основе;
2. - сульфированные нафталинформальдегидные соединения и комплексы на их основе;
3. - модифицированные, не содержащие сахаров, лингосульфونات;
- 4 - производные оксикарбонатных кислот.

Цементно - водная суспензия характеризуется удельной, поверхностью дисперсной фазы около  $300 \text{ м}^2 / \text{кг}$ , размером частиц цемента, в пределах  $10^{-4} \div 10^{-6} \text{ м}$  и меньше, удельной поверхностью, гидросиликатного геля около  $2 \times 10^5 \text{ м}^2 / \text{кг}$  при расстоянии между частицами  $15 \div 30 \times 10^{-10} \text{ м}$ , что значительно меньше толщины двойного электрического слоя частиц дисперсной фазы. Потенциал цементно-водной суспензии при  $\text{pH} = 12 \div 13$  при введении ПАВ изменяется от 11 до  $25 \div 30 \text{ мВ}$ . Вследствие электрических поверхностных явлений происходит экранирование сил межмолекулярного притяжения, обеспечивая дефлокуляцию цементных частиц и их агрегативную устойчивость.

Дефлокуляция гидратированных частиц цемента способствует высвобождению иммобилизованных флокулами молекул воды, увеличивая общий объем дисперсной среды, снижая вязкость цементной суспензии, что обуславливает ее разжижение.

Температурные области применения ПАВ – замедлителей схватывания и твердения приводятся:

- 20-75 °С - КМЦ - карбоксиметилцеллюлоза, СДБ – сульфитно-дрожжевая бражка, ПФЛХ – полифенол - лесохимический, ПАА - полиакриламид, КССБ - конденсированная сульфитно-спиртовая бражка, НЧК - нейтрализованный чёрный контакт, СВК - синтетическая винная кислота, КДБ – костно-дрожжевая бражка, ПАД – 3, сунил, эпоксидные смолы, фурфурол, гексаметафосфат, пирофосфат;

- 75- 100 °С - СДБ, ФХЛС - феррохромлигносульфонат, МА – малеиновый ангидрит, СВК, Л – 7, ПАА, КССБ, ПФЛХ, КМЦ, фурфурол, сунил, мочеви́на, декстрин, гипан;

- 100-130 °С - КМЦ, ОЗЦ, К- 4, СДБ, КССБ, СВК, МА, БК, ПФЛХ, гипан, окзил, хромпик, декстрин;

- 130- 160 °С - МА, СВК, ВКК, СДБ+МА, ДБФ, БК, ТОГК – триоксиглуторовая кислота, МК – модифицированный крахмал, ПФЛК, КССБ, КМЦ + хромпик, СДБ + хромпик, бура, декстрин, гипан, хромпик, гипан + хромпик;

- более 160 °С - БК+СВК, ТОГК, СВК, СВК + хромпик, КССБ, гипан + хромпик, окзил, хромпик, окзил + хромпик.

В последние годы предложены в качестве замедлителей процессов гидратации и твердения цементов новые вещества – комплексоны, такие как НТФ (нитрилотриметилфосфоновая кислота) и её соли, ДПФ (1,3 – диаминопропанол –2 – тетраметиленфосфоновая кислота), ОЭДФ (оксиэтилидендифосфоновая кислота) и другие.

На рисунке 24 показано влияние некоторых замедлителей (ССБ,  $H_3BO_4$ ,  $CaSO_4$ ) на сроки схватывания растворов из поргланццементов.

## 8.2 Добавки, регулирующие плотность тампонажного раствора

По плотности получаемого тампонажного раствора тампонажные цементы подразделяются на следующие группы: легкие (до  $1400 \text{ кг/м}^3$ ), облегченные ( $1400\text{-}1650 \text{ кг/м}^3$ ), нормальные ( $1650\text{-}1950 \text{ кг/м}^3$ ), утяжеленные ( $1950\text{-}2300 \text{ кг/м}^3$ ), тяжелые (более  $2300 \text{ кг/м}^3$ ).

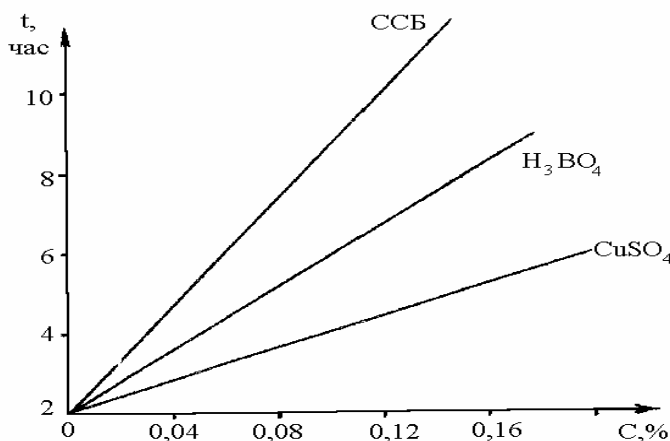


Рисунок 24 - Влияние замедляющих добавок на сроки схватывания раствора из портландцемента при температуре  $90 \text{ }^\circ\text{C}$

Изменить плотность тампонажного раствора можно за счет:

- регулирования В/Ц отношения;
- регулирования плотности жидкости затворения;
- замены части вяжущего на вяжущее меньшей или большей плотности
- заменой части объема жидкой или твердой фазы газообразной фазой;
- введением утяжеляющих или облегчающих добавок.

### 8.2.1 Облегчающие добавки

Приготовление облегченных тампонажных растворов как за рубежом, так и у нас в России в основном осуществляют путем сочетания вяжущего материала с добавками, имеющими значительно меньшую плотность по сравнению с первым, либо добавками или реагентами, увеличивающими для обеспечения подвижности тампонажных растворов водосоудержание в последних. Круг этих материалов широк и разнообразен.

Впервые в России и в зарубежной практике в качестве облегчающей добавки стали использовать глины и глинопорошки. Например, Н. Н. Круглицким [28] рекомендуется введение палыгорскитовой глины 5—7 % от веса раствора. В. С. Данюшевский [29] предлагает затворение портландцемента на водной суспензии палыгорскита. Учитывая пониженную прочность деформирующегося цементного камня и недостаточное снижение плотности, всего лишь до  $1500 \text{ кг/м}^3$ , В. Ф. Горским [30] рекомендовано перед затворением портландцемента водную суспензию палыгорскита подвергнуть диспергации до стабилизации вязкости, а после затворения портландцемента, полученную цементно-глинистую смесь подвергать дополнительно диспергированию под давлением. Предложенный способ получения уменьшает процент добавки палыгорскита в 5 - 10 раз. При этом по их данным ускоряются процессы гидратации, связывается большее количество воды затворения, образуется более прочный, плотный и безусадочный камень. По данной технологии можно получать облегченный цементный раствор плотностью  $1300 - 1700 \text{ кг/м}^3$ .

В этих же целях В. Р. Абдуллиным и др. [31] предлагается в качестве облегчающей глиносодержащей добавки мелкогранулированный глиноматериал (МГГМ), полученный методом высокотемпературной распылительной сушки отработанных глинистых буровых растворов при соотношении компонентов по массе: портландцемента 65-90 %, МГГМ 10-35 %. Плотность получаемого тампонажного раствора  $1390 - 1600 \text{ кг/м}^3$ , прочность

формирующегося цементного камня при 70 °С в возрасте двух суток составляет 2,1 - 4,4 МПа.

В. И. Матициным и др. [32] предлагается вместо глинистого материала использовать модифицированный карбонат натрия и акриловый полимер М-14ВВ, модифицированный глинопорошок 5-20%. При плотности 1460-1500 кг/м<sup>3</sup> прочность формирующегося камня в возрасте двух суток при температуре твердения от 5 до 75 °С составляет 1,7 — 2,2 МПа. Следует отметить, что по данным авторов, чем ниже температура окружающей среды, тем выше прочностные показатели и ниже интенсивность процесса твердения. В интервале температур 22 — 75 °С изменение исследуемых параметров незначительное. При плотности ниже 1580 кг/м<sup>3</sup> (за счет увеличения водосодержания) резко понижается седиментационная устойчивость раствора. Согласно исследованиям [33] свойства сформированного камня соответствуют требованиям ТУ 21-20-36 — 78 на облегченные тампонажные растворы. Однако предложенная рецептура имеет низкую скорость структурообразования. Так, при пониженных температурах, например при 0 °С, конец схватывания наступает через одни сутки и более. Этот факт должен отрицательно сказаться на качестве цементирования, поскольку процессы твердения замедлены во времени и в формирование поровой структуры седиментационные явления постоянно будет вносить деструктивный вклад.

Также в качестве облегчающей добавки рекомендуются мел, асбест, отходы хризотил-асбеста, отходы полиэтилена, саморассыпающийся шлак, асбестоцементная пыль, перлит, лигнин и его модификации, трепел, молотый тростник, кожевенная пыль, пенопластовая крошка, резиновая крошка и др. Вкратце рассмотрим их характеристику и особенности влияния на свойства тампонажного раствора и формирующегося из него камня.

Основной фактор, приводящий к снижению плотности тампонажного раствора, — это повышенное водосодержание, что является причиной

интенсификации седиментационных явлений. Учитывая это, В. С. Пупков, В. П. Гнездов и др. [34-37] разработали рецептуру седиментационно устойчивого тампонажного раствора. Повышение седиментационной устойчивости обеспечивалось вводом добавок, структурирующих воду затворения. Структурирование воды затворения осуществлялось увеличением заряда поверхности системы водорастворимыми поверхностно-активными веществами. В качестве минеральной добавки, обладающей определенным зарядом по отношению к воде затворения, предложен мел. Повышение седиментационной устойчивости позволило авторам увеличить водосодержание и тем самым понизить плотность тампонажного раствора до  $1560 \text{ кг/м}^3$ . Прочностные показатели камня в этом случае превышали требования технических условий на облегченные тампонажные растворы. Объясняется это образованием в процессе твердения гидрокарбоалюминатов кальция. Исследований при низких температурах не проводилось. Цементомеловая смесь при соотношении цемента и мела 6:4 при водосмесевом отношении 0,8 затворяется на водном растворе хлорида натрия и карбоната натрия. Содержание первого 12 — 16%, второго 2 — 3% от массы жидкости затворения. При этом обеспечиваются следующие показатели: плотность  $1500 — 1650 \text{ кг/м}^3$ , водоотделение составляет при зенитном угле  $0^\circ$  до 1,8%, при зенитном угле  $20^\circ$  от 0,1 до 2,2 %, при зенитном угле  $45^\circ$  от 0,5 до 3,1 %. Предел прочности в возрасте двух суток при температуре окружающей среды 30, 50,  $70^\circ\text{C}$ , составляет соответственно: 0,8-1,2; 0,98-1,4; 1,01-1,53 МПа.

Для увеличения прочности цементомелового камня с одновременным улучшением реологических характеристик тампонажного раствора дополнительно вводят саморассыпающийся шлак (20-40%) производства феррохрома, в котором преимущественное содержание оксида кальция до 50 %. В этом случае достигается снижение плотности до  $1400\text{-}1540 \text{ кг/м}^3$ ; сроки схватывания — начало 12 ч 10 мин, конец 13 ч 55 мин; предел проч-

ности на изгиб в двухсуточном возрасте твердения при температуре 22 °С от 0,41 до 1,6 МПа [38].

Находят применение и асбестосодержащие добавки. Например, А. П. Тарнавским и др. [39] предлагается для повышения трещиностойкости цементного камня, повышения адгезионных свойств, устранения усадочных деформаций вводить вместо глины асбестовое волокно в количестве 1,75-3,5%. Составляющие молекулы асбеста связаны в одном направлении достаточно плотно, в другом — весьма слабо. Вследствие этого асбест легко расщепляется на тончайшие гибкие и эластичные волокна. Пучки волокон содержат большое число микрощелей и микротрещин, обладающих большой адсорбционной поверхностью, и адсорбируют главным образом гидратные новообразования, возникающие при взаимодействии составляющих цемента с жидкостью затворения. В результате они способствуют образованию волокнистой структуры и в конечном итоге повышению адгезии к металлу труб и породам, слагающим стенки скважин, а также уменьшению усадочных деформаций в процессе твердения тампонажного раствора. Плотность раствора снижается до 1540 — 1600 кг/м<sup>3</sup>. Предел прочности на сжатие сформированного в течение двух суток при температуре окружающей среды 22-75 °С изменяется соответственно от 0,30 до 0,94 МПа. Усадочные деформации полностью не исключаются и находятся в пределах 0,6-0,9 %. Понижение плотности тампонажного раствора, как в предыдущих случаях, обеспечивается за счет повышения водосмесового отношения и за счет небольшой насыпной массы асбеста. Оптимальная концентрация асбеста предлагается 7-9 % по массе. По физико-механическим свойствам облегченный асбестом тампонажный раствор соответствует ТУ 21-20-36-78, что позволило авторам рекомендовать его в качестве облегчающей добавки. Следует отметить, что в качестве вяжущего авторы использовали белитоалюминатный цемент (БАЦ), который из-за своего минералогического состава обладает высокой скоростью структу-



рообразования [40-45], что обеспечивает высокие прочностные свойства формирующегося камня. Однако и в этом случае асбестовое волокно не участвует в процессах структурообразования. Кроме того, американскими исследователями установлено, что асбестовое волокно способно аккумулироваться в организме человека и быть источником раковых заболеваний, что является серьезным аргументом против его применения.

В развитие этих работ Е. П. Катеневым [46] рекомендуется использование вместо асбеста хризотил-асбеста совместно с отходами полиэтилена. Отходы хризотил-асбеста коротковолнистого марки К-6-30 вводятся в количестве 8—18 %. Используются отходы полиэтилена низкого давления марки 270-76, получаемого газофазным методом, в количестве 15—23 %. Кроме этого вводится добавочно поверхностно-активное вещество (ПАВ). По мнению авторов, отходы полиэтилена позволяют при сравнительно небольшом водотвердом отношении максимально снизить плотность тампонажной смеси, сохраняя при этом прочностные показатели цементного камня на уровне предъявляемых к ним требований. Введение в жидкость затворения поверхностно-активного вещества приводит к снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз и способствует смачиванию полиэтилена. Кроме того, пленка из ПАВ препятствует агрегации частиц полиэтилена, чисто механически не позволяет приближаться им одна к другой, поэтому они легко распределяются между частицами цемента и асбеста, образуя при этом стабильную систему. Молекулы ПАВ самопроизвольно соединяются в мицеллы, в результате поглощается и удерживается большое количество воды, что сказывается на величине водоотстоя, который с увеличением ПАВ уменьшается. Оптимальная добавка ПАВ выбрана исходя из зависимости величины поверхностного натяжения жидкости затворения и водоотстоя тампонажного раствора от содержания ПАВ в растворе и составляет 0,24-0,54 % жидкости затворения. Следует указать, что предлагаемые реагенты и добавки рекомендованы к

шлаковым цементом (ШПЦС-120). Параметры получаемых растворов и формирующегося из них камня следующие: плотность раствора 1250-1400 кг/м<sup>3</sup>, водоотделение 1-5,5%, предел прочности в двухсуточном возрасте 1,8-2,6 МПа при температуре твердения 140 °С и 3,2-4,2 МПа при температуре твердения 200 °С. Для портландцементных растворов М. Б. Хадыровым [47] также рекомендуется хризотил-асбестовый материал — изол, являющийся отходом производства асбеста. Дополнительным достоинством предлагаемой добавки является образование в поровой структуре проникаемых пор, а на поверхности «принимающих» коллекторов малопроницаемого кольматационного экрана. Рекомендуемый состав позволяет получать плотность тампонажного раствора 1520-1760 кг/м<sup>3</sup> с пределом прочности на изгиб в двухсуточном возрасте 1,6-3,0 МПа.

Помимо перечисленных асбестосодержащих материалов рекомендуют также и асбоцементную пыль, являющуюся отходом производства асбоцементных труб при их механической обработке [48]. По своему составу она преимущественно представлена также хризотил-асбестом. Асбоцементная пыль является неутрализованным многотоннажным отходом цементно-шиферных комбинатов. При их использовании плотность тампонажного раствора составляет 1630-1650 кг/м<sup>3</sup>. Предел прочности на изгиб в двухсуточном возрасте 1,8-3,0 МПа (температура окружающей среды 75 °С).

Для «горячих» скважин многими исследователями (В. А. Яковлев, А. А. Ключовым, А. И. Булатовым, Н. А. Мариампольским, И. Г. Верещака и др.) разработаны и рекомендованы к внедрению облегченные тампонажные растворы, в которых облегчающей добавкой является перлит и его разновидности, а также композиции на его основе — вспученный перлит [49], перлитовый легковес [50], перлитовый легковес в сочетании со шламом карналлитового хлоратора [51], фильтрованный перлит [52], фильтрованный перлит совместно с глинистым минералом [53], фильтро-

перлит [54], фильтроперлит совместно с меламинаформальдегидной смолой [55], вспученный перлитовый песок совместно с трепелом [56] и др. В отличие от известных материалов, свойства которых изложены выше, перлитовый легковес представляет собой замкнутые стеклянные гранулы, полученные путем вспучивания вулканической породы «лунообразной» структуры при температуре 800 °С. Он соответствует марке 100 по ГОСТ 10832-73.

Отличительной особенностью фильтроперлита является то, что он практически не всплывает в воде. Открытая структура зерен и их гранулы — минералогический состав обеспечивает хорошую смачиваемость и диспергирование фильтроперлита в цементном растворе, что в свою очередь способствует стабильности облегченных фильтроперлитцементных растворов. Равномерно распределяясь в цементном растворе, зерна фильтроперлита образуют большую и развитую фильтрующую поверхность, которая задерживает частицы твердой фазы, предотвращая соприкосновение и оседание их под действием силы тяжести или перепада давлений. Седиментационная устойчивость тампонажного раствора резко повышается. Снижается величина контракционного эффекта. Последний вывод сомнителен.

Анализ результатов исследований, представленных в перечисленных работах, показывает, что введение перлита и его разновидностей в состав тампонажных растворов позволяет получать облегченные и легкие тампонажные растворы плотностью от 1210 до 1700 кг/м<sup>3</sup>. Однако даже при повышенной температуре твердения 75 °С и выше прочность сформированного камня незначительна (в двухдневном возрасте от 0,6 до 2,96 МПа).

Анализ физико-механических процессов, протекающих при твердении тампонажных растворов на минеральной основе, позволяет подвергнуть сомнению возможность образования гидратных фаз при взаимодействии цемент - перлит в условиях низких положительных и отрицательных

температур твердения. Кроме того, прочность оболочек перлита сильно зависит от дисперсности перлитового песка. Установлено, что перлитовый песок даже самой мелкой фракции (от 0,16 до 1,25 мм) и пудры (до 0,16 мм) способен выдерживать давления до 5,9 МПа. А чем выше дисперсность, тем больше вклад перлитовой оболочки в снижение плотности.

Для крепления обсадных колонн в интервалах повышенных и высоких температур (75 °С и выше) в сочетании с различными видами вяжущих (ШПЦС, портландцементами для горячих скважин и т. д.) группой авторов под руководством А. И. Булатова рекомендовано использование шлифовальной пыли и композиции шлифовальной пыли совместно с фильтрованным перлитом. Шлифовальная пыль является отходом шлифовальных асбофрикционных изделий (ТУ 38314001—79) и представляет собой сыпучий порошок, получаемый в результате механической (абразивной) обработки асбофрикционных изделий (тормозных колодок автомашин, железнодорожных вагонов, тракторов и т. п.). Фильтрованный перлит получают из вулканических пород перлитов путем высокотемпературного отжига рационально подобранной по гранулометрическому составу сырьевой смеси, в результате чего из перлита выделяется кристаллизационная вода и обжигаемые частицы увеличиваются в объеме. Фильтрованный перлит — продукт, улавливающийся второй ступенью осаждения (рукавные фильтры). Поскольку в составе имеется значительное содержание кремнезема, данный состав эффективен при повышенных температурах. В первом случае получают тампонажный раствор плотностью до 1460 кг/м<sup>3</sup> при прочности 2,3 МПа в двухсуточном возрасте и температуре 120 °С; во втором — плотность тампонажного раствора может быть понижена до 1210 кг/м<sup>3</sup> при двухсуточной прочности от 0,91 до 1,43 МПа в температурном диапазоне 75 — 200 °С, когда в качестве вяжущего используется ШПЦС-120, а если портландцемент в том же интервале температур, то — от 1,73 до 2,03 МПа. При этом необходимо отметить, что при нормальных температурах твер-

дения 22 °С формирование структуры протекает довольно длительное время (прочностные показатели камня можно определять только после семи суток твердения).

Достаточно широкое применение находят такие добавки, как трепел [57], костра, конопля или лен [58], молотый тростник [59], кожевенная пыль [60], резиновая и пенопластовая крошка [61, 62], минеральный органический порошок [63], лигнин [64], шлам-лигнин [65], различные смолы — сополимер стирола и дивинил бензола (смола КУ-2) [66], фенолформальдегидная смола марки ТС КГС 75-90 [67], продукт распыления карбамидоформальдегидной смолы [68], стирол-бутадиеновый латекс [69], вермикулит, его разновидности и сочетания с другими реагентами [70-73], вспученный аргиллит [74]. Краткая характеристика предлагаемых добавок, за исключением известных, приводится ниже:

- трепел рекомендуется вводить в количестве 15 — 25 % от всего раствора;

- костра, конопля или лен являются отходом пенькопроизводства, представлены в основном целлюлозой, пентазаном, лигнином. Их содержание рекомендуется 10 — 20%;

- молотый тростник является бросовым отходом целлюлозно-бумажной промышленности, соответствует ТУ 81-04-330—74. По составу представлен целлюлозой, пентазаном, лигнином, минеральной золой, соединениями кремния. Вводится 10 — 40% от веса сухой смеси. Предлагается использовать при температурах более 150 °С;

- кожевенная пыль является отходом кожевенного и мехового производства. Рекомендуется вводить в пределах 2 — 10 %; , пенопластовая крошка представляет собой жесткий каркас, внутри которого защемлен воздух. Плотность крошки 60 кг/м<sup>3</sup>. Мелкопористая структура пенопластовых крошек в сочетании с жесткостью каркаса предотвращает попадание воды внутрь частицы и обеспечивает надежность облегчающего эффекта.

Понижение плотности достигается за счет водонепроницаемости пенопластовой крошки, низкой ее плотности, увеличения объема тампонажного раствора. Рекомендуется использовать крошку размером 1,5 — 2 мм в количестве 2—3 % от всей твердой фазы;

- резиновая крошка вулканизированных отходов. Наличие резиновой крошки предотвращает образование суффозионных каналов, повышает седиментационную устойчивость раствора, улучшает сцепление цементного камня с глинистыми и соленосными отложениями, что повышает надежность герметизационного комплекса заполненного пространства скважин. Вводится в количестве 5,5—15 % от массы твердой фазы;

- минеральный органический порошок (МОП) является отходом переработки водоросли ламинарии на альгинат натрия при фильтрации альгинатных растворов. Способствует увеличению стабильности растворов за счет волокнистой упругой поверхности частиц МОП. Наличие в органической части МОП камеди и слизи уменьшает водоотстой, а наличие клетчатки увеличивает прочность контакта цементного камня с металлом и повышает прочность первого. Добавляют в тампонажные растворы в количестве 5—7 % от массы твердой фазы. Их плотность 1080-1990 кг/м<sup>3</sup>, объемная масса 200-231 кг/м<sup>3</sup> ;

- лигнин, шлам-лигнин, гидролизный лигнин — отходы деревообрабатывающей и целлюлозной промышленности. Их содержание рекомендуется от 5 до 15 % [63, 64, 75]. В [76] гидролизный лигнин предлагают модифицировать путем его кипячения в водном растворе хлоридных возгонов с последующей сушкой. Хлоридные возгоны — это отходы производства металлического магния из карналлита на стадии рафинирования электролита. Содержание модифицированного гидролизного лигнина рекомендовано от 10 до 20 % от массы тампонажного раствора. По своему составу лигнин содержит органическую и неорганическую части. Органическая часть представлена собственно лигнином (до 60 %), трудногидро-

лизуемыми полисахаридами (15—20 %), редуцирующими веществами (1,5 — 3 %). Неорганическая часть — серной кислотой, золой и др. Содержание гидролизного лигнина рекомендуется в количестве 10-20 %, а силиката натрия 2—7 % [77].

Плотность тампонажного раствора при данных количествах вводимых добавок достигает 1300 — 1400 кг/м<sup>3</sup> при водосодержании (В/Т) 0,9-1,4. При этом прочностные показатели формирующегося камня, по результатам лабораторных исследований, соответствовали техническим условиям на облегченные растворы. К сожалению, следует отметить, что приведенные результаты соответствуют температурам 20 и 70 °С. Для низких температур, учитывая эти исследования, следует ожидать более худших результатов. По-видимому, это вызвано тем, что лигнин, так же как и глинопоророшок, является инертным компонентом, не участвует в процессах формирования структуры камня;

- аминолигнин — модифицированный отход целлюлозной промышленности, гидрофильное высокомолекулярное порошкообразное вещество. Получают путем взаимодействия галогенлигнина с аммиаком с последующим восстановлением нитролигнина водородом и взаимодействием гидролизного лигнина с парами водного раствора аммиака. В этом случае положительные свойства облегченной тампонажной смеси обусловлены высокой желатинообразующей способностью аминолигнина с образованием более прочных связей, в частности, с основным продуктом гидратации портландцемента — гидроксидом кальция. Рекомендуется его введение 5-40 % от массы твердой фазы [78];

- вермикулит представляет собой продукт вспучивания смешаннослоистого материала — гидрослюд. Полученный после вспучивания материал обладает исключительно высокими тепло- и изоляционными свойствами. Вермикулит в отличие от перлита, по сведениям автора, выдерживает практически «любое» давление за счет минимального расстояния между

слоями слюды, приближающегося к радиусу действия ван-дер-ваальсовых сил. Кроме того, облегченный «теплоизоляционный» раствор не только улучшает термодинамические условия эксплуатации скважин, но и способствует закупориванию проницаемого коллектора, предотвращая поглощение и гидроразрыв пластов. Улучшаются реологические свойства раствора в условиях повышенных температур за счет смазывающих свойств добавки вермикулита, которая в то же время не препятствует схватыванию раствора в интервале многолетнемерзлых пород. Рекомендуемое их содержание 8-17 % от массы раствора [65, 66, 76, 77].

Преимуществом этих материалов, по мнению А. А. Ключова [78-80], является:

- возможность процессов физико-химического взаимодействия добавок с компонентами вяжущего с образованием новых гидратных фаз (преимущественно расширяющихся), упрочняющих структуру композиционного материала;

- возможность закупоривания трещиноватых и пористых пород;

- низкая теплопроводность 0,3 Вт/м·К;

- высокая термостойкость;

- высокая релаксирующая способность за счет «защемленного» воздуха, что способствует обеспечению морозостойкости, трещинностойкости в случае использования вяжущих, чувствительных к изменению температурно-влажностных условий;

- высокая сжимаемость тампонажного раствора, армированного вермикулитом.

Отмеченная автором высокая сжимаемость вермикулитоцементного раствора вместе с его положительными факторами, такими как релаксация давлений при замерзании воды в межтрубном пространстве, обеспечение плавной работы насосов и т. д., снижает их эффективность по понижению плотности раствора в призабойной части скважины.



В работе [81] отмечается, что при использовании вермикулитоцементных растворов зачастую возникали осложнения, связанные с невозможностью проведения процесса его продавливания в затрубное пространство после кратковременной остановки циркуляции. Проведенные экспериментальные исследования показали, что причиной этого является расслоение и образование вермикулитовых пробок, водяных поясов, нерегулируемое сокращение сроков схватывания. На основе этого авторами делается вывод, что вермикулитоцементные растворы данного состава и технология их приготовления не могут быть рекомендованы для крепления скважин.

Вспученный аргиллит получают термообработкой аргиллитов. Его плотность составляет  $950 \text{ кг/м}^3$ . Рекомендуется вводить в количестве 25-70 % от веса твердой фазы. Используется для цементирования интервалов с высокими температурами —  $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и выше [82].

В работе [83] наряду с вышеуказанными добавками рекомендуются для понижения плотности асбозурит и диатомит.

Асбозурит состоит из смеси 70 — 85 % массовых частей молотого диатомита и 15—30% массовых частей асбестовой мелочи. По внешнему виду это порошкообразное вещество с примесью волокон асбеста. Чем больше распущен асбест, тем меньше объемный вес асбозурита, тем больше его водопотребность. Материал гигроскопичен, при увеличении влажности от 5 до 25 %, плотность изменяется от 450 до  $700 \text{ кг/м}^3$ .

Диатомит является природной гидравлической добавкой. Применяется, поскольку содержит в своем составе значительное количество аморфного кремнезема, в основном для повышения термостойкости и коррозионной стойкости в условиях пресных сульфатных вод. Ввиду развитой удельной поверхности диатомит обладает высокой водопотребностью, что способствует облегчению тампонажного раствора.

В последние годы нашли и находят применение в качестве облегчающих добавок различного вида смолы. В частности:

- смоло-древесная пыль Она является неутрализованным отходом деревообрабатывающей промышленности и образуется в результате шлифования прессованных древесно-стружечных плит. Состоит из древесины (60 - 90 %) и синтетической смолы, например мочевино-формальдегидной (6 - 10 %), остальное — вода. Ее плотность 750 - 850 кг/м<sup>3</sup>, дисперсность достаточно высока, что обеспечивает 100 %-ное просеивание через сито № 008. Рекомендуется в количестве 8 — 13 % от массы раствора для горячих скважин;

- карбонатно-полимерный шлам в количестве 30 — 50 % от массы твердой фазы. Последний, является отходом производства при процессах очистки воды и регенерации каустической соды. Тампонажный раствор готовят на заранее приготовленной карбонатно-полимерной суспензии;

- оксиэтилцеллюлоза в количестве 0,45 — 0,60 % массовых частей. Оксиэтилцеллюлоза вводится в виде тилозы ЕН;

- сополимер стирола и дивинил бензола (смола КУ-2). Предлагается введение 10—15 % от массы смеси с вяжущим. По данным авторов при твердении раствора из предложенного тампонажного материала образованный цементный камень обладает высокими прочностными свойствами;

- фенолформальдегидная смола. Марка ТСКГС 75-90;

- продукт распыления водного раствора карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-Х и хлористого аммония. Исследованиями показано, что ввод данного продукта (плотность в среднем воздушно-сухом состоянии 50 кг/м<sup>3</sup>) помимо прямой цели — снижения плотности тампонажного раствора способствует в результате значительного количества газообразной фазы формированию камня с высокой теплоизолирующей способностью и низкой проницаемостью. Предлагаемое содержание 1,0 — 2,6 % от массы раствора;

- стирол-бутадиеновый латекс. Его добавка обеспечивает снижение водоотдачи при повышенном водосодержании и однородность композиции.

Отмечается возможность использования облегчающего наполнителя из кардопора. Кардопор — это пористые гранулы из кардомидоформальдегидной смолы, приготовленные путем ее распыления с отвердителем в сушильных аппаратах. При его введении до 5 % и водотвердом отношении 0,84 плотность тампонажного раствора понижается до  $1200 \text{ кг/м}^3$ , при этом прочность цементного камня составляет в возрасте двух суток 1,26 МПа, проницаемость  $0,67 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^3$  [56].

А. А. Клюсовым, А. Т. Горским, Л. Т. Федоровой и другими предлагается использование углеродсодержащих материалов. Так, в работе [84] предлагается использование торфа в виде фракций размером не более 0,08 мм в количестве 2 — 20 % от массы цемента. Торф состоит из битуминозных веществ, углеродов, целлюлозы, лигнина и гуминовых кислот со степенью разложения порядка 20—40 %. В качестве ускорителя сроков схватывания предлагаются хлористый кальций и хлористый алюминий. Вместо реагентов — регуляторов процессов твердения в [85] совместно с торфом рекомендуется шлам карналлитового хлоратора (отход производства металлического магния из карналлита на стадии обезвоживания и дохлорирования последнего). Шлам карналлитового хлоратора - твердый кусковой материал, хорошо растворимый в воде (до степени растворимости 0,8), представлен в основном карналлитом ( $\text{KCl MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ).

В [86] рекомендуется использование сажи или отхода сажевого производства (10-20 % от массы твердой фазы). Сажа является порошкообразным продуктом неполного сгорания или термического разложения органических веществ, состоящих в основном из углерода. Она состоит из сферических частиц размером 90 — 6000 Å, образующих более или менее разветвленные цепочки. Величина частиц, удельная поверхность и степень

структурности определяют свойства сажи. Сажа вырабатывается следующих марок: ПМ-100, имеет удельную поверхность  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ ; ПМ-75 и ПМ-50 — соответственно 75 и  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ . В качестве углеводородсодержащей добавки Р. П. Ивановой [87] предлагается графит совместно с сочетанием реагентов криолита, аморфным глинозёмом и углекислым калием. Вместо углеродсодержащих материалов, имеющих промышленное значение, предложено использование породы глинистых терриконов (10 - 70 % от массы композиции портландцемент + добавка). Терриконы представляют собой отход угледобычи и в зависимости от того, в каких пластах идет разработка, разделяются на глинистые, карбонатные и кремнеземистые. В глинистых терриконах содержание глинозема от 7 до 12 %, в карбонатных — высокое содержание карбонатов ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ), составляющее в пересчете на  $\text{CaO} + \text{MgO}$  — от 20 до 45 %. Содержание угля в терриконах колеблется в широких пределах и зависит от типа угля, способа его добычи, условий залегания угленосного пласта. Наибольшее содержание угля соответствует терриконам от добычи бурых углей, так как с учетом высокой их зольности и сравнительно низкой калорийности применение их в энергетической промышленности менее выгодно, чем каменного угля и антрацита. Содержание глинозема зависит от того, чем представлена в терриконах глинистая часть. Наибольшая часть глинозема отмечается в том случае, когда глинистая часть представлена высококоллоидными глинами. В этом случае содержание глинозема предопределяет повышенную водопотребность, хорошую седиментационную устойчивость и способствует улучшению других реологических показателей тампонажного раствора. Низкое содержание глинозема соответствует тому случаю, когда глинистая часть представлена лёссовидным суглинком, другими глинистыми породами с низкой водопотребностью. Глинистая часть может быть представлена охристыми глинами (подстилающие породы угленосного пласта), и в этом случае содержание окислов железа оказывается повышенным. За-

песочные глины в составе глинистых терриконов придают последним повышенное содержание кремнезема, а загипсованные —  $\text{SO}_3$ . Особенно большой эффект получается, когда содержащаяся в террикониках глинистая часть представлена бентонитовыми глинами с наибольшим содержанием монтмориллонита. Эффект оказывается меньшим, если глинистый минерал представлен в виде бейделлита и еще меньшим — в виде каолинита.

А. И. Булатовым с сотрудниками [88] предложен кероген — порошкообразный концентрат органического вещества горючего сланца в количестве 5 — 70 % от массы твердой смеси. Кероген представляет собой высокомолекулярное вещество гетероциклического строения, включающее ароматические фенольные структуры. Обладает гидрофобными свойствами, его плотность  $1350 \text{ кг/м}^3$ , устойчив против действия различных химических реагентов: кислот, щелочей, нерастворимых в органических растворителях и воде. В промышленности применяется в качестве наполнителя при производстве резинотехнических изделий и пластических масс, выпускается по ОСТ 38-927 — 73. Рекомендуется для широкого интервала температур — от  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  в сочетании с различными видами вяжущих — портландцементом, глиноземистым цементом, гипсоглиноземистым, цементом на основе глинистых шлаков.

В [89] вместо углеродсодержащей облегчающей добавки рекомендуется добавка скоп в количестве 2,5—3,5 % от массы раствора. Скоп представляет собой отход целлюлозно-бумажного производства. Эти отходы не имеют ни ГОСТа, ни ТУ, в промышленности практически не используются, идут в отвалы. Скоп — это сгусток улавливаемого массовой ловушкой мелкого волокна, иногда с наполнителем из отработанных вод целлюлозно-бумажного производства. Содержит в своем составе волокно, каолин, канифольный клей, крахмал.

Исследованиями ряда авторов, в частности О. Я. Самойлова, Эрдея-Груза, было показано, что некоторые ионы, например ионы кальция, способны за счет ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия структурировать молекулы воды затворения. Данное явление позволяет повысить водосодержание в тампонажном растворе без ухудшения его седиментационной устойчивости и тем самым понизить плотность цементоводной суспензии.

Учитывая это, в [90] для получения тампонажного состава с высоким водоцементным фактором вводится хлорид кальция в количестве 5 — 6 %. В [64] с хлоридом кальция предлагается введение дополнительно алюмината натрия. Алюминат натрия хорошо растворим в воде, равномерно распределяется по объему цементного раствора, его количество выбирают в зависимости от требуемой плотности раствора. А. А. Клюсов, учитывая дефицитность хлоридов кальция и алюмината натрия, предлагает использовать для этих же целей шлак магниевых электролизеров [78]. Их характеристика уже приводилась выше.

В последнее время находят применение материалы, при взаимодействии которых с компонентами портландцемента происходит газовыделение. К таким материалам относится алюминиевая пудра. При ее взаимодействии с гидроксидом кальция происходит выделение газа водорода, который и способствует как расширению твердеющей системы, так и снижению плотности тампонажного раствора [92, 93]. Учитывая ее дефицитность и стоимость, предлагается ее заменитель — отход производства алюминия.

Из всех перечисленных материалов с точки зрения формирования структуры цементного камня и облегчения тампонажного раствора, на наш взгляд, наиболее эффективны тонкодисперсные кремнеземсодержащие материалы, причем оксид кремния в них желателен в аморфном состоянии. Из этой группы материалов применяются:

- зола [94] - продукт сжигания каменного угля;

- пылевидная топливная зола совместно с саморассыпающимся шлаком. Последний, является отходом производства рафинированного флюсового феррохрома. Характеризуется высоким содержанием (до 85 %) двухкальциевого силиката  $\gamma$  и  $\beta$ -модификации, которые, взаимодействуя с оксидом кальция — продуктом гидратации составляющих портландцемента, образуют гидросиликаты кальция, являющиеся одним из структурных элементов цементного камня;

- продукт флотации золы уноса, который является отходом производства, и выделяется при безреагентной флотации золы уноса, образованной в результате сжигания каменного угля, с последующей сепарацией в среде золотстойника. Представляет собой неслеживающийся порошок белого цвета сферической формы с размерами 20 — 200 мкм. Рекомендуется вводить 10—30 % от массы твердой фазы [95];

- пыль уноса производства силикомарганца. Образуется как побочный продукт при производстве силикомарганца в процессе улавливания — очистки отходящих газов в электрофильтрах. Представлена сферическими высокодисперсными частицами с удельной поверхностью, достигающей 20000 м<sup>2</sup>/кг. В качестве вяжущего, может быть использован портландцемент, гипсоглиноземистый расширяющийся цемент, напрягающий цемент [96];

- запечная пыль электролитов низкотемпературного спекания. Она содержит хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, а также глинит. Наличие в составе запечной пыли глинита, содержащего активный кремнезем, способного связывать CaO в нерастворимое соединение, повышает солестойкость и водостойкость формирующегося цементного камня, что позволяет рекомендовать данную рецептуру для крепления скважин в соленосных отложениях;

- горелая порода вскрытия угольных карьеров [97];

- пыль электролитов совместно с кремниевой пылью, уловленной скрубберами (отход производства кремния). Отход производства кремния на 50 — 70 % представлен аморфным кремнеземом, имеет удельную поверхность порядка 4500—5000 м<sup>2</sup>/кг. В тампонажном растворе щелочность жидкой фазы повышается не только за счет гидратации портландцемента, но и за счет растворения в ней щелочных оксидов кальция из пыли электрофильтров. Благодаря этому воздействие компонентов в растворе протекает при преобладающей концентрации двуоксида кремния SiO<sub>2</sub>, что создает условия для ускоренного образования низкоосновных волокнистых гидросиликатов типа CSH(B). Последние высокодисперсны, имеют микрокристаллическую структуру и характеризуются намного более высокой прочностью, чем высокоосновные гидросиликаты, преобладающие в рядовом тампонажном цементе. С повышением температуры растворимость кремнезема возрастает, и это обеспечивает твердение при более высоких температурах [98];

- кремнезем совместно с фосфогипсом [99];

- кремнезем совместно с сульфатом натрия [100]. Кремнезем выпускается согласно ТУ 6-08-465 - 80 и представляет собой белый мелкодисперсный порошковидный материал плотностью 1200 кг/м<sup>3</sup>, обладает хорошей сыпучестью на 78—82 % представлен оксидом кремнегеля;

- отход производства ферросилиция. Образуется как побочный продукт при производстве ферросилиция и других сплавов железа и кремния в процессе восстановления кварца углем в электрической дуге. Представлен полыми стекловидными шариками диаметром 0,1 мкм. Благодаря большой удельной поверхности он отличается высокими пуццолановыми свойствами и химической активностью. Насыпная плотность находится в пределах от 100 до 300 кг/м<sup>3</sup> [101];

- отход производства карбида кальция, получаемого путем сплавления извести с углеродистыми соединениями в электропечах. Представ-



ляет собой тонкоизмельченный порошок — незакристаллизованные остатки. Содержание в нем кремнезема до 60 %, оксида алюминия до 13 % [102];

- кеки скрубберных вод (КСВ) - отход производства полупроводников. Представлены на 75—80 % оксидом кремния, содержат также 9—11% карбоната кальция и 6 — 9 % хлорида натрия. Образуются в результате нейтрализации содой отходящих газов и восстановления трихлорсилана. В товарном виде КСВ представляет собой пасту белого цвета 50 — 70 % влажности. Высокодисперсный  $\text{SiO}_2$  в сочетании с хлористым натрием становится химически активным по отношению к минералам цементного клинкера и вступает с ними в реакцию даже при умеренных температурах [103].

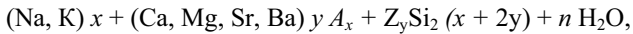
Таким образом, изложенные выше кремнеземсодержащие добавки имеют высокую удельную поверхность, низкую плотность. По химическому составу на 60 — 90 % представлены оксидом кремния. Оптимальное содержание их в смеси с вяжущим составляет 5 — 8 %. При этом обеспечивается получение плотности раствора  $1220 \text{ кг/м}^3$ . Возрастание температуры твердения с  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  и выше увеличивает прочность камня на сжатие с 4,5 до 18,1 МПа при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , а при  $100\text{—}200 \text{ }^\circ\text{C}$  в 3—4 раза выше по сравнению с тампонажным раствором с добавкой бентонита и диатомита.

Полученные результаты вполне объяснимы с точки зрения физико-химических процессов твердения минеральных вяжущих. Столь низкий температурный диапазон активности кремнезема в данном случае обусловлен его аморфным состоянием. Недостатком этих видов добавок является адсорбирование воды затворения на поверхности кремнеземистых частиц. И поэтому при низких температурах, когда растворимость кремнезема незначительна, а следовательно, он не взаимодействует с компонентами вяжущего, повышенное водосодержание способствует понижению

структурно-механических показателей формирующегося цементного камня.

Особое место среди облегчающих добавок принадлежит цеолитсодержащим материалам. Из них запатентованы и используются цеолитизированный туф (клиноптилолитовый) [104], гидрофобизированная клиноптилолитоглинистая порода [105], гидрофобизированный клиноптилолит [106].

По составу цеолиты — это каркасные алюмосиликаты состава:



а в частности клиноптилолит —  $(\text{Na}, \text{K})_4 \text{CaAl}_6\text{Si}_3\text{O}_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

В отличие от других кремнеземистых и алюмосиликатных минеральных добавок, чаще всего представленных непористыми аморфными слоистыми частицами, клиноптилолит является микропористым каркасным силикатом, в структуре которого имеется четыре типа каналов эллиптического сечения, образованных десяти- и восьмичленными кольцами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{SiO}_2$  и тетраэдров, расположенных в трех направлениях. По данным термографических исследований отмечается наличие широкого эндотермического эффекта с максимумом при температуре  $180^\circ\text{C}$ , отвечающего дегидратации связанных молекул воды. Полное удаление воды (15,6 %) происходит без заметных изменений кристаллической структуры цеолита. При  $800^\circ\text{C}$  клиноптилолит становится рентгеноаморфным. Основные структурные параметры клиноптилолитов следующие: эффективный диаметр входных окон 0,43 — 0,35 нм; объем свободного внутрикристаллического пространства 30 — 40 %.

В цеолитах, как правило, часть кремния  $\text{Si}^4$  замещена на алюминий. Такое замещение приводит к появлению избыточного отрицательного заряда, который должен быть нейтрализован дополнительным ионом, расположенным во внутрикристаллических полостях структуры. Кроме того, ионообменные центры могут возникать на поверхности минералов в связи

с отклонениями от электронейтральности на границах раздела фаз. Так, по изменению теплоты смачивания и теплоты адсорбции от количества предварительно адсорбированной воды можно судить о том, что активные центры могут быть обусловлены наличием протонодонорных  $\text{Si}(\text{OH})_2$  группировок, координационно не насыщенных ионов алюминия и др. Плотность электрооакцепторных связей высока. Часть этих центров расположена на внешней поверхности клиноптилолита.

Из-за указанных особенностей матрицы цеолитового типа во внутрикристаллическом пространстве вместе с обменными катионами содержат и молекулы воды. Наличие заряда на внешней поверхности способствует взаимодействию частиц клиноптилолита с ионами и ассоциатами золя цементной дисперсии.

Это приводит к снижению части свободной воды затворения тампонажного раствора, понижению его подвижности. Поэтому имеется необходимость повышения количества водотвердого отношения.

Отмеченные выше особенности клиноптилолитсодержащих материалов позволили разработать цементно-цеолитовые композиции. Установлено [79], что «разбавление» портландцементного клинкера или шлакопортландцементного цемента 8-12 % клиноптилолита не только не уменьшает интенсивность выкристаллизации новообразований, но даже усиливает ее. В цементноцеолитовых дисперсиях разложение нестабильных гидратных новообразований идет полнее и быстрее, поскольку оно происходит на свободных граничных поверхностях, обращенных к жидкой фазе, а не внутри конгломератов частиц, как это бывает у непористых добавок. Физико-химическое состояние коллоидных частиц в цементно-цеолитовом растворе отвечает условиям последующего образования прочных единичных контактов и адгезионных контактных зон в микроструктуре камня, гидратационный процесс постоянно возобновляется на очищенных от новообразований участках цеолита. С целью усиления процессов

структурообразования цементноцеолитовых композиций предложено осуществлять помол с частичным модифицированием его активных центров микродобавками ПАВ. Для этих целей предлагаются ГКЖ-94, ГКЖ-10, ОП-10, амины и т. д. Вводимые ПАВ образуют на частицах разреженный мономолекулярный слой поверхностных соединений с новыми физико-механическими свойствами. Модифицирование увеличивает дисперсность частиц, происходит перераспределение плотности заряда поверхности, сильно изменяются электрокинетические свойства и гидрофильность. Отмечено увеличение электрокинетического потенциала, а затем его падение, смена заряда на положительный, теплота смачивания падает. Действие указанных факторов на процессы твердения осуществляется через адсорбцию ионов и ассоциатов из жидкой фазы, изменение площади контактов в пространственной пластичной структуре, направленности роста и отслоения кристаллов от определенных участков поверхности. При отвердевании образцов осуществляется плотная упаковка новообразований с ориентированно-волокнистой морфологией, возникает повышенное число контактов срастания в блоках, т. е. формируется структура цементного камня с высокими прочностными и изоляционными свойствами. Таким образом, описанные выше исследования, которые в основном проводились с портландцементами при умеренных температурах, показали перспективность и эффективность цеолитовых материалов, что послужило основанием рекомендаций по их использования в качестве облегчающей добавки.

Клиноптилолитоглинистая порода залегает мощными пластами на многих месторождениях цеолитизированных туфов (Новый Кохб, Сакорница, Тедзами и др.). Ее минералогический состав: клиноптилолит 55 — 70 %, монтмориллониты плюс гидрослюда 25 — 35 %, сопутствующие минералы 5 — 10 %. Плотность этой горной породы составляет порядка 1800 кг/м<sup>3</sup>. Она легко размалывается, из нее получается дисперсный и легко сыпучий порошок, обогащенный глинистыми фракциями, причем последние

распределяются возле кристаллов клиноптилолита. Это позволяет получать однородные стабильные суспензии.

Гидрофобизированный клиноптилолит получают путем гидрофобизации природного клиноптилолита полиэтилгидросилоксановой жидкостью ГКЖ-94 при помоле. Гидрофобизатор образует на поверхности частиц хемосорбционное покрытие, которое предопределяет в определенной степени уплотненную гидратную пространственную структуру тампонажного раствора путем создания на контактирующих поверхностях клиноптилолита положительного заряда, одноименного с зарядом цементных новообразований.

Первое пространство клиноптилолита состоит из соединенных между собой ультрамикроскопических отверстий, способных поглощать и отдавать воду при развитии вакуума внутри системы без какого-либо изменения объема и смыкания структуры, что отсутствует у других известных силикатных добавок или глин.

Краткие сведения по рассмотренным выше добавкам представлены в таблице 5.

Сотрудниками Тюменского государственного нефтегазового университета и филиала «Тюменбургаз» буровой компании «Бургаз» ОАО «Газпром» рекомендованы к промышленному применению микросферы. По своим свойствам они приближаются к свойствам цеолитов. Представляют собой легкий сыпучий порошок белого цвета, состоящий из отдельных полых частиц сферической формы размером в пределах 15 — 200 мкм, преимущественно 12 — 125 мкм. Их плотность в зависимости от дисперсности колеблется в пределах 240 — 360 кг/м<sup>3</sup>. В составе микросфер имеется кремнезем, который находится в аморфном виде. Известно, что растворимость последнего в зависимости от температуры отличается от растворимости кристаллического кремнезема. Если последний начинает растворяться при температуре 105 °С, то аморфный кремнезем — при 65 — 70

°С. Повышение щелочности среды снижает температуру растворения кремнезема. Таким образом, предлагаемая добавка будет участвовать в формировании цементного камня, способствовать упрочнению его структуры и, что самое важное, значительно снижать плотность цементного раствора.

В составе облегченного тампонажного раствора применяют тампонажный поргланццемент (ПЦТ 1-50 ГОСТ 1581-96), стеклянные микросферы из натриево-борсиликатного стекла (МС) или алюмосиликатные полые микросферы (АСПМ), или стеклянные высокопрочные газонаполненные микросферы (ВМС).

Микросферы (МС) представляют собой легкий сыпучий порошок белого цвета, состоящий из отдельных полых частиц сферической формы. В обозначении марки буквы и цифры обозначают: МС - микросферы стеклянные; А9 - индекс поверхностной химической обработки; группы А1, А2, Б1, Б2 - соответствуют техническим требованиям.

ВМС изготавливаются заводами стекловолокна (г. Андреевка Московской области, г. Новгород) и представляют собой легкий сыпучий порошок, состоящий из отдельных полых частиц сферической формы размером в пределах 15-200 мкм, преимущественно от 15-125 мкм.

АСПМ - являются отходом сжигания топлива в ТЭЦ или других производств. Представляет собой легкий сыпучий порошок серого цвета, состоящий из отдельных полых частиц правильной сферической формы со сплошными непористыми стенками, внутренняя полость заполнена в основном азотом и двуокисью углерода.

Технические характеристики микросфер МС представлены в таблице 6. Технические характеристики и минералогический состав микросфер ВМС и АСПМ представлены в таблице 7. Физико-механические свойства тампонажного раствора – камня с добавкой МС, ВМС и АСПМ представлены в таблицах 8-10.

Облегченный тампонажный раствор с добавкой микросфер предназначен для цементирования верхней части эксплуатационных (промежуточных) колонн, перекрывающих сеноманские продуктивные отложения (глубиной до 1500 м), в диапазоне температур от +5 до +35 °С.

При регулировании свойств облегченных тампонажных растворов (ускорение сроков схватывания) для условий низких и нормальных температур используют хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ ).

Использование в качестве облегчающей добавки микросфер (МС) из натриево-борсиликатного стекла, имеющих большую удельную поверхность и низкую плотность, позволяет получать облегченные тампонажные растворы с широким диапазоном плотности (1300-1700 кг/м<sup>3</sup>) при В/Ц отношении (0,5-0,6). Такие растворы обладают более короткими сроками твердения по сравнению с известными облегченными смесями (цементно-вермикулитовыми, глиноцементными и др.) низким коэффициентом водоотделения, повышенной прочностью камня.

Высокая прочность МС способствует сохранению постоянной плотности тампонажного раствора по всей высоте затрубного пространства в отличие от других систем с воздухововлекающими добавками (пеноцементные растворы, вермикулитоцементные смеси и др.) характеризующиеся увеличением плотности под давлением за счет эффекта сжимаемости. Тампонажный раствор с добавкой МС седиментационно устойчив. Цементный камень с добавкой МС обладает низкой проницаемостью. Тампонажный раствор с добавкой МС имеет низкое гидравлическое сопротивление при движении в затрубном пространстве.

При введении в тампонажный раствор 15% АСПМ или 8% ВМС плотность тампонажного раствора снижается до 1400 кг/м<sup>3</sup>. Снижение плотности объясняется пониженной плотностью самой добавки, а также повышенным водоцементным отношением (0,7-0,8).

Таблица 5 – Облегчающие добавки в тампонажные растворы и их характеристики.

№ п/п	Наименование	Состав обл. раствора	Показатели свойств раствора, камня	Авторы
1	2	3	4	5
1	Пальгorskитовая глина	ПЦТ-100; водная суспензия палыгорскита 5-7 %	Максимальное снижение плотности до 1500 кг/м <sup>3</sup>	Н.Я.Круглицкий, В.С.Данюшевский, В.М. Горский
2	Мелкогранулированный глиноматериал МГТМ	ПЦТ 65-90 %; МГТМ 10-35 %	Плотность раствора 1390-1600 кг/м <sup>3</sup> ; прочность камня 2,1 - 4,4 МПа, при темпер. формирования 70 °С	В.Р. Абдуллин
3	Облегченный раствор	Модифицированный карбонат натрия, акриловый полимер М-14ВВ, модифицированный глинопоршок 5-20 %	Плотность раствора 1460-1500 кг/м <sup>3</sup> ; прочность камня 1,7-2,2 МПа, при темпер. формирования 70 °С	В.И.Матицин
4	Седиментационно устойчивый тампонажный раствор	Цементомеловая смесь 6:4 при В/Ц 0,8 затворяется на водном растворе хлорида натрия 12-16 % и карбоната натрия 2-3 %	Плотность 1500-1650 кг/м <sup>3</sup> ; прочность камня 1,01-1,53 МПа, при темпер. формирования 70 °С, водоотделение при зенитном угле 0 до 1,8 %; 20 °С. От 0,1 до 2,2 %; при 45 °С от 0,5 до 3,1 %	В.С. Пулков, В.П. Гнездов
5	Облегченный раствор с увеличенной прочностью п.к.	Саморассыпавшийся шлак 20-40 % (феррохром с оксидом кальция до 50 %)	Плотность раствора 1400-1540 кг/м <sup>3</sup> ; прочность камня 0,41-1,6 МПа	Н.Х. Каримов, В.И. Петере
6	Раствор с асбестосодержащими добавками	Асбестовое волокно 1,75-3,5 %; вяжущая добавка белитоалюминатный цемент (БАЦ).	Устранение усадочных деформаций (0,6-0,9 %); плотность раствора 1540-1600 кг/м <sup>3</sup> ; прочность камня 0,30-0,94 МПа	А.П. Тарнавский



Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
7	Раствор с хризотил-асбестовыми, ПАВ и полиэтиленовыми добавками	Хризотил-асбест коротковолокнистый (К-6-30) 8-18 %; полиэтилен низкого давления марки 270-76 (получаемого газофазным методом) 15-23 %; ПАВ 0,24-0,54 %	Используется со шлакопесчаными цементами (ШПЦ-120). Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз, образование стабильной системы; плотность раствора 1250-1400 кг/м <sup>3</sup> ; прочность камня 1,8-2,6 МПа при темпер. формирования 140 °С; водоотделение 1-5,5 %	Е.П. Катенев
8	Раствор с применением изола	ПЦТ; хризотил-асбестовый материал - отход производства асбеста	Образование в поровой структуре проникаемых пор и образование малопроницаемого кольматационного экрана, плотность раствора 1520-1760 кг/м <sup>3</sup> ; прочность 1,6-3,0 МПа	М.Б.Хадыров
9	Раствор с применением асбестоментной пыли	ПЦТ, асбестоментная пыль (преимущественно в виде хризотил-асбеста) отходы асбестового производства	Плотность раствора 1630-1650 кг/м <sup>3</sup> ; прочность камня 1,8-3,0 МПа	Т.М. Бондарчук; М.М. Дячишин
10	Раствор с применением перлита и его разновидностей	Вспученный перлит; перлитовый песок с трепелом; перлитовый лет-ковес со шламом карналлитового хлоратора; фильтрованный перлит с глинистым минералом; фильтроперлит с меламиноформальдегидной смолой	Предотвращает оседание твердой фазы. Повышается седиментационная устойчивость. Плотность раствора 1210-1700 кг/м <sup>3</sup> ; прочность камня 0,6-2,96 МПа, выдерживает давления до 5,9 МПа	А.И. Булатов, В.А. Яковлев, А.А. Клюсов, Н.А. Маринопольский, И.Г. Верещак
11	Раствор с применением шиферной пыли и фильтрованным перлитом	ШПЦ, отходы шиферных асбестоментных изделий + фильтрованный перлит	Крепление в условиях высоких температур. Плотность раствора 1210-1460 кг/м <sup>3</sup> ; прочность камня 0,91-2,3 МПа	А.И.Булатов

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
12	Раствор с добавлением костры, конопля, льна	ПЦТ; отходы пенькопроизводства (целлюлоза, пентазан, лигнин) 10-20 %	Крепление в условиях высоких температур. Облегчение раствора до 1560 кг/м <sup>3</sup>	А.И.Булатов, В.А.Левшин
13	Добавка резиновой и пенопластовой крошки	ПЦТ; мелкопористая структура пенопластовой крошки 2-3 %; резиновая крошка вулканизированных отходов 5,5-15 %	Жесткость каркаса предотвращает попадание воды внутрь частицы обеспечивает надежность облегчающего эффекта. Резиновая крошка улучшает сцепление цементного камня. $\rho=1410$ 1560 кг/м <sup>3</sup>	А.Г.Казаков, Ю.С.Зиновьев, Н.Х.Жаримов, Т.К.Рахмагулли н
14	Применение минерального органического порошка (МОП)	ПЦТ; альгинатные растворы 5-7 %	Увеличивает прочность контакта с металлом. Плотность раствора 1080-1990 кг/м <sup>3</sup> , объемная масса 200-231 кг/м <sup>3</sup>	Н.А.Иванова, П.Н.Иноземцев, А.Т.Ковалев
15	Применение лигнина и шлам-лигнина	ПЦТ; лигнин, шлам-лигнин 5-15 %, гидролизный лигнин 10-20 % (силиката натрия 2-7 %)	Применяется при температурах от 20 до 70 °С. Плотность раствора 1300-1400 кг/м <sup>3</sup> , водосодержание (В/Т) 0,9-1,4	П.Я.Зельнер, А.А.Жлосов
16	Смолы	ПЦТ; сополимер стирола и дивинилбензола (КУ-2); фенол формальдегидная смола ТС ГКС 75-90; карбамидоформальдегидная смола; стиролбутадиеновый латекс; вермикулит	Вермикулит предотвращает поглощения и ГРП, улучшает термодинамические условия эксплуатации 8-17 %; КУ-2, ТС ГКС 75 90 вводятся в кол-ве 8-13 % закупоривают трещиноватые и пористые породы, обладают низкой теплопроводностью, высокая термостойкость, высокая релаксирующая способность. $\rho=1520-1760$ кг/м <sup>3</sup>	А.П.Тарнавский, Н.А.Рябинин, Г.Какаджанов, Е.И.Карпенко, Н.Ф.Пекарский, Н.П.Маслеев, Т.Х.Муксинов, Ж.П.Саушкая
17	Применение углеродосодержащих материалов	ПЦТ; торф размером не более 0,08 мм в кол-ве 2-20%; В качестве ускорителей хлористый кальций и хлористый алюминий. Регуляторы процесса твердения совместно с торфом шлам карналлитового хлоратора (КС1 MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O)	Улучшает облегчающие способности. Плотность раствора 1320-1660 кг/м <sup>3</sup>	А.А.Жлосов, А.Т.Горский, Л.Т.Федорова

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5
18	Применение сажи ПМ-100; ПМ-75; ПМ-50	ПЦТ; сажа на углеродной основе (10-20 %)	Плотность раствора 1420-1760 кг/м <sup>3</sup> .	А.А.Клюсов
19	Применение графита	ПЦТ; графит в сочетании с реагентами: риолита, аморфного глинозема и углекислым калием (использование глинистых терриконов) 10-70 % от массы композиции ПЦТ +добавка	Хорошая седиментационная устойчивость, улучшение реологических показателей. Плотность раствора 1520-1720 кг/м <sup>3</sup>	Р.П.Иванова
20	Использование керогена	ПЦТ; порошкообразный кероген (органич. в-во горючего сланца) от 5-70 % от твердой смеси	Обладает гидрофобными свойствами. Плотность раствора 1350 кг/см <sup>3</sup> . Позволяет работать при температурах от 10 до 200 °С	А.И.Булатов
21	Добавка скоп	ПЦТ; мелкое волокно целлюлозы (каолин, канифольный клей, крахмал) вводится 2,5-3,5 % от массы раствора	Улучшает облегчающие способности. Плотность раствора 1480-1640 кг/м <sup>3</sup>	В.Н.Розов, М.П.Гераннин, В.И.Рябов
22	Применение алюмината натрия	ПЦТ; хлорид кальция(5-6 %) + алюминат натрия либо магневые электролизы	Улучшает облегчающие способности. Уд. вес 1580-1740 кг/м <sup>3</sup>	А.А.Клюсов,
23	Применение тонкодисперсных кремнеземосодержащих материалов	ПЦТ; зола (продукт сжигания каменного угля),пылевидная топливная зола совместно с саморассыпающимися шлаком вводятся 10-30 % от общей массы	Улучшает облегчающие способности тампонажного раствора	И.М.Довыдов, В.А.Евсцкий, Л.Я.Кизильштейн
24	Применение запеченной пыли электролитов	ПЦТ; пыль низкотемпературного спекания (хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, глинт)	Повышается солейстойкость и водостойкость. Улучшает облегчающие способности тампонажного раствора	А.А.Клюсов, В.В.Минаков, П.Г.Кожемякин
25	Применение пыли кремния	ПЦТ; пыль электролитов совместно с кремниевой пылью (уловленной скрубберами отходы произв. кремния)-50-70 % аморфный кремнезем	С повышением температуры растворимость кремнезема возрастает-обеспечивает более твердый камень при высоких температурах	Уфимский нефтяной институт

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5
26	Применение кремнезема совместно с фосфогипсом; с сульфатом натрия	ПЦТ; кремнезем ТУ6-08-465-80 плотностью 1200кг/м <sup>3</sup> (на 80% пред-ставлен оксидом кремния)	Улучшает облегчающие способности тампонажного раствора	А.И.Булатов, В.Т.Филиппов, В.В.Гольштейн, Е.М.Левин
27	Применение отходов ферросилиция	ПЦТ; ферросилиций (полезе стеклян-ные шарики диаметром 0,1 мкм. На-сыпная плотность от 100 до 300 кг/м <sup>3</sup> )	Улучшает облегчающие способности тампонажного раствора	А.А.Клюсов, Ю.Т.Ивченко, В.И.Урманцев, В.И.Батурин
28	Применение отхо-дов карбида кальция	ПЦТ; карбид кальция (кремнезема до 60%, оксида алюминия до 13 %)	Улучшает облегчающие способности тампонажного раствора	Е.А.Ахметов, И.А.Фирсов
29	Кеки скрубберных вод (КСВ)	ПЦТ; КСВ (оксид кремния 75-80 %, карбонат кальция 9-11 %, хлорид на-трия 6-9 %)	Высоко дисперсный SiO <sub>2</sub> активизиру-ется с хлористым натрием и после-дующий реакцией с цементным клинкером. ρ = до 1200 кг/м <sup>3</sup> .	О.К.Ангелопуло, Х.А.Аль-Варди, К.А.Джабаров, Е.А.Коновалов
30	Применение цеолитизированного туфа гидробиозирован-ной породы, гидро-фобизированного клиноптилолита	ПЦТ; цеолиты (клиноптилолит)	Формируется структура цементного камня с высокими прочностными ха-рактеристиками и изоляционными св-ми. Эффективна в качестве облег-чающей добавки	В.Ф.Горский, А.К.КуковсЭ, Г.Р.Вагнер, В.М.Шенбергер, Е.И.Перейма
31	Применение АСПМ; ВМС; МС	ПЦТ1-50 ГОСТ 1581-96; стеклянные микрофосферы из натриево-борсили-катного стекла или алюмосиликатные полые микрофосферы (АСПМ); стек-лянные высокоточные газонапол-ненные микрофосферы (ВМС); хлорид кальция СаСl <sub>2</sub>	Добавка микрофосфер дает преимуще-ства для цементирования верхних ак-тивных отложений (сеноман) до1500 м, облег-ченный раствор применим в темпера-турных диапазонах от +5 до +35 °С	А.А.Фролов, В.Ф.Янкевич, В.П.Овчинников , П.В.Овчинников

Таблица 6 - Технические характеристики стики микрофрер: МС

Показатель	МС группы			МС-А9 группы				
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	Б <sub>1</sub>	Б <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	Б <sub>1</sub>	Б <sub>2</sub>
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	240-310	260-320	330-400	310-360	240-320	260-320	330-400	310-320
Прочность на гидростатическое сжатие (50% уровень разрушения), не менее, МПа	60	11	100	150	80	140	120	210
Коэффициент заполнения объема, не более, %	55	60	55	60	55	60	55	60
Влажность, массовая доля не более, %	0,8	0,5	0,8	0,5	0,8	0,5	0,8	0,5
Плавуность, объемная доля не менее, %	95	95	95	95	95	95	95	95
Массовая доля аггрета, %	-	-	-	-	0.1-0.5	0.2-0.5	0.2-0.5	-

Таблица 7 - Технические характеристики и минералогический состав ВМС и АСПМ

Показатель	Марка, тип микрофрер (предприятие изготовитель)						
	АСМ-500 (Качканар)	АСПМ (Томск)	АСПМ (Ново-черкасск)	АСПМ (Тюмень)	АСПМ (Краснодар)	Предприятие "Уралит"	
						тип А (серые)	Тип В (белые)
Крупность, мкм	30-150	50-200	50-200	50-200	50-200	5-500	15-125
Толщина стенки, мкм	2-10	2-10	2-10	2-10	2-10	1-1/ диаметра	-
Истинная плотность, кг/м <sup>3</sup>	400-500						
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	до 0,4	0,35-0,4	0,35-0,55	-	-	-	-
Плотность частиц, г/см <sup>3</sup>	0,4-0,8	0,5-0,7	0,5-0,7	0,5-0,7	0,5-0,7	-	-
Прочность на гидростатическое сжатие (50% уровень разрушения), не менее, МПа	до 10	до 22-25 (при 10% разрушении)	до 27-30 (при 10% разрушении)	до 30	до 30	15-18	50

Окончание таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7	8
Влажность, массовая доля н/б, %	-	0-0,1	до 2,0	5,0-8,0	5,0-8,0	0,2	0,5
Химический состав оболочки микрофер, %:							
SiO <sub>2</sub>	50-60	63,0	51,019	58,9	54,4	54,8-56,9	54,1-59,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23-25	20,7	37,347	35,1	25,1	24,7-30,4	34,0-40,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8-2,0	4,34	0,863	2,11	5,8	2,4-2,9	1,38-1,57
CaO	1-5	2,50	0,449	0,70	1,7	-	-
MgO	0,5-1,5	-	0,498	1,41	1,41	2,5-2,9	0,3-0,4
Na <sub>2</sub> O	0,3-1,5	1,79	0,536	1,07	1,07	1,1-1,4	0,73-0,83
K <sub>2</sub> O	0,2-2,9	-	8,610	0,59	5,4	3,4-3,2	0,86-1,3
CuO	-	-	-	-	-	1,4-2,4	-
TiO <sub>2</sub>	-	0,83	0,502	1,18	0,89	-	0,7-1,2

Таблица 8 - Физико-механические свойства облегченного тампонажного раствора-камня с добавкой МС

№	Состав сух. смеси		Т, °С	В/С	Плотность кг/м <sup>3</sup>	D, см	Сроки схватывания, мин		Прочность на изгиб через 2 сут., МПа	Коэф. воздухопрониц. камня, 10 <sup>-5</sup> мкм	Водоотдел, %
	цемент	МС					начало	конец			
1	100	-	20	0,5	1840	22	155	180	4,0	1,2	0,5
2	98	2	20	0,5	1720	21	165	190	2,9	-	-
3	96	4	20	0,5	1600	19	175	200	2,6	-	0
4	94	6	20	0,5	1515	16	180	200	2,0	-	0
5	92	8	20	0,5	1420	14	185	210	2,0	-	-
6	90	10	20	0,50	1320	12	205	230	1,7	-	-
7	100	-	20	0,6	1770	25	170	210	2,4	-	0,6
8	98	2	20	0,6	1640	23	180	220	2,2	-	-
9	96	4	20	0,6	1530	22	200	240	1,7	3,65	0,1
10	94	6	20	0,6	1450	20	220	260	1,5	-	0
11	92	8	20	0,6	1370	18	240	275	1,5	-	0

Примечание: В качестве жидкости затворения используется раствор СаС1<sub>2</sub> плотностью 1032 кг/м<sup>3</sup>.

Таблица 9 - Физико-механические свойства облегченного тампонажного раствора-камня с добавкой ВМС

ИДТ	Состав раствора, %		Температура твердения, °С	Физико-механические параметры раствора-камня			Консистометрия				
	ВМС	НТФ		В/Т	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Расстояние, см	Сроки схватывания, мин	Прочность, МПа	Давление, МПа	Температура, °С	Т <sub>30</sub> уек, мин
96	4	0,02	0,4	20	1720	16	нач. 690 кон. 840	1,75	Атм.	20	>12
96	4	0,06	0,8	65	1480	25	370	1,1	45	80	335
95	5	-	0,6	26	1510	19	520	1,4	25	40	180
94	6	0,02	0,6	50	1520	25	370	1,3	35	55	240
94	6	0,06	0,6	80	1530	25	370	2,8	55	80	360
94	6	0,04	0,5	20	1550	23	510	1,6	-	20	380
93	7	-	0,7	27	1450	25	690	1,2	-	-	-
92	8	0,07	0,75	60	1400	25	330	1,9	-	80	315
92	8	0,04	0,7	65	1430	25	430	2,2	50	80	265
90	10	0,04	0,8	50	1360	25	670	1,2	-	-	-
88	12	0,06	0,5	50	1350	20	650	1,4	-	-	-
Жидкость затвердения – 4 %-ный раствор СаС1 <sub>2</sub>											
98	2	-	0,6	28	1700	21,5	175	4,2	-	-	225
98	2	-	0,6	7	1700	21,5	375	2,3	-	-	-
97	3	-	0,6	28	1660	23	180	3,7	-	-	150
97	3	-	0,6	7	1600	23	435	1,8	-	-	-

Таблица 10 - Физико-механические свойства облепченного тампонажного раствора-камня с добавкой АСПМ

№	Состав тампонажного раствора, %				Температура твердения, °С	Физико-механические параметры раствора-камня				
	ЩТ	АСП М	В/Т	Плотность р-ра СаСl <sub>2</sub> , кг/м <sup>3</sup>		Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Растек-емость, см	Сроки схватывания, мин		Прочность МПа
								начало	конец	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	96	4	0,6	1030	25	1600	24	215	250	3,2
2	96	4	0,6	1030	5	1600	24	445	510	-
3	95	5	0,5	1030	22	1660	23	230	260	2
4	95	5	0,5	1030	5	1660	23	440	540	-
5	94	6	0,6	1030	25	1590	24	210	280	2,8
6	94	6	0,6	1030	5	1590	24	440	505	-
7	92	8	0,6	1030	25	1560	24	215	240	2,4
8	92	8	0,6	1030	5	1560	24	440	510	-
9	92	8	0,5	1030	20	1620	19	225	250	3
10	92	8	0,5	1030	5	1620	19	380	480	-
11	90	10	0,6	1030	25	1500	24	225	290	2
12	90	10	0,5	1030	22	1570	22	245	295	3
13	90	10	0,5	1030	5	1570	22	480	550	-
14	90	10	0,45	1030	23	1590	18	185	210	2
15	90	10	0,45	1030	5	1590	18	370	450	-
16	90	10	0,7	1030	23	1460	23	250	295	1,7
17	90	10	0,6	1030	20	1500	23	300	390	2,6
18	90	10	0,6	1030	5	1500	23	560	710	2,1
19	90	10	0,5	1030	20	1570	19	265	330	3,1
20	90	10	0,5	1020	15	1570	21	420	510	2,52
21	90	10	0,5	1020	10	1570	21	540	720	1,4
22	90	10	0,6	1020	10	1500	23	630	840	1,25



Продолжение таблицы 10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
23	90	10	0,65	1030	22	1480	25	245	305	2,7
24	88	12	0,55	1030	20	1510	21	200	240	-
25	88	12	0,55	1030	5	1510	21	-	-	--
26	88	12	0,6	1030	20	1500	22	330	390	1,5
27	88	12	0,6	1030	5	1500	22	740	950	1,2
28	88	12	0,7	1030	20	1470	25	340	410	1,2
29	88	12	0,7	1030	5	1470	25	770	960	-
30	88	12	0,7	1030	25	1470	25	275	335	-
31	88	12	0,7	1030	29	1470	26	124	242	1,7
32	88	12	0,7	1030	10	1470	26	241	303	1,2
33	85,7	14,3	0,57	1030	20	1450	22	290	370	2,55
34	85,7	14,3	0,57	1030	5	1450	22	535	670	1,7
36	85	15	0,6	1030	5	1600	24	545	615	-
37	85	15	0,45	1030	23	1600	18	175	195	1,5
38	85	15	0,45	1030	5	1440	18	365	440	-
39	85	15	0,6	1030	25	1520	24	185	230	2,7
40	85	15	0,75	1030	25	1490	25	220	244	-
41	85	15	0,65	1030	25	1530	25	265	301	-
42	85	15	0,7	1030	29	1500	26	180	24	2,2
43	80	20	0,6	1030	22	1410	25	270	330	0,9
44	80	20	0,6	1030	5	1410	25	580	650	-
45	80	20	0,7	1030	25	1350	25	385	>435	-
46	80	20	0,7	1030	30	1350	25	181	242	2
47	80	20	0,7	1030	10	1350	25	320	424	1,2
48	75	25	0,6	1030	22	1280	25	270	340	0,6
49	75	25	0,6	1030	5	1280	25	590	670	-

Окончание таблицы 10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Жидкость затворения - вода										
50	94	6	0,7	Вода	20	1620	24	-	-	-
51	90	10	0,6	Вода	23	1650	24	-	-	-
52	88	12	0,7	Вода	50	1470	25	240	310	-
53	88	12	0,7	Вода	20	1470	25	940	1160	-
54	85	15	0,6	Вода	23	1490	24	495	620	-
55	85	15	0,7	Вода	25	1450	25	390	490	,7
56	80	20	0,6	Вода	5	1350	22	1210	1310	-
57	80	20	0,6	Вода	18	1350	22	620	730	1
58	80	20	0,6	Вода	20	1330	20	>600	-	-
59	80	20	0,6	Вода	65	11350	24	-	-	1,8
60	80	20	0,67	Вода	22	1330	23	660	1224	-
61	75	25	0,55	Вода	22	1300	19	600	1020	-

### 8.2.2 Утяжеляющие добавки

Подбор рецептур тампонажных растворов для цементирования скважин с аномально высокими пластовыми давлениями связан с большими трудностями в результате отсутствия специальных утяжеленных цементов. Такие цементы изготавливают на буровом предприятии смешением тампонажного цемента и утяжеляющей добавки – кварцевого немолотого песка, магнетитового песка, технического барита, шлаков.

Как правило, качество этих смесей неудовлетворительное, приготовление их связано с большими затратами. Кроме того, смеси на основе немолотых утяжеленных добавок дают нестабильный, седиментационно неустойчивый тампонажный раствор, что отрицательно сказывается на технологии приготовления тампонажного раствора и на качестве цементирования скважин.

Использование магнетитового песка позволяет получать растворы высокой плотности. Однако эти растворы низкого качества с неудовлетворительными технологическими свойствами.

Тампонажные растворы с добавкой барита (цементно-баритовые и шлако-баритовые) имеют хорошую седиментационную устойчивость, что связано с большей дисперсностью барита по сравнению с магнетитовым песком. Образующиеся вокруг баритовых частиц сольватные оболочки способствуют их большой «плавучести», и следовательно седиментационной устойчивости системы. Смеси с баритом предназначены для цементирования нефтяных и газовых скважин с аномально высокими градиентами давлений до  $0,021$  МПа/м при  $20-200$  °С. Для цементирования скважин с забойными температурами  $20-100$  °С рекомендуются смеси – цемент: барит с отношением 2:1 до 1:1, а для скважин с температурой  $100-200$  °С шлак : барит с таким же соотношением. Смеси состава 2:1 используются для получения тампонажного раствора  $2000-2100$  кг/м<sup>3</sup>, а состава 1:1 – плотностью  $2100-2180$  кг/м<sup>3</sup>.

Ильменит – смесь окисей железа и титана является эффективной утяжеляющей добавкой и позволяет повысить плотность тампонажного раствора до 2282 кг/м<sup>3</sup>. Ильменит или D-18 (торговое название фирмы «Доуэлл») совместим со всеми добавками и используется для повышения плотности различных тампонажных смесей. Значительная плотность и низкая водопотребность ильменита (по сравнению с другими утяжелителями) позволяют получать растворы необходимой плотности при небольшом его расходе. Кроме того, ильменит как компонент твердой фазы не сокращает сроки схватывания тампонажного раствора и способствует получению камня высокой прочности. Недостаток ильменита - невысокая радиактивность, оказывающая влияние на результаты геофизических исследований, проводимых в обсаженных скважинах.

В таблице 11 представлены некоторые утяжелители тампонажных растворов, применяемых при цементировании скважин.

Таблица 11 – Утяжелители тампонажных растворов, применяемые при бурении скважин

Материал	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Материал	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
Барит кировобатский	4500	Гематит	5190-5600
Барит беловский	4500	Серый колчедан	4900-5200
Барит кутаисский	4500	Магнетитовые пески	4900-5200
Барит константиновский и ильский: 1 сорт 2 сорт 3 сорт	4250	Пиритовые агарки	3600-3800
		Карбонат кальция	2700
		Сульфат стронция	3750
	4050	Аморфный кремний	2600
Барит качканарский ЖРК-1	4600-5000	Сидеритовая руда	3500
Барит качканарский ЖРК-1	3200-3600	Мергель	2650
Барит гурьевский КБ-5	4200	Ильменит	4790
		Галенит	7400-7600

### 8.3 Добавки увеличивающие объем цементного камня

По объемным деформациям безусадочными являются цементы, обеспечивающие расширение цементного камня через трое суток до 0,1 %, а расширяющимися - более 0,1 % .

Внешний объем цементного камня может изменяться без изменения истинной плотности отдельных фаз, например, в результате увеличения объема порового пространства с ростом внутренних напряжений. В другом случае внешний объем цементного камня может изменяться за счет кристаллизационного давления продуктов твердения без увеличения пористости структуры.

Если расширение происходит в период протекания коагуляционно-кристаллизационных явлений, то такая структура цементного камня может не только значительно расширяться, но и способна к "самозалечиванию" возникающих при расширении микроразрывов. Необратимые разрушения цементного камня наблюдаются при расширении уже сформировавшейся структуры. Необходимо строго увязывать во времени процесс расширения с различными периодами структурообразования [107, 108, 109].

Известны два способа обеспечения свойств расширения цементного камня.

По первому способу в состав цементного раствора вводятся вещества, образующие при химической реакции между собой или вяжущими газообразные продукты. Расширение газа приводит и к расширению формирующегося камня. Однако, этот способ эффективен только в условиях атмосферного давления, а в скважине увеличению объема пузырьков препятствует гидростатическое давление.

По второму способу вводят вещества (расширяющие добавки), которые при химической реакции между собой или другими веществами цементного раствора образуют кристаллические продукты. Рост кристаллов этих веществ в порах цементного камня является причиной собственных

напряжений, вызванных кристаллизационным давлением. На ранней стадии твердения цементному камню присуща открытая пористость, поэтому гидростатическое давление не препятствует деформации среды и существенно не влияет на расширение. Собственные напряжения в этом случае регулируются кинетикой развития и величиной кристаллизационного давления и определяются выбором расширяющей добавки применительно к свойствам цемента и условиям твердения.

Для тампонажных растворов применяют расширяющие добавки в основном на оксидной основе. Они создают кристаллизационное давление в результате кристаллизации труднорастворимых гидроксидов при гидратации. Простая реакция гидратации этих оксидов легко поддается регулированию, ее скорость можно подобрать такой, чтобы она закончилась на нужной стадии твердения цементного камня, скорость гидратации оксидов технологически просто регулируется температурой их обжига при получении из соответствующих карбонатов и дисперсностью [110]. Расширяющие добавки можно разделить на две группы - на основе сульфалоюмината кальция и на основе оксидов CaO или MgO, когда расширение вызывается образованием соответственно этtringита или Ca(OH)<sub>2</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub>.

Требования к таким показателям расширяющегося тампонажного раствора и камня, как плотность, реологические и фильтрационные, физико-механические свойства и долговечность камня, не отличаются от обычных цементов. Специальные требования предъявляются к кинетике расширения тампонажного раствора камня. Необходимо, чтобы основная часть расширения происходила после окончания продавливания цементного раствора в заколонное пространство. Если расширение произойдет в процессе цементирования, то оно не окажет положительного влияния на качество разобшения пластов. С другой стороны, слишком позднее расширение (после формирования жесткой кристаллизационной структуры цементного камня), особенно когда оно превышает 1%, может отрицательно

повлиять на изоляционные свойства. Существует оптимальная кинетика расширения, которая зависит от геолого-технических условий скважины, ее назначения, видов вяжущего и добавок [111, 112].

Величина расширения цементного камня, необходимая для предотвращения образования зазоров по плоскости контакта трубы и цементного камня, должна проектироваться в каждом конкретном случае отдельно, в зависимости от упругих свойств камня и деформации колонны [113].

Существует множество видов рецептур расширяющихся цементов, в основу которых положен механизм образования гидросульфоалюминатов кальция при их твердении.

Под руководством Кравченко И.В. разработан портландцемент, состоящий из портландцемента (60-80 %), гранулированного шлака (20-25%), высокоглинистых шлаков (5-7%) и гипса (7-10%) [109].

Расширяющийся цемент, предложенный в работе И.А. Крыжановско, Б.Г. Шокотова, И.Ф. Пономарева, содержит портландцементный клинкер (73-78 %), двухводный гипс (5-9 %), и продукт химической обработки щелочесодержащих алюмосиликатных материалов (7-18 %).

Предложенное в работе [114] вяжущее содержит портландцементный клинкер (76-82 %), гипс (4-8 %) и золу сжигания сланцев (10-20 %). Зола сжигания сланцев служит глиноземосодержащим компонентом, так как при сгорании сланцев обжигаются и глины входящие в их состав.

Сотрудниками ТатНИПИ разработан расширяющийся цемент, получаемый совместным помолом портландцементного и сульфатосодержащего клинкеров. Смешение и совместный помол клинкеров обеспечивают получение цементов с любой энергией расширения, которую можно регулировать, изменяя минералогический состав сульфоклинкера (сульфоалюминат кальция, двухкальциевый силикат, сульфосиликат кальция и сульфат кальция) и его содержание в смешанном цементе [115].

С целью повышения прочности цемента при высоких показателях линейного расширения сотрудниками «Южгипроцемента» предложен расширяющийся цемент, включающий портландцементный клинкер, двухводный гипс и расширяющую добавку - сульфоалюминатный продукт, состоящий из основного сернокислого алюминия, метакаолинита и активного кремнезема. При затворении водой цемента образуется гидросульфоалюминат кальция, обуславливающий расширение цемента [116].

Известен расширяющийся цемент, включающий портландцементный клинкер, гипс, и сульфоалюмосиликатный продукт - отход производства сернокислого алюминия из обожженного каолина и серной кислоты. В сульфоалюмосиликатный продукт входят  $Al_2O_3$  - 15-25 %;  $SO_4$  - 10-25 %;  $SiO_2$  - 50-75% [117].

В работе [118] предложено расширяющее вяжущее, включающее портландцемент, известь и сульфоалюмосиликатную добавку  $SO_3$  и  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

Известно гидравлическое вяжущее из сульфоалюмината кальция, сульфосиликата кальция, четырехкальциевого алюмоферрита и несвязанного сульфата кальция, а с целью повышения прочности содержит окись магния, сульфат бария и хлористый кальций [119].

С целью повышения свободного расширения, прочности цемента предлагается способ получения цемента путем совместного помола портландцементного клинкера, гипса, гидрогранатового шлама глиноземного производства. Такой способ позволяет получать расширяющиеся цементы с хорошими свойствами [120].

При производстве специальных активных цементов может быть использовано вяжущее, включающее двухкальциевый силикат, сульфоалюминат кальция состава  $3CaO \cdot 3(Al_2O_3 \cdot Mn_2O_3) \cdot CaSO_4$ , алюмоферрит кальция, сульфат кальция, окись кальция и алюминат кальция и отличающееся ускоренным твердением и повышенной прочностью [121].



Во ВНИИКрнефти разработан и испытан цемент ЦТБТ (цемент тампонажный быстротвердеющий, расширяющийся), предназначенный для цементирования скважин в температурном интервале от минус 2 до +25°C. Получают ЦТБР совместным измельчением высокоалюминатного и гранулированного шлаков, а также двухводного гипса [122].

ВНИИЦементом совместно с ВНИИГазом разработан безусадочный белитоалюминатный цемент БАЦ. При изготовлении этого цемента использованы белитоалюминатные отходы. БАЦ получают совместным помолотом 84-85 % обожженного белитоалюминатного отхода и 15-16% двухводного гипса. Температурный интервал применения от -5 до +15°C. Опытно-промышленные испытания, проведенные в ПО "Норильскгазпром" показали эффективность применения БАЦ при цементировании обсадных колонн, перекрывающих многолетнемерзлые породы на Южно-Соленинском газоконденсатном месторождении [123].

В работе [124] для изготовления расширяющегося цемента предложено использовать попутный продукт глиноземного производства - гидротрансформированный шлак.

Разработано тампонажное расширяющееся вяжущее АФП на основе алюмокальциевого шлака электросталеплавильного производства, фосфогипса и кварцевого песка [125]. Тампонажный расширяющийся цемент ТРЦ можно получить на основе тампонажного портландцемента с добавкой расширяющегося вяжущего АФП. При изготовлении вяжущего ТРЦ в заводских условиях используют портландцементный клинкер, а в условиях производства - добавлением к тампонажному портландцементу расширяющегося вяжущего АФП в количестве до 20 %.

Известна расширяющая добавка к цементу [126], включающая гипс и глиноземсодержащий компонент который представляет собой шлак, выделенный из кислых сточных вод производства изопропил- и этилбензола и содержащий (весовых частей):  $Al_2O_3$  - 40-60%;  $CaO$  - 20-25%;  $Fe_2O_3$  - 3-

7%; MnO 10-15 %; прочих окислов до 5 %. Введение расширяющейся добавки в цемент в кол-ве 15% обеспечивает его линейное расширение 5%.

Другой вид расширяющегося тампонажного цемента содержит в качестве расширяющейся добавки 10-25 % молотой негашеной извести. Для связывания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  одновременно в количестве 10-20 % вводятся активные кремнеземистые добавки или измельченный гранулированный доменный шлак, или молотый кварцевый песок. Предложенная в работе сырьевая смесь для получения расширяющейся добавки к цементу состоит из глино-, гипсо- и содержащих известь компонентов, получаемых из шлама-отхода калийного производства (30-40 %) и шлама-отхода содового производства (60-70 %).

С использованием промышленных отходов фосфогипса, борогипса и фторогипса разработано вяжущее Пашенко А.А. и др. [127]. Для обеспечения эффекта самонапряжения оно содержит в качестве добавки сплав 64-71% этих отходов с 29-36 % извести при соотношении компонентов: портландцемент 85-95,5 %; добавка 0,5-15 %.

Высокая гигроскопичность извести является главным препятствием широкому применению расширяющихся тампонажных цементов с ее содержанием.

Известны сульфалоюминатные цементы, в процессе гидратации которых образуются гидросульфалоюминаты кальция. Они характеризуются высокой скоростью твердения и обеспечивают расширение, самонапряжение цементного камня в процессе твердения. Основой сульфалоюминатных цементов является сульфалоюминатный клинкер, сырьевыми материалами для его производства могут быть: известьсодержащие породы (известняк, мел); сульфатосодержащие компоненты: (гипс, фосфогипс, фторангидрит); глиноземсодержащие природные материалы (боксит, каолин, алуниты, высокоалюминатные глины), а также отходы нефтехимиче-

ской и химической промышленности, черной и цветной металлургии, содержащие повышенное количество  $Al_3O_3$ .

Несмотря на различие материалов, входящих в состав расширяющихся цементов, применяемых как в строительстве, так и для цементирования скважин, все они как правило имеют общую природу расширения - образование высокосульфатных форм гидросульфоалюминатов, способных увеличить общий объем системы. Общими компонентами для этих цементов являются силикаты кальция, глинозем, сульфаты кальция, гашеная или негашеная известь. Эти компоненты либо входят в состав природного сырья, либо получают искусственным путем, в том числе и в составе шлаков и шламов, которые в настоящее время используются ограниченно.

Важный недостаток цементов, содержащих большое количество гидросульфоалюмината кальция, а также других алюминатов кальция - их низкая термостойкость - они разрушаются при температурах более  $100\text{ }^{\circ}C$ .

Для более высоких температур целесообразно применять менее химически активную расширяющуюся добавку - окись магния. Если окись магния обжигать при температуре  $1200\text{-}1300\text{ }^{\circ}C$ , то она может служить хорошей расширяющей добавкой в цементы для использования при температурах до  $120\text{-}150\text{ }^{\circ}C$ . При температурах выше  $160\text{ }^{\circ}C$  расширяющей добавкой может служить периклаз - окись магния, обожженная при температуре  $1600\text{ }^{\circ}C$  [107].

Известен магнезиальный цемент, представляющий собой каустический магнезит или каустический доломит, затворенный на концентрированных растворах хлорида магния (цемент Сореля) или некоторых других солей. Он обладает быстрым схватыванием и твердением, хорошей адгезией к металлу. Образующийся из магнезиального цемента камень не водостоек.

Тампонажный цемент Гипроцемента с добавками обожженных магнезита и доломита представляет смесь обычного тампонажного портландцемента с магнезитом ( $MgCO_3$ ) или доломитом ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ), обожженных при температуре 700-900 °С. Содержание добавок к цементам соответственно 5-10 % и 10-20 % магнезита и доломита соответственно обеспечивают расширение цементного камня до 0,5 % в течение 48 часов.

Под руководством Данюшевского В.С. получен расширяющийся тампонажный цемент путем введения в стандартный тампонажный цемент с ограниченным содержанием трехкальциевого алюмината (до 6 %), 5-8 % окиси магния и повышения количества гипса до 6-7 % [113].

В последующих исследованиях [128] получен цементный раствор, равномерное расширение которого в процессе твердения вызывается образованием  $Mg(OH)_2$ . Расширение достигается введением в обычный тампонажный портландцемент до 15 % окиси магния.

В Западном Казахстане расширяющимися тампонажными смесями с хроматным шламом было зацементировано более 20 обсадных колонн на глубину до 4000 м. Ни в одной из этих скважин не наблюдалось затрубных водопровялений и нарушения целостности камня. Были разработаны расширяющиеся шлакопесчаные, цементно-хроматные и цементно-шлаковые смеси. Расширение камня происходит за счет добавки хроматного шлама, который содержит достаточное количество периклаза [128].

Шлакопесчаная расширяющаяся тампонажная смесь с добавкой хроматного шлама готовится из высококальциевого саморассыпающегося шлака Актюбинского завода ферросплавов и речного песка в соотношении 70:30; соотношение воды и твердой фазы -  $V/T = 0,5$ . Хроматный шлак добавляли в количестве 10, 20, 35 % от веса сухой смеси. Начало расширения совпадает с началом схватывания и в основном расширение происходит в период схватывания раствора, то есть когда камень еще не имеет большой прочности (это ценно для получения монолитного цементного камня в за-

трубном пространстве). Расширение цементного камня составляет 10-25 % при температуре 160 °С и давлении 30 МПа.

Цементно-шлаковая смесь состоит из 50 % тампонажного цемента и 50 % высококальциевого саморассыпающегося шлака АЗФ. Для получения расширения в смесь вводили хроматный шлак в количестве 10, 20, 35, 50, 60, 80, 100 %. Введение хроматного шлака в цементно-шламовую смесь резко увеличивает величину расширения. Максимальное расширение достигается при добавке хроматного шлака в количестве 50 % от веса сухой смеси. Основной эффект расширения для всех исследуемых составов происходило в процессе схватывания цемента. Увеличение количества хроматного шлака в смеси снижает механическую прочность камня.

Цементно-хроматную расширяющуюся смесь готовят из тампонажного цемента - 80% и хроматного шлака – 20 %. Эта смесь пригодна для цементирования скважин с температурой 100-120%. По своей прочности цементный камень из этой смеси соответствует техническим условиям скважины.

Для скважин с температурой выше 160 °С перспективными расширяющими добавками являются огнеупорные материалы - магнезитовые, периклазовые – с содержанием  $MgO > 90$  %; периклазо-шпинельные ( $MgO > 70$  %); хромомагнезитовые (50-70 %  $MgO$ ); фостеритовые (10-30 %  $MgO$ ); магнезито-доломитовые (50-70 %  $MgO$ ), некоторые сырьевые материалы для получения магнезитовых огнеупоров, а также шлак от выплавки никеля (около 30 %  $MgO$ ) [107].

В качестве расширяющей добавки может быть использован порошок магнезитовый каустический марки ПМК-75, получаемый в результате улавливания пыли, образующейся при производстве каустического магнезита.

В качестве магнезийсодержащих комплексных расширяющихся добавок Н. Х. Каримовым [107, 108, 129] предложены:

РД<sub>1</sub> - расширяющаяся добавка, состоящая из 25 % саморассыпающегося шлака, 25 % песка и 50 % порошка магнезитового каустического, содержащего до 75 % каустического магнезита (ПМК-75);

РД<sub>2</sub> - расширяющаяся добавка, состоящая из 50 % саморассыпающегося шлака и 50% ПМК-75;

РД<sub>3</sub> - расширяющаяся добавка, состоящая из 100 % ПМК-80.

Подбирая разные сочетания компонентов в качественном и количественном соотношении, можно подобрать расширяющуюся тампонажную смесь с требуемыми физико-механическими свойствами и величиной расширения, которая для достижения качественной герметизации затрубного пространства и надежного разобщения пластов должна быть не менее 2 %.

Исследования показали, что окись магния практически не влияет на сроки загустевания и схватывания тампонажных растворов, так как она в первые 1-2 часа при температуре до 120°C гидратируется очень незначительно и ведет себя как инертная добавка. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что окись магния при добавках до 10-15% оказывает незначительное влияние на прочность цементного камня.

Выбор конкретной расширяющей добавки зависит от ее химической активности и температуры скважины.

Проработка имеющихся авторских свидетельств и патентов на изобретения в данном направлении показывает, что для обеспечения расширения растворов на основе портландцемента рекомендованы: отходы хромовых солей [130], белая сажа совместно с хлористым цирконием [131], пылеунос вращающихся печей обжига магнезита [132], окись бора совместно с каучуком [133], двух водный гипс совместно с отстойной смолой переработки древесины [134], гидроалюминат кальция совместно с гипсом, обработанный известковым молоком кислых вод, содержащих хлористый алюминий [135], сплав фосфогипса с отходами обогащения полиметаллических руд [136], смесь сернокислого железа с хлористым кальцием [137],

термически обработанный твердый остаток отходов содового производства [138], оксид железа совместно с сернокислым натрием и оксидом магния, смесь хлористого натрия, хлористого кальция [139, 140] и многие другие.

Цементы с указанными добавками условно можно распределить на :

- цементы сульфалоюминатного типа. Объемные изменения в растворах на основе таких цементов происходят за счет образования гидросульфалоюмината кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CO}_2\cdot 31\text{H}_2\text{O}$  или  $3\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Расширяющим агентом в этих цементах может быть гипс или гипсосодержащие соединения. Они являются быстротвердеющими, обладают свойствами позднего расширения;

- цементы на оксидной основе. Расширение обусловлено кристаллизацией гидроксидов. Наиболее широко применяются оксиды кальция и магния. Ввод их в основном осуществляется при получении клинкера. Высокая температура обжига клинкера обуславливает малую их химическую активность. Поэтому во многих случаях вызванное ими расширение приводит к образованию трещин и снижению прочности камня. Установлено, что температурой обжига можно регулировать скорость кристаллообразования гидроксидов и, следовательно, устранить нежелательные последствия. Каримов Н.Х. считает, что для температур более 70-80°C эффективен оксид кальция, обожженный при температуре 1400 °C и выше, для температур 90-100 °C - оксид магния. Для 120-150 °C - оксид магния обожженный при температуре 1200-1300 °C, а для температур 160 °C и выше - периклаз (оксид магния обожженный при температуре 1600 °C);

- цементы на хромалоюминатной основе. Эффект расширения обусловлен образованием гидрохромалоюминатов (трех и монокроматной формы  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaCrO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCrO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Образование гидрохромалоюмината кальция сопровождается увеличением объема по сравнению с гидроалоюминатом кальция типа  $\text{C}_3\text{AH}_6$  в 4-6 раза.

Кристаллизуется гидроромалюминаты в виде гексогональных пластинок и в виде игл;

- цементы на основе гидросульфферитов. Сульфферитные цементы отличаются замедленным структурообразованием в начальный период. Твердение сопровождается плавным расширением. Наиболее активное расширение протекает в первые 14 суток твердения;

- цементы на основе глиноземистого вяжущего представляют собой композиции портландцемента или цементов на основе доменных шлаков с глиноземистом цементом.

Таким образом, анализ применяемых тампонажных композиций показывает, что их расширение в основном происходит за счет увеличения объема продуктов гидратации цемента. Расширение происходит тогда, когда окружающей средой растущего кристалла является твердая фаза или жидкость в замкнутых порах. Величины расширения и самонапряжения определяются прочностью и пластичностью твердеющей структуры. В таблице 12 дана краткая характеристика добавок, вводимых для предупреждения усадочных деформаций в процессе твердения цементного камня.

Установлено, что процессы расширения за счет введения оксида кальция заканчиваются в основном в первые 8-10 часов твердения, за счет оксида магния от 10 до 48 часов, за счет сульфалюминатов в течение 5 суток, а при сульфферитном типе - 15 суток.

В первом случае процесс расширения протекает в период формирования коагуляционно-кристаллизационной структуры, во втором случае процесс продолжается и в тот период, когда структура камня уже сформирована. В этом случае имеется большая вероятность деструкции уже сформированного цементного камня. В качестве оксидных добавок большей частью используются материалы, которые относятся к категории строительных, в меньшей части отходы производства, последние требуют дополнительной обработки, например термической.



Таблица 12 - Краткая характеристика добавок, вводимых для предупреждения усадочных деформаций в процессе формирования цементного камня.

№ п/п	Наименование	Состав раствора	Показатели	Авторы
	2	3	4	5
1.	Расширяющийся цементный раствор	Портландцемент (60-80 %); гранулированный шлак (20-25 %); высокоглинистый шлак (5-7 %); гипс (5-7 %)	Расширение цементного камня более 0,1 %	И.В.Кравченко
2.	Расширяющийся цементный раствор	Портландцементный клинкер (73-78 %); двухводный гипс (5-9 %); продукт химической щелочесодержащих алюмосиликатных материалов (7-18 %)	Расширение цементного камня более 0,1 %	И.А.Крыжановская Б.Г.Шокотова И.Ф.Пономарев
3.	Расширяющийся цементный раствор	Портландцементный клинкер (76-82 %); гипс (4-8 %); зола сжигания сланцев (10-20 %).	Расширение цементного камня более 0,1 %	З.Б.Энтин
4.	Расширяющийся цементный раствор	ПТЦ; сульфоклинкер (сульфатоалюминат кальция, двухкальцевый силикат, сульфосиликат кальция и сульфат кальция)	Регулируемая энергия расширения	Т.А. Атакузиев Д.Ф. Гаджиев Ф.М. Мирзаяев
5	Расширяющийся цементный раствор	Портландцементный клинкер; двухводный гипс; расширяющая добавка сульфатоалюминатный продукт (сернокислый алюминий; метакаолинит; активный кремнезем)	Высокие показатели линейного расширения при затворении с водой обуславливаются гидросульфатоалюминатом кальция (эттрингит)	М.Ш. Дорфман Г.Т. Курилин
6	Расширяющийся цементный раствор	ПТЦ; известь; сульфатоалюминатная добавка ( $SO_3$ ; $Al_2O_3$ ; $2SiO_2$ )	Пористость расширяющие и вяжущие свойства	Е.Ф. Жаров А.Л. Берштейн
7	Расширяющийся цементный раствор	ПТЦ; сульфатоалюминат кальция; сульфосиликат кальция; четырехкальцевый алюмоферрита и несвязанный сульфат кальция	Повышение прочности вводят (окись магния сульфат бария и хлористый кальций)	Т.А. Атакузиев Ф.М. Мирзаяев
8	Расширяющийся цементный раствор	ПТЦ, гипс, гидротрансформованный шлак глиноземного производства	Повышение свободного расширения и прочности цементного камня	В.В. Андреев Н.М. Бурбина

Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5
9	Расширяющийся цементный раствор	Алит, сульфалоюминат кальция (3СаО 3(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Мп <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) СаSO <sub>4</sub> , алюмоферрит кальция, сульфит кальция, окись кальция, алюминат кальция	Ускорение твердения и повышение прочности цементного камня	С.И. Иващенко Н.Л. Аюопова
10	ЦГБТ ЦТБР	Цемент тампонажный быстротвердеющий – расширяющийся ЦТБР (высокоалюминатный+гранулированный шлак+двуводный гипс)	Для цементирования скважин с низкими температурами ((-2 <sup>0</sup> С) – (+25 <sup>0</sup> С))	В.П. Трудко А.Е. Карнилов
11	БАЦ	Безусадочный белитоалюминатный цемент (обоженный белитоалюминат 84-85 % и двуводный гипс 15-16 %)	Интервал применения -5 - +15 <sup>0</sup> С	Г.М. Тарнауцкий Т.И. Анисимов В.К. Корленко
12	ТРЦ	ПЦТ, расширяющиеся вяжущие АФП (алюмокальциевый шлак + фосфогипс+кварцевый песок)	Расширяющий эффект более 0,1 %	Т.М. Худякова В.И. Суриков М.А. Шапошников К.К. Карибаев
13	Расширяющая добавка к цементу	Гипс+ глиноземсодержащий компонент (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -40-60 %; СаО – 20-25 %; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3-7 %; МпО – 10-15 %)	Обеспечивает линейное расширение до 5 % Количество добавки 15 %	А.А. Новопашин Т.А. Лютикова
14	Расширяющая добавка к цементу	Молодая негашеная известь -10-25 %, кремнеземистые добавки – 10-20 % или гранулированный доменный шлак, кварцевый песок	Высокие показатели расширения	А.Г. Гайдеров
15	Вязущая добавка	Отходы фосфоритса, борогитса и фторогитса (29-36 % извести); ПЦТ – 85-95 %, добавка от 0,5-15 %	Высокая скорость твердения, самонапряжения цементного камня в процессе твердения	А.А. Пащенко
16	Химически активная расширяющая добавка	Периклаз – окись магния	Применение при высокой забойной температуре выше 150 <sup>0</sup> С	М.Х. Каримов Н.А. Губян

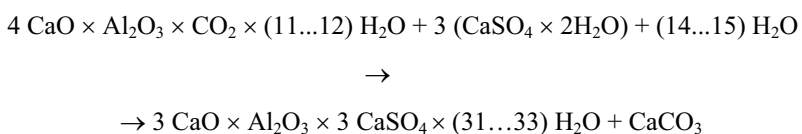
Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5
17	Магнезиальный цемент	Каустический магнезит (каустический доломит затворенный раствором хлорида натрия) вводится 10-20 %	Обладает быстрым схватыванием, хорошей адгезией к металлу, расширение до 0,5 % в теч. двух суток	В.С. Данышевский Ю.Т. Кадиров Н.Х. Каримов
18	Расширяющийся цемент	Трехкальциевый алюминат до 6 %, окись магния 5-8 %, гипс 6-7 %	Увеличенный коэффициент расширения	В.С. Данышевский Н.Х. Каримов Б.Н. Хахаев
19	Расширяющая добавка	Шлакпесчаные, цементно-хромовые (хромовый шлак 20 %) и цементно-шлаковая смесь (АЗФ-50 %) ПЦТ – 80 %, В/Т – 0,5	Расширение происходит за счет добавки хроматного шлама, содержащего периклаз. Расширение составляет 10-25 % при температуре 160 °С	В.С. Данышевский Н.Х. Каримов Б.Н. Хахаев
20	Расширяющая добавка (огнеупорные материалы)	Магнезитовые более 90 %, периклазовые (периклазошпинельные более 70 %), хромомagneзитовые, фостеритовые MgO 10-30 %, Магнезито-доломитовые 50-70 %	Применяется при температуре более 160 °С	Н.Х. Каримов Н.А. Губкин
21	Расширяющая добавка ПМК-75	Порошок магнезитовый каустический	Повышенный расширяющий эффект	Н.Х. Каримов
22	РД <sub>1</sub>	Саморассыпающийся шлак -25 %, песок 50 % (75 % каустического магнезита ПМК-75 %)	Повышенный расширяющий эффект	Н.Х. Каримов
23	РД <sub>2</sub>	Саморассыпающийся шлак – 50 %, ПМК-50 %	Повышенный расширяющий эффект	Н.Х. Каримов
24	РД <sub>3</sub>	ПМК – 89-100 %	Повышенный расширяющий эффект	Н.Х. Каримов
25	Расширяющая добавка	Отходы хромовых солей	Повышенный расширяющий эффект	Н.С. Запорожеч В.И. Питерс

Окончание таблицы 12

1	2	3	4	5
26	Расширяющая добавка	Белая сажа совместно с хлористым цирконием	Повышенный расширяющий эффект	Д.С. Баталин Ю.П. Ржанщин Л.И. Катаева
27	Расширяющая добавка	Пылеунос вращающихся печей обжига магнезита	Повышенный расширяющий эффект	В.И. Вяхирев Ю.С. Кузнецов В.П. Овчинников
28	Расширяющая добавка	Окись бора совместно с каучуком	Повышенный расширяющий эффект	Е.М. Шайхутдинов Е.Л. Лимаков
29	Расширяющая добавка	Двуводный гипс совместно с отслоенной смолой переработки древесины	Повышенный расширяющий эффект	В.С. Бакшуглов В.С. Даношелевский
30	Расширяющая добавка	Гидроалюминат кальция совместно с гипсом, содержащим хлористый алюминий	Повышенный расширяющий эффект	А.А. Новокашин Д.М. Дмитриев Т.В. Арбузова
31	Расширяющая добавка	Сплав фосфоритса с отходами обогащения полиметаллических руд	Повышенный расширяющий эффект	В.Д. Глуховский Р.Ф. Рупова
32	Расширяющая добавка	Смесь сернистого железа с хлористым кальцием	Повышенный расширяющий эффект	З.А. Болицкая И.Г. Верещага Е.Ф. Жаров А.З. Керцман
33	Расширяющая добавка	Термически обработанный твердый остаток отходов содового производства	Повышенный расширяющий эффект	В.М. Кравцов М.Р. Мавлютов Ю.С. Кузнецов В.П. Овчинников Ф.А. Агзамов
34	Расширяющая добавка	Оксид железа совместно с сернокислым натрием и оксидом магния	Повышенный расширяющий эффект	В.С. Бахмутов Х. Аль-Варди
35	Расширяющая добавка	Карбоалюминат кальция, содопродукт	Повышенный расширяющий эффект	Н.Е. Щербач В.И. Корнеев В.П. Зозуля

В меньшей мере внимание уделялось попутным продуктам производств. Анализ процессов твердения цементов, объемных деформаций при гидратации отдельных материалов и т.д. позволил рекомендовать для этих целей карбоалюминат кальция, являющийся отходом гидрохимического синтеза из щелочно-карбо-алюминатных растворов и извести при комплексной переработке нефелинов на глинозем высших сортов, содопродукты и цемент [141]. Последний представляет ненасыщенный твердый раствор ангидрида угольной или серной кислоты в четырехкальциевом гидроалюминате общей формулы  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{CO}_2 (\text{SO}_3) \cdot (11 \dots 12)\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 0,25-1,25$ . Массовая доля оксида алюминия карбоалюминатной добавки должна быть не менее 16 %, массовая доля примесных фаз не более 30 %, гидроксида кальция не более 5 %, водорастворимых щелочных оксидов ( $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ ) не более 1 %. Дисперсность гидрокарбоалюминатной добавки должна быть такой, чтобы при просеивании пробы сквозь сито с сетками № 008 по ГОСТ 6613-86 проходило не менее 90 % массы пробы. Действие данной добавки основывается на химическом взаимодействии гидрокарбоалюмината кальция и гипса с образованием этtringита, который способствует расширению твердеющей системы по условной схеме:



Образующийся по этой схеме этtringит имеет больший объем, чем исходные компоненты. В результате, как говорилось ранее, процесс твердения портландцементного раствора происходит с объемным расширением. В таблице 13 представлены физико-механические свойства облегченного расширяющегося тампонажного материала на гидрокарбоалюминатной основе (ГКА).

Таблица 13 - Физико-механические свойства тампонажного материала с добавкой ГКА и МС

Состав тампонажного раствора, весовых частей	Темпер. тверд., °С	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Растекаемость, см	Сроки схватывания, час. - мин		Прочность камня, МПа, в возрасте			Расширение камня, %, в возрасте		
				начало	конец	2сут.	7сут.	14 сут.	2 сут.	7 сут.	14 сут.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,94 ПЦТ + 0,02 МС + 0,02 ГКА + 0,02 Г + 0,5 В	20	1640	22	8-25	9-55	2,0	4,5	6,6	0,10	0,13	0,16
- "- -	40	1640	22	3-40	4-50	4,5	6,2	7,1	0,06	0,09	0,11
0,94 ПЦТ + 0,02 МС + 0,02 ГКА + 0,02 Г + 0,5 Р 4% CaCl <sub>2</sub>	20	1650	23	4-15	4-50	2,9	3,8	5,0	0,10	0,18	0,20
0,90 ПЦТ + 0,02 МС + 0,04 ГКА + 0,04 Г + 0,5 В	20	1640	21	8-10	9-35	1,7	5,0	5,7	0,11	0,17	0,19
- "- -	40	1640	21	4-35	5-40	4,4	5,4	5,9	0,14	0,16	0,14
0,90 ПЦТ + 0,02 МС + 0,04 ГКА + 0,04 Г + 0,5 Р 4 % CaCl <sub>2</sub>	20	1650	23	4-15	4-40	2,6	3,0	5,0	0,14	0,21	0,21
0,92 ПЦТ + 0,04 МСФ + 0,02 ГКА + 0,02 Г + 0,55 В	20	1540	24	8-25	10-40	2,7	4,8	5,9	0,13	0,15	0,12
- "- -	40	1520	24,5	4-25	5-20	4,2	4,5	1,6	0,06	0,08	0,09
0,88 ПЦТ + 0,04 МС + 0,04 ГКА + 0,04 Г + 0,55 В	20	1520	24	8-20	10-40	1,6	3,7	4,3	0,26	0,30	0,33
- "- -	40	1520	20,5	5-10	5-00	4,0	4,2	4,7	0,13	0,16	0,16
0,88 ПЦТ + 0,04 МС + 0,04 ГКА + 0,04 Г + 0,55 Р 4% CaCl <sub>2</sub>	20	1530	24	4-50	5-25	1,7	3,0	3,7	0,16	0,24	0,24
0,90 ПЦТ + 0,06 МС + 0,02 ГКА + 0,02 Г + 0,6 В	20	1420	24	11-30	13-10	1,1	3,7	3,9	0,12	0,15	0,16

Окончание таблицы 13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
- "-	40	1400	24,5	5-20	7-00	4,1	4,3	4,5	0,03	0,05	
0,90 ПЦТ + 0,06 МС + 0,02 ГКА + 0,02 Г + 0,6 Р 4% CaCl <sub>2</sub>	20	1420	24,5	5-05	5-40	2,5	3,1	4,1	0,11	0,16	0,17
0,86 ПЦТ + 0,06 МС + 0,04 ГКА + 0,04 Г + 0,6 В	20	1420	25	11-45	13-35	1,1	2,6	3,1	0,18	0,21	0,24
- "-	40	1400	23	4-45	5-50	3,5	3,9	4,5	0,07	0,09	0,09
Примечание. ПЦТ – поргланцемент тампонажный ПЦТ 1-50; МС – стекляные микросферы (МС-А9 группы Б <sub>2</sub> ); ГКА – гидрокарбонат; Г – гипс; Р – водный раствор п. % хлористого кальция; В – техническая вода											

Другой расширяющейся добавкой, учитывая географию района работ, стоимость и условия получения могут быть отходы производства кальцинированной соды, которую получают на Стерлитамакском производственном объединении «Сода», по так называемому аммиачному способу. На одну тонну кальцинированной соды приходится около 200 кг твердого остатка в пересчете на сухое вещество и ежегодный объем составляет порядка 1,8 – 2,0 млн.м<sup>3</sup>.

Отходы в виде пульпы по трубопроводу транспортируются в шламо-накопители. Осветленная жидкость, содержащая растворимые соли, сбрасывается в реку, частично используется для закачки в нефтяные скважины с целью поддержания пластового давления, а твердые взвешенные частицы оседают и накапливаются в шламобассейнах.

Твердый остаток отходов содового производства представляет собой порошок светло-серого цвета, содержащий частицы размером не более 0,1-0,6 мм, в количестве 70-18 % от всей массы.

Согласно петрографическому анализу пробы состоят, в основном из карбоната кальция, однако встречаются кристаллы различной формы (призматические ромбоэдрические) с высокими показателями преломления  $N_m=1,19$  и выше, которые следует отнести, в основном, к магниезиальным шпатам. Изредка встречаются зерна кварца.

Согласно термографическому анализу минералогический состав твердого остатка представлен, в основном,  $\text{Ca(OH)}_2$  – эндоэффект при 773-793;  $\text{MgCO}_3$  – эндоэффект 833-893 и  $\text{CaCO}_3$  – эндоэффект 923-102 К. Последние два эффекта объединены в один общий эндоэффект, связанный с выделением  $\text{CO}_2$ .

Приведенными расчетами выявлен количественный состав указанных соединений, усредненная величина которого представлена следующим образом:  $\text{CaCO}_3$  – 58,65 %,  $\text{MgCO}_3$  – 4,45 % ,  $\text{Ca(OH)}_2$  – 9,36 %,  $\text{H}_2\text{O}$  – 4,55 %.



Остальное – SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> и незначительное количество CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>.

Анализ химико-минералогического состава в твердом остатке позволит предполагать, что будучи подвергнутым термической обработке (обжигу в интервале температур 700-1100 °С) произойдет диссоциация карбонатов кальция, с образованием CaO и CO<sub>2</sub>, и последующее взаимодействие CaO с кремнеземом, содержащемся в самом твердом остатке, а также дополнительно введенным, что приведет к образованию силикатов кальция типа  $\gamma$  - C<sub>2</sub>S,  $\beta$  - C<sub>2</sub>S. Последний обладает вяжущими свойствами, а  $\gamma$  - C<sub>2</sub>S пробуждается в системе  $\gamma$ C<sub>2</sub>S-CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и также способен к формированию достаточно прочной структуры камня. Избыток оксида кальция будет способствовать решению задачи объемного расширения твердеющей системы и повышению седиментационной устойчивости.

Химический состав пробы необожженного твердого остатка и продукта обжига представлен в таблице 14.

Таблица 14 - Химический состав пробы необожженного твердого остатка и продукта обжига

Соединения	Необожженный твердый остаток, %	Обоженный твердый остаток, %
CaO <sub>общ</sub>	53,8	73,47
CaO <sub>акт</sub>	-	46,57
Mg(OH) <sub>2</sub>	3,31	-
MgO	-	5,04
SiO <sub>2</sub>	7,76	7,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67	0,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,11	2,05
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	1,31	0,93
Cl <sup>-</sup>	4,49	3,39
SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	1,97	-
CO <sub>3</sub> -2	15,89	-
П.п.п.	17,41	6,93

#### 8.4 Добавки регулирующие фильтрационные свойства тампонажных растворов

В третьей главе были подробно рассмотрены фильтрационные свойства тампонажных растворов: водоотдача и водоотделение. Высокие значения этих показателей приводят к ряду негативных последствий, возникающих при цементировании скважин. Поэтому возникает необходимость снизить эти показатели. Для уменьшения водоотдачи тампонажных растворов и увеличения их седиментационной устойчивости в них вводят реагенты-понижители водоотдачи и стабилизаторы. Реагенты - понизители водоотдачи вводят в тампонажные растворы при цементировании в интервалах залегания поглощающих пластов для сохранения их коллекторских свойств и увеличения седиментационной устойчивости растворов.

Снижение фильтрации тампонажных растворов решается главным образом за счет ввода в состав высокомолекулярных соединений (ВМС) и водоудерживающих добавок (глинопорошки).

Для снижения фильтратоотдачи А.И. Булатов и В.С. Данюшевский рекомендуют использовать реагенты с максимальной вязкостью однопроцентного раствора. Для реагентов одного и того же типов это не вполне подтверждается. Так, проведенные сравнительные исследования различных модификаций оксиэтилцелюлозы (ОЭЦ) показали, что эффективность снижения фильтратоотдачи при использовании маловязких сортов не ниже чем у вязких.

Температурные области применения реагентов – понизителей водоотдачи следующие:

- менее 75 °С - ПВС, МЦ - метилцеллюлоза, КМЦ, ПАА, МК, декстрин, бентонитовая глина;
- 75-100 °С - МК, КМЦ, МЦ, К – 4, окзил, декстрин, гипан, бентонитовая глина;

- 100-130 °С - КМЦ, ОЭЦ, К – 4, гипан, окзил, декстрин, хромпик, метас, бентонитовая глина и их сочетания;
- 130-160 °С - сочетания компонентов – КМЦ, гипана, хромпика, окзила, метаса, бентонитовой глины;
- более 160 °С - сочетания компонентов – гипана, хромпика, окзила, метаса, бентонитовой глины.

Для снижения фильтрации тампонажных растворов используются различные виды полисахаридов, акриловые полимеры поливиниловые спирты, полиэтиленоксид, комплексные реагенты. Далее приведены характеристики наиболее часто применяемых в практике цементирования скважин понизителей фильтрационных свойств тампонажных растворов.

В частности в таблице 15 представлены некоторые сведения о реагентах понизителях водоотдачи и данные о их расходе в зависимости от температурных условий в скважине.

ГИДРОЛИЗИРОВАННЫЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ (ГИПАН) - продукт омыления полинитрилакриловой кислоты при 96— 100 °С. Выпускается в виде 10 %-ного водного раствора. Поставляется в металлических бочках. Является высокоэффективным понизителем водоотдачи, замедлителем схватывания и твердения тампонажных растворов. Применяется при температуре 75—140 °С, а в сочетании с хромпиком — до 200 °С. Вводится в пределах 0,5-0,75 % при температуре до 140 °С и 0,75-2,0 %- до 200 °С. Хранится в условиях, исключающих возможность замерзания.

При введении гипана в цементный раствор значительно ускоряется процесс пептизации цементных зерен, растет суммарная поверхность гидрофильных частиц. Свободная вода, находящаяся в цементном растворе, интенсивно расходуется на образование сольватных оболочек вокруг вновь образующихся мельчайших цементных зерен. Характер процесса пептизации зависит от количества введенного гидрофильного ПАВ – гипана.

Таблица 15 – Характеристики реагентов понизителей водоотдачи  
тампонажных растворов

Реагенты	Температура в скважине, °С	Содержание реагента, % (от массы цемента)	Примечание
Полиоксиэтилен	< 75	0,1-0,6	Возможность применения при высоких температурах не исследована
Гипан	75-160 160-200*	0,1-1,5	Водоотдача уменьшается в 4 раза, замедляется схватывание, разжижается раствор * В сочетании с хроматами.
Модифицированная метилцеллюлоза	< 60	0, 1-0,2	Водоотдача уменьшается в 3— 4 раза
Карбоксиметилцеллюлоза	75-160	0,5-2,0	-
Бентонитовая глина	<200	10-25	Водоотдача уменьшается в 4 раза и в 10 раз в комбинации с 1% гипана
КССБ и КСДБ	75-130	1,0-2,0	Водоотдача уменьшается в 7 раз и в 20 раз в комбинации с 0,1-0,2% ПАА+0,2% КССБ
Нитропигмин	<150	0,1-1 ,5	Водоотдача уменьшается в 5 раз
Полиакриламид	< 100	0,2-0,5	Водоотдача уменьшается в 10-40 раз
Окзил	<130	0,1-3,0	Водоотдача уменьшается в 7 раз, замедляется схватывание
Поливиниловый спирт (ПВС-ТР)	< 75	0,6-1,0	Водоотдача уменьшается до 10-3 см <sup>3</sup> за 30 мин
Полифенол лесохимический	<75	0,1-1,5	Водоотдача уменьшается в 4— 5 раз
Метас	< 75	0,2-2,0	-
Метилцеллюлоза	< 75	0.1-1,0	Водоотдача уменьшается в 2,5-3 раза
К-4	< 75	1,0-2,0	Водоотдача резко уменьшается
Модифицированный крахмал	< 150	0, 2-1 ,5	То же

При малой концентрации гипана (около 0,3 %) в цементном растворе в результате пептизации цементных зерен наступает такой момент, когда введенного количества реагента не достаточно для стабилизации всех вновь

образующихся частиц. Это приводит к быстрому образованию и упрочнению коагуляционной структуры, процесс пептизации замедляется, а содержащуюся в растворе свободную воду можно удалить в виде фильтрата.

Если содержание гипана более 5 %, то большая часть избыточной воды в растворе почти полностью расходуется на формирование сольватных оболочек. Объем свободной воды резко сокращается, а скорость выделения фильтрата из раствора снижается. Снижению водоотдачи способствует также образование цементной корки, уплотнение которой происходит в результате закрытия мелких пор цепочками молекул гипана.

#### КОНДЕНСИРОВАННАЯ СУЛЬФИТНО-СПИРТОВАЯ БАРДА (КССБ)

- продукт конденсации ССБ с формальдегидом и фенолом в кислой среде с последующей нейтрализацией едким натром до  $\text{pH} = 6-7$ . Выпускается (предприятиями целлюлозно-бумажной промышленности) в виде порошка или жидкости трех марок - КССБ-2, КССБ-3, КССБ-4 - соответственно для слабо-, средне- и сильноминерализованных растворов. Поставляется в бумажных мешках или бочках. Активно уменьшает водоотдачу тампонажных растворов, замедляет их твердение и схватывание. Применяется при температуре до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При добавлении к растворам вспенивает их. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения.

К-4 — продукт неполного омыления полиакрилонитрила, содержащий азотистых групп больше, чем гипан, вследствие чего растворы К—4 более вязки, чем растворы гипана. Эффективный понизитель водоотдачи и замедлитель схватывания тампонажных растворов. Нашел менее широкое применение, чем гипан. Хранится в условиях, исключающих возможность замерзания.

МЕТАКРИЛОВЫЙ СОПОЛИМЕР (МЕТАС) - сополимер метакриловой кислоты и метакриламида. Выпускается в виде порошка или гранул белого или желтовато-серого цвета влажностью до 40 %. Поставляется в бумажных мешках или барабанах. Является эффективным понизителем

водоотдачи и замедлителем схватывания тампонажных растворов при температуре до 250 °С. Эффективен при любом содержании хлоридов в растворе. Применяется в виде 7-10 %-ного водно-щелочного раствора. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения.

ПОЛИАКРИНАМИД (ПАА) - производится в виде порошка плотностью 1270 кг/м<sup>3</sup> или 8 %-ного водного раствора. В тампонажных растворах применяется продукт щелочного гидролиза ПАА в присутствии триполифосфата -РС-2 (600 кг ПАА + 60 кг щелочи + 60 кг триполифосфата + до 4 м воды). Является понизителем водоотдачи и замедлителем схватывания. Поставляется в бумажных многослойных мешках, барабанах и бочках. При нагревании выше 100 °С разлагается с выделением аммиака. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения.

ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ (ПВС-ТР) - получается путем омыления поливинилацетата. Выпускается в виде белого порошка плотностью 1293 кг/м<sup>3</sup>. Поставляется в бумажных многослойных мешках или барабанах. Является эффективным понизителем водоотдачи тампонажных растворов и увеличивает их вязкость. Несколько замедляет схватывание. Применяется при температуре до 100 °С. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения.

ПОЛИФЕНОЛ ЛЕСОХИМИЧЕСКИЙ (ПФЛХ) - продукт формальдегидной конденсации полифенолов растворимых смол при термоллизе древесины. Выпускается в виде твердого вещества темно-коричневого цвета. Поставляется в многослойных бумажных мешках или металлической таре. Является эффективным понизителем вязкости, водоотдачи и предельного напряжения сдвига. Замедляет схватывание и твердение. Хорошо растворим в воде. Применяется в виде 10 %-ного водного или водно-щелочного раствора. При приготовлении образует пену. Используется при температуре до 100 °С. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения.

ФЕРРОХРОМЛИГНОСУЛЬФОНАТ (ФХЛС) - продукт обработки лигносульфонатов (СДБ) хроматами. Выпускается в виде порошка бурого цвета. Поставляется в мешках. Является эффективным замедлителем схватывания, особенно при высоких температурах; понижает водоотдачу, уменьшает вязкость и предельное напряжение сдвига тампонажных растворов. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения.

КРАХМАЛ - представляет собой природную смесь полисахаридов (амилоза и амилопектин) с общей формулой  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Крахмал образуется в результате фотосинтеза в листьях растений и откладывается в корневищах, клубнях и зернах [129,130].

В крахмале содержится 15-20 % амилозы и 75-80 % амилопектина. Эти фракции обладают различными свойствами.

Молекулы амилозы представляет собой линейные и слабо разветвленные спиралеобразные цепи. Амилоза в разбавленных растворах крахмала легко ассоциируется и осаждается. Это явление называется ретроградацией. В более концентрированных растворах это придает крахмалу способность к образованию геля.

Амилопектин сильно разветвлен и обладает дихотомической структурой. Амилопектин устойчив в растворе и не обнаруживает склонностей к ретроградации.

Крахмал белый порошок (под микроскопом зернистый) не растворим в холодной воде; в горячей набухает, образуя коллоидный раствор (крахмальный клейстер). При этом вода проникает между молекулами крахмала и нарушает водородные связи. Во время нагревания нарушается структура крахмальных зерен. Вначале идет органическое набухание, затем крахмальное зерно увеличивается в несколько раз, поглощая еще большее количество воды, оно - разрушается, теряя форму. Однако полное растворение крахмала невозможно, так как макромолекулы амилозы группируются в пучки или парокристаллические фибриллы.

Клейстеризация крахмала может быть достигнута не только путем нагревания, но и другими способами, для этого его необходимо модифицировать. Это достигается путем преобразования многочисленных функциональных групп углеводородных цепей и их деполимеризацией.

Наличие гликозидных связей обуславливает возможность гидролиза в результате нагревания, действия кислот, щелочей, окислителей и ферментов. Концевые альдигидные группы позволяют осуществлять реакции конденсации и окисления. Большое количество спиртовых гидроксильных групп дает возможность реакции окисления, этерификации, образованию алкоholes. Возможно также модифицирование с образованием поперечных связей, придающим макромолекулам особую устойчивость. Во всех случаях достигается клейстеризация – основной механизм образования коллоидных крахмальных растворов.

Недостатком крахмала является его брожение под действием микроорганизмов и низкая термостойкость. В модифицированном крахмале этот недостаток отсутствует.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КРАХМАЛ (МК) - крахмал, обработанный алюмокалиевыми квасцами и содой. Выпускается в виде чешуек белого или кремового цвета влажностью 8-12 %. Поставляется в бумажных многослойных мешках. Является эффективным понизителем водоотдачи тампонажных растворов. Хорошо растворяется в воде, особенно в горячей. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения.

КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА (КМЦ) - является водорастворимой натриевой солью целлюлозно-гликолиевой кислоты. КМЦ выпускается в виде белого комковатого порошка с удельным весом 1,6 г/см<sup>3</sup>. Получается при воздействии на щелочную целлюлозу монохлоруксусной кислоты. Поставляется в бумажных мешках в виде сухого порошка желтоватого цвета плотностью 1700 кг/м<sup>3</sup>. Растворяется в воде при добавлении до 10 %, а затем растворимость ухудшается. Дозировка - 0,5 - 2,0 % от массы це-



мента, а для шлаковых цементов при высокой температуре — 1,5 % КМЦ и 15-20 % бентонита. Является эффективным понизителем водоотдачи, а также замедлителем схватывания и твердения тампонажных растворов. Снижает их предельное напряжение сдвига, а вязкость - повышает. С увеличением относительной молекулярной массы эффективность действия КМЦ повышается. Наиболее эффективно применение КМЦ-600. Температурный диапазон применения — обычно 75—130 °С, а в сочетании с хромпилом - до 150-160 °С. Гигроскопична. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения.

КМЦ растворяется в воде медленно, образуя густо сиропообразный раствор, растворение ведется при нагревании до 60 - 80 °С. В связи с высокой вязкостью концентрация КМЦ в готовом растворе не превышает 10 %. Водный раствор КМЦ имеет сильнощелочную реакцию.

КМЦ при температурах выше 120 °С теряет свои свойства.

Низкомолекулярная карбоксиметилцеллюлоза (НМКМЦ), этансульфатцеллюлоза (ЭСЦ), карбоксиметилгидроэтилцеллюлоза (КМГЭЦ), алкилгидроксиалкилцеллюлоза (АГАЦ), модифицированная карбоксиметилцеллюлоза (МКМЦ), ОПКМЦ, ОЭКМЦ, КМЦ-300, карбоксиметилоксиэтилцеллюлоза (КМОЭЦ), диасел-ZWZ представляют собой модифицированные варианты КМЦ с усиленными теми или иными технологическими свойствами.

МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА (МЦ) - получается в результате обработки алкилцеллюлозы хлористым метилом. Неионогенный полимер. Отличается от КМЦ тем, что вместо карбоксильной группы содержит метоксил. В воде растворяется медленно, лучше - в растворах щелочей. В холодной воде растворима МЦ, содержащая 13-33 % метоксильных групп; в горячей — низкомолекулярная. Является эффективным понизителем водоотдачи тампонажных растворов. Несколько замедляет схватывание. Поставляется в виде порошка в мешках и барабанах. Температурный диапазон приме-

ния 0-100 °С. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения,

МОДИФИЦИРОВАННАЯ МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА (ММЦ-БТР) - представляет собой метиловый эфир целлюлозы, содержащий 26-33 % метоксильных групп. Является эффективным понизителем водоотдачи и стабилизатором пресных тампонажных растворов при температуре до 60 °С. Хорошо растворяется в холодной воде. Обладает высокой устойчивостью к агрессии поливалентных катионов. Активность реагента сохраняется при содержании в тампонажном растворе 25-30 % хлорида кальция. Не замедляет схватывания и твердения. Превосходит КМЦ по водоудерживающей способности в 2-3 раза. Поставляется в четырехслойных мешках с полиэтиленовым вкладышем. Устойчива по отношению к химическим реагентам, нетоксична. Применяется в виде 1 %-ного раствора вязкостью 8·10 Па·с. Растворимость в воде - не менее 92 %.

ДЕКСТРИН продукт частичного расщепления крахмала и гликогена в результате термической обработки, кислотного гидролиза или ферментативного разложения. Представляет собой порошок белого цвета, растворимый в воде. Степень, растворения — 60-55 % в зависимости от сорта. Поставляется в бумажных или льноджутовых мешках. Является эффективным понизителем водоотдачи, снижает предельное напряжение сдвига раствора. Применяется при температуре до 160 °С.

Кроме того, добавки МК, КМЦ, МКМЦ, ОПКМЦ, ОЭКМЦ в количествах 0,1 - 0,4 % являются пластификаторами портландцементных и шлакоцементных растворов. Данные реагенты были использованы при цементировании глубоких скважин, в том числе осложненных поглощениями, с положительными результатами.

Значительно изменяют реологические свойства растворов и снижают гидравлические сопротивления при различных режимах течения, добавки декстрина, казеина и КМЦ в количествах 0,2-1,0 % . Наиболее эффектив-

ной добавкой из всех изученных (декстрин, казеин, ССБ, КССБ, ОССБ, КМЦ-300, ХЛС-2, ХЛС-4) по действию на тампонажные портландцементные растворы является декстрин.

При превышении определенной концентрации, определяемой температурой, типом цемента и другими факторами, КМЦ-300 является пластификатором, вызывающим уменьшение предельного динамического напряжения сдвига и пластической вязкости для растворов из тампонажных портландцементов различных видов, в том числе с добавками барханного песка, магнетита, бентонита. Например, при температуре 94 °С и В/Ц = 0,4 минимальная концентрация для растворов из цемента для "горячих" скважин Безмеинского завода составляет 0,5 % КМЦ-300. Следует подчеркнуть, что при недостаточной концентрации КМЦ предельное динамическое напряжение сдвига может резко повыситься.

В США из эфиров целлюлозы наиболее широко в нефтяном деле применяется карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлоза КМГЭЦ. Она является эффективным замедлителем времени загустевания и сроков схватывания. КМГЭЦ способствует удержанию цементных частиц во взвешенном состоянии, и поэтому особенно полезна, как добавка к утяжеленным растворам [111]. Вязкость обработанного раствора зависит от марки КМГЭЦ, особенно при добавках реагента более 0,5% (к весу цемента). Американская фирма "Доуэлл" для понижения вязкости цементных растворов применяет разновидность карбоксиметилоксиэтилцеллюлозы КМОЭЦ с низким молекулярным весом - реагент диасел- LWL. Он особенно эффективен как разжижитель при высоких забойных температурах, его используют в цементных смесях, утяжеленных баритом и ильменитом [4]

При температурах 40-60 °С добавки КМЦ в пределах 0,4 % способствуют снижению вязкости в 2,0 - 2,5 раза; при температуре 80 °С вязкость увеличивается.

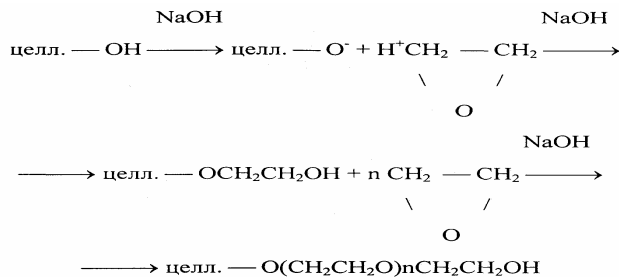
В последнее время находят применение модифицированная метилцеллюлоза (ММЦ), полиоксиэтилен (ПОЭ), метилоксипропилцеллюлоза (МОПЦ). Индифферентность этих реагентов к минералам клинкера объясняется наличием в их составе неионогенных оксипропильных и метоксильных групп. Снижение фильтрации цементного раствора происходит, в основном, за счет связывания свободной воды в адсорбционных слоях и повышения вязкости дисперсионной среды.

Эффективность таких реагентов, как ММЦ, ПОЭ и МОПЦ, объясняется тем, что, слабо удерживаясь на цементных частицах, гидратированные молекулы при движении цементного раствора попадают в фильтрационную корку, снижая ее проницаемость.

Наиболее перспективны высокомолекулярные соединения типа ОЭЦ – оксиэтилцеллюлоза и ее эфиры, а именно оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ), выпускаемая фирмами Hoechst марки Tylose, Hercules Powder марки Natrosol и отечественная ОЭЦ марки Сульфацил, выпускаемая фирмой Полицелл (г. Владимир).

ОЭЦ - продукт реакции целлюлозы с окисью этилена в присутствии едкого натра в качестве катализатора. Три гидроксильные группы каждого остатка ангидроглюкозы активируются с помощью едкого натра.

Далее эти группы подвергаются этерификации окисью этилена, что приводит к образованию гидроксиэтильного эфира целлюлозы:



Окись этилена реагирует как с гидроксильными группами целлюлозы, так и с первичной гидроксильной группой оксиэтилцеллюлозы, т.е. в последнем случае идет полимеризация с образованием боковых цепей.

Поэтому, в отличие от всех известных производных целлюлозы, оксиалькильные производные характеризуются не только степенью замещения (СЗ) гидроксильных групп в элементарном звене макромолекул целлюлозы, но и числом молей окиси этилена, присоединенных к первичному гидроксилу образовавшейся ОЭЦ. Степень молярного замещения (МЗ) определяет число молей окиси этилена, которое присоединилось к каждому остатку ангидроглюкозы.

Растворы оксиэтилцеллюлозы в воде устойчивы к действию любых температур. Такие соли, как хлориды, нитраты, бораты и бихроматы, также не высаждают оксиэтилцеллюлозу из растворов. Высаждающим действием обладают сульфаты, фосфаты, карбонаты, сульфиты и тиосульфаты.

Вязкость растворов зависит от рН, имеет максимум при рН=8; выше и ниже этого значения вязкость растворов падает. Плотность 1 %-ного раствора ОЭЦ = 1,0003 г/см<sup>3</sup>; поверхностное натяжение 63,6 дин/см.

В результате проведенных исследований отмечено следующее:

#### 1. ОЭЦ Tylose

- Tylose всех марок легко растворяются в цементном растворе. Поэтому добавку Tylose в цементный раствор можно вводить в растворенном или сухом виде, но по влиянию на консистенцию лучшие результаты дает ввод ОЭЦ в виде кашицы.

- Эффективно снижает фильтрацию.

- Совместно с 2-3 % CaCl<sub>2</sub> снижают сроки схватывания и повышают прочность цементного камня.

- Все испытанные марки Tylose можно использовать при цементировании скважин со следующими концентрациями: ЕНН - 0,3 %; ЕНМ-0,3-0,5 %; ЕНЛ -0,5 %; Н20р - 0,7 %.

- Для условий цементирования скважин с низкими и нормальными температурами лучше подходят марки ЕНМ и ЕНЛ.

- Время перемешивания цементного раствора с добавками Tylose должно быть не менее 1 часа.

- Время прокачивания не должно превышать 2,5 ч.

## 2. ОЭЦ Сульфацил

- Добавки Сульфацила в сухом виде снижают показатель водоотдачи через 2 часа перемешивания. При добавке Сульфацила в таком же количестве в растворенном виде снижение показателя фильтрации тампонажного раствора при перемешивании достигается через 1 час, что, по-видимому, связано с недостаточной растворимостью Сульфацила в сравнении с исследованными ОЭЦ других торговых марок.

- При концентрации Сульфацила от 0,8 до 1,2 % обеспечивается эффективное снижение водоотдачи тампонажных составов. Меньшее количество Сульфацила не обеспечивает снижения фильтрации, а большее, уменьшая растекаемость, снижает прокачиваемость тампонажного раствора.

- При достаточно низких показателях фильтрации, сроки схватывания тампонажных материалов, обработанных Сульфацилом, удлиняются; снижается прочность цементного камня. В качестве ускорителя сроков схватывания рекомендуется использовать  $\text{CaCl}_2$  в количестве 2-3 %;

- Растекаемость тампонажных составов становится выше или не ухудшается при концентрации Сульфацила не более 1,0 %;

- В тампонажных составах с концентрацией Сульфацила  $> 1,0$  % существенно снижается растекаемость.

- Сульфацил растворяется в цементном растворе при добавке его в сухом виде при перемешивании не менее 2-х часов. Т.к. Сульфацил медленно растворяется в цементном растворе, лучше вводить его в растворенном виде.

- Все партии солестойкого Сульфацилла снижают фильтрацию цементного раствора.

- Совместно с  $\text{CaCl}_2$  снижают сроки схватывания, при этом прочность цементного камня не ухудшается. Сульфацилл в сочетании с  $\text{CaCl}_2$  снижает фильтрацию в 1,5-2,0 раза.

- Эффективная концентрация Сульфацилла для снижения фильтрации цементного раствора - 0,8-1,0 %.

- Лучшие партии Сульфацилла для снижения фильтрации: В-56, 6867.

- Время перемешивания при добавках Сульфацилла в растворенном виде должно быть не менее 1 часа, но максимальное снижение водоотдачи достигается через 2 часа перемешивания.

- Время прокачивания до 5 часов, при условии, что тампонажная смесь находится в подвижном состоянии.

### 3.ОЭЦ Natrosol 250

- Natrosol фирмы ГЕРКУЛЕС типа Н4ВR, ННВR, МВR, GR хорошо растворяется в цементных растворах, при этом является хорошим понизителем фильтрации цементного раствора.

- Реагенты Н4ВR, ННВR, МВR не влияют на сроки схватывания цемента, улучшая прочностные свойства цементного камня.

- Растекаемость тампонажной смеси с добавками Natrosol типа Н4ВR, ННВR, МВR имеет низкие значения и не соответствует требованиям стандарта, обработка пластификаторами неэффективна.

- Natrosol типа GR в сочетании с  $\text{CaCl}_2$  позволяет получить тампонажную смесь высокого качества с низкой величиной фильтрации и хорошей подвижностью.

В качестве добавок, регулирующих сроки схватывания и прочность цементного камня, исследовались традиционные реагенты:  $\text{CaCl}_2$  и ЭТСК (этилсиликат конденсат); в качестве пластификаторов: ЛСТП и НТФ. В результате отмечено следующее:

- Реагент ЭТСК в сочетании с добавками Natrosol повышает прочность цементного камня, но при этом водоудерживающая способность тампонажного раствора ухудшается, раствор получается неоднородным, комкообразным, сроки схватывания не соответствуют стандартным.

- Добавки Natrosol в сочетании с  $\text{CaCl}_2$  и ЛСТП увеличивают водоудерживающую способность тампонажной смеси.

- Реагенты типа H4BR, HHBR, MBR не влияют на сроки схватывания, но сильно загущают тампонажную смесь.

- Natrosol типа GR замедляет сроки схватывания и загущает тампонажную смесь, но добавка хлористого кальция позволяет регулировать сроки схватывания и растекаемость тампонажной смеси до значений, соответствующих стандарту.

- Добавки ЭТСК и  $\text{CaCl}_2$  к реагентам фирмы Hoechst эффективно улучшают прочность и реологические свойства, снижают сроки схватывания раствора.

- ЛСТП в концентрации 0,1 % эффективно повышает растекаемость тампонажных составов с ОЭЦ Tylose. С этими реагентами НТФ не дает стабильного снижения структурных характеристик тампонажного раствора и отрицательно влияет на сроки твердения.

В таблицах 16, 17 представлены свойства тампонажных растворов с добавкой различных марок ОЭЦ и Тилозы.



Таблица 16 – Физико-механические свойства тампонажных составов с добавкой различных марок ОЭЦ

Цемент	ОЭЦ	CaCl <sub>2</sub>	ЛСТП	Водоотдача, см <sup>3</sup> /30 мин при ΔP=0,7МПа	Расстекаемость, мм	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность на изгиб через 2 сут.,	Время загустевания, ч-мин
							начало	конец		
100	-	-	-	98 за 33с	190	1810	4-00	7-30	3,5	3-40
СУЛЬФАЦЕЛ										
100	0,9 (6867)	2,0	-	33,0	130	1840	8-15	24-00	4,38	6-20.
100	1,0 (6867)	3,0	-	12,0	150	1840	8-20	10-35	3,9	6-40
100	1,0 (11047)	3,0	-	15,0	180	1860	6-30	8-10	3,5	4-50
100	1,0 (11094)	3,0	-	12,5	170	1850	6-05	7-45	3,7	4-50
100	0,8 (B-56)	2,0	-	60,0	210	1840	>8-00	> 10-00	3,4	8-45
100	1,0 (B-56)	2,0	-	25,0	170	1840	>8-00	> 10-00	2,3	10-00
NATROSOL 250										
100	0,7 (GR)	2,0	0,1	11,5	215	1800	5-00	6-50	4,5	2-30
100	0,4 (HBR)	2,0	0,1	21,5	150	1860	2-35	3-50	4,98	1-15
100	0,5 (MBR)	2,0	0,1	27,0	160	1810	5-50	8-00	4,75	1-30
100	0,4 (H4BR)	2,0	0,1	24,5	160	1830	2-40	5-20	3,34	1-20
HOEHT TYLOSE										
100	0,5 (EHM)	3,0	-	15,0	180	1840	6-50	8-50	2,9	2-30
100	0,3 (EHM)	3,0	-	22,0	220	1850	4-40	6-30	4,8	3-30
100	0,5 (EHL)	2,0	-	21,0	180	1830	6-25	8-25	3,9	5-00
100	0,3 (EHN)	2,0	-	52,0	190	1840	7-00	9-00	2,9	4-50
100	0,7 (H20p)	2,0	-	72,0	200	1830	>8-00	>10-00	2,6	8-40

Таблица 17 - Влияние различных марок тилозы на свойства тампонажных составов

Цемент	Ингредиенты, масс. %		Водоотдача, см <sup>3</sup> /30 мм ΔР 0,7 МПа	Растекаемость, мм	ρ, кг/м <sup>3</sup>	Сроки схватывания ч. мин.		Прочность на изгиб 2 суток, МПа
	Тилоза	СаСl <sub>2</sub>				начало	конец	
100	-	-	98 за 33	190	1810	4-00	7-30	3,5
100	0,5(ЕНМ)	3,0	15,0	180	1840	6-50	8-50	2,9
100	0,3(ЕНМ)	3,0	22,0	220	1850	4-40	6-30	4,8
100	0,5(ЕНЛ)	2,0	21,0	180	1830	6-25	8-25	3,9
100	0,3(ЕНН)	2,0	52,0	190	1840	7-00	9-00	2,9
100	0,4(Н-20-Р)	4,0	17,0	190	1840	8-25	10-20	4,0
100	0,5(ЭКЦЕЛН)	0,5	30	280	1830	7-30	8-30	3,8
100	0,8 СЦ(В-56)	2,0	60	210	1840	>8-00	>10-00	3,4

## 8.5 Добавки, регулирующие реологические свойства тампонажного раствора

При цементировании нефтяных и газовых скважин, особенно глубоких с большими высотами подъема тампонажного раствора в затрубном пространстве, возникают большие гидродинамические давления, которые зависят от режима течения раствора.

Полное вытеснение бурового раствора цементным в большинстве случаев достигается при турбулентном режиме течения. Однако вследствие больших гидравлических сопротивлений возникают поглощения тампонажного раствора из-за гидроразрыва пластов.

От реологических свойств зависят: величина гидравлических сопротивлений при движении тампонажного раствора в скважине, полнота замещения бурового раствора, степень эрозии глинистой корки, возможность возникновения осложнений при цементировании скважин.

Для регулирования реологических свойств тампонажных растворов (увеличение или уменьшение вязкости и предельного напряжения сдвига) в них вводят соответствующие реагенты.

По своему химическому строению и свойствам реагенты-пластификаторы можно подразделить на группы.

### 1. Неорганические реагенты:

а) бораты и фосфаты: борная кислота, бура (тетраборнокислый натрий), гексаметафосфат натрия, пирофосфаты натрия и калия, тринатрийфосфат, ортофосфорная кислота и др.

б) электролиты: хлористый натрий, калий кальций и др.

### 2. Аминоспирты и фенолы: триэтаноламин, гидрохинон и др.

3. Окси-, аминокарбоновые кислоты и их соли: лимонная, виннокаменная, триоксиглутаровая, глюконовая, галловая, этилендиамитетрауксусная, натрий-калий виннокислый и др.

4. Сахара: сахароза, глюкоза, галактоза, гликогептанат натрия и др.

5. Производные полисахаридов:

а) крахмал, модифицированный крахмал;

б) эфиры целлюлозы;

6. Производные лигнина:

а) активированные гидролизные лигнины: нитролигнин, хлорлигнин, сульфированный нитролигнин, окисленный перекисью водорода лигнин (лиоксид) и др.;

б) лигносульфонаты: лигносульфонат кальция, феррохромлигно-сульфонат (ФХЛС), хромлигносульфонат (окзил), сульфитспиртовая барда (ССБ), конденсированная сульфитспиртовая барда (КССБ) и др.

7. Природные таниновые продукты и синтаны: каштановый экстракт, сульфитно-коревый реагент (сулькор), пековый реагент (пекор), полифенол лесохимический (ПФЛХ), экстракт отходов чая, синтан-5, дубовый экстракт, дубитель Д-4, дубитель Д-12 и др.

8. Гуматы: углещелочной реагент (УЩР), торфощелочной реагент (ТЩР), окисленный гуматный реагент (ОГР), сульфированный нитрогуматный реагент (СНГР) и др.

9. Поверхностно-активные мылообразные вещества: сульфонол, эфиры полиэтиленгликоля и алкилфенолов (ОП), сульфонатриевые соли, дисольван и др.

10. Продукты на основе виниловых и акриловых полимеров: гидролизированный полиакрилонитрил (гипан, К-14), гидролизированный полиакриламид, поливинилсульфонаты и др.

11. прочие добавки органического происхождения: кремний органические жидкости (ГКЖ-11 и др.), фурфурол и др.

Характерным для рассмотренных добавок является наличие в составе молекул ионогенных групп (карбоксиллов, фенольных гидроксиллов и др.) и структурных единиц, склонных к комплексообразованию (аминовых,

карбонильных, спиртового гидроксила и др.). Главным признаком, определяющим способность реагента к снижению вязкости и напряжения сдвига структурированного тампонажного раствора, являются форма взаимодействия и тип связи молекул с активными центрами частиц исходного вяжущего вещества и продуктов гидратации, т.е. с атомами алюминия, кальция, кремния и железа. Только наличие функциональных групп и структурных единиц, сочетающихся с этими реакционными атомами, обеспечивает оптимальный разжижающий эффект.

При назначении регуляторов реологических свойств надо учитывать, что многие из них влияют на процессы гидратационного твердения в сторону их ускорения или замедления. Кроме того, многие из них одновременно являются и понизителями водоотдачи (см. п. 8.4)

Такие реагенты, как СДБ, КСДБ, КССБ, ГИФ-1, ПФЛХ, ПАЩ-1, Д-4, Д-12, ЦНИПС-1, мылонафт, вызывают сильное пенообразование при приготовлении раствора, поэтому их необходимо применять с пеногасителями.

Свойства реагентов ПАЩ-1, мылонафт, ГКЖ-10 и ГКЖ-11, АМСР при температуре выше 50 °С исследованы недостаточно полно, поэтому дозу их для добавления в тампонажные растворы, твердеющие при такой температуре, подбирают экспериментально. Для повышения пластифицирующего действия реагента, как правило, увеличивают его дозу.

Данные об их расходе в зависимости от температурных условий крепления скважин приведены в таблице 18.

В качестве регуляторов реологических свойств используют не только химические реагенты, но и наполнители - глину, песок, трепел и т.п. Наиболее часто совместно с химическими реагентами применяют бентонитовую глину. Оптимальное соотношение вяжущего, наполнителя и хим-реагента подбирают экспериментально.

Таблица 18 - Потребность реагентов – регуляторов реологических свойств тампонажных растворов в зависимости от температурных условий крепления скважин

Реагенты	Температура в скважине, °С	Содержание реагента, % (от массы цемента)	Примечание
С-3	0-200	0,3-1,0	Уменьшается водопотребность
Сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ)	< 130	0,1-1,0	Уменьшается В/Ц
КССБ или КСДБ	<200	0,1-7,0	-
Феррохромлигно-сульфонат	<(160+200)	0.2-0.6	_
Окзил	<(160+200)	0,1-3,0	-
Гексимафосфат натрия	< 75	0.1-1,0	-
Д-4 и Д-12	< 100	0,3-0,7	-
Нитролигнин и сульфированный нитролигнин	< 150	0,2-1,0	-
Полифенол лесохимический	< 100	0,1-0,3	-
Бура	<150	0,3-1,0	Резко снижается предельное напряжение сдвига, замедляется схватывание
Винная кислота	<200	0,5-1,0	Очень резко снижается предельное напряжение сдвига при некотором повышении вязкости
Гипан	< 200	0.5-1.0	-
Декстрин	<160	0,015-1,0	-
ГКЖ-11,ГКЖ-10, АМСР	< 75	0,1-0,5	-
Хроматы	<(120+200)	0.15-0.5	-
Карбамид (мочевина)	50-80	0.1-1.0	_
Пластификатор адипиновый	< 75	0,1-1,0	-

Интенсивность роста предельного динамического напряжения сдвига и структурной вязкости во времени возрастает с увеличением алюминатного модуля цемента. С введением в портландцемент бентонита резко интенсифицируется рост пластической прочности цементно-глинистых систем во времени. Исследованиями А.И. Булатова и И.А. Карманова, В.Г. Литвишко показано, что добавка глины вызывает резкий рост показателей реологических свойств тампонажных растворов.

При добавлении регуляторов реологических свойств к тампонажным растворам, приготовленным на насыщенных растворах солей, необходимо учитывать возможность взаимодействия этих добавок с солями и появления вследствие этого эффектов загустевания или расслоения растворов. В этом случае необходимо подбирать вид и содержание регуляторов реологических свойств тампонажного раствора экспериментально.

Ниже приведены характеристики наиболее часто применяемых в практике бурения реагентов-регуляторов реологических свойств.

ГЕКСАМЕТАФОСФАТ НАТРИЯ ( $\text{NaPO}_3$ ) - получается путем выпаривания раствора мононатрийфосфата с последующим плавлением. Выпускается в виде порошка белого цвета. Поставляется в мешках. Применяется в качестве понизителя вязкости и предельного напряжения сдвига. Замедляет схватывание и твердение тампонажных растворов. Используется только при температуре до  $75\text{ }^\circ\text{C}$ , так как при  $80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$  теряет активность. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения.

ЖИДКОЕ СТЕКЛО (СИЛИКАТ НАТРИЯ ИЛИ КАЛИЯ) - выпускается в виде вязкой жидкости от светло-желтого до желто-коричневого цвета. Плотность -  $1300\text{-}1800\text{ кг/м}^3$  . Является ускорителем схватывания и твердения тампонажных растворов. При добавлении в пределах 3-5 % существенно увеличивает вязкость и предельное напряжение сдвига. Сильно повышает водородный показатель pH раствора (до 12 и бо-

лее). Поставляется в бочках и цистернах. Хранится в закрытых емкостях, так как на открытом воздухе разлагается.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЖИДКОСТИ ГКЖ-10 и ГКЖ-11 — водно-спиртовые растворы этилсиликоната (ГКЖ-10) или метилсиликоната (ГКЖ-11) натрия с содержанием основного вещества  $30 \pm 5$  %. Поставляются в металлической таре, в которой должны храниться при температуре  $0-30$  °С. Гарантийный срок хранения 6 мес. Применяются в качестве пластификаторов тампонажных растворов. Ускоряют их твердение и схватывание. Увеличивают прочность и плотность цементного камня.

ОКЗИЛ — продукт окисления ССБ хромпиком в кислой среде. Поставляется предприятиями целлюлозно-бумажной промышленности в виде сыпучего однородного порошка зеленовато-коричневого цвета или в виде темно-коричневой жидкости плотностью  $1120-1300$  кг/м<sup>3</sup> с содержанием сухого вещества 25 % (рН = 3-5). Поставляется в бумажных мешках или металлической таре. Является эффективным понизителем вязкости и предельного напряжения сдвига тампонажных растворов, резко снижает их водоотдачу. Основное условие для успешного применения реагента - щелочная среда с рН= 8-10. Хорошо сочетается со всеми известными реагентами. Температурный диапазон применения - от 20 до 200 °С. Хранится в условиях, исключающих возможность увлажнения.

ПЛАСТИФИКАТОР АДИПИНОВЫЙ (ПАЩ) - выпускается Щекинским и другими химкомбинатами в виде жидкости бурого цвета. Поставляется в цистернах или таре потребителя. Является пластификатором тампонажных растворов. Тормозящего действия на гидратацию почти не оказывает. Данных о возможности применения при высоких температурах нет. Хранится в условиях, исключающих возможность замерзания.

СУЛЬФИРОВАННЫЙ НИТРОЛИГНИН - продукт сульфирования нитролигнина солями сернистой кислоты. Выпускается в жидком и пастообразном виде. Поставляется в металлических бочках и барабанах. Хоро-



шо растворим в воде. Является эффективным понизителем вязкости и предельного напряжения сдвига тампонажных растворов, замедлителем их схватывания и твердения. Применяется в виде 10 %-ного раствора с pH-7 при температуре до 120 °С. Хранится в условиях, исключающих возможность замерзания.

СУЛЬФИТНО-ДРОЖЖЕВАЯ БРАЖКА (СДБ) - продукт переработки ССБ. Выпускается в виде концентратов бражки жидких (КБЖ) и твердых (КБТ) с содержанием сухих веществ соответственно не менее 50 и 76 %. Наиболее распространенный пластификатор и замедлитель схватывания тампонажных растворов. Применяется при температуре до 130 °С. КБЖ поставляется в железнодорожных цистернах и должны храниться в условиях, исключающих возможность их увлажнения. КБТ поставляются в бумажных мешках, которые следует хранить в закрытых проветриваемых помещениях, располагая мешки в один ряд по вертикали.

С-3 (СУПЕРПЛАСТИФИКАТОР) - продукт конденсации нафталинсульфоокислот формальдегидом. Степень полимеризации – 2 - 10. Выпускается в опытным порядке в виде 37 %-ного водного раствора бурого цвета или мелкого легко растворимого в воде порошка желтого цвета. Поставляется в бочках или мешках. Является очень сильным пластификатором тампонажных растворов. Тормозящего действия на гидратационные процессы не оказывает. Хранится в условиях, исключающих возможность замерзания или увлажнения.

Многие из рассмотренных выше реагентов-понизителей водоотдачи, таких как: крахмал, КМЦ, ОЭЦ и их модификации, ФХЛС, ПФЛХ, декстрин и др. являются одновременно и добавками – регуляторами реологических свойств тампонажных растворов.

## 8.6 Добавки для повышения деформативной стойкости цементного камня

В скважине цементный камень подвергается воздействию температуры, влажности, давления. При этом на него могут действовать растягивающие, сжимающие и изгибающие напряжения как одновременно, так и отдельно. Кроме того, физико-механические условия твердения цементного камня по глубине скважины неодинаково, а прочность камня изменяется во времени. Поэтому при определении его механических свойств необходимо учитывать продолжительность и условия его твердения, а так же напряжения, возникающие в цементном образце. Таким образом, о механических повреждениях камня можно правильно судить только в том случае если режим твердения экспериментальных образцов цементного камня был максимально приближен к условиям скважины.

Величина механической прочности является пока основной характеристикой цементного камня. Согласно ГОСТ 1581-96 предел прочности при изгибе образцов из портландцементного теста, изготовленных и испытанных согласно методике, приведенной в этом стандарте, должен быть не менее значений, указанных в таблице 19.

Таблица 19 - Прочность камня из портландцемента различного состава

Назначение тампонажного портландцемента	Возраст, сутки	Прочность камня из портландцемента, кгс/см <sup>2</sup>				
		тампонажного	утяжеленного тампонажного	песчанисто тампонажного	солестойкого тампонажного	низкогигроscopicкого тампонажного
Для холодных скважин	2	27	10	20	10	27
Для горячих скважин	1	35	-	-	-	35
	2	-	20	40	15	-

Вопрос обоснования величины прочности не решен до настоящего времени. Следует отметить, что предел прочности камня при изгибе согласно ГОСТ 1581-96 не имеет ни практического, ни теоретического обоснования. Придавая большое значение этому технологическому параметру, считаем, что он в основном зависит от характера структурообразования и процесса гидратации.

Из-за низкой деформативности, тампонажный камень подвергается разрушению при перфорации, опрессовке, что приводит к межколонным газопроявлениям, межпластовым перетокам и преждевременному обводнению скважин.

Увеличение трещиностойкости, способности материала лучше сопротивляться динамическим и вибрационным воздействиям, упрочнение контактного слоя тампонажного камня с колонной и породой возможно за счет применения в тампонажном камне армирующих добавок.

Для повышения деформативности тампонажного камня используются волокна асбеста марки К-6-30 и микро волокнами-валлостонитого концентрата. При их применении в тампонажном камне не обнаруживаются трещины, как в статических условиях, так и при простреле.

Физико-механические свойства тампонажных составов с добавкой вермикулита и асбеста при 20 С представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Физико-механические свойства тампонажных составов с добавками вермикулита и асбеста при 20°С

Состав раствора, вес.ч	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Рас текаемость, см	Условная водоотдача, см <sup>3</sup> /30 мин		Сроки схватывания, ч-мин		Прочность камня, МПа 2 сут.,	
			фильтр	гл. корку	начало	ко-нец	изгиб	сжатие
0,98ц+0,02асб.+0,55рСаCl <sub>2</sub> 4% с 0.2% т	1780	17,0	117,7	26,2	7-35	8-10	3,9	16,6
0,98ц+0,02верм.+0,55рСаCl <sub>2</sub> 4% с 0.2% т	1750	20,0	105,0	24,9	6-30	7-10	3,2	12,1
0,98ц+0,02асб.+0,55рСаCl <sub>2</sub> 4% с 0.25% т	1780	17,0	84,5	24,0	6-45	7-25	3,6	14,9
0,98ц+0,02верм.+0,55рСаCl <sub>2</sub> 4% с 0.25% т	1760	19,5	72,5	24,5	5-55	6-30	3,7	14,9
0,98ц+0,02асб.+0,55рСаCl <sub>2</sub> 4% с 0.3% т	1760	17,5	69,1	22,4	9-00	9-40	3,0	12,5
0,98ц+0,02верм.+0,55рСаCl <sub>2</sub> 4% с 0.3% т	1740	19,0	52,1	21,9	8-05	8-50	2,9	9,8

Примечание – ц – цемент, асб. – асбест, верм. – вермикулит, т. – тилоза

## **9 ТАМПОНАЖНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН СО СЛОЖНЫМИ СПЕЦИФИЧЕСКИМИ УСЛОВИЯМИ ТВЕРДЕНИЯ**

### **Вопросы для изучения**

- 9.1 Тампонажные материалы для низких положительных и отрицательных температур;
- 9.2 Тампонажные материалы для положительных и повышенных температур;
- 9.3 Тампонажные материалы для высоких температур;
- 9.4 Проницаемые тампонажные материалы для крепления пластов со слабощементированными коллекторами;
- 9.5 Углеродные цементные растворы (УЦР);
- 9.6 Тампонажные растворы для изоляционных работ при ремонте скважин.
- 9.7 Аэрированные тампонажные растворы

### **9.1 Тампонажные материалы для низких положительных и отрицательных температур**

Сюда можно отнести глиноземистые цементы, быстросхватывающиеся белитоалюминатные цементы (ББАЦ), быстротвердеющий тампонажный материал (ЦБТР) и др. [142, 143]. Их основа - алюминаты кальция. В силу высокой скорости гидратации и твердения, повышенной величины экзотермического потенциала они рекомендованы для цементирования скважин в интервалах низких положительных и отрицательных температур.

В отечественной практике в этих условиях в основном применяются:

- вяжущие на основе портландцемента с добавками-ускорителями сроков схватывания: хлористый кальций ( $\text{CaCl}_2$ ), нитрат натрия ( $\text{NaNO}_3$ ), поташ ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), каустическая сода ( $\text{NaOH}$ ), сульфаты натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и

калия ( $K_2SO_4$ ), комплексная добавка ( $NaCl + NaOH$ ,  $NaCl + KC1$ ), калийно-щелочная добавка и др. [142-147].

Достоинством этой группы является их доступность и достаточно приемлемые физико-механические свойства при незначительной модификации в условиях низких положительных температур. Однако анализ показывает [148], что в условиях отрицательных температур тампонажный раствор на базе портландцемента для холодных скважин имеет длительные сроки схватывания (более суток) даже при больших концентрациях ускорителей. Столь длительные сроки схватывания тампонажного раствора являются причиной седиментационной неустойчивости его и как следствие получение неоднородного и некачественного цементного камня.

Кроме того, добавки в больших количествах (более 4 %) хлоридов кальция, которые наиболее широко используются для ускорения сроков схватывания, вызывают коррозию обсадных колонн, замедляют процессы гидратации алюминатных составляющих портландцементов, цементный камень имеет пониженную стойкость к сульфатной агрессии. Кроме того, применение добавок требует введения дополнительной технологической операции- приготовления их водных растворов. На это отвлекаются силы буровой бригады, и привлекается дополнительное оборудование. Использование многих химических реагентов может значительно увеличить интенсивность электрохимической коррозии колонны и снизить долговечность цементного камня. Некоторые добавки являются ценным химическим сырьем, либо дефицитны. Введение добавки ускоряет загустевание растворов и в большинстве случаев уменьшает эксплуатационную прочность. Многокомпонентность отдельных добавок также делает применение их не технологическими.

Нудельманом Б.И., Бикбау М.Я. и др. [149] предложен алинитовый цемент, представляющий собой портландцемент, получаемый по низкотемпературной технологии обжига. Опытно-промышленные партии были

испытаны в АО "Нижневартовскнефтегаз" и "Юганскнефтегаз". К сожалению, сведения о результатах внедрения не приводятся. Несмотря на определенные достоинства этого вяжущего, проблематичным является осуществление технологии его производства. Это обусловлено, прежде всего, составом сырьевой смеси, в которой предполагается присутствие значительного количества хлоридов. Последние могут вызвать неравномерное спекание материалов, в печи образуются кольца, нарушается теплообмен, возможно сгорание теплозащиты, а отсюда нарушение технологического режима производства.

В порядке испытания опытно-экспериментальных партий были применены в условиях Крайнего Севера вяжущие:

- на основе портландцемента и высокопрочного гипса ( $\alpha$ - полугидрата сульфата кальция). К ним относятся - цемент тампонажный низкотемпературный (ЦТН), портландцементы с добавками фосфогипса [150-152], борогипса и титаногипса. Установлено, что фосфогипс более эффективный замедлитель схватывания цемента, чем природный гипс, а борогипс оказывает положительное влияние на прочностные характеристики, улучшая их по сравнению с природным гипсом. Недостатком названных вяжущих является их низкая водостойкость. Так, экспериментальными исследованиями СибНИИНП установлено, что уже в первый месяц хранения образцов в водопроводной воде последние теряют до 30% своего первоначального объема. Кроме того, им свойственна усадка, достигающая 4.5%, в некоторых случаях и больше;

- на основе алюминатного твердения. К ним относятся глиноземистые цементы, быстросхватывающиеся белитоалюминатные цементы (ББАЦ), быстротвердеющий тампонажный материал (ЦБТР) [147, 153] и др. Недостатком цементов из этих материалов является - высокий экзотермический эффект, приводящий к преждевременному схватыванию, низкая

долговечность, особенно при повышении температуры среды в период эксплуатации скважины.

В зарубежной практике применяются:

- цемент "Фонду" - быстротвердеющий тампонажный цемент с высоким содержанием алюминатов, по свойствам и составу аналогичный отечественному глиноземистому цементу. Выпускается в облегченном варианте с добавкой золы-уноса ТЭЦ. Основным недостатком является невозможность смешения с портландцементом, что характерно и для глиноземистого цемента;

- "Пермофрост" выпускается фирмой "Халлибертон". Это вяжущее представляет собой смесь цемента класса "J" с гипсом и химическими добавками, которые согласуют гипс с портландцементом, пластифицируют и регулируют сроки схватывания- загустевания. Кроме того, в качестве антафриза смесь содержит до 11 % хлористого натрия. Является принципиально другим от всех известных цементов и аналогов в других странах не имеет;

- облегченные тампонажные цементы для скважин с температурами не более 300 К выпускаются на базе тампонажных портландцементов классов: А, В, С, Д, J с естественными добавками до 75 % (например, "Позимиксцемент") или с добавками бентонита до 25 % с различными диспергаторами. Используя бентонит более 8 % добавляют еще и гильсонит (облегченные цементы фирмы "Халлибуртон").

- специалистами Италии изучена возможность замены гипса карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). Выявлено, что при частичной замене гипса карбонатом кальция начало схватывания вяжущего наступает быстрее, причём с уменьшением количества гипса уменьшается количество образовавшегося этtringита и наблюдается его ускоренный переход в моносulфоалюминат кальция. При использовании только карбоната кальция (без гипса) взаимодействие между ним и трёхкальциевым алюминатом существенно замед-



лялось. Соответствующим варьированием соотношения  $\text{CaCO}_3 / \text{CaSO}_4$  возможно достижение необходимой степени увеличения объёма образцов в результате образования этtringита, а затем карбоалюмината. Выявлена возможность замены карбонатом кальция 50% гипса.

## **9.2 Тампонажные материалы для положительных и повышенных температур**

Наиболее широко в практике цементирования скважин применяются тампонажные портландцементы. Они наиболее доступны и наиболее распространены, имеют значительный исторический опыт исследований и применения. Выпускают их трех разновидностей. Бездобавочный, может содержать только добавку гипса; портландцементы содержащие до 25 % минеральных добавок (инертных добавок не более 10 %, а активных не более 20 %); содержащие до 75 % специальных минеральных добавок (утяжеляющих, облегчающих, повышающих термостойкость). Некоторые физико-механические свойства и состав портландцементов ряда заводов изготовителей представлены (таблица 21).

Рекомендуемые температуры использования тампонажных портландцементов: 323 К, 323-373 К, 373-423 К. Бездобавочный портландцемент применять при температуре более 70 градусов по Цельсию нельзя. Это связано со следующим: при твердении растворов из портландцементов в нормальных условиях ( $T=293\text{K}$ ,  $P=0,1\text{ МПа}$ ) структура затвердевающего камня представлена, в основном, гидросиликатами кальция с различной основностью (большой частью высокоосновными гидросиликатами кальция) и гидроалюминатами кальция, которые способствуют формированию прочного, малопроницаемого камня. Прочность цементного камня со временем увеличивается, а его проницаемость уменьшается.

Таблица 21 - Характеристика тампонажных цементов

Завод-изготовитель	Цемент для горячих (+), холодных (-) скважин	Тонкость помола, % (прошло ч/з сито 0,08)	Растекаемость, м	Прочность при изгибе в МПа при Т, К		Минералогический состав клинкера, %					Добавка	
				295 К	323 К	алит	бейт	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Вид	Кол-во, %	
Безмеинский	+	87	0.25	-	7.0	54	23	4	14	Не ввод.		
Здолбуновский	-	91	0.22	2.3	-	61	18	4	13	Опока	8	
Карадагский	-	91	0.21	3.3	-	53	20	5	17	Пемза шлак, трасс	7	
Карадагский		91	0.22	-	7.4							
Комсомолец		92	0.20	3.3	-	61	11	3	16	Опока	8	
Кувасайский	+	91	0.24	3.1	-	56	21	4	15	Не ввод.		
Кувасайский	-	91	0.25	-	7.0							
Новотроицкий	-	91	0.25	2.7	-	59	16	8	14	Шлак	10	
Новотроицкий	+	91	0.24	-								
Кр.Октябрь	-	90	0.22	3.1	-	57	21	5	14	Опока	9	
Кр.Октябрь	+	90	0.22	-	7.0							
Спасский	-	92	0.20	3.7	-	59	14	10	14	Не ввод.		
Стерлитамак	-	91	0.24	3.1	-	66	10	11	13	Шлак	8	
Чимкентский	-	92	0.21	3.0	-	55	21	7	14	Шлак	12	

Проницаемость цементного камня при твердении в атмосферных условиях через 7 суток составляет менее  $0.1 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>, т.е. он практически непроницаем для нефти и воды. При креплении газовых скважин цементный камень должен иметь проницаемость не менее  $0.01 \cdot 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>. С увеличением температуры цементный раствор быстро теряет подвижность, ускоряется его схватывание и твердение камня. Прочность портландцементных камней до температур 323-348 К в среде, не вызывающей коррозии, достигнув предельного значения, впоследствии практически не изменяется. Камень при этом практически непроницаем. При более высоких температурах наблюдается как уменьшение максимальной прочности, так и понижение прочности камня во времени. Соответственно растёт проницаемость. По-

этому в скважинах, в которых геостатическая температура превышает 348 К, требуются специальные цементы с добавками. Более полное описание процессов твердения и фазового состава формирующего в этих условиях камня представлено в [154-159].

Тампонажный материал с 20 % минеральных добавок используется в том случае, когда не требуется значительного изменения плотности или скорости твердения. Цементный камень термостоек до 373 К.

Специальные тампонажные портландцементы могут быть облегченными, утяжеленными или песчанистыми. Облегченные могут содержать диатомит, трепел, опоку, глину, вулканические породы. Эти добавки, кроме глины, обеспечивают термостойкость цементного камня до 433 К, но ускоряют схватывание раствора при температурах выше 330 К, при низких и нормальных температурах, напротив значительно замедляют схватывание и твердение. Вследствие высокого содержания воды ( $V/C=0.7 - 1.1$ ) прочность цементного камня низкая. В утяжеленные цементы могут входить гематит, магнетит, барит, и другие породы или искусственные материалы, включающие тяжёлые минералы. Эти добавки, как правило, замедляют схватывание, а также значительно снижают конечную прочность. Тампонажные утяжеленные портландцементы термостойки до 373 К.

Тампонажный песчанистый портландцемент при содержании измельченного кварцевого песка более 30 % термостоек до 473 К, но лучшие прочностные свойства имеет в температурном интервале от 373 до 433 К. Раствор из него схватывается при высоких температурах почти так быстро, как из портландцемента без добавок.

В условиях повышенных температур в фазовом составе цементного камня образуется  $\alpha$  - двухкальциевый гидросиликат, обладающий низкими прочностными свойствами и являющийся инертным в смысле образования вяжущего вещества. Его содержание находится в прямой зависимости от содержания алита. Кроме того, в этих условиях происходит умень-

шение содержания воды в гидратах и фазовые переходы высокоосновных гидросиликатов в низкоосновные, сопровождающиеся изменением их плотности и естественно их размеров. Все это приводит к снижению прочностных характеристик, повышению проницаемости сформированного цементного камня [160-163]. Кроме того, в продукте твердения портландцемента возможно присутствие свободной извести. По данным [164-165], при полной гидратации [166] трехкальциевый силикат выделяет почти 24 % гидрата окиси кальция, двухкальциевый силикат значительно меньшее количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Интенсивность выделения гидрата окиси кальция ускоряется с увеличением температуры твердения. Высокая скорость его растворимости также является причиной деструкции цементного камня. Разрушение камня увеличивается и за счет взаимодействия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с присутствующими в пластовых водах агрессивными соединениями.

Всё это побудило многих исследователей к разработке рекомендаций по повышению термостойкости портландцементов. Анализ литературных источников показал, что практически все исследования по этому направлению сводятся к созданию тампонажных композиций, продукты, твердения которых преимущественно представлены низкоосновными гидросиликатами кальция. И в этой связи предлагаются вводить в состав портландцемента кремнеземсодержащие вещества: немолотый песок, глиноземистый шлак, гранулированный шлак [167, 168] и др. Увеличивая термостойкость камня, введение этих добавок снижает седиментационную устойчивость растворов на их основе [169], увеличивает величину усадочных деформаций. В таблице 22 приведены значения величин удельного водоотделения тампонажных растворов на основе портландцемента с некоторыми вводимыми добавками.

Таблица 22 - Удельное водоотделение тампонажных растворов

Завод- изготовитель цемента	Вид и количество добавки	Удельное водоотделение, %
Алексеевский	Опока (11...14%)	3.4
Броценский	Трепел (4.5%) + известняк (1.5%)	2.6
Брянский	Трепел + шлак (15%)	3.9
Новоздолбуновский	Опока (6%)	8.3
Себряковский	Шлак (6%)	9.5

В МХТИ им. Д.И. Менделеева изучено влияние карбоната кальция и магния на свойства цемента. Установлено, что оптимальное количество карбонатного компонента, при котором достигается максимальное повышение прочности цемента в ранние и поздние сроки, составляет 3% (по массе). В более поздние сроки твердения карбонат кальция повышает прочность цементного камня на 17 %.

Повышенная седиментационная неустойчивость тампонажных растворов, как показано работами А.К.Куксова, А.И.Булатова, является причиной образования каналов, водяных поясов, трещин в цементном камне, отсутствия связи цементного камня с горной породой и обсадной колонной, в особенности в наклонных участках ствола скважины.

К данным цементам можно отнести цемент тампонажный облегченный (ОЦГ) для цементирования скважин в пределах геостатических температур 300-423 К. Этот материал получают измельчением портландцемента (не более 40 %), трепела (не более 45 %), и доменного гранулированного шлака (не более 20 %) или тщательным смешением в сухом виде тех же компонентов, измельченных отдельно. Рекомендуемое водоцементное отношение 0,95-1,2.

В США, в основном, используются цементы с добавками перлита, кремнезема с реагентами замедлителями сроков схватывания и добавками, снижающие водоотдачу. В качестве кремнеземсодержащих веществ, пред-

лагается, силикатный порошок, диатомит, пуццоланы, доменный шлак, прокаленный хризотил и др. Имеются ссылки на использование цементов, названных "Сментит" и "Ландерелло". "Сментит" представляет собой смесь цемента, глины, силикатов и других материалов. Состав "Ландерелло" не приводится. Отмечается лишь, что он обладает достаточными, при температурах до 373 К, для обеспечения процесса цементирования, сроками схватывания, но и наблюдается снижение прочности. Заслуживают внимание рекомендации по использованию полимер - цементов, состоящие из силоксанового органического мономера, смешанного с портландцементом и силикатным порошком [164].

### **9.3 Тампонажные материалы для высоких температур**

Учитывая выделение в процессе гидратации малого количества кальция, малостадийное формирование низкоосновных гидросиликатов из двухкальциевого силиката широкое распространение получили вяжущие материалы на основе доменных шлаков и отходов других производств [170, 171] их содержащие. Наиболее полно свойства некоторых шлаковых вяжущих исследованы В.К.Мачинским, А.И.Булатовым, Д.Ф.Новохатским, В.С. Данюшевым и др. [167, 172-174]. В результате их исследований появились шлаковые цементы ШПЦС, УЩЦ и композиции на их основе. В этих работах изучались тампонажные материалы на основе литейных и передельных шлаков Донбасса. Установлено что литейные шлаки затвердевают при температуре 348К и атмосферном давлении. Прочность камня при этих указанных условиях невысокая, но водопроницаемость не превышает  $2 \cdot 10^{15}$  мкм<sup>2</sup>. Образцы из передельных шлаков с выдержкой 2-е суток имеют несколько меньшую прочность, чем из литейных. Авторы это объясняют замедленными реакциями гидролиза и гидратации передельных шлаков по сравнению с литейными. Водопроницаемость камня из передельных шлаков, так же как и из литейных, не превышает  $2 \cdot 10^{15}$  мкм<sup>2</sup>.

Медленный рост прочности наблюдается в интервале температур 348...423 К и очень резкий при температуре свыше 423 К. Такой характер изменения прочности объясняется тем, что с ростом температуры увеличивается растворимость исходного вяжущего, меняется состав жидкой фазы, что приводит к появлению новообразований, стабильных в данных температурных условиях. Повышение температуры обработки с 423К, а затем до 473К качественно не изменяет состав новообразований, но при температуре выше 423К резко интенсифицируются реакции гидролиза и гидратации, что приводит к образованию низкоосновных гидросиликатов кальция, придающих камню высокую прочность.

По данным [174] неблагоприятными для твердения литейных и передельных шлаков является температура 398...423 К. В этом интервале температур наиболее часто наблюдаются "сбросы прочности", что указывает на образование микротрещин в шлаковом камне. Иногда "сбросы прочности" сопровождаются ростом проницаемости образцов, что служит результатом появления сообщающихся трещин. Механизм этого явления объясняют перекристаллизацией новообразований и их дальнейшим ростом.

Учитывая, что при повышенных температурах кремнезем наиболее активно связывает известь, которая образуется в процессе гидратации, А.И.Булатов и Д.Ф.Новохатский предложили ввести добавки песка в шлаковый цемент. Прочность камня зависит от содержания песка, его удельной поверхности. Причем, чем больше удельная поверхность кремнезема, тем больше процентное содержание его в смеси, при которой образуется камень максимальной прочности.

Представителями этих видов цемента являются тампонажные шлакопесчаные цементы типа ШПЦС: ШПЦС-120 – для скважин с забойными температурами 253...433К; ШПЦС-200 – для скважин с забойными температурами 433...523К. Имеются также тампонажные шлакопесчаные цементы, получаемые совместным измельчением высушенного гранулиро-

ванного доменного шлака (не более 70%) и кварцевого песка (не более 50%) с последующим добавлением для цемента марки ШПЦС-120 портландцемента (не более 20%). Рекомендуемое водоцементное отношение: 0,43 для ШПЦС-120 и 0,40 для ШПЦС-200.

На основе шлака выпускают также тампонажный утяжелительный цемент типа УЦГ для температур 293...373К и утяжелённый шлаковый цемент типа УШЦ для температур 353...523К. Данные вяжущие получают смешением портландцемента, железной руды и гранулированного доменного шлака путём измельчения в определённых соотношениях.

Следует отметить, что свойства шлака определяются рядом факторов: видом исходного сырья и видом выплавляемого чугуна, химическим составом, технологией производства, температурой, способом и скоростью грануляции и т.д. В силу этого, свойства шлаков не стабильны и поэтому свойства вяжущего на основе шлака различны. Они различаются даже по поставкам. К числу других недостатков следует отнести их низкую вододерживающую способность. Водоотдача чистых шлаковых растворов при температуре 393 ... 573К через 1 минуту составляет более 80 % от объема воды затворения. Снижение водошлакового отношения ведет к интенсивному загустеванию раствора, ухудшению его прокачиваемости. В зоне с повышенным водошлаковым отношением образуется рыхлая проницаемая структура камня.

Для температур более 423 К из этой группы рекомендуются известково-песчаные и нефелино - песчаные цементы (см. п. 6.3.2).

Еще одной разновидностью цементов этой группы является смесь кремнеземистого компонента с саморассыпающимися шлаками рафинированного флюсового феррохрома. При охлаждении сплава в этом шлаке до 80 % кристаллизуется двухкальциевый силикат  $\alpha$  - модификаций, который затем переходит в  $\beta$  - модификацию. Этот процесс сопровождается увеличением объема, что приводит к его рассыпанию в тонкий порошок назы-



ваемый ферропылью.  $\beta$ - $C_2S$  при низкой температуре гидратируется чрезвычайно медленно, однако при высоких температурах (373 К и более) в смеси с молотым кремнеземистым компонентом затвердевает в прочный цементный камень. В качестве ускорителя рекомендуется использование кальцинированной соды или жидкое стекло. Недостатками этих материалов являются недостаточная однородность, низкое содержание белитовой фазы (до 50%), ограниченность сырьевых ресурсов, в частности белитового шлама. Кроме того, высокое содержание кремнезема при малой гидравлической активности белитовой фазы снижает водоудерживающую способность и седиментационную устойчивость раствора на его основе.

#### **9.4 Проницаемые тампонажные материалы для крепления пластов со слабосцементированными коллекторами**

Иногда при креплении скважин со слабосцементированными пластами, с невысокой проницаемостью применяют тампонажные растворы, формирующие в процессе твердения проницаемый цементный камень – фильтр, предотвращающий вынос песка в скважину. Для создания за колонной в интервалах залегания продуктивных пластов проницаемых искусственных фильтров непосредственно в процессе первичного цементирования скважины используются цементно-песчаные, цементно-полимерные, материалы на основе смол, песчано-солевые, смоло-солевые и другие смеси, например с добавками нефти или пористого наполнителя, после затвердевания которого получается пористый и прочный камень [175-177].

Роль фильтра может выполнять высокопроницаемый тампонажный камень, образующийся в результате схватывания закачанной в скважину тампонажной смеси [175,178].

Для этих целей Ашрафьяном М.О. и Лебедевым О.А. [175] предложена тампонажная смесь, включающая следующие компоненты (в час-

тях по массе): портландцемент - 1, песок с размерами зерен 0,15-1,5 мм - 1-2, гравий с размерами частиц 1,5-2,5 - 4,7, стабилизатор пуццолан - 0,1-0,4, вода 1,5-2,5. Через 48 часов прочность тампонажного камня из этой смеси при сжатии достигает 0,28 МПа, а через 17 суток - 7МПа

Крепление призабойной зоны скважин цементными и песчаноцементными растворами малоэффективно поскольку имеется вероятность образования пробок в стволе и значительное снижение проницаемости пород в призабойной зоне. В таких условиях лучшие результаты дает применение цементно-солевых и особенно песчано-цементно-солевых смесей. Используется поваренная соль с размерами частиц 1-2 мм. В зависимости от степени дренированности и поглотительной способности пластов соотношение цемента и соли составляет 1:2, а песка, цемента и соли 1:0,75:0,8. Из проведенных 15 промысловых испытаний применение этих смесей оказалось эффективным в 10-ти случаях. Дебит ряда скважин возрос в несколько раз за 4-5 месяцев эксплуатации. Увеличение отбора нефти, по-видимому, объясняется растворением в пластовом флюиде поваренной соли, введенной в цементную смесь.

Существенным недостатком растворов с большими добавками песка является их седиментационная неустойчивость. Это приводит к неоднородности цементного камня и снижает его проницаемость [178].

Цементный камень с высокой проницаемостью и однородной структурой можно получить при закачивании, затворенной на водонефтяной эмульсии, цементно-карбонатной смеси (соотношение 1:1) и 10 %-ного раствора соляной кислоты. Формирование высокопроницаемого камня во многом зависит от того, насколько однородная смесь получается при смешении ее компонентов в забойных условиях. Сформированный камень, по данным лабораторных испытаний, имеет предел прочности на сжатие около 1,2 МПа, а газопроницаемость достигала 500 мкм<sup>2</sup>. Эффективность работ при исполь-

зовании таких смесей выше, чем при применении песчано-цементных растворов.

Седиментационной устойчивостью обладают также цементно-пековые растворы. Способность пека частично растворяться в керосине, а еще лучше в нефти способствует формированию проницаемого цементного камня.

Формирование проницаемого цементного камня облегчается при введении в цементный раствор пористых наполнителей, предварительно насыщенных водой или нефтью. В качестве наполнителей могут быть применены керамзитовый песок, гранулированная пемза и другие материалы, обладающие открытой пористостью. Рациональные размеры гранул-0,5-8,0 мм. При таких размерах гранул достигается наибольшая пористость. При этом гранулы свободно проходят через клапанные узлы насоса и перфорационные отверстия. Предварительное насыщение гранул жидкостью под вакуумом позволяет сохранить их первоначальную проницаемость, предупреждая попадание цементной суспензии или её фильтрата в поровое пространство гранул. Приготовленная таким образом цементная смесь седиментационно устойчива [179-182].

Известны газоцементные составы [183], позволяющие получить в интервале продуктивного пласта не требующий перфорации проницаемый цементный камень. Добавка к цементному раствору алюминиевого порошка (не более 0,2-0,4% от массы сухого цемента) позволяет получать расширяющийся цементный камень, по проницаемости аналогичный песчаникам. Цементные растворы с добавками алюминиевого порошка успешно применяют для селективной изоляции водонасыщенных пластов, чередующихся с нефтеносными песчаниками. Эффект объясняется тем, что при солянокислотной обработке зацементированной зоны разрушается высокопроницаемый цементный камень в интервалах залегания нефтенасыщенных пластов. Однако опыт ведения работ по креплению призабойной зоны скважин в

объединении «Узбекнефть» показал, что проницаемость такого камня недостаточна [184].

Экспериментальные работы по созданию высокопроницаемого тампонажного камня проводили и во ВНИИКРнефти. Проницаемый тампонажный камень формировали в воде при температуре около 40 °С и атмосферном давлении. Определяли водопроницаемость тампонажного камня и предел его прочности при сжатии. Результаты представлены в таблице 23. Как видно из таблицы 23, из смесей рецептур 2 и 3, включающих большое количество наполнителя, формировался камень с достаточно высокой прочностью при сжатии (более 2 МПа) при низкой проницаемости (менее 0,03 мкм<sup>2</sup>). Количество нефтепродуктов, использованных для предварительного насыщения наполнителя, существенно влияет на свойства получаемого тампонажного камня (рецептуры 6 и 7). Добавки нефтепродуктов к раствору портландцемента позволяют без использования наполнителя создавать проницаемый камень с удовлетворительными физико-механическими свойствами

Таблица 23 – Проницаемые тампонажные составы для крепления призабойной зоны пласта пескопроявляющих скважин

№	Состав		Содержание, %	Показатели свойств		Примечание
	Компоненты	Проницаемость, мД		Прочность при сжатии, МПа		
1	2		3	4	5	6
	Портландцемент		34			
	Карбонатная смесь 10 %-ая HCl		20	500	1,2	
2	Водонефтяная эмульсия		6			Седиментационн о неустойчивый тампонажный раствор
	Портландцемент		25			
	Песок для гидроразрыва		50	10	6,4	
3	Вода		Ост.			Седиментационн о неустойчивый тампонажный раствор
	Портландцемент		17,2			
	Песок для гидроразрыва		34,4	20	2,4	
	Кварцевый песок		17,2			
4	Вода		Ост.			Седиментационн о неустойчивый тампонажный раствор
	Портландцемент		15			
	Песок для гидроразрыва		31			
	Керамзитовый песок		15,4	110	0,4	
	Нефть		2,4			
Сульфатол		0,2				
	Раствор NaCl		36			

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4	5	6
5	Портландцемент	21,7	63	0,7	
	Песок для гидроразрыва	30			
	NaCl	21			
	Нефть	2			
6	Сульфатол	0,3	130	0,9	Требуется предварительная обработка керамзита нефтью
	Раствор NaCl	25			
	Портландцемент	29			
	Песок для гидроразрыва	14,5			
7	Керамзитовый песок	14,5	10	3,8	
	Нефть	2,5			
	Сульфатол	0,5			
	Раствор NaCl	39			
8	Портландцемент	30	12	1,5	
	Песок для гидроразрыва	15			
	Керамзитовый песок	15			
	Нефть	1,3			
8	Сульфатол	0,3	12	1,5	
	Раствор NaCl	38,4			
	Портландцемент	49			
	Нефть	4,4			
8	Сульфатол	0,6	12	1,5	
	Раствор NaCl	46			

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4	5	6
9	Портландцемент	49	3	3,2	
	Соляровое масло	4,3			
	Сульфанол	0,7			
	Раствор NaCl	46			
10	Портландцемент	49	330	1,8	
	Алюминиевый порошок	0,05			
	Соляровое масло	4,05			
	Раствор NaCl	46,9			
11	Портландцемент	49	700	2,0	
	Алюминиевый порошок	0,03			
	Соляровое масло	4,07			
	Сульфанол	0,4			
12	Раствор NaCl	46,5	320	2,3	
	Портландцемент	49			
	Алюминиевый порошок	0,04			
	Соляровое масло	3,08			
13	Сульфанол	0,4	850	1,5	
	Раствор NaCl	47,3			
	Портландцемент	49			
	Алюминиевый порошок	0,03			
	Нефть	3,27			
	Сульфанол	0,4			
	Раствор NaCl	47,3			

Окончание таблицы 23

1	2	3	4	5	6
14	Портландцемент	65	700	1,5	Невозможность при- менения в условиях АВПД
	Алюминиевая пудра	0,38			
	Амонийнатриевые соли аминополикарбоновых кислот	0,02			
15	Вода	34,6	100	3,0	
	Портландцемент	88			
	Алюминиевая крупка	12			
16	Портландцемент	92	500	1,8	Преждевременное выделение газа
	Алюминиевая пудра	8			
17	Портландцемент	10-21	100	4,5	Седиментационно неуст. раствор. Обра- зующийся ЦК не од- нороден по прони- цаемости
	Кварцевый песок	15-35			
	Силикат натрия	8-12			
	вода	Ост.			
	Портландцемент	19-21			
18	Кварцевый песок (0,315-0,630 мм)	42-49	400	4,2	Многокомпонентный состав сложная тех- нология приготовле- ния
	Поливинилацетатная эмульсия	0,3-0,6			
	Гидролизованный полиакрилонитрил	0,02-6,03			
	Гидроксид или карбонат щелоч- ного металла	0,6-0,8			
	Древесные опилки (W 10-12 %)	1,5-2,6			
	Вода	Ост.			



(рецептура 8). Наконец, введение в портландцементный раствор наряду с нефтепродуктами небольшого количества алюминиевого порошка (0,05-0,1% от массы сухого цемента ) позволяет формировать достаточно прочный и в то же время высокопроницаемый камень ( рецептуры 10 – 13 ).

Газоцементный тампонажный раствор [185] содержащий алюминиевую пудру имеет неудовлетворительные технологические свойства, обусловленные преждевременным газовыделением и повышенным динамическим сопротивлением сдвигу, что приводит к низкой растекаемости тампонажного раствора и потере его подвижности. Эти процессы происходят за счет быстрого взаимодействия алюминия с гидроксидом кальция жидкой фазы цементного раствора с последующим образованием коллоидного раствора гидроксида алюминия и появления в нем коагуляционной структуры. Указанное ведет к осложнениям при цементировании, в частности к возможности гидроразрыва пласта, а преждевременное выделение газа из цемента в окружающую среду - к снижению показателя пористости цементного камня (рецептуры 6 и 7). Добавки нефтепродуктов к раствору портландцемента позволяют без использования наполнителя создавать проницаемый камень с удовлетворительными физико-механическими свойствами (рецептура 8). Наконец, введение в портландцементный раствор наряду с нефтепродуктами небольшого количества алюминиевого порошка (0,05-0,1% от массы сухого цемента ) позволяет формировать достаточно прочный и в то же время высокопроницаемый камень ( рецептуры 10 – 13).

Газоцементный тампонажный раствор [185] содержащий алюминиевую пудру имеет неудовлетворительные технологические свойства, обусловленные преждевременным газовыделением и повышенным динамическим сопротивлением сдвигу, что приводит к низкой растекаемости тампонажного раствора и потере его подвижности. Эти процессы происходят за счет быстрого взаимодействия алюминия с гидроксидом кальция

жидкой фазы цементного раствора с последующим образованием коллоидного раствора гидроксида алюминия и появления в нем коагуляционной структуры. Указанное ведет к осложнениям при цементировании, в частности к возможности гидроразрыва пласта, а преждевременное выделение газа из цемента в окружающую среду - к снижению показателя пористости цементного камня.

Газоцементный материал, содержащий в своем составе кроме алюминиевой пудры метасиликат натрия [186], также не обеспечивает в полной мере ожидаемого результата, вследствие преждевременного выделения газа, что приводит к частичной потере порового давления раствора, при этом понижается пористость и проницаемость образующегося цементного камня.

Улучшение технологических свойств газоцементного раствора за счет замедления газовыделения и снижения динамического напряжения сдвигу достигается введением в цементный раствор смешанного комплекса амонийнонатриевых солей аминополикарбонновых кислот (СКАСАК) [187].

Недостатком данного состава является невозможность применения предлагаемого тампонажного материала в условиях АВПД и малая вероятность образования проницаемых каналов, поскольку взаимодействие оксида алюминия (в частности алюминиевой пудры) происходит в процессе гидратации портландцемента, когда скважина согласно данному изобретению находится под давлением. В этом случае образуется замкнутая пористость, а выделение газа вместе с образованием проницаемых каналов, когда уже сформирована структура камня маловероятно. Кроме того, повышенное содержание оксида алюминия вызывает быстрое схватывание портландцементного раствора в начальный период, что усугубляется при высоких температурах.

Некоторые исследователи, решают задачу преждевременного газообразования в алюминий содержащем тампонажном растворе в процессе продавки последнего в скважину и повышения проницаемости цементного камня при воздействии щелочной среды, заменой алюминиевой пудры на менее химически активную алюминиевую крупку (АКП). АКП изготавливается в соответствии с ТУ 48-5-38-78 путем распыления первичного алюминия с последующим отсевом крупных фракций, представляющих собой порошок серого цвета из игольчатых частиц размером до 0,5 мм в поперечном сечении.

Данная тампонажная смесь с оптимальным соотношением компонентов обладает лучшими свойствами, чем выше приведенные. В среднем на порядок снижается газообразование в тампонажной смеси и примерно в пять раз повысилась проницаемость цементного камня [188].

Введение в тампонажный раствор песка и метасиликата натрия для крепления призабойной зоны слабосцементированных пластов не позволило получить однородный по проницаемости тампонажный камень. Кроме того, метасиликат натрия, активно взаимодействующий с гидроксидом кальция цементного раствора с образованием кристаллов гидросиликата кальция, не позволяет получить тампонажный камень с проницаемостью более  $0,1 \text{ мкм}^2$ , что неприемлемо для большинства эксплуатационных скважин. Присутствие в тампонажном растворе части песка, размером более 0,9 мм обеспечивает высокую седиментационную неустойчивость раствора [189].

По этой же причине, седиментационной неустойчивости, тампонажный раствор содержащий в своем составе песок, полиакриламид (ПАА), хлористый натрий не нашел широкого применения. Применение ПАА значительно снижает растворимость хлорида натрия, но является малоэффективным для получения цементного раствора с крупнозернистым наполнителем стабилизированного фазового состава.

Поэтому в течение 24 часов, необходимых для обеспечения начала схватывания крепящего материала, происходит значительное изменение его плотности по высоте обрабатываемой зоны, связанное с седиментацией корупнозернистых ингредиентов и образованием более плотного (а значит, менее проницаемого) камня на большей глубине закрепляемого участка ПЗП. К недостатком данного состава следует отнести, также низкую растекаемость образующихся растворов, обусловленную малым содержанием воды при наличии больших количеств ПАА, что создает необходимость их прокачивания при высоких гидродинамических сопротивлениях. Это усложняет работу оборудования и повышает вероятность увеличения размеров каверн при задавливании раствора в закрепленный участок ПЗП.

Кроме того, образование проницаемого тампонажного материала в фильтровой части скважин происходит только при условии проведения дополнительных операций по продавливанию пресной воды в пласт через созданный цементно-песчаный барьер с целью растворения закристаллизованной в нем соли.

Помимо усложнения технологии ремонтных работ дополнительная фильтрация воды в пласт является неприемлемой в обводненных скважинах, где одной из причин разрушения коллектора являются близко залегающие пластовые воды, размывающие цементирующий песчаные частицы материал. Поэтому технология получения проницаемого барьера закачкой дополнительного объема воды в пласт может лишь ослабить структуру естественного коллектора в зоне контакта с искусственно созданным барьером из цементно-песчаной смеси, что приведет к необходимости увеличения ширины закрепляемого обрабатываемого участка ПЗП и проведения повторных ремонтных работ [190].

Положительный технический результат: стабилизированный фазовый состав тампонажного раствора и как следствие образование цемент-

ного камня с более равномерной проницаемостью по всей высоте обрабатываемой ПЗП, сохранение естественной структуры пласта за счет исключения дополнительных операций по вымыванию наполнителя из сформировавшегося искусственного коллектора, был достигнут в результате дополнительного введения водорастворимого полимера (гипана), поливинилацетатной эмульсии (ПВАЭ), щелочного компонента в виде гидроксида и карбоната полимера, щелочного компонента в виде гидроксида и карбоната щелочного металла. В качестве наполнителя использованы древесные опилки, а размеры зерен используемого кварцевого песка 0,315-0,630 мм.

Совместное применение гипана и ПВАЭ приводит к образованию сложного полимерного комплекса с одинаковой по составу основной цепью ингредиентов, но неодинаково ориентированными свободными концами различного строения. Такая структура образующегося сополимера обуславливает его сопряженную адсорбцию на частицах зерен и продуктах гидратации цемента. При этом происходит наиболее равномерное заполнение порового пространства гидрофильными соединениями, в результате чего удерживающая способность состава увеличивается. Появление сетчатой структуры, высокомолекулярных соединений сополимера гипана и ПВАЭ обусловлено взаимодействием последнего с поливалентными катионами Ca, Al, Fe, находящимися в растворе песчано-цементной смеси.

Таким образом, благодаря компонентному составу и количественному соотношению ингредиентов в песчано-цементном растворе реализуется ряд коллоидно-физических свойств образовавшегося сополимера, обуславливающий совместно с мелкодисперсным гидросиликатом или карбонатом кальция органо-минеральной матрицы, стабилизирующей фазовый состав всей системы. Такая матрица способна удерживать всю твердую фазу в устойчивом состоянии. Однако многокомпонентность со-

става, особые требования к наполнителю: влажность опилок 10-12% , кварцевый песок фракции 0,315-0,630 мм, трудно исполнимы в условиях буровой. Так, при влажности опилок более 12% происходит ослабление адгезии сополимера и некоторое ухудшение стабильности, при влажности опилок менее 10% они впитывают воду из раствора, снижая его растекаемость и соответственно прокачиваемость. Кроме того, впитывание воды опилками приводит к набуханию и возникновению дополнительных напряжений в камне. При использовании кварцевого песка с меньшим размером зерен (менее 0,315 мм) образующийся камень имеет газопроницаемость меньше требуемой, а при размере зерен более 0,630 мм не обеспечивается стабилизация фазового состава раствора [191].

Известен также способ крепления призабойной зоны пескопроявляющих скважин путем закачивания цементного раствора с древесными опилками в качестве наполнителя, при этом массовое соотношение цемент-опилки составляет 1:2 [192] или при соотношении цемент - опилки (1:0,15) - (1:0,20)[193].

Известны составы для крепления призабойной зоны слабосцементированных пластов на основе цемента, песка, полимера и воды [194]; песка, цемента, хлористого натрия и отхода производства [195].

Сотрудниками ОАО «ТюменНИИгипрогаз» Баталовым Д.М. и Щербичем Н.Е. проведены исследования проницаемости камня, приготовленного из раствора на основе тамапонажного портландцемента ПЦТ 1-150 с различными известными добавками наполнителями [181]. Формирование и твердение образцов камня проводилось при нормальных условиях в термостате, а при умеренных и повышенных температурах и давлениях – в автоклаве таблица 24.

В таблице 25 представлены результаты испытаний проницаемости цементного камня с наполнителями, предварительно пропитанными нефтью и сформированные при давлении 0,1 и 20 МПа.

Результаты показывают, что большинство известных составов, приготовленных из цемента с пористыми и порообразующими наполнителями, образуют при атмосферном давлении камень с повышенной проницаемостью, а образцы сформированные при повышенном давлении приближенном к пластовым условиям имеют низкую проницаемость.

Таблица 24 - Проницаемость образцов цементного камня с добавками-наполнителями при различных условиях твердения

Состав образца, г			Условия твердения		Время твердения, сут	Проницаемость мД
цемент	наполнитель	вода	t, °С	P, МПа		
1	2	3	4	5	6	7
100	-	50	20	0,1	1	4,2
85	15 (микросферы)	50	20	0,1	1	6,2
70	20 (микросферы) +10 (жидкое стекло)	50	75	15,0	1	50,2
90	10 (резиновый порошок)	60	75'	0,1	1	0,45
90	10 (резиновый порошок)	60	75	15,0	1	0,07
100	10 (поролонная крошка, пропитанная глинистым раствором)	40	75	0,1	1	300
100	3 (поролонная крошка)	50	20	0,1	2	непроницаем
100	10 (пемза, пропитанная водой)	50	75	0,1	1	0,02
100	10 (пемза, пропитанная водой)	50	75	15,0	1	непроницаем
100	40 (соль, покрытая парафином)	70	75	0,1	1	непроницаем
100	10 (вспученный полистирол)	50	75	0,1	1 сут в конденсате	2700
100	10 (вспученный полистирол)	50	75	20,0	1 сут в конденсате	2,0
100	20 (не вспученный полистирол)	50	75	20,0	1	0,75
100	0,4 (алюминиевая пудра 10) (вспученный полистирол)	50	75	20,0	1	4,7
100	0,4 (алюминиевая пудра)+ 10 (вспученный полистирол)	60	75	0,1	7 сут в конденсате	31,6

Окончание таблицы 24

1	2	3	4	5	6	7
100	20 (силикагель)	50	20	0,1	2	0,07
100	20 (древесная пыль)	50	75	20,0	1	образец разрушился
100	10 (древесная пыль с алюминиевой пудрой)	50	75	25,0	1	непроницаем
100	0,1 (алюминиевая пудра) + 1(сульфонол) + 1 (солярка)	50	75	0,1	1	890
100	0,1 (алюминиевая пудра) + 1(сульфонол) + 1 (солярка)	50	75	20,0	1	непроницаем
80	20 (керамзитовый песок)	50	75	0,1	1	непроницаем
80	20 (керамзитовый песок, пропитанный нефтью)	50	75	0,1	1	непроницаем
100	5 (крахмал)	50	75	20,0	1	непроницаем

Таблица 25 - Проницаемость цементного камня с пористым наполнителем предварительно пропитанным нефтью

Состав, г		Условия твердения		Время твердения, сут	Проницаемость, мД
цементный раствор	наполнитель	t, °C	P, МПа		
100	2,5 (дарнитовая крошка) + 12,5 (нефть)	75	20,0	1	1000
100	6,7 (вспученный вермикулит) + 18,3 (нефть)	75	0,1	1	211
100	6,7 (вспученный вермикулит) + 18,3 (нефть)	75	20,0	1	0,5
100	1,7 (поролоновая крошка) + 16,7 (нефть)	75	0,1	1	1300
100	1,7 (поролоновая крошка) + 16,7 (нефть)	75	20,0	1	50

Это объясняется сжатием газа находящимся в порах и формированием закрытой пористости. Проницаемый камень не образуется при использовании пористого наполнителя (керамзита, пемзы, опоки) при их недостаточном количестве в структуре цементного камня.

Концентрация пористого наполнителя со сквозной пористостью в цементном растворе должна быть такой, чтобы обеспечить непосредственный контакт между частицами (гранулами) и фильтрующимся флюидом. Толь-



ко в этом случае, при отсутствии перепада давления возможно образование сквозных пор в камне и поддержание гидравлической связи их со стволом скважины.

В Тюменском государственном нефтегазовом университете разработана рецептура тампонажного состава, формирующего проницаемый цементный камень и технология его формирования на забое, которая позволяет предотвратить вынос песка в скважину.

Создание проницаемого цементного камня осуществляется путем введения в состав тампонажного раствора газообразующей добавки – карбоната аммония. Разложение добавки происходит только при температурах порядка 60 °С согласно химическому уравнению:



При создании перепада давления в период начала твердения несвязанная вода и газ постепенно вытесняется из камня газом газогенерирующего состава, при этом в образце образуются сквозные каналы небольшого диаметра. По мере дальнейшей фильтрации газа через камень происходит стабилизация процесса.

Технология создания цементного камня-фильтра с добавкой карбоната аммония заключается в следующем:

По окончании процесса бурения осуществляется спуск эксплуатационной колонны, обсадные трубы которой, располагающиеся в интервале продуктивного пласта заранее проперфорированы. В отверстиях установлены магниевые заглушки. Число отверстий выбирается из расчета повышения забойной температуры до требуемой для разложения карбоната аммония, но не менее числа отверстий, обеспечивающих максимально возможную производительность скважины (устанавливается из опыта эксплуатации месторождения или расчетным методом). Процесс цементирования осуществляется практически без изменения существующей технологии прямого одноступенчатого способа цементирования, за исключением

лишь того, что в состав закачиваемого тампонажного раствора включена последняя порция (в объеме равном объему затрубного пространства против продуктивного пласта) предлагаемого состава (карбонат аммония – 6%, ПЦТ-20 %, керамзит – 40 % , песок 40 %, нефть 1,6 % мл (от состава смеси), В/Ц 0,75-0,8.

Последняя порция тампонажного раствора, которая будет размещена ниже продуктивного пласта должна быть представлена бездобавочным тампонажным раствором с пониженным водосодержанием (В/Т не более 0,4), особенно при наличии подошвенных вод, в целях предупреждения преждевременного обводнения.

По окончании цементирования скважина выдерживается в течение времени требуемого для затвердевания тампонажного раствора.

Таким образом, при взаимодействии водного раствора соляной кислоты с материалом заглушек произойдет их растворение. Температура окружающей среды в результате процесса взаимодействия увеличится. В формирующейся структуре цементного камня карбонат аммония разлагается с выделением углекислого газа и аммиака, что способствует протеканию дальнейших процессов, связанных с формированием пористой структуры цементного камня. Образующийся в результате реакции взаимодействия соляной кислоты и магния водород вызывает повышение давления в скважине. Для обеспечения притока газа из пласта и образования проницаемой структуры в цементном камне необходимо создать депрессию.

Предлагаемое решение проблемы пескопроявлений при эксплуатации скважин позволит сохранить коллекторские свойства пласта и сократить сроки освоения скважины. Предлагаемый тампонажный состав и технология его получения проста и не требует проведения дополнительных технологических операций по его формированию, что позволит уменьшить металлоемкость скважины и ее стоимость.

## 9.5 Углеводородные цементные растворы (УЦР)

Для приготовления углеводородных цементных растворов используются - нефть активная и неактивная, керосин, соляровое масло, дизельное топливо с разнообразными ПАВ - асидол, креозол, НЧК.

При их применении сокращается опасность прихватов, возрастает срок хранения, возможность повторного использования.

При использовании в качестве жидкости затворения углеводородной жидкости, энергия взаимодействия между частицами цемента уменьшается, интенсивность агрегатообразования снижается. Минимуму энергии сцепления, частичек цемента между собой в углеводородной среде соответствует максимальная смачиваемость их поверхности этой средой, т.к. возникший адсорбционный слой будет препятствовать образованию агрегатов. Смачивание гидрофильной поверхности цементных частиц гидрофобной жидкостью зависит от наличия у последней компонентов, способных путем адсорбции на поверхности цемента придать ей гидрофобные свойства. Такими компонентами в нефти являются нафтеновые и другие кислоты, а также смолистые соединения.

Для улучшения смачиваемости поверхности цемента углеводородной жидкостью, обедненной естественными гидрофобизирующими компонентами, можно использовать высокоэффективные ПАВ, которые, адсорбируясь полярными группами на поверхности цементных частиц, образуют мономолекулярный слой неполярных частей своих молекул.

Для выбора ПАВ в СибНИИНП исследовали их влияние на растекаемость. Из исследованных реагентов наилучшими оказались превоцел и МЛ-72. Также было установлено, что введением ПАВ смачивающая способность нефти, богатой собственными активными компонентами не улучшается. Основными активными компонентами в нефтях является органические кислоты. Их содержание характеризуется кислотным числом - количеством КОН (мг) пошедшим на нейтрализацию 1г нефти. Таким об-

разом, для активных нефтей ПАВ не используется. Поскольку при использовании УЦР предполагается их твердение в углеводородной среде воздействием жидкостью отверждения (ЖО), то представляет интерес оценить смачиваемость цемента ЖО в углеводородной среде. Оценка проводилась по краевому углу смачивания в дизельном топливе (не содержит активных гидрофобных реагентов). Было установлено, что такие реагенты, как композиция ПАВ ÷ МЛ-72; щелочь - углекислый натрий снижают краевой угол смачивания цементного камня до значений меньших  $90^\circ$ , что положительно характеризует смачивающую способность ЖО, включающую эти реагенты.

В среде реальной нефти лучшей смачивающей способностью обладают ЖО, составленные из комбинаций МЛ-72, НЧК и щелочи. Причем добавки щелочи способствуют значительному снижению поверхностного натяжения. Минимальная величина поверхностного натяжения достигается также при использовании ПАВ-Проксонал-186, Проксонал-305, Проксамин-305.

Исследованиями по изучению влияния ЖО на твердеющую цементную композицию было показано, что более эффективным является сочетание ПАВ-гидрофилизатор.

На основе проведенных исследований сделаны следующие заключения

1. Для затворения УЦР целесообразно использовать малосмолистые, малоактивные ( $KЧ = 0,05 \div 0,2$ ) и активные ( $KЧ = 0,2 \div 1$ ) без добавок ПАВ.
2. При использовании неактивной жидкости следует добавлять ПАВ: превоцелл, МЛ-72.
3. Для отверждения УЦР, затворенных на малоактивных и активных нефтях рекомендуется в состав ЖО гидрофилизатор - щелочь.

4. Для отверждения УЦР, затворенных на неактивных нефтях в ЖО рекомендуется вводить деэмульгатор, (например, проксамин-305 или проксанол-186 и гидрофилизатор - например, щелочь или воду).

Технология РИР с применением УЦР следующая. УЦР закачивается в скважину по НКТ и нагнетается в призабойную зону пласта, где заполняет имеющиеся полости, каналы водоперетоков в цементном кольце. При этом происходит интенсивный отжим жидкой фазы, а на стенках фильтрующих полостей формируется плотный слой насыщенной нефтью цементной массы. Процесс протекает пока не произойдет заполнение изолируемых полостей и сопровождается постепенным ростом давления. При этом площадь фильтрации уменьшается до размеров перфорационных отверстий и резко возрастает давление нагнетания. Происходит так называемое "насыщение" (технологический стоп) и дальнейшее нагнетание становится невозможным. В колонне остается часть УЦР, для удаления которой осуществляют обратную промывку (Срезка) Ее производят одновременно с закачкой ЖО по затрубному пространству. Вымытый на поверхность остаток УЦР может быть использован для РИР на других скважинах. Жидкость отверждения, доставленная к интервалу перфорации при минимальном расходе нагнетается в ПЗП и, фильтруясь через, нефцецементную массу, вытесняя нефть, создает условия для гидратации цемента.

#### **9.6 Тампонажные растворы для изоляционных работ при ремонте скважин**

В последние годы большое внимание в области изоляционных работ при ремонте скважин уделяется применению полимерных тампонажных материалов (ПТМ).

Они могут быть приготовлены в виде истинных растворов, а также растворов, содержащих твердую фазу. Обладающие хорошей проникаю-

щей способностью ПТМ заполняют канал негерметичности и отверждаются в нем.

В качестве ПТМ применяют материалы на основе сланцевых фенолов, тиоколов, алкилрезорциновых олигомеров, в том числе фенолформальдегидных смол (ТС-10, ТСД-9, ОГР), вязкоупругие составы (ВУС), гидрофобный тампонажный материал (ГТМ), фенолспирты (ФС), селективные тампонажные материалы (силан, гипан) и др.

Композиции на основе суммарных сланцевых фенолов, представляют собой водные растворы фенолформальдегидных смол типа ТС-10, ТС-9, где в качестве отвердителя используют формальдегид, параформ или уротропин. Вязкость указанных растворов, которая приближается к вязкости воды, а также отсутствие в них твердой фазы обуславливают высокую проникающую способность приготовленного на их основе тампонажного раствора и хорошую фильтруемость в пористой среде.

В практике РИР фенолформальдегидные смолы используются при изоляции негерметичных резьбовых соединений обсадных труб и заполнении микротрещин в цементном кольце.

Недостатки водных растворов фенолформальдегидных смол - их токсичность, высокая стоимость, большая зависимость от окружающей температуры и колебаний в соотношении компонентов, свойства которых при хранении меняются, низкая трещиностойкость и усадка продукта отверждения в минерализованной воде. Кроме того, при транспортировании к интервалу негерметичности, из-за практически одинаковых реологических свойств вытесняемой и вытесняющей жидкости кроме разбавления, наблюдается одностороннее распределение смеси в затрубном пространстве. Вследствие этого в изолируемые каналы поступает некачественная смесь, которая может вообще не затвердеть.

Предпочтительнее использовать отверждаемые глинистые растворы (ОГР). Это название получили тампонажные смеси на основе фенолфор-

мальдегидных смол, при приготовлении которых вместо воды используют глинистые растворы. Отверждение глинистых растворов достигается в результате реакции поликонденсации фенолов с альдегидами.

Раствор или его фильтрат заполняет изолируемую полость и превращается в пластмассу, а твердая фаза, кольматируя каналы, перетока, твердеет и герметизирует их. В связи с более высокими значениями показателей реологических свойств ОГР условия вытеснения бурового раствора более благоприятны, чем при использовании водных растворов синтетических смол. Наличие наполнителя повышает деформативность пластмассы и уменьшает усадочные явления в камне, что повышает долговечность изоляции. Однако при приготовлении ОГР следует иметь в виду, что по свойствам синтетические смолы и отвердители различных партий могут отличаться друг от друга, разнятся лабораторные данные даже для проб смол одной и той же партии, но взятых из разных бочек. Компоненты смесей также меняют свои свойства. Формалин, в частности, довольно быстро, стареет, а уротропин может гидратировать влагу из воздуха и в зависимости от условий хранения также меняет свои свойства. Это значительно усложняет технологию применения ОГР при РИР.

Во ВНИИКрнефть был разработан органический вяжущий материал на базе ацетоноформальдегидной смолы. АЦФ-3. Лабораторные эксперименты показали, что органические и органоминеральные вяжущие материалы на базе АЦФ-3 обладают регулируемыми сроками отверждения, могут легко прокачиваться насосами, а получаемая после отверждения пластмасса набухает в воде и не изменяет своих размеров в нефти.

К недостаткам этих вяжущих следует отнести большую чувствительность сроков их отверждения к изменению температуры окружающей среды. Кроме того, согласно ТУ 6-12-68 смола АЦФ-3, выпускаемая для приготовления пластмассы имеет высокую вязкость (0,8-2,0 Па·с), что затрудняет приготовление тампонирующих материалов в промысловых условиях.

Составы на основе синтетических смол применимы при температуре до  $70 \div 80^\circ\text{C}$ .

Успешное практическое применение в целях повышения качества и эффективности РИР нашли вязкоупругие составы (ВУС), разработанные во ВНИИКрнефти и ВНИИнефти на основе использования водорастворимых полимеров.

Вязкоупругий состав, разработанный во ВНИИнефти, представляет собой смесь 1 % водного раствора полиакриламида (ПАА), 2 % водного раствора гексарезорциновой смолы (ГРС) и формалина 38-40 % концентрации в соотношении объемов соответственно  $1,0+0,1+0,02 \text{ м}^3$ . Состав применим при температуре до  $90^\circ\text{C}$ . После конденсации ВУС превращается в упругую гелеобразную массу, образуя в пористой среде несдвигаемый непроницаемый экран.

Во ВНИИКрнефти О. Н. Мироненко, Р. Ф. Ухановым и другими исследователями разработан вязкоупругий гель (ВУГ-2), который получают путем "сшивки" водного раствора ПАА окислительно-восстановительной системой. Время гелеобразования состава ВУГ-2 можно регулировать изменением водородного показателя рН раствора ПАА в пределах  $4 \div 9$ . С увеличением рН скорость реакции увеличивается, и наоборот.

К недостаткам этих составов следует отнести сложность их приготовления и применения.

Во ВНИИБТ и Институте сланцев ЭССР разработан гидрофобный тампонажный материал (ГТМ). Он представляет собой двухкомпонентный раствор, состоящий из алкилрезорциновой эпоксифенольной смолы (АЭФС) и отвердителя полиэтиленполиамина (ПЭПА). Камень, сформированный из ГТМ, обладает упруго-эластичными и безудачными свойствами, газо-водо-нефтепроницаем, а также имеет повышенную стойкость во времени к агрессивным средам и хорошие адгезионные свойства.



Недостатки ГТМ: сравнительно высокая вязкость (около 400 мПас) затрудняющая применение "скользящего тампонирования" необходимость точной дозировки отвердителей. Перечень полимерных тампонажных материалов, применяемых при температурах в изолируемой зоне выше 70 – 80 °С весьма ограничен. На стадии внедрения из числа названных материалов находятся фенолоспирты, фенолошлаки, силаны.

Фенолоспирты (ФС) характеризуется высокой проникающей способностью и фильтруемостью в пористые среды, по этому его можно, применять вместо водных растворов смол в области высоких температур.

Применяют как чистый, так и с различными наполнителями фенолоспирт. В качестве наполнителей используют глинопорошки, молотый мел, шлаковые элементы.

Фенолошлаковая композиция (ФШК) представляет собой состав, содержащий фенолоспирт, воду, тампонажный шлаковый цемент и наполнитель. В зависимости от типа шлакового цемента и наполнителя (барит, гематит, руда) плотность раствора ФШК может изменяться от 1700 до 2300 кг/м<sup>3</sup>. ФШК вследствие поликонденсации фенолоспирта и гидратации шлака превращается в высокопрочную коррозионностойкую органоминеральную композицию.

Силаны представляют собой кремнийорганические соединения типа (арил) хлорсиланов. Они относятся к классу селективных тампонажных материалов.

Проникновение силанов в водонасыщенные пласты вызывает образование зоны, состоящей из пористой среды, насыщенной полимерной массой, вязкость которой по мере концентрации возрастает до полной потери текучести. Образованный полимер обладает хорошей адгезией к горной породе, что обуславливает закупоривание водонасыщенных интервалов пласта.

Основное достоинство силанов - возможность использования их в условиях высоких температур (140°C и выше), где ощущается дефицит изоляционных материалов. К существенному недостатку силанов можно отнести токсичность, взрыво- и пожароопасность.

Одним из наиболее широко применяемых полимеров селективного действия является полиакрилонитрил (гипан). Гипан, взаимодействуя с катионами кальция, превращается в студень, устойчивый против физических и химических воздействий. Однако нередки случаи, когда тампонирующий эффект не достигается или с течением времени уменьшается и вместе с продукцией скважин на поверхность выносятся куски студня гипана.

Таким образом, полимерные тампонажные материалы не в полной мере отвечают требованиям, предъявляемым к свойствам изолирующих материалов и их растворам.

В настоящее время широко используется при РИР тампонажные материалы на минеральной основе.

Обычный тампонажный раствор, используемый для повторного цементирования, в большинстве случаев являются грубодисперсной системой. При продавливании такого раствора в каналы и трещины за счет интенсивной водоотдачи происходит кольматация входной части канала твердыми частицами, что в ряде случаев делает невозможным дальнейшее поступление тампонажного раствора в канал. В этой связи водоотдача тампонажного раствора должна быть низкой за счет обработки раствора специальными химическими реагентами.

В зависимости от цели РИР, горно-геологических условий в скважине, используют тампонажные растворы с различными добавками (понижителями водоотдачи, пластификаторами и др.), улучшающими изоляционные свойства тампонажных растворов.

Для ликвидации прорывов пластовых вод в эксплуатируемые скважины в промысловой практике многих месторождений с успехом применяют

нефтецементные растворы (НЦР), обладающие хорошей фильтруемостью и свойствами селективной изоляции. Благодаря этим свойствам, указанные растворы не схватывается без контакта с водой и сохраняют подвижность в течение длительного периода, что, повышая проникающую способность материала, не препятствует его вытеснению нефтью из призабойной зоны при освоении.

ВНИИКРнефтью разработаны цементно-полимерные растворы, содержащие водорастворимые мономеры и образующие в процессе твердения эпоксидный полимер.

Для проведения цементирования под давлением разработана рецептура раствора с пониженной водоотдачей. В качестве реагента понизителя водоотдачи использован сополимер винилового спирта ПВС-ТР. Кроме низкой водоотдачи, тампонажный раствор, обработанный ПВС-ТР, обладает высокой седиментационной устойчивостью. Указанные свойства обеспечивают этому раствору высокую проникающую способность при закачивании в заколонное пространство через перфорационные отверстия при исправительном цементировании.

Применение цементосмоляных композиций (ЦСК) с добавками ТЭГ-1 и ПЭПА возможно в температурном диапазоне 0-75 °С.

Полимерцементные и цементно-полимерные растворы отличаются низкой фильтроотдачей, высокой проникающей способностью (особенно в малые зазоры), улучшенными физико-механическими свойствами камня и повышенной коррозионной стойкостью. Такое сочетание свойств придает им особую ценность при проведении РИР. Причиной низкого качества РИР в скважинах является использование некачественных, лежалых прогидратировавших цементов. Для улучшения физико-механических показателей раствора и камня на месторождениях Западной Сибири в последние годы в качестве добавок к цементу применяют высокодисперсные окислы

кремния (ВДО) ВДО (аэросил, бутосил и метаксияэросил) - порошок нетоксичный и безопасный в обращении.

Цементные растворы с ВДО характеризуются повышенной проникающей способностью, стабильностью, способностью сохранять исходную подвижность при вынужденных остановках процесса. Тампонажный камень обладает повышенной изолирующей способностью.

Для некоторых видов РИР могут быть использованы тампонажные растворы пониженной плотности. Для облегчения широко используются добавки глинопорошка, вспученного перлита и вермикулита и др. Однако они обеспечивают ограниченный предел снижения плотности раствора. Максимальное снижение плотности тампонажного раствора может быть достигнуто путем его аэрирования. Так, изолирующие свойства пеноцементных растворов определяются глубиной проникновения их по каналам перетока. Такие растворы, превратившись в камень, выдерживают весьма высокое давление. Так, например, на предприятиях Западной Сибири получили применение аэрированные тампонажные системы со следующей рецептурой: 80 % цемента, 27 % кварцевого песка, 2,8 % бентонита, 0,2 % метаксияэросила. Эта четырехкомпонентная смесь затворяется на воде и закачивается в скважину через гидравлический активатор. Параллельно включают в работу компрессор.

Кроме описанных выше тампонажных материалов, в настоящее время отрасль располагает обширной гаммой других изолирующих составов. Однако применение их не всегда эффективно, т.к. нет приемлемой методики их выбора в зависимости от вида ликвидируемого осложнения и геологической обстановки в скважине.

### **9.7 Аэрированные тампонажные растворы**

Необходимым условием высококачественного крепления и разобщения продуктивных горизонтов особенно в условиях аномальнонизких пла-

стовых давлений (АНПД) является правильно подобранный состав тампонажного раствора в сочетании с технико-технологическим оборудованием.

Использование минеральных облегчающих добавок способствует снижению плотности цементного раствора с  $1860 \text{ кг/м}^3$  до  $1400 \text{ кг/м}^3$ . Для условий АНПД необходимо применение тампонажных растворов плотностью ниже  $1400 \text{ кг/м}^3$ .

Получение тампонажных растворов такой плотности возможно за счет аэрирования тампонажных композиций. Применение инертных газообразных веществ и их смесей с тампонажными растворами позволяет создавать новые технологии, совершенствовать и интенсифицировать известные методы. Высокая эффективность новых и усовершенствованных технологий с использованием инертных газов обусловлена их физико-химическими свойствами и влиянием на гидродинамические условия процесса цементирования. В этом отношении наиболее перспективно использование азота.

Газообразный азот взрывобезопасен, слабо растворим в нефти и воде, его растворимость с изменением температуры незначительна; взаимодействие азота с углеводородами продуктивного интервала, в дальнейшем способствует уменьшению сроков освоения скважины, т.к. уменьшается вязкость и динамическое напряжение сдвига нефти; азот в тампонажном растворе сохраняет газообразное состояние; при давлении до 30 МПа сжатие азота происходит практически без отклонений от законов идеальных газов, что обусловлено его критическими параметрами; фильтрация азотонаполненных тампонажных систем (АТС) через пористую среду проходит при более высоких давлениях.

При добавлении азота в облегченный микросферами тампонажный раствор возможно снижение плотности до  $1180 \text{ кг/м}^3$  вследствие заполнения газом полости микросфер. Это дает возможность отказа от применения ПАВ (поверхностно активных веществ) в качестве связывающего газового

компонента, что позволит более четко контролировать параметры аэрации, кратность (вспениваемость) цементного раствора.

Технологическая схема цементирования скважин АТС представлена на рисунке 25.

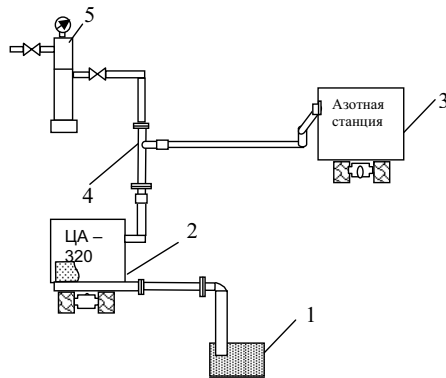


Рисунок 25 – Технологическая схема крепления с включением азотной установки

Цементирование скважин АТС производится следующим образом. Первоначально производится приготовление (затворение) тампонажной композиции в осреднительной емкости 1. При затворении доводят тампонажный раствор с облегчающей добавкой АСПМ до плотности 1600 - 1450 кг/м<sup>3</sup>. Включением насоса на агрегате (ЦА – 320М) 2 производится забор подготовленного тампонажного раствора из осреднительной емкости и подача его в нагнетательную линию, с одновременным запуском в работу азотной установки 3. С установки азот поступает в эжекторную камеру азотонасыщения тампонажной системы 4. Из эжекторной камеры АТС на цементировочную головку 5. Контроль за азотонасыщением, регулированием плотности раствора осуществляется по расходу агрегата и азотной

установки с учетом степени аэрации. Дополнительный контроль плотности АТС, а также давления на входе и выходе из скважины осуществляется станцией контроля цементирования.

Расчет плотности азотонаполненной тампонажной системы, находящейся на глубине  $L$  затрубного пространства:

$$\rho(L) = \frac{1}{1 - \delta V(L)} \left[ \frac{\rho_0}{1 + a} + 3805 \frac{P(L)}{T(L)} \cdot \left( \frac{a}{1 + a} - \delta V(L) \right) \right];$$

где  $\rho(L)$  - плотность аэрированной тампонажной системы на глубине  $L$ , кг/м<sup>3</sup>;

$a$  – степень аэрации по нормальным условиям;

$\rho_0$  – плотность раствора до аэрации, кг/м<sup>3</sup>;

$P(L)$  – давление на глубине  $L$ , МПа;

$T(L)$  – абсолютная температура на глубине  $L$ , К;

$\delta V(L)$  – относительное уменьшение объема АТС под действием давления  $P$  и температуры  $T$  относительно нормальных условий:

$$\delta V(L) = \frac{V_0 - V(L)}{V_0};$$

где  $V_0$ ,  $V(L)$  – объемы АТС при нормальных условиях и условиях, соответствующих глубине  $L$  соответственно.

Величина  $\delta V$  находится по эмпирической формуле:

$$\delta V(L) = [1 - \exp(-0,3 \cdot a)] \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{1,784 \sqrt{P(L)}}{(T(L) - 273)^{0,28}} \right] \right\};$$

Гидростатическое давление на глубине  $L$  вычисляется как решение дифференциального уравнения:

$$\frac{dP(L)}{dL} = g \cdot \rho(L) \cdot \cos \lambda(L)$$

при граничном условии

$$P(0) = P^*;$$

где  $P^*$  - давление на верхней границе столба АТС, находящейся в

затрубном пространстве, МПа;

$g$  - ускорение свободного падения,  $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ ;

$\lambda(L)$  - зенитный угол наклона скважины на глубине  $L$ .

Объем азота, необходимый для азирования тампонажной композиции при цементировании заданного интервала:

$$Va = \frac{a \cdot S \cdot 10^6}{\rho_0 \cdot g} (P_H - P_B)$$

где  $Va$  - объем азота, приведенный к нормальным условиям,  $\text{м}^3$ ;

$a$  – степень азрации раствора;

$S$  - площадь сечения кальцевого пространства,  $\text{м}^2$ ;

$\rho_0$  - плотность тампонажного раствора до азотонасыщения,  $\text{кг/м}^3$ ;

$g$  - ускорение свободного падения,  $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ ;

$P_B, P_H$  - давление на верхней и нижней границе пачки АТС в затрубном пространстве [МПа], определяют по рисункам (в зависимости от высоты и плотности покрывающей шапки устанавливаемой над АТС, предотвращающей выход азота из системы на дневную поверхность).

На рисунке 26, представлена зависимость распределения давления АТС по глубине скважины цементируемой до устья от степени азрации с концентрацией АСПМ до 15 %.

На рисунке 27 представлена зависимость изменения плотности АТС и давления по глубине скважины с 500 метровой шапкой тампонажного раствора плотностью  $1800 \text{ кг/м}^3$  от степени азрации и количества облегающей добавки АСПМ до 15 %.

Объем портландцементного раствора, который следует подвергнуть азрации, вычисляется по формуле:

$$V_p = \frac{Va}{a} \quad ($$



Для расчета гидродинамических сопротивлений в заколонном пространстве воспользуемся формулой:

$$\Delta P_{затр.} = \frac{\rho \cdot h \cdot g_1^2}{d_{скв} - d_{кол}} \cdot \left[ 0,0142 + 0,175 \cdot \left( \frac{V_2}{V_2 + V_{жс}} \right)^{2,5} \right]$$

где  $\rho$  - средняя плотность АТС, кг/м<sup>3</sup>;

$h$  - глубина скважины, длина свободной колонны или отдельного ее участка, м;

$d_{скв}$  и  $d_{кол}$  - диаметр скважины и колонны, м;

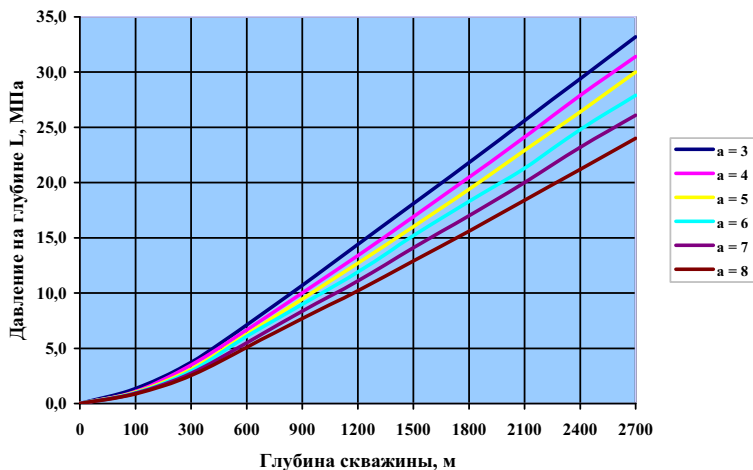


Рисунок 26 - Зависимость распределения давления АТС по глубине скважины цементруемой до устья от степени аэрации с концентрацией АСПМ до 15 % при цементровании до устья скважины

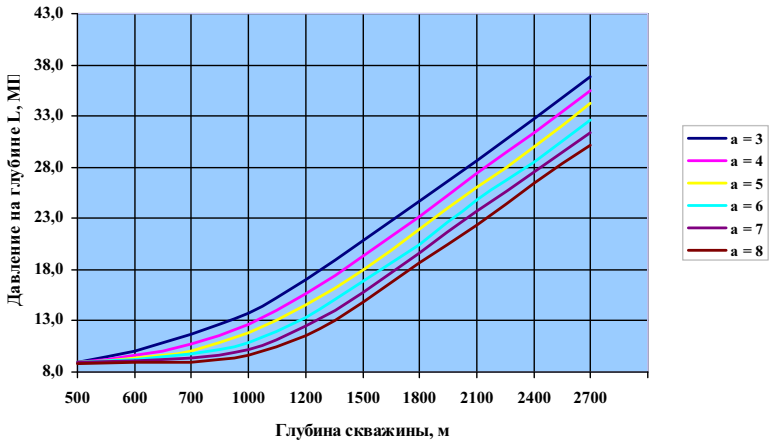


Рисунок 27 - Зависимость изменения плотности АТС и давления по глубине скважины с 500 метровой шапкой тампонажного раствора плотностью  $1800 \text{ кг/м}^3$  от степени аэрации и количества облегчающей добавки АСПМ до 15 %

$V_2$  и  $V_{ж}$  - объем газовой и жидкой фаз,  $\text{м}^3$ ;

$g_1$  - скорость движения цементного раствора в заколонном пространстве,  $\text{м/с}$ .

$$g_1 = \frac{Q_{ца}}{f}$$

где  $Q_{ца}$  - производительность цементировочного агрегата;

$f$  - площадь поперечного сечения кольцевого пространства скважины.

Расчет производится для каждого конкретного случая, в результате чего определяется диапазон режима закачивания и продавливания АТС.

Возможно цементирование скважины с АТС без установки покрывающей шапки. На рисунке 28 представлена схема цементирования с противодавлением.

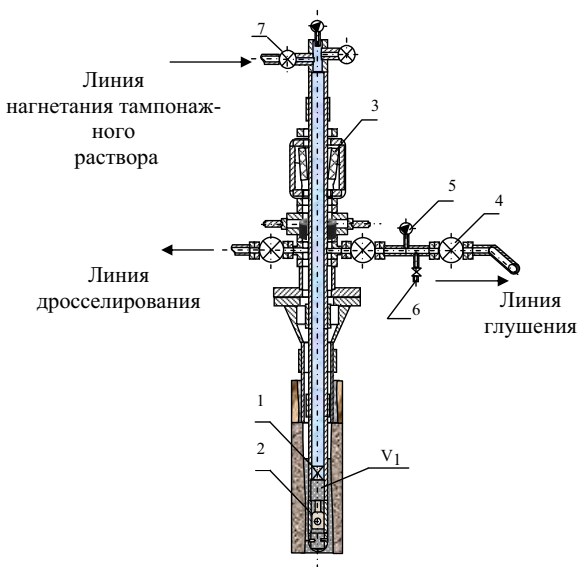


Рисунок 28 – Цементирование с противодавлением

Способ осуществляется следующим образом:

- расчетным путем (по объему продавочной жидкости) определяется объем  $V_1$  и расстояние до «стоп – кольца» 2. Объем  $V_1$  определяется из условия кратности, сжимаемости пены.

- осуществляется закрытие кольцевого уплотнения ПУГ 3 с учетом регулирования давления в гидравлической камере нагнетания не более 1,5 МПа, во избежание разрушения обсадной колонны.

- закрытием гидравлического штуцера 4 (линия глушения), по манометру 5 контролируется создаваемое противодавление в затрубном пространстве. Давление на манометре не должно превышать 2,0 МПа, т.к при цементировании процесс аэрации происходит под давлением в 5-8 МПа и пеноцементный раствор закачивается в скважину уже сжатым. Отбор проб пеноцементного раствора осуществляется через пробоотборник 6.

- после завершения продавливания тампонажного раствора осуществляется закрытие задвижки 7 установленной на цементирующей головке.

- через 4 – 6 часов ОЗЦ превентор (ПУГ) открывается для продувки воздухом, либо промывки тех. водой противовыбросового оборудования и допускной трубы через линию дросселирования.

Пример: Требуется рассчитать объем, давление и плотность АТС для конкретных условий - плотность раствора 1600 кг/м<sup>3</sup>, температурный градиент 0,02 град/м, интервал цементирования 0 – 1400м, диаметр долота 215,9мм и диаметр эксплуатационной колонны 168мм, состав тампонажного раствора - ПЦТ-I-G-CC-1 (88%); МС (12%), жидкость затворения водный раствор 3%CaCl<sub>2</sub>, степень аэрации 4.

Объем азота равен:

$$V_a = \frac{4,0,021 \cdot 10^6}{9,81 \cdot 1600} (14,5 - 0) = 73,9 \text{ м}^3;$$

Находим требуемый объем раствора, который следует подвергнуть аэрации:

$$V_{ж} = \frac{73,9}{4} = 18,4 \text{ м}^3;$$

Гидродинамические сопротивления при продавливании АТС.

$$\Delta P_{затр.} = \frac{1112 \cdot 1400 \cdot 0,8^2}{215,9 - 168} \cdot \left[ 0,0142 + 0,175 \cdot \left( \frac{73,9}{73,9 + 18,4} \right)^{2,5} \right] = 0,46$$

МПа

Проведенные расчеты на конкретном примере показали следующую потребность в материалах и оборудовании:

- объем азота -  $V_a = 73,9 \text{ м}^3$ ;

- объем раствора подвергаемый аэрации -  $V_{\text{жс}} = 18,4 \text{ м}^3$ ;

- степень аэрации -  $a = 4$ ;

- плотность АТС -  $\rho = 1112 \text{ кг/м}^3$ .

- при производительности ЦА 320 до 20 л/с – расход азотной установки должен составлять не менее  $211 \text{ м}^3/\text{ч}$  ( $3,51 \text{ м}^3/\text{мин}$ )

- при производительности ЦА 320 от 20 до 30 л/с – расход азотной установки должен составлять не менее  $560 \text{ м}^3/\text{ч}$  ( $9,3 \text{ м}^3/\text{мин}$ )

## 10. КОРРОЗИЯ ТАМПОНАЖНЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ

### Вопросы для изучения

10.1 Физическая коррозия.

10.1.1 Коррозия под действием знакопеременных температур.

10.1.2 Коррозия цементного камня в результате кристаллизации солей..

10.1.3 Коррозия выщелачивания.

10.1.4 Термическая коррозия.

10.2 Химическая коррозия.

10.2.1 Магнезиальная коррозия.

10.2.2 Сульфатная коррозия.

10.2.3 Углекислая коррозия.

10.2.4 Сероводородная коррозия.

10.3 Обоснование требований к тампонажным цементам для повышения их коррозионной стойкости

Основным фактором, снижающим долговечность цементного камня, является его коррозия. Под коррозией понимают разрушение камня и потерю им основных свойств под действием окружающей среды.

По механизму коррозионного поражения цементного камня все виды коррозии можно разделить условно на: физическую, химическую, биологическую и электрохимическую.

Физическая коррозия цементного камня - это процесс его разрушения за счет влияния физических факторов окружающей среды, при котором не происходит химического взаимодействия между цементным камнем и окружающей средой. Наиболее часто этот вид коррозии встречается при действии на камень знакопеременных температур или периодического увлажнения, высоких температур, а также при действии некоторых солей,

кристаллизующихся в порах камня. Процессы физической коррозии представляют интерес в плане сохранения надежности крепи скважин в зоне ММП, т.к. они могут привести к смятию обсадных колонн в скважинах после их остановки.

Термическая коррозия обусловлена фазовыми переходами продуктов твердения в более термодинамически устойчивые соединения или фазовыми переходами, при которых идет укрупнение кристаллов и уменьшение их поверхности. Процессы термокоррозии характерны для высокотемпературных скважин и имеют важное значение при их цементировании.

Химическая коррозия, цементного камня обусловлена процессами химического взаимодействия окружающей среды с составляющими камня. Пластовые воды большинства месторождений содержат в своем составе растворенные соли различных кислот и щелочей и являются весьма агрессивными по отношению к тампонажному камню. Ввиду сложности химического состава вод, не представляется возможным описать механизм разрушения камня из-за взаимовлияния различных ионов. Поэтому на практике оценивают преобладающий вид коррозии и изучают его на однокомпонентных растворах.

Биологическая коррозия цементного камня - наименее изученный вид коррозии. Разрушение цементного камня происходит под действием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов и бактерий.

Электрохимическая коррозия протекает в результате воздействия блуждающих токов (промышленные сети). Система обсадная колонна, цементный камень – земля являются проводниками. В этой системе всегда возможен перенос ионов, отсюда возможны электрохимическая и электроосмотическая коррозии.

## **10.1 Физическая коррозия**

### **10.1.1 Коррозия под действием знакопеременных температур**

Цементный камень представляет собой капиллярно-пористую структуру (тело), по порам и капиллярам которого возможна миграция воды и ее накопление при изменении влажности окружающей среды. Под действием отрицательной температуры вода, находящаяся в порах и капиллярах, способна замерзнуть и переходить в твердое состояние. Объем образовавшегося льда приблизительно на 10 % больше объема воды, и в результате этого в цементном камне развиваются внутренние напряжения, за счет кристаллизационных давлений замерзшего льда как на стенки пор так и на незамерзшую воду. Когда величина этих давлений превысит прочность цементного камня на разрыв в месте их возникновения будут наблюдаться деструктивные процессы, приводящие к образованию микротрещин. При последующих циклах замораживания и оттаивания число микродефектов структуры возрастает, и в конечном итоге, они приводят к разрушению камня.

Стойкость камня к этому виду коррозии можно повысить применением быстротвердеющих вяжущих (использованием ускорителей твердения), а также улучшением структуры порового пространства камня и повышением его прочности на разрыв. Этого можно добиться используя тампонажные растворы с пониженным В/Ц и повышением степени гидратации цемента.

### **10.1.2 Коррозия цементного камня в результате кристаллизации солей**

В некоторых случаях камень разрушается при действии на него, практически инертных к составляющим камня солей. В скважинах это возможно, когда изолируются пласты, имеющие различную влажность или различные флюиды, т.е. когда цементный камень, как бы частично погру-



жен в воду, содержащую растворенные соли. Раствор будет двигаться в сторону испаряющей поверхности по механизму капиллярного подсоса и испарения из камня на его поверхность или вблизи ее. При этом содержащиеся в растворе соли будут выпадать в осадок в порах камня, кристаллизоваться, вызывая внутренние напряжения в камне, приводящие к его разрушению. Некоторые соли могут кристаллизоваться в виде кристаллогидратов, например  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , имеющий объем на 30 % больше, чем безводная соль.

Интенсивность процессов разрушения будет определяться кинетикой проникновения агрессора в камень и его капиллярной проницаемостью. В этой связи основными мерами борьбы с данным видом коррозии являются приемы, направленные на улучшение структуры материала. Положительную роль могут сыграть и добавки гидрофобизаторов, которые снижают величину капиллярного всасывания.

### **10.1.3 Коррозия выщелачивания**

Фазовый состав цементного камня представлен группой гидросиликатов кальция различной основности, гидроалюминатами и гидроферритами кальция, гидросульфалюминатами кальция, кристаллическим гидроксидом кальция и непрореагировавшей частью клинкера. Все кристаллогидратные фазы являются устойчивыми соединениями только в условиях щелочной среды. Щелочность поровой жидкости обеспечивается наличием в ней растворенного гидроксида кальция. Степень устойчивости различных кристаллогидратов определяется минимально допустимым содержанием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в поровой жидкости при котором соблюдается равновесие между жидкой и твердой фазами цементного камня. Наибольшая щелочность соответствует стойкости кристаллического  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и высокоосновных гидросиликатов кальция.

При меньшей щелочности устойчивы гидроалюминаты и гидроферриты кальция. Минимальная щелочность (примерно 0,06 г/л  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) соответствует низкоосновным гидросиликатам кальция.

При контакте с водой в нее будет переходить свободный гидроксид кальция, который вследствие градиента концентрации между окружающей средой и поровой жидкостью будет выноситься (выщелачиваться) из камня. По мере снижения концентрации гидроксида кальция в растворе будет происходить гидролиз и растворение твердой фазы. В первую очередь растворяется кристаллический  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а когда удалится его значительная часть, начнется гидролиз гидросиликатов кальция с выделением гидроксида кальция. С дальнейшим понижением концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в растворе, разрушаются и наиболее устойчивые фазы, и в конечном счете в камне (в твердой фазе) останется только гель  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Но еще задолго до этого цементный камень полностью теряет механическую прочность и разрушается.

Для повышения коррозионной стойкости цементного камня к коррозии выщелачивания необходимо получать камень с максимально плотной структурой, а фазовый состав продуктов твердения должен быть представлен низкоосновными гидросиликатами кальция. Присутствие некоторых солей в воде снижает скорость коррозии, поэтому жесткие воды менее агрессивны, чем мягкие.

#### **10.1.4 Термическая коррозия**

В последние годы, в связи с ростом глубин бурения, большая часть тампонажного камня, находящегося в заколонном пространстве, подвергается в течение длительного периода времени термическому воздействию.

Под термической коррозией цементного камня, или термической стойкостью (термостойкостью) понимается изменение механической прочности цементного камня во времени при воздействии высоких темпе-

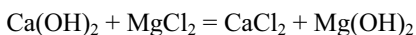
ратур. Согласно рекомендациям ВНИИКрнефть время испытаний регламентируется двумя годами.

Ранее было показано (глава 2), что при взаимодействии основных составляющих цементного камня (силикатов кальция) образуются гидросиликаты неопределенного стехиометрического состава. В условиях высокой щелочности среды, что характерно для растворов на основе портландцементов, в начале гидродинамического синтеза как правило образуются высокоосновные гидросиликаты кальция. Возникшие высокоосновные гидросиликаты кальция, являясь термодинамически нестойкими соединениями, в дальнейшем переходят в более стабильные низкоосновные гидросиликаты. Возможность перехода фаз в основном зависит от мольного соотношения в исходной сырьевой смеси. И поскольку низкоосновные гидросиликаты кальция имеют меньшую плотность, а, следовательно, больший объем, то процесс фазовых превращений в данном случае сопровождается деструкцией цементного камня. Это приводит к росту внутренних напряжений в камне и разрушению его структуры.

## **10.2 Химическая коррозия**

### **10.2.1 Магнезиальная коррозия**

Данный вид коррозии вызывается действием магнезиальных солей (сульфата или хлорида магния) на цементный камень. При этом происходят реакции между гидроксидом кальция и агрессивными солями.



Малорастворимый гидроксид магния выпадает в осадок, и может накапливаясь в порах вызвать его разрушение за счет внутренних напряжений. Учитывая, что образующийся сульфат кальция тоже кристаллизуется в порах, процесс разрушения может протекать с большей интенсивностью.

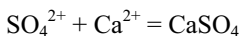
При действии хлорида магния камень разрушается по кислотному механизму, т.к. вследствие убыли  $\text{Ca(OH)}_2$  происходит гидролиз кристал-

логидратов и разрушение структуры камня. Этот процесс интенсифицируется ионами хлора, т.к. они способствуют снижению pH поровой жидкости.

### 10.2.2 Сульфатная коррозия

Этот вид агрессии часто встречается т.к. большинство пластовых вод содержат в своем составе значительное количество сульфат-ионов.

Сульфат ион проникая вглубь цементного камня вступает в химическую реакцию с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , находящимся в поровой жидкости, с образованием гипса, который, взаимодействуя с гидроалюминатом кальция, образует гидросульфалюминат кальция (этtringит).



Накопление в порах камня этtringита, кристаллизующегося со значительным увеличением объема, напрягает структуру, приводя к разрушению камня. Характерной особенностью данного вида коррозии является его объемный характер, и то, что на начальных стадиях процесса коррозии происходит упрочнение материала.

Для возникновения сульфатной коррозии необходимо соблюдение определенных условий: наличие достаточного количества иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , присутствия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в поровой жидкости, обеспечивающей равновесное состояние этtringита и содержания в продуктах твердения трехкальциевого гидроалюмината  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

На практике повышение стойкости цементного камня к сульфатной агрессии достигается ограничением содержания в клинкере  $\text{C}_3 \leq 5\%$ ,  $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF} \leq 22\%$  и  $\text{C}_3\text{S} \leq 50\%$  (сульфатостойкий цемент), а также добавкой к цементу пуццолановых веществ.

### 10.2.3 Углекислая коррозия

Коррозии тампонажного камня под действием уголекислоты, до настоящего времени практически не уделялось внимания, несмотря на то, что пластовые воды большинства месторождений содержат её от 100 до 0,4 кг/м<sup>3</sup>. Содержание H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в добываемом газе достигает 20 %.

Анализ промыслового материала дает основание считать, что во многих случаях разрушение камня и обсадных колонн в скважинах происходит и в результате уголекислотной коррозии. Существующее ошибочное мнение о слабой агрессивности уголекислоты. Вызвано это тем, что исследователями не учитывается явление повышения растворимости уголекислого газа с ростом давления. В пластовых условиях, где давление достигает десятков МПа, количество растворенного CO<sub>2</sub> будет очень велико.

Углекислый газ, растворяясь в пластовой жидкости, образует угольную кислоту H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, которая при больших концентрациях является сильным агрессором, способным разрушать как цементный камень, так и защищаемый им металл обсадной колонны. pH угольной кислоты может достигать 3,7. В [19] показано, что практически все структурообразующие компоненты цементного камня не стойки по отношению к CO<sub>2</sub>. Наиболее уязвимы соединения гидроалюминатов кальция. В этой связи повышение долговечности крепи скважины в условиях уголекислотной агрессии является весьма актуальной задачей. Важность ее определена и тем, что на ряде месторождений интенсификация добычи нефти производится закачиванием в пласт уголекислоты.

Объяснение коррозии цементного камня под действием уголекислого газа согласно исследований Москвина В.И. [196], Агзамова Ф.А. [197] представляется следующим образом.

Углекислый газ, проникая в поры цементного камня на некоторую глубину, растворяется в поровой жидкости и вступает в химическую реак-

цию с гидроксидом кальция, в результате которой образуется нерастворимый карбонат кальция, выпадающий в осадок.

Процесс газовой коррозии под действием углекислого газа разделяют на следующие этапы:

- диффузия углекислого газа в заполненные воздухом поры и капилляры цементного камня;
- растворение газа в жидкой фазе цемента с образованием слабоустойчивой угольной кислоты, диссоциирующей на ионы водорода, карбонат ионы, и гидрокарбонатионы в зависимости от pH поровой жидкости;
- растворение гидроксида кальция и диссоциация его на ионы кальция и гидроксил ионы;
- диффузия в жидкой фазе образовавшихся ионов;
- химическое взаимодействие ионов кальция с бикарбонатом и карбонат ионами с образованием бикарбоната кальция;
- кристаллизация карбоната кальция.

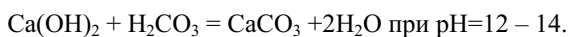
Процесс карбонизации в целом ограничивается скоростью диффузии углекислого газа в порах цементного камня. В результате данного процесса образуется пограничный слой отработанного материала ( $\text{CaCO}_3$ ) на границе цементный камень – среда. Эта граница постепенно смещается внутрь цементного камня, и по мере роста её толщины увеличивается сопротивление диффузии, то есть происходит торможение развития процесса коррозии за счет колюматации пор цементного камня, образующимся с увеличением объема  $\text{CaCO}_3$ .

Поскольку объемное увеличение образующихся фаз незначительное то считают, что объемным разрушением тампонажного камня за счет внутренних напряжений можно пренебречь.

Углекислый газ, растворенный в пластовых водах, образует слабодиссоциированную двухосновную угольную кислоту (углекислоту), диссоциация которой идет по двум ступеням с образованием ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,

$\text{CO}_3^{2-}$  в зависимости от pH среды. При  $\text{pH} > 4,5$  преобладает недиссоциированная  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , при  $\text{pH} > 6$  -  $\text{HCO}_3^-$ , при  $\text{pH} > 10$  -  $\text{CO}_3^{2-}$ . Особенность углекислотной коррозии цементного камня является то, что ионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  находятся в химическом равновесии с продуктами коррозии цемента,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Диссоциированная углекислота вступает в химическую реакцию нейтрализации с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , содержащейся в поровой жидкости цементного камня. В зависимости от pH поровой жидкости может образоваться карбонат или бикарбонат кальция.



Бикарбонат кальция выносится в окружающую среду, а карбонат кальция выпадает в осадок и затем растворяется вновь поступающей угольной кислотой.

В том и другом случае происходит отвод гидроксида кальция из цементного камня и понижение щелочности поровой жидкости. При этом нарушается термодинамическое равновесие гидратных фаз цементного камня, гидролиз и растворение которых в конечном итоге приводит к его разрушению.

Наиболее устойчивыми являются низкоосновные гидросиликаты кальция, в то время как высокоосновные фазы и гидроксид кальция более других подвержены действию агрессора.

Суммарный процесс коррозии тампонажного камня под действием угольной кислоты можно разделить на ряд отдельных стадий, основными из которых являются: проникновение агрессивной углекислоты вглубь камня и растворение твердой фазы цементного камня.

Лимитирующей стадией всего этого процесса является диффузия агрессора, которая определяется структурными характеристиками камня. Та-

ким образом, долговечность крепи можно значительно повысить, снизив пористость и эффективный коэффициент диффузии.

Процесс коррозии может затухать, если камень контактирует с ограниченным объемом жидкости, содержащей растворенную уголекислоту, когда по истечении некоторого времени между раствором и твердой фазой камня устанавливается равновесие. Происходит это после того, как часть уголекислоты раствора останется в виде равновесной уголекислоты, а часть будет связана с бикарбонатом. Агрессивность такого раствора, определяемая его способностью растворять определенное количество твердого карбоната, с одной стороны, и скоростью этого растворения с другой, после достижения равновесия в системе будет равна нулю. Однако в условиях скважины, где камень контактирует с практически неограниченным объемом раствора, трудно ожидать затухания коррозионного процесса вследствие установления равновесия между агрессором и цементным камнем.

Поскольку равновесная рН продуктов твердения, контактирующих с агрессивной средой, больше 12, то при взаимодействии с  $\text{CO}_2^{2-}$  образуются малорастворимый  $\text{CaCO}_3$ , который накапливается в порах и таким образом уплотняет структуру камня. При этом уменьшается как суммарная пористость, так и величина эффективного коэффициента диффузии. Это обстоятельство способствует уменьшению скорости потока агрессора вглубь камня и раствора в окружающую среду. Процесс коррозии в целом замедляется. Однако в дальнейшем  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  растворяется вновь поступающей кислотой с образованием  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Таким образом, граница разрушенной зоны перемещается от края вглубь камня.

Проведенными исследованиями показано, что цементный камень подвергается интенсивному коррозионному поражению под действием уголекислого газа, растворенного в пластовой воде уже при давлении порядка 5 МПа. Механизм и скорость коррозионного поражения определяются концентрацией угольной кислоты и минералогическим составом тампонажно-



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

Таким образом, характер процессов углекислотной коррозии определяется природой используемого тампонажного материала. Если камень будет представлен низкоосновными гидросиликатами и гидроалюминатами кальция, имеющим равновесную рН порядка 11,5 и менее, то коррозия обусловлена образованием бикарбоната кальция. Ионы  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  поступают вглубь цементного камня, в то время как ионы  $\text{Ca}^{2+}$  выносятся из камня в окружающую среду. Убыль ионов кальция нарушит термодинамическое равновесие продуктов твердения, приводя к их растворению и гидролизу. Прочность камня снижается, происходит разрушение его структурного каркаса.

Если же камень представлен высокоосновными гидросиликатами и гидроалюминатами кальция (равновесная рН более 11,5) основным продуктом взаимодействия будет малорастворимый  $\text{CaCO}_3$ , выпадающий в осадок и накапливающийся в порах цементного камня, уплотняя его структуру. Уменьшается пористость, эффективный коэффициент диффузии. Скорость потока  $\text{H}_2\text{CO}_3$  внутрь цементного камня снижается, процесс коррозии замедляется. В дальнейшем из-за возможности продолжения процесса взаимодействия  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  образуется  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . При взаимодействии с гидроалюминатами кальция образуются гидрокарбоалюминаты кальция. На их образование частично расходуется  $\text{CaCO}_3$ , образовавшийся на первом этапе. В результате равновесие нарушается. Этот

процесс будет идти до тех пор, пока не израсходуется вся алюминатная фаза и не образуется достаточное количество  $\text{CaCO}_3$  для восстановления равновесия. Поэтому можно предполагать, что возникновение условия равновесия на более ранних стадиях формирования цементного камня, например введением карбонатов кальция в состав тампонажного материала, можно повысить его коррозионную устойчивость.

#### **10.2.4 Сероводородная коррозия**

Сероводород является коррозионноактивным кислым газом, оказывает интенсивное разрушающее действие не только на металлические конструкционные материалы (трубы, оборудование и т.д.), но также и на многочисленные неметаллические материалы, к которым относятся тампонажные цементы. Это создает серьезную опасность для окружающей среды в окрестности скважин (ввиду высокой токсичности сероводорода), а также экологическому равновесию, как на поверхности, так и в недрах в широком смысле этого слова.

Проблеме изучения процессов сероводородной коррозии тампонажного камня в последнее время уделяется большое внимание различных исследователей, и имеются достаточные успехи, как в создании тампонажных материалов, стойких к сероводороду, так и в изучении механизма кинетики процессов коррозии. Исследования, проведенные МИНГ им. И. М. Губкина, ВУНИПИгаз, УНИ и др., показали, что обычные тампонажные цементы в пластовых условиях при содержании сероводорода даже менее 2 % полностью разрушались в течение 3 месяцев.

Сероводород, содержащийся в скважинах, может контактировать с тампонажным камнем, как в газообразном, так и в растворенном состоянии.

В условиях повышенных давлений и температур сероводород может переходить из газообразного в жидкое состояние. Переход возможен в

пределах температур, не превышающих 100,4 °С. Растворимость газообразного сероводорода в воде при высоком давлении повышается. Это дает основание предположить, что сероводород в условиях скважин контактирует с тампонажным камнем как в жидкой фазе, так и в газообразном виде. В зависимости от агрегатного состояния сероводорода механизм и скорость коррозионного поражения камня существенным образом меняется.

Растворимый в воде сероводород в зависимости от pH среды имеет различную степень диссоциации. При pH=6 сероводород находится в молекулярном виде, с ростом pH диссоциирует по схеме:



Причем концентрация сульфид ионов максимальна при высоких значениях pH. В поровой жидкости цементного камня присутствует растворенный  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , диссоциированный на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$ . Таким образом, не исключается их взаимодействие с поступающим в поры цементного камня компонентами сероводорода.

При  $\text{pH} \geq 12$  и более вероятно образование малорастворимого соединения  $\text{CaS}$ , выпадающего в осадок. При  $\text{pH} \leq 11$  образуются продукты химической реакции в виде  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ , которые являются хорошо растворимыми и выносятся в окружающую среду. В результате химических реакций поровая жидкость обедняется щелочью, что приводит к нарушению термодинамического равновесия между твердой и жидкой фазами цементного камня. Продукты твердения продолжают растворяться и гидролизуются с выделением свободной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Прежде всего, разрушается твердая фаза, представленная кристаллическим гидратом окиси кальция, высокоосновными алюминатами, гидросиликатом и гидроферритом кальция.

Нерастворимая часть цементного камня, химически инертная по отношению к  $\text{H}_2\text{S}$ , образует буферную зону. Она представлена продуктами разложения гидратных фаз в виде гелей  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и продуктами коррозии в виде твердой ( $\text{FeS}$ ,  $\text{CaS}$ ) и жидкой фазы ( $\text{Ca}(\text{HS})_2$ ). Является

более проницаемой, чем исходный камень, так как реакционноспособная часть цементного камня в процессе гидролиза и растворения перешла в раствор, а затем в виде хорошо растворимых продуктов коррозии -  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  - в окружающую среду.

Щелочность (рН) среды определяется видом тампонажного материала, условиями твердения. Так при температурах твердения менее  $90\text{ }^\circ\text{C}$  наиболее предпочтительны в составе тампонажного камня высокоосновные соединения. При больших температурах ( $> 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) низкоосновные. Это прежде всего обусловлено растворимостью основных компонентов вяжущих - оксида кальция и оксида кремния.

Образование  $\text{CaS}$  будет находиться в порах определенного (критического) размера. В порах большего размера  $\text{CaS}$  будет находиться в диссоциированном виде. Убыль ионов  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в результате реакции смещает химическое равновесие между газом, жидкостью и твердой фазой. Новые порции газа растворяются в поровой жидкости и образуется дополнительное количество продуктов взаимодействия. Поскольку диаметр пор уменьшается, вязкость поровой жидкости увеличивается, то процесс диффузии газа замедляется. По мере роста кристаллов  $\text{CaS}$  в направлении стенки поры, наступает момент, когда растущая грань кристалла достигает поверхности канала, возникает кристаллизационное давление, вызывающие формирование трещин в цементном камне, т.е. его деструкцию. Присутствие углеводородов в порах цементного камня интенсифицирует процессы коррозии. Объяснение этому – химическое средство сульфида кальция к поверхности, покрытой пленкой углеводородов, уменьшение работы зародышеобразования в присутствии капелек конденсата в поровой жидкости, играющие роль подложки при их формировании. Вследствие этого, даже при небольшом количестве продуктов коррозии, накопленных в порах или перегибах пор происходит резкое падение прочности и разрушение цементного камня. То есть достаточно прореагировать небольшому

количеству гидроксида кальция, чтобы камень претерпел необратимые изменения в своих структурно-механических характеристиках. [198]

Механизм коррозионного поражения цементного камня, по мнению профессора Ф.А. Агзамова [197] протекает следующим образом.

В условиях скважины на границах контакта цементный камень – пласт, насыщенный агрессивным пластовым флюидом (либо сероводород, либо уголекислота), будет иметь место наличие двух встречных потоков. С одной стороны поток агрессивного флюида, с другой стороны поток находящейся в поровой жидкости СаО. «Встречаясь» они взаимно «уничтожают» (нейтрализуют) друг друга. Место их взаимодействия может быть как внутри цементного камня, так и за его пределами. В случае, если взаимодействие указанных потоков происходит внутри поровой структуры цементного камня, и учитывая что даже при максимальной степени гидратации объем пор больше, чем объем возникающих продуктов коррозии, то справедливо полагать о реальности накопления в них продуктов взаимодействия. Если размер пор меньше, чем размер образующегося продукта коррозии, возникают внутренние напряжения, приводящие к деструкции цементного камня.

В зависимости от влажности окружающей среды, степень заполнения порового пространства цементного камня водной фазой будет различна. Кроме того известно, что для любой конкретной величины влажности существует критический размер пор, ниже которого поры заполнены влагой в следствии самопроизвольной конденсации. Естественно газ, проникая по открытым порам, достигает водонасыщенных пор, растворяется в поровой жидкости, содержащей определенное количество гидроокиси кальция в зависимости от фазового состава продуктов твердения, который в свою очередь зависит от вида и состава тампонажного материала. В поровой жидкости газ, сероводород растворяется, диссоциируя на ионы  $H^+$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ . Чем больше pH среды, тем более вероятно присутствие ионов  $S^{2-}$

и большее их количество.

По показателю основности тампонажные материалы можно разделить на две группы:

- группа тампонажных материалов, продукты твердения которых представлены преимущественно высокоосновными гидросиликатами кальция. Их  $pH > 12,5$ . Представителем этой группы являются портландцемент и его разновидности.

- группа, представленная тампонажными материалами, формирующими цементный камень, преимущественно представленный низкоосновными гидросиликатами кальция. Представителями этой группы являются цементы на основе доменных шлаков, белитокремнеземистые цементы, цементно-песчаные смеси и другие. Эти виды тампонажных материалов в основном применяются при повышенных температурах в интервалах цемнтирования.

Учитывая изложенное схема процесса коррозионного поражения будет различна. Можно быть представить как для случая, когда соотношение агрессивного вещества  $C_1$  значительно превышает содержание гидроксида кальция  $C_2$  в поровой жидкости  $C_1 \gg C_2$ , так и наоборот  $C_1 \ll C_2$ .

Как справедливо полагал профессор В.М. Кравцов в случае когда  $C_1 \gg C_2$ , растворенный гидроксид кальция в ионном виде диффундирует из цементного камня в сторону пониженного его содержания – в сторону буферного слоя. Навстречу ему диффундирует поток  $H_2S$ . По мере проникновения агрессивного вещества из пласта, где  $pH \leq 6$  в буферную зону с повышенной  $pH$  ( $pH > 6$ ) начинается его диссоциация. В зоне контакта ограниченной  $pH = 9$  и неповрежденной частью цементного камня ( $pH=11$ ),  $H_2S$  полностью диссоциирует по первой ступени. Образующиеся катионы  $H^+$  нейтрализуют ионы  $OH^-$ , а ионы  $HS^-$  диффундируют совместно с ионами  $S^{2-}$  как в окружающую среду, так к вглубь цементного камня. При этом они являются химически инертными по отношению к продуктам тверде-

ния. Исключение составляют лишь окислы железа, которые взаимодействуют как с  $H_2S$ , так и с  $HS^-$ ,  $S^{2-}$  при любых рН среды. В результате взаимодействия образуется сульфид железа. Так как его мольный объем больше чем мольный объем, занимаемый окисью железа, то имеет место как частичное уплотнение, так и предразрушение камня (в зависимости от процентного содержания ферритных фаз в его составе) [198-201].

Так как встреча потоков гидроксида кальция и агрессивного вещества происходит в буферном слое, то скорость процесса коррозии ограничивается диффузионным контролем.

Используя существующие представления о процессах массопереноса через капиллярно-пористые тела, им предложено устанавливающие зависимость между глубиной и временем коррозионного поражения для рассмотренного случая:

$$dm_1 = -D_p \frac{dC_1}{dh_1} dt$$

где  $D$  – коэффициент диффузии в буферном слое,  $см^2/сек$ ;

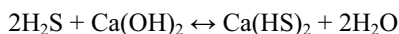
$P$  – пористость буферного слоя, % ;

$C_1$  – концентрация,  $г/см^3$ ;

$dm_1$  – количество  $H_2S$ , прошедшего за время  $dt$  через единицу площади на глубину  $dh_1$ ,  $г/см^2$ .

При больших концентрациях растворенного в пластовой воде сероводорода и высокой проницаемости буферного слоя величина потока  $H_2S$  может намного превышать поток гидроксида из цементного камня в буферный слой. Агрессивное вещество полностью заполняет буферную зону, контактируя непосредственно с твердой фазой цементного камня. При этом имеет место частичное проникновение  $H_2S$  в тампонажный камень на определенную глубину.

В силу обратимости реакции:



может установиться динамическое равновесие между  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ . В этом случае гидролиз твердой фазы тампонажного камня будет происходить лишь при отводе  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  в окружающую среду. Поэтому скорость коррозионного процесса лимитируется скоростью отвода. Процесс коррозии тампонажного камня также протекает послойно (без образования зоны предразрушения), поскольку падение концентрации и гидролиз твердой фазы происходит непосредственно в пограничной зоне тампонажного камня, прилегающей к буферному слою. Лимитирующей стадией коррозионного процесса является диффузионный отвод продуктов коррозии.

Уравнение прогнозирования глубины поражения для этого случая имеет вид:

$$h = \sqrt{\frac{2DC_3P}{m_0} t} ,$$

где  $C_3$  – концентрация  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  в пограничной зоне цементного камня и буферного слоя.

Из условия термодинамического равновесия между  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  следует, что с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  возрастает максимально возможная концентрация  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  и соответственно увеличивается скорость коррозионного поражения камня.

Отличительной особенностью процесса коррозии при  $C_1 < C_2$  является наличие второй ступени диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$ . Образующиеся ионы в зоне буферного слоя  $\text{pH}=9-11$  диффундируют как в сторону окружающей среды, так к цементному камню. Проходя зону буферного слоя с  $\text{pH}=11-12,5$ , они диссоциируют на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{S}^{2-}$ . Образующиеся ионы вступают в химическую реакцию с ионами  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Малорастворимый продукт реакции сульфид кальция, выпадая в осадок, уплотняет зону буферного слоя, прилегающую к тампонажному камню. Поступающие новые порции  $\text{H}_2\text{S}$  вы-



зывают снижение рН среды в буферном слое, поэтому внешняя граница уплотненного слоя частично растворяется и выносится в окружающую среду в виде хорошо растворимого продукта гидросульфида кальция.

Наличие уплотненного слоя на границе буферной зоны с цементным камнем приводит к торможению коррозионных процессов. Ширина буферной зоны зависит как от концентрации  $H_2S$ , так и времени протекания коррозионного процесса.

С увеличением концентрации  $H_2S$  в пластовой воде толщина уплотненной зоны уменьшается, поскольку смещается зона высоких рН ближе к неповрежденной части тампонажного камня. С увеличением времени градиент концентрации  $Ca(HS)_2$  уменьшается, поэтому ширина размытия уплотненной части возрастает.

С учётом изложенного математическая модель прогнозирования глубины коррозионного поражения  $h(t)$  цементного камня может быть записана в виде задачи Стефана с подвижной границей фронта коррозии.

Процесс диффузии  $Ca(HS)_2$  описывается уравнением:

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = PD \frac{\partial^2 C_3}{\partial X^2}; \quad 0 \leq X < \infty$$

при граничных условиях:

$$C_3(0, t) = 0$$

$$C_3(h(t), t) = CaO$$

где  $C_3(x, t)$  – концентрация  $Ca(HS)_2$ , г/см<sup>3</sup>.

На границе  $h(t)$  выполняется условие

$$\mu \cdot \gamma \cdot S \cdot m_c \frac{dx}{dt} \Big|_{x=h(t)} = PD \frac{\partial C_3}{\partial X} \Big|_{x=h(t)}$$

где  $m_c$  – доля CaO в единице объема твердой фазы цементного камня;

$\gamma$  – плотность цементного камня, г/см<sup>3</sup>;

$S$  – 1,0 – площадь сечения камня, см<sup>2</sup>;

$\mu$  - стехиометрический коэффициент;

P – пористость прокорродированного слоя;

D – эффективный коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ .

Как видно из приведенных уравнений, скорость коррозии существенным образом определяется величиной, таких характеристик, как концентрация растворенного сероводорода, эффективный коэффициент диффузии реагирующих веществ через буферный слой, пористость буферного слоя и реакционная емкость тампонажного камня.

Величина эффективного коэффициента диффузии в зависимости от В/Ц и степени гидратации может изменяться на три порядка. Но поскольку из условия хорошей прокачиваемости тампонажного раствора не представляется возможным значительно снизить В/Ц, то, как правило, значение этой характеристики составляет  $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Реакционная емкость существенным образом зависит от вида тампонажного материала. Наибольшее значение имеют тампонажные портландцементы, наименьшее – белитокремнеземистые, шлаковые вяжущие.

Таким образом, можно считать, что если тампонажный камень контактирует с газообразным сероводородом, то последний способен проникать по открытым порам на значительную глубину в камень. Проникший газ растворяется в гелевых порах, заполненных раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и диссоциирует.

При  $\text{pH} > 11$  основным продуктом взаимодействия сероводорода с гидроксидом кальция является малорастворимый сульфид кальция. По мере убывания из раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  нарушается равновесие между твердой и жидкой фазами, что вызывает растворение и гидролиз составляющих тампонажного камня. В результате гидролиза в раствор поступают новые порции  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которые связываются растворенным  $\text{H}_2\text{S}$ . Накапливаемые в порах цементного камня сульфиды кальция вызывают в нем внутренние

напряжения и последующую деструкцию. Такой вид коррозии характерен для тампонажных материалов, камень на основе которых представлен свободными гидроксидом кальция, высокоосновными гидросиликатами и гидроалюминатами кальция, равновесная рН которых больше 12.

К такой группе тампонажных материалов следует в первую очередь отнести портландцементы и различные его модификации. Наличие ферритных фаз в составе тампонажного камня интенсифицирует его разрушение за счет протекания реакций взаимодействия сероводорода с окисью железа. При этом образуется сульфид железа, который также вызывает внутренние напряжения и деструкцию камня.

Если концентрация ионов кальция в поровой жидкости мала ( $\text{pH} < 11$ ), то в процессе его взаимодействия с сероводородом наиболее вероятным является образование гидросульфида кальция - хорошо растворимого продукта. Через определенный промежуток времени между поровой жидкостью и окружающей средой устанавливается равновесие.

Процесс взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$  и тампонажного камня прекращается. К продуктам гидратации, имеющим равновесную рН ниже 11, следует отнести низкоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, гидрогранаты, двуводный гипс и др.

### **10.3 Обоснование требований к тампонажным цементам для повышения их коррозионной стойкости**

В результате приведенных выше сведений по коррозии можно выделить комплекс критериев, которыми следует руководствоваться при разработке рецептуры коррозионно-устойчивого тампонажного материала. Принцип выбора тампонажного материала, прежде всего, должен основываться на типе агрессивного агента, его агрегативном состоянии сероводорода (газообразный или растворенный), так как механизм поражения цементного камня при этом будет различен.

Опираясь на результаты ранее проведенных исследований, на знания о процессах коррозии цементов в сероводородной среде, полученных различными исследователями и большей частью Ф.А. Агзамовым можно сформулировать следующие основные требования (таблица 26).

Таблица 26 - Требования к составу и свойствам цементов для условий сероводородной и углекислой агрессии

№	Показатели	Агрегативное состояние	
		Растворенный	Газообразный
1	Реакционная емкость тампонажного материала	Максимальная	Не ограничивается
2	Равновесная pH продуктов твердения	Не ограничивается	>11
3	Скорость гидролиза структурных элементов цементного камня	Минимальная	
4	Структура камня	Обеспечивающая минимальную проницаемость	0,5 мкм не более 30 %
5	Содержание оксида железа	Не ограничивается	Менее 10 %
6	Содержание оксида алюминия	Не ограничивается	Трехкальциевого алюмината 5% при одновременном снижении
7	Контракция при твердении	Минимальная	
8	Объемные изменения камня	Расширение при твердении	
9	Седиментационная устойчивость	Водоотделение не более 2 %	
10	Внутрипоровое ингибирование	Желательно	
11	Наличие ингибиторов коррозии металла	Желательно	
12	Технологические показатели (растекаемость, сроки схватывания, прочность и т.д.)	В соответствии с ГОСТ 1581-96	

Дадим краткие пояснения по предлагаемым показателям:

1. Реакционная емкость цементного камня. Под реакционной емкостью цементного камня понимается весь оксид кальция способный поступить в раствор при гидролизе и в последующем, нейтрализоваться, взаи-

модействуя с растворенным агрессором. В этом случае наибольшей реакционной емкостью обладает портландцемент, содержание оксида кальция в котором достигает 70 %. Следует отметить, что пределы изменения реакционной емкости портландцемента не столь значительны, чтобы существенно повлиять на скорость процесса. Возможен дополнительный ввод добавок в вяжущее с целью увеличения реакционной ёмкости, то есть для нейтрализации внутри камня без разрушения структурообразующих элементов и возможности образования буферного слоя за его пределами. Для газовой сероводородной коррозии данный показатель не имеет принципиального значения, поскольку разрушение цементного камня происходит при взаимодействии с сероводородом незначительного количества продуктов твердения камня.

2. Равновесная рН продуктов твердения. Это требование следует из механизма процесса коррозии. При этом рН не должно быть ниже 11, тогда образующиеся продукты коррозии являются легкорастворимыми, что делает возможным наступление равновесия в реакции и прекращения процесса коррозии.

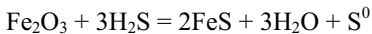
Для случая взаимодействия цемента с растворенным сероводородом этот показатель не лимитируется. К продуктам гидратации, имеющим равновесный рН ниже 11, относятся низкоосновные гидросиликаты, гидрогранаты, двуводный гипс и др.

3. Скорость гидролиза структурных элементов цементного камня. Процесс коррозии цемента в жидкой агрессивной среде можно свести к коррозии выщелачивания. Наличие каких-либо ионов может активизировать или замедлять выщелачивание. Скорость поражения цементного камня определяется скоростью выноса ионов кальция. Если поступление  $\text{Ca}^{2+}$  в раствор будет идти медленнее, чем их отвод, возможно изменение лимитирующей стадии процесса. В то же время цементный камень перестанет

выполнять свои функции (потеряет прочность, увеличится проницаемость), если из него будет вынесено 20 % CaO.

4. Структура цементного камня. Необходимость данного требования обусловлена тем, что как показано ранее, процессы коррозии цементного камня под действием растворенного сероводорода чаще всего лимитируется диффузией, скорость которой существенно зависит от размеров флюидопроводящих каналов. Эффективный коэффициент диффузии щелочи  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в плотных, повышенной плотности и особо плотных цементах равен соответственно  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $0,2 \cdot 10^{-4}$  и  $0,04 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Подтверждением этого являются работы [202], показывающие, что снижение пористости и проницаемости цементного камня, повышает его долговечность в агрессивных средах.

5. Содержание оксида железа. Необходимость этого требования обусловлена тем, что сероводород, являясь сильным восстановителем, способен вступить в химическую реакцию с оксидом железа по формуле



Поскольку оксид железа в вяжущих входит в состав минералов, а в камне – в состав структурообразующих элементов, обеспечивающих прочность, то разрушение любого из них неизбежно ведет к частичному или полному разрушению камня. Поэтому при наличии большого количества оксида железа в камне следует ожидать развитие деструктивных процессов, приводящих к его разрушению. Данюшевский В.С. [203-204] считал, что опасным является только оксид трехвалентного железа. Причина в том, что взаимодействие сероводорода с высоководными твердыми растворами гидроалюминатов и гидроферритов кальция, входящих в состав твердой фазы тампонажного камня, характеризуется, прежде всего, окислительно-восстановительным взаимодействием с ионом  $\text{Fe}^{3+}$ , занимающим определенную часть октаэдрических позиций в структуре этих соединений. Переход этого иона в двухвалентный вызывает нарушение электростатического

равновесия всего кристалла и его быстрое объемное разрушение. В процессе взаимодействия возникают кристаллы сульфидов кальция, железа, алюминия, образуются сульфат ионы, которые диффундируют вглубь порового пространства затвердевшего тампонажного материала впереди фронта проникновения сероводорода, которое сдерживается отложившимися в порах трудно растворимыми сульфидами. В результате этого могут наблюдаться процессы сульфатной коррозии с образованием гидросульфаллюмината кальция (этtringита). Появление микротрещин в цементном камне в результате сульфатной коррозии может ускорять проникновение сероводорода вглубь цементного камня. Зона отложения трудно растворимых сульфидов, обладающих коллоидной дисперсностью, образует полупроницаемую перегородку, способствующую возникновению осмотических перетоков и осмотических давлений, приводящих к возникновению дополнительных напряжений в цементном камне.

Агзамовым Ф.А. [197] показана возможность протекания реакции взаимодействия двухвалентного железа с сероводородом. Поэтому следует ограничивать его содержание в цементе. Результатами его экспериментальных исследований было показано, что предельное содержание железосодержащих компонентов не должно превышать 10 % .

6. Содержание оксида алюминия. Эксперименты и исследования показывают, что камень, полученный из мономинерала трехкальциевого алюмината, легко разрушается при воздействии газообразного сероводорода. В то же время В.С. Данюшевский и А.П. Тарнавский [204, 205] указывают на высокую стойкость в этой среде глиноземистых цементов. Эти вяжущие содержат 35-50 %  $Al_2O_3$  . Противоречие можно объяснить следующим. Трехкальциевый алюминат обеспечивает образование гидроалюмината  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ , который в присутствии  $Ca(OH)_2$  взаимодействует с гипсом, образуя этtringит, приводящий к разрушению цементного камня (сульфатная коррозия). Глиноземистые цементы содержат главным

образом  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  и гидратируют с образованием гидроалюминатов с пониженным содержанием СаО. Продуктом гидратации является также и гель гидроксида алюминия, кольматирующая поры. Очевидно, необходимо идти на ограничение  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , а так же предотвратить возможность образования этtringита за счет снижения щелочности поровой жидкости (ограничения СаО), т.е. принимать аналогом сульфатостойкий цемент.

7. Контракция при твердении. Процесс твердения большинства минеральных вяжущих веществ неизбежно сопровождается контракцией, обусловленной физическими и химическими процессами, протекающими при гидратации. Суть ее состоит в уменьшении суммарного объема продуктов твердения по сравнению с суммарным объемом исходных веществ.

При твердении в условиях замкнутого объема, каким является межколонное пространство скважин или пространство против плотных и непроницаемых пород, контракция может привести к возникновению вакуума внутри твердеющего камня, усадочным деформациям в нем, нарушению герметичности контактных зон или росту проницаемости цементного камня.

8. Объемные изменения камня при твердении. Твердение тампонажного раствора в условиях ограничения воды сопровождается усадкой, которая приводит к нарушению плотности контакта цементный камень - горная порода, цементный камень – обсадная колонна, что ведет к негативным последствиям при любом виде коррозии. Поэтому одним из требований к тампонажному раствору является – расширение в процессе твердения или, в крайнем случае, безусадочность.

9. Седиментационная устойчивость цементного раствора. Это требование особо важно при газовой коррозии, когда возможна миграция газа по тампонажному раствору вдоль ствола скважины. Движущей силой является перепад давления между пластом и скважиной, постепенно возрастаю-



щей по мере затвердевания и зависания раствора. Противодействующая сила - прочность структуры твердеющего раствора. Соотношение этих сил и определяет возможность движения газа. Каналами для движения флюида могут быть сквозные поры вертикального направления, образовавшиеся в процессе седиментационного расслоения раствора. Требование высокой седиментационной и суффозионной устойчивости является важным для составов, работающих в агрессивных средах.

10. Внутрипоровое ингибирование. Сущность метода ингибирования заключается в том, что при приготовлении тампонажного раствора в жидкость затворения вводятся вещества, которые по своей химической природе более активны по отношению к сероводороду, чем вещества, попадающие в поровую жидкость в результате гидролиза твердой фазы цементного камня. В случае сероводородной агрессии необходимо, чтобы сульфидная сера переходила в состав нерастворимых соединений или окислялась до элементарной серы. В этом случае поровое пространство тампонажного камня в зоне реакции, будет занято инертным по отношению к веществу цементного камня, материалом и будет препятствовать диффузионному проникновению сероводорода вглубь камня. Значительное повышение сероводородостойкости тампонажного камня в этом случае возможно за счет добавки в жидкую фазу отработанного раствора титановых хлоратов. Содержащиеся в добавке соединения железа, марганца и других поливалентных металлов эффективно связывают сероводород, а выделяющиеся при этом гидроксиды повышают седиментационную и суффозионную устойчивость раствора. Высокой ингибирующей способностью обладают соли железа и сульфиды меди. В случае углекислотной агрессии необходимо образование карбоната кальция.

11. Наличие ингибиторов коррозии металла. Важным способом повышения долговечности крепи является понижение коррозионной активности металла к агрессору за счет ввода ингибиторов коррозии металла.

Решением этой задачи возможно использование ингибитора ВФПМ (высококипящие фракции производства морфолина, предложенный Петраковым Ю.М. и Перейма А.А. [205]. Ввод ингибитора желателен для любого вида коррозии.

## **11 ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ**

### **Вопросы для изучения**

11.1 Технология приготовления сухих тампонажных композиций.

11.2 Технология приготовления тампонажных растворов с использованием гидросмесительной воронки.

11.3 Активация тампонажных растворов.

Свойства тампонажных растворов, а отсюда и надежность разобщения родуктивных пластов, как это изложено в предыдущих разделах, большей своей частью будет зависеть от условий, технологий приготовления тампонажных растворов, однородности и качества тампонажных материалов, технологических параметров процесса цементирования и т.д.

### **11.1 Технология приготовления сухих тампонажных композиций**

В настоящее время цементирование обсадных колонн производится в соответствии с рабочим проектом, планами работ, режимно – технологическими картами на крепление скважин, рекомендациями лаборатории цементных растворов. Количество тампонажной техники определяется исходя из планов работ. Загрузка смесительных машин производится механизированным способом и непосредственно с привлечением крановой техники.

В ходе проведения цементировочных работ, приготовление тампонажной композиции осуществляется непосредственно на буровой, путем затаривания смесительных машин компонентами тампонажной смеси в заданном соотношении последующим перетариванием из одной машины в другую.. В результате повышается трудоемкость операций, степень загрязнения окружающей территории и т.д.

Анализ существующих технических средств по приготовлению тонкодисперсных композиций позволил предложить использовать для этих целей комплекс типа "Bayron Jackson".

Блок приготовления и хранения сухих тампонажных смесей скомплектован и модернизирован на базе установки фирмы "Bayron Jackson" (ВJ-Н 35-8-5). Состоит из компрессора (рабочее давление 0,28 МПа, производительность –11,32 м<sup>3</sup>/мин), трех силосов для хранения готовых смесей объемом 22,6 м<sup>3</sup> каждый, вакуумного смесителя, оснащенного двумя лопастными шнеками объемом 12,7 м<sup>3</sup>, камеры для осушки химреагентов и наполнителей, объемом 8 м<sup>3</sup>, приводимый в действие электродвигателем мощностью 30 кВт, а также имеет два параллельных затарочных узла и узел внешней загрузки (для задувки цементных смесей непосредственно из бункеров цементовозов).

Схема цеха приготовления сухих тампонажных смесей представлена на рисунке 29.

Первоначально наполнитель подается в камеру для осушки (7), приводимую в действие электродвигателем (8) через редуктор. После его подают в один из двух приемных затарочных узлов (5), через другой узел подается портландцемент. В случае, если портландцемент поступает «навалом», задувка цемента осуществляется непосредственно из цементовоза (например, МЗКТ) через узел внешней загрузки (6).

Под давлением воздуха цемент, наполнитель и другие химреагенты по трубопроводу поступают в смесительную камеру (3). Побочная пылеобразная масса, полученная при перемешивании, из смесительной камеры поступает по трубопроводу в камеру утилизатора (4), где более тяжелые частицы цемента и наполнителя оседают, а очищенный воздух отводится в атмосферу через сбрасывающий клапан. Приготовленная смесь по трубопроводам подается в силосы (2). Туда же поступают остатки смеси из утилизатора. После загрузки силосов трубопроводы продуваются воздухом.

Силосы оснащены специальными аэрирующими подушками, с помощью которых через определенные промежутки времени смесь, перемешивается. Позднее из силосов осуществляется непосредственная затарка готовой смеси в бункера цементно-смесительных машин.

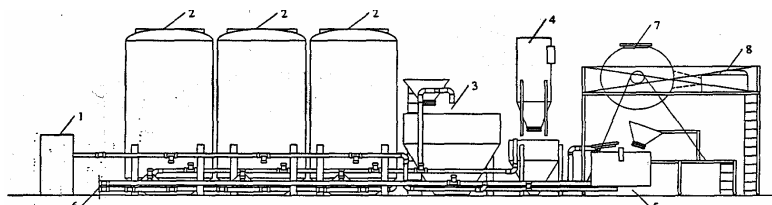


Рисунок 29 – Схема блока приготовления сухих тампонажных смесей:

1 – компрессор; 2 – силос; 3 – смесительная камера; 4 – утилизатор (пылеуловитель); 5 – затарочный узел; 6 – узел внешней загрузки; 7 – камера для сушки химреагентов; 8 – электродвигатель с редуктором.

Реализация проекта приготовления сухих тампонажных смесей непосредственно в условиях предприятия позволяет значительно повысить их качество, улучшить физико-механические свойства приготавливаемых на их основе тампонажных растворов, сократить временные и материальные затраты.

### **11.2 Технология приготовления тампонажных растворов с использованием гидросмесительной воронки**

Известно, что по существующей технологической схеме приготовления тампонажных растворов – через смесительный "чанок" отмечается непостоянство параметров раствора, затрудняется регулирование режимных

параметров работы цементировочных агрегатов, но самое главное загрязняется территория в районе ведения работ.

С учетом проведенного анализа существующих технологий приготовления цементных растворов разработана и внедрена в производство конструкция приемной емкости смешения цементной смеси с жидкостью затворения. Она представляет гидросмесительную воронку, в нижней части корпуса которой размещен узел со специальной керамической насадкой оптимального диаметра. В воронку одновременно подают тампонажную смесь с помощью разгрузочных шнеков серийно выпускаемых цементно-смесительных машин и жидкость затворения цементировочным насосом через насадку (штуцер). За счет высокого давления, создаваемого цементировочным насосом, скоростного напора и эжекционного эффекта жидкость затворения интенсивно смешивается с цементом и получаемый при этом раствор выбрасывается по напорному трубопроводу в резервуар осреднительной установки, где он дополнительно перемешивается лопастными мешалками, при этом исключаются потери раствора и обеспечивается высокая производительность при приготовлении (возможна подача цемента шнеками на 3-4 передаче со скоростью более 1 т/мин.). Кроме этого, такой вариант делает возможным осуществлять затворение с одной точки двух цементно-смесительных машин одновременно. Основные технические характеристики гидросмесительной воронки приведены в таблице 27.

В настоящее время этот метод является основным, применяемым на месторождениях, разбуриваемых филиалом "Тюменбургаз", для приготовления как облегченных, утяжеленных, так и цементных растворов нормальной плотности. Высокая эффективность работы гидросмесительных установок достигнута также и при приготовлении полимер-цементных растворов. Рассматриваемая технология приготовления тампонажных растворов, получившая название "закрытой схемы затворения", позволяет готовить растворы из многокомпонентных вяжущих непосредственно в мо-

мент цементирования, готовить растворы с различным соотношением материалов и химреагентов, существенно сократить время затворения, исключить колебание плотности а также повысить качество приготавливаемой суспензии за счет диспергирования частиц, исключить переливы раствора на окружающую территорию. При этом, за счет сокращения единиц тампонажной техники, участвующей в процессе, значительно сокращаются затраты на цементирование.

Таблица 27 - Основные технические характеристики гидросмесительной воронки для приготовления цементных растворов

Наименование показателя	Значение
Объем, м <sup>3</sup>	0,4
Давление нагнетания жидкости затворения, МПа	5-9
Производительность перемешивания тампонажной смеси и жидкости затворения, м <sup>3</sup> /с	0,005 - 0,020
Производительность отбора приготовленного тампонажного раствора, м <sup>3</sup> /с	До 0,030
Средняя производительность разгрузки цемента, т/мин.	1,2
Диаметр штуцера, м	0,008-0,012
Количество напорных линий для ЦА-320	1
Диаметр напорной линии, м	0,05
Длина гибкой линии подачи цементного раствора в осреднительную емкость, м	14
Размер ячеек предохранительной сетки, мм	0,008 x 0,008
Масса, кг	50

### 11.3 Активация тампонажных растворов

Процессы твердения тампонажных систем в значительной степени определяются процессами гидратации основополагающих компонентов вяжущего, которые можно ускорять, либо замедлять в течение всего пе-

риода формирования пространственной структуры. Процесс воздействия на структурообразование тампонажных растворов принято называть активацией. Последствие активационной обработки ощущается в композиционных материалах в течение длительного времени их службы, благодаря явлениям структурной наследственности и сохранения определенной направленности гидратационного процесса, заданного на первоначальных этапах твердения вяжущего.

Выбор того или иного вида активации, а иногда и их совмещение обусловливается технологическими задачами, главными из которых являются: реализация потенциальных возможностей вяжущего с целью уменьшения расхода цемента; создание более пластичной системы без применения органических пластификаторов, замедляющих гидратацию и понижающих прочность; необходимость обеспечения ускоренного твердения на определенном этапе структурообразования, например в период схватывания и т.д.

В настоящее время применяются в народном хозяйстве или прошли опытно-промышленную проверку несколько видов активации вяжущего материала, сухих минеральных добавок и дисперсии на их основе.

Активация или измельчение – это образование новых поверхностей. Таким образом, измельчение твердых материалов – это уменьшение их размеров путем механического воздействия. Под действием внешних сил в куске материала возникают трещины, приводящие к его распаду на части.

Основными способами измельчения являются раздавливание, удар, истирание. Для измельчения твердых тел главное значение имеют деформации сжатия и сдвига.

Измельчения цементного клинкера при производстве портландцемента происходит под действием сжимающих сил с двух сторон (деформация сжатия) в шаровых мельницах и мельницах вибрационных.

Измельчение под действием деформации сдвига цементного клинкера характерен для агрегатов ударно - отражательного действия. Роторные



дробилки, струйные мельницы, дезинтеграторы и дисмембраторы в основном реализуют именно этот тип измельчения твердых тел (хотя эффект взаимоизмельчения частиц при их движении в плотном потоке также имеет место).

В настоящее время наиболее распространены агрегаты измельчения ударного действия: струйная мельница и дезинтегратор.

В струйной мельнице материал захватывается струей сжатого воздуха, газа, перегретого пара или их смеси, протекающей с большой скоростью. При этом в результате частых соударений, а также самоистирания происходит измельчение обрабатываемого материала. Для усиления эффекта измельчения на пути движения частиц устанавливаются преграды, о которые частицы ударяются и разрушаются (рисунок 30).

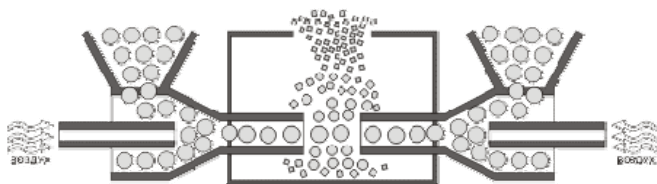


Рисунок 30 - Измельчение цементного клинкера в струйной мельнице

Исследования Ю.И. Дешко, В.И. Акунова, В.Л. Панкратова и др. (НИИЦемент) показали, что при измельчении цементного клинкера в струйной мельнице получаются цементы, активность которых на 7.5-15 МПа выше активности цементов той же тонкости помола, но измельченных в шаровой мельнице. Кроме того, цементы струйного помола отличаются высокой скоростью твердения и, следовательно, цементы струйного помола переходят в разряд высокопрочных и быстро твердеющих.

Принцип измельчения цементного зерна струйной мельницей следующий: цементное зерно, разгоняемое воздушным потоком, разрушается при столкновении с другими частицами, а также при ударе о неподвижные преграды.

Истирающее воздействие частиц, движущихся в плотном потоке, хотя и достаточно интенсивно, однако весьма скоротечно и не приводит к образованию округлых форм цементного зерна.

Однако, КПД струйной мельницы низкий, а энергопотребление в пересчете на единицу готового продукта, напротив, очень высокое.

Способ измельчения цементного зерна, реализованный в дезинтеграторах, очень похож на описанный выше. Однако, в отличие от струйных мельниц, в дезинтеграторе разгоняются не частицы материала, а помольные стержни, пальцы-била, установленные на роторах, вращающихся навстречу друг другу.

Для дезинтеграторов также характерно получение частиц осколочной формы с зазубренными краями. Истирающее взаимодействие частиц обрабатываемого материала, как и в случае с мельницами струйными, невелико по тем же причинам.

На сегодняшний день именно ударная дезинтеграция цементного клинкера позволяет реализовать на практике в промышленных масштабах наиболее эффективные приемы активации.

Выход некоторых современных моделей дезинтеграторов на высокоскоростные (около 100 м/с) режимы ударного измельчения позволил вывести процессы активации портландцемента на качественно новый уровень. При этом активность портландцемента повышается наиболее рациональными методами: получение частиц цемента осколочной формы, повышение массовой доли частиц цемента размером 0-20 мкм, относительно небольшое увеличение удельной поверхности, практически полное отсутствие переизмельченного цементного зерна.

Исследования, проведенные М.В. Векслером (ИТП «ТехПрибор») показали, что при измельчении цемента на дезинтеграторе со скоростью обработки 2 кг/с его активность повышается на 67 %.

Применение дезинтегратора относительно небольшого помольного эффекта позволило разработать методику увеличения марочной прочности шлакопортландцемента производства ОАО «Липецкий цементный завод» с М 400 до М 550.

Конструкция дезинтегратора представляет собой два вращающихся в противоположных направлениях ротора, насаженных на отдельные соосные валы и заключённых в кожух.

Роторы расположены на одной геометрической оси, каждый с отдельным приводом. На дисках роторов по концентрическим окружностям расположены ряды стержней – пальцев-бил таким образом, что каждый ряд пальцев одного ротора свободно входит между двумя рядами пальцев другого (рисунок 31).

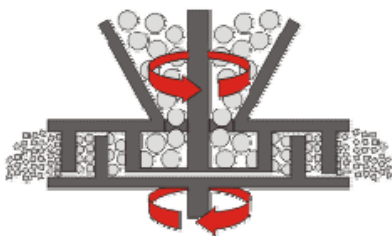


Рисунок 31 - Измельчение цементного клинкера в дезинтеграторе

Измельчаемый материал подаётся в центральную часть ротора и, перемещаясь к периферии, подвергается многократным ударам пальцев, вращающихся во встречных направлениях. Каждая частица соударяется с пальцами-билами, последовательно испытывая высокоэнергетические механические воздействия (удары), приводящие к быстрому разрушению материала и уменьшению тонины помола.

Частица цемента, извести либо иного сыпучего материала, коснувшись пальцев первого от центра ротора ряда, получает соответствующую этому ряду скорость и под действием центробежной силы выбрасывается с траектории первого ряда пальцев. Частица, имея одно направление с вектором скорости пальца, от которого она получила удар, пересекает траекторию второго ряда пальцев, движущихся в противоположном направлении. Получая удар от пальца второго ряда, частица отскакивает от него, меняя вектор скорости, и выбрасывается с траектории второго ряда пальцев дальше, пересекая траекторию третьего ряда. Такое переменноположное движение зерен сыпучего материала (например, песка, цемента, извести и т.д.) и, соответственно, его измельчение продолжается до тех пор, пока зерно не будет выброшено из дезинтегратора.

Особенностью дезинтеграторного способа измельчения является разрушение материала в местах структурных дефектов, а также преимущественно осколочная форма частиц, что особенно актуально при активации портландцемента.

Также к несомненным преимуществам тонкого измельчения и помола на дезинтеграторе можно отнести небольшой процент переизмельченного материала, отсутствие хлопьев, сrostков, комков и других новообразований, обычно возникающих при увеличении тонины помола, эффект самоочистения корзин от обрабатываемого материала, склонного к адгезии.

Перечисленные достоинства, как и практически полное отсутствие альтернативных типов машин тонкого помола сыпучих материалов, позволили дезинтеграторам занять лидирующие позиции в качестве измельчительного оборудования в производстве некоторых видов строительных материалов автоклавного твердения.

Перспективны различные методы химического активирования: адсорбционное модифицирование поверхности минеральных частиц добавок

органическими соединениями при помоле; непосредственное введение в воду для затворения цемента малых добавок веществ - интенсификаторов твердения неорганического и органического происхождения. Успех механохимической и химической активации безводных минеральных компонентов обуславливается изменением физико-химических свойств поверхностных разупорядоченных дефектных слоев сырьевых материалов.

Многочисленные исследования активация при помоле в присутствии органических веществ, проведенные в Киевском политехническом институте [206,207], Институте коллоидной химии и химии воды АН УРСР [208, 209] и некоторых научно-исследовательских институтах [210-213] с разнообразными минеральными соединениями - вяжущими или силикатами, карбонатами, алюмосиликатами, - показали, что таким путем достигается снижение энергозатрат на измельчение материалов, улучшается их дисперсный состав и лиофилизируется поверхность, вследствие чего дольше сохраняется активность вяжущих веществ, улучшаются реологические и физико-механические свойства композиционных материалов. Постоянно совершенствуется способ активирования твердения цемента путем ввода пуццоланов [213-218].

В последние годы за рубежом и в России развиваются работы главным образом технологического характера, в которых усилия исследователей направлены на синтез и совмещение с минеральными вяжущими органоминеральных пуццоланов, активирующих процесс твердения. При этом в качестве неорганической части добавки-носителя применяется широкий набор силикатов, алюмосиликатных и карбонатных минералов или отходов производства, а органические модификаторы выбираются чаще всего из класса гидрофобизирующих ПАВ [219].

Модифицирование минеральных добавок позволяет, изменяя природу их поверхности (гидрофильность, заряд, строение двойного электрического слоя, концентрацию поверхностных активированных ансамблей), в

широких пределах активировать процесс структурообразования цементных дисперсий и формирование микроструктуры камня. В таких добавках дозированное количество органических веществ - структурообразователей, пластификаторов, турболизаторов - закреплено на высокодисперсном неорганическом сорбенте. При смешении с цементом они равномерно распределяются и сосредотачиваются в местах подвижных межагрегатных контактов пространственной структуры тампонажной дисперсии. Введенные таким способом органические части добавки не оказывают пассивирующего влияния на скорость образования и поверхностную энергию структурно-активных гидратных фаз, играющих важную роль в последующем синтезе прочности цементного камня.

Активированию может быть подвергнута не только твердая фаза, но и дисперсионная среда - вода затворения. Известна [220-227] активация воды магнитным полем, которая способствует пластифицированию цементных дисперсий и воздействует на процессы гидратации, позволяя экономить цемент или упрочнять бетон. Исследование микроструктуры цементного камня, полученного на обработанной коротковолновым электромагнитным излучением воде, показало увеличение степени закристаллизованности мелкодисперсных новообразований и уменьшение основности гидросиликатов, интенсивно образующихся в ранние сроки гидратации.

Традиционными и тем не менее постоянно совершенствуемыми являются разнообразные физико-механические виды активации дисперсий вяжущих материалов - растворов, бетонных и формовочных смесей в период смешения компонентов, затворения их водой.

Наиболее полно изучена и широко применяется виброактивация [227-235] цементных растворов и бетонов, обуславливающая не только повышение прочности и плотности материалов за счет более полного использования вяжущих свойств цемента, его однородного распределения, но и регулирование реологических свойств и кинетики процессов твердения

дисперсий. Вибрационная вязкость смеси существенно зависит от вида и активности вибрационного воздействия, величины статических нагрузок. Особенно эффективен массоперенос при вибрации в системе с адсорбционно активной средой, где объемное и изотропное разжижение дисперсии наступает при предельном снижении плотности механической энергии, позволяющее достигать высокого наполнения системы твердой фазой при однородности образующихся дисперсных структур твердения.

В последние годы в России и за рубежом интенсивно изучается акустическая и электрогидравлическая обработка дисперсий при их приготовлении.

Исследования активации цементного теста аэрогидродинамическими излучателями, проведенное в Днепропетровском инженерно-строительном институте, а также магнитно-механических, электрогидравлических и комплексных термическо-электрических воздействий на тампонажные растворы и бетоны, выполненные в Украинском научно-исследовательском институте природных газов и Харьковском институте инженеров железнодорожного транспорта, показали их эффективность. Предполагается, что кавитационные процессы увеличивают дисперсность частиц, осуществляют разрушение структурных связей и способствуют стяжению системы; в единице объема активизированного цементного камня содержится большее по сравнению с исходным образцом количество двухосновных гидросиликатов типа  $C_2SH(c)$ , наблюдался переход  $C_3AH_6$  в  $C_4AH_{13}$ . При электрогидравлической обработке отмечено ускорение гидратации клинкерных минералов и отсутствие сообщающихся пор в структуре камня [209].

При комплексном термическо-электрическом воздействии за счет пропускания переменного тока через дисперсию, изменения в кинетике гидратации и контактообразовании, вызванные электрическим полем, объ-

ясняются пульсирующей деформацией двойного электрического слоя частиц новообразований вяжущего при его переменной поляризации, а также появлением потоков ионов в объеме и в пределах двойного слоя.

Диспергация частиц цемента наблюдается также при пароразогреве тампонажных растворов (Днепропетровский инженерно-строительный институт) вследствие возникновения растягивающих и сжимающих напряжений за счет периодичности нагревания - охлаждения и прямого механического воздействия струи пара. Такая активация процесса твердения не только ускоряет схватывание, но и способствует созданию мелкокристаллической структуры камня. В рассматриваемом исследовании термическое воздействие оценивается как фактор, увеличивающий прочность камня, вместе с тем следует отметить, что мнения других исследователей по этому поводу противоречивы, видимо, существенную положительную роль играет в данном случае скорость разогрева смеси, состояние системы в период приложения температурного воздействия, энергия механического воздействия и вещественный состав исходной смеси.

При исследовании зависимости эффективности активации от продолжительности воздействия показано, что начальная активация должна осуществляться в течение первых минут, более длительное энергичное воздействие может привести к уменьшению достигнутых эффектов упрочнения камня; обосновано применение двухкратной и многократной виброактивации [231-235], время повторной виброактивации назначается чаще всего вблизи начала схватывания смеси, либо между началом и концом схватывания. Многократная кратковременная активация в период формирования структуры обычно дает значительное упрочнение камня в поздние сроки твердения, причем степень упрочнения существенно зависит от параметров вибрации [235].

В последнее время в области приготовления суспензионных препаратов широкое распространение получили роторно-пульсационные аппараты



(РПА) различных типов – погружные, проточные и др. Наибольшее распространение имеют РПА проточного типа, рабочие органы которых смонтированы в небольшом корпусе, имеющем патрубки для входа и выхода обрабатываемой среды. Диспергация твердых частиц обеспечивается за счет турбулизации потока прокачиваемой суспензии, вызывающей их соударение. Для повышения эффективности гидроактивации РПА могут иметь дополнительные рабочие органы – лопасти-ножи, установленные на роторе, статоре или корпусе; дополнительные диспергирующие тела, не связанные жестко с основными органами, например – шары, бисера, кольца и др.

Учитывая эффективность РПА и в особенности при приготовлении суспензий высокой концентрации, так как при этом измельчение происходит не только за счет конструкции устройства, но и дополнительно, путем интенсивного механического трения частиц дисперсной фазы друг с другом, было принято решение о включении его в технологическую обвязку цементировочной техники при креплении обсадных колонн. Устройство изготовлено в виде отдельного агрегата на базе шасси автомобиля КРАЗ (рисунки 32) и включается в циркуляционную обвязку перед подачей тампонажного раствора в усреднительную емкость.

В целях повышения эффективности ранее разработанного РПО предложено в смесительные емкости цементировочных агрегатов установить устройство типа гидросмесителя, который представляет собой лопасти гидромешалки. Продольный вал и поперечные лопасти выполнены полыми. В корпус лопасти вмонтированы гидромониторные насадки, установленные таким образом, чтобы поток истекающей из них жидкости был направлен в одном направлении. За счет этого обеспечивается вращение смешивающего устройства и перемешивание жидкости, дисперсных систем, находящихся в смесительной емкости.



Рисунок 32 – Вид РПА на базе шасси автомобиля КРАЗ

В таблице 28 представлены результаты экспериментальных исследований по изучению влияния роторно-пульсационного воздействия на физико-механические свойства тампонажных растворов различного состава.

Результаты проведенных исследований показывают, что использование РПА позволило: значительно снизить водоотделение тампонажных растворов (в 3-5 раз). Это явление отмечается и для тампонажного раствора с повышенным водосодержанием ( $V/C=0,7$ ); предел прочности цементного камня в среднем возрастает в 1,5 раза; ускоряется процесс формирования цементного камня (сроки начала схватывания сократились на 10-15 %, конца схватывания на 7-10 %, время загустевания на 6-10 %).

В практике подготовке ствола скважины к спуску обсадных колонн, для предупреждения поглощения и нефтегазопроявлению в последнее время находят широкое применение различные методы кольматации проницаемых пластов. Школой Мавлютова М.Р., Кузнецова Ю.С., Полякова В.Н., учитывая положительное влияние импульсов давления на процессы кольматации, разработано несколько вариантов генераторов импульсов давления. По принципу действия они различаются на гидроимпульсные и струйноволновые. В основу первых была положена конструкция генерато-

ра (ГВЗ) золотникового типа, принцип работы которого заключается в генерировании в прокачиваемой жидкости гидроударов, путем попеременного открытия и закрытия каналов.

Таблица 28 - Влияние гидродинамической активации на физико-механические свойства тампонажных растворов

Тампонажный раствор на основе	Водотвердое отношение	Физико-механические свойства тампонажного раствора, камня							
		Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водоотделение, %	Растекаемость	Сроки схватывания		Время загустевания, ч-мин	Предел прочности при изгибе (МПа) в возрасте	
					начало	конец		2сут ок	7 суток
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Портландцемент	0,5	1800	0,5	0,215	6-15	9-20	7-00	3,90	6,80
		1870	2,5	0,220	6-35	9-40	7-25	2,75	6,20
	0,7	1680	1,5	0,235	7-45	10-50	8-50	2,35	5,20
		1700	3,5	0,240	7-55	11-20	9-00	2,15	4,50
Портландцемент + 6% CaCl	0,5	1850	0,5	0,195	6-00	9-00	7-00	3,95	5,38
		1870	0,2	0,2	4-30	7-40	5-20	4,32	6,24
	0,6	1800	0,5	0,215	6-30	9-40	7-40	2,45	4,23
		1820	0,3	0,220	5-50	8-30	6-35	2,85	4,65
	0,7	1680	0,5	0,235	7-20	10-15	8-10	2,45	
Портландцемент + 3% CaCl + 0,5% ЛСТМ	0,5	1660	0,5	0,210	8-15	10-35	9-15	2,40	5,80
		1670	0,3	0,215	6-30	9-15	8-15	3,05	6,15
	0,6	1620	0,5	0,210	8-45	11-00	9-25	2,20	4,05
		1630	0,3	0,215	7-10	9-45	8-15	2,7	4,35
Портлацемент + 5% раствор глины	0,5	1740	0,2	0,140	4-15	6-25	4-50	3,49	5,86
		1740	0,2	0,130	4-05	5-50	4-15	3,15	5,96
	0,6	1720	0,4	0,165	4-55	7-20	6-00	3,15	5,4
		1730	0,3	0,150	4-05	6-55	5-55	3,25	5,45
	0,75	1680	0,5	0,190	6-45	10-20	7-50	2,70	5,4
		1690	0,3	0,180	6-05	9-15	8-05	2,85	5,45
	0,8	1680	0,5	0,195	5-55	10-40	8-00	2,55	3,75
1680		0,4	0,190	6-65	11-20	9-40	2,60	3,95	
1.0	1640	0,5	0,219	8-15	11-35	9-15	2,2	5,38	
	1640	0,4	0,210	8-25	12-40	9-55	2,25	5-38	

Окончание таблицы 28

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Портланд-цемент + 10% активированного материала (АМ)	0,5	1800	3.0	0.210	6-15.	10-05.		3,15	
20 % АМ	0,5	1780	2,5	0,215	6-25.	10-00		3,35	
40% АМ	0,5	1760	2,5	0.210	6-30.	9-45.		3,5	
60% АМ	0,5	1760	2.0	0,25	6,05	9-25.		3,7	
Примечание: в числителе указаны физико-механические свойства тампонажного раствора не подвергнутого активации; в знаменателе – подвергнутого.									

Процесс кольматации в этом случае осуществляется следующим образом. Генератор гидравлических импульсов давления (вибратор) включается в компоновку бурильного инструмента. Осуществляется процесс бурения. При подготовке ствола скважины к цементированию перед последним долблением генератор вместе с турбобуром устанавливают над долотом и спускают в скважину.

Установив вибратор против проницаемого участка ствола там, где необходимо получить хорошее разобшение пластов, в течение 10-15 мин. проводят обработку этой зоны, прокачивая насосом через вибратор промывочную жидкость и несколько раз поднимая и спуская инструмент на длину ведущей трубы. При этом глинистая корка удаляется со стенок скважины. Кроме того, в результате уплотнения глинистого материала в зоне кольматации снижается проницаемость пристволенной части пласта. В дальнейшем глинистая корка, образующаяся на этих местах во время спуска обсадной колонны имеет малую толщину и легко смывается при прокачке буферной жидкости. После этого, наращивая инструмент, обрабатывают следующие интервалы.

Недостатками данной конструкции генератора импульсов давления является значительная металлоемкость, наличие вращающихся и трущихся узлов, которые в абразивных средах быстро выходят из строя; сложность использования в компоновки обсадной колонны.

Технология струйной кольматации при вскрытии газоносных отложений большой толщины, представленных порово-кавернозно-трещинным карбонатным коллектором, впервые была применена Поляковым В.Н. и Байраковым М.Н. для совершения гидравлических условий вскрытия продуктивных отложений на Оренбургском и Карачаганакском газоконденсатных месторождениях.

Кольматация ствола струями бурового раствора производится через гидромониторную насадку, встроенную в наддолотный переводник при бурении роторным способом или низкооборотными турбобурами. Узел крепления насадки выполняется в гладкой части переводника между муфтовыми резьбами. Конструкция узла крепления и насадка соответствуют применяемым в серийных гидромониторных долотах, например типа Ш-215,9 СЗГВ. Количество и диаметр боковых насадок определяются расчетом в зависимости от проектируемого режима и технологической обработки. Наддолотный переводник с насадкой применяется в компоновке с гидромониторными долотами. При применении в наддолотном переводнике двух насадок (вторая технологическая схема), последние располагаются в корпусе через  $180^\circ$  на расстоянии друг от друга по вертикали, равном диаметру насадки. Расстояние от торца сопла насадки до обрабатываемой поверхности не должно превышать 0,04 м, от насадки до забоя скважины - не более 0,4м.

Разработаны две технологические схемы проведения струйной кольматации призабойной зоны ствола скважины.

Первая и основная технологическая схема струйной кольматации предполагает осуществление процесса одновременно с углублением забоя

скважины. Назначением схемы является регулирование фильтрационных и прочностных характеристик призабойной зоны пород-коллекторов, слагающих ствол скважины, непосредственно при его формировании.

Вторая технологическая схема предназначена для кольматации в скрытых бурением проницаемых отложений в процессе проработки ствола скважины. Цель работ - изоляция призабойной зоны пластов аномально низкими и высокими пластовым давлениями, удаление глинистой корки со стенок скважины, подготовка ствола скважины проведению геофизических исследований и креплению. Струйная кольматация ствола по второй технологической схеме производится при равномерной и плавной подаче инструмента сверху -вниз на длину ведущей трубы и последующим наращиванием бурильных груб на глубину от кровли до подошвы кольматационного интервала, что и в случае с генератором импульсов давления золотникового типа.

Контроль технологического процесса кольматации ствола при бурении и проработке скважины осуществляется по данным наблюдения за изменением режимных параметров на устье: давления нагнетания бурового раствора, частоты вращения и скорости линейного движения инструмента. Одновременно периодически контролируются параметры бурового раствора и режим его циркуляции. Недостатком этого метода является возможность образования каверн, вследствие разрушения стенок ствола скважины. Оруджевым А. Санниковым Р.Х. и др. было предложено кольматацию ствола скважины осуществлять волновым полем за счет встречно-направленных, по отношению друг к другу, потоков жидкостей, истекающих из гидромониторных насадок. Технология обработки ствола скважины та же. Эффективность данного метода, на наш взгляд, несколько ниже из-за непостоянного поперечного размера ствола скважины, снижения энергии потока, возможности образования застойных зон.

Сотрудниками института машиноведения академии наук под руководством Р.Г. Ганиева рекомендованы, для повышения нефтеотдачи, вихревые гидродинамические генераторы, принцип работы которых основан на закручивании потока прокачиваемой жидкости в канале насадки.

В этом случае в центральной части возникает разряженная полость паровоздушной среды. На выходе, за счет повышения давления и снижения скорости, происходит схлопывание кавитационной каверны (полости), и таким образом, в потоке прокачиваемой жидкости генерируются гидравлические импульсы давления высокой частоты.

Изложенное показывает, что анализируемые работы не рассматривают возможность использования их для гидроактивации тампонажного раствора непосредственно при цементировании скважин, установив их в башмаке обсадной колонны.

Можно предполагать, что при прокачивании через данное устройство цемента-водной суспензии, за счет высокочастотных колебаний происходит диспергирование твердой фазы, а скоростной напор струей обеспечивает кольматацию проницаемых пород. В последующем кольматационный экран, в силу химического средства с тампонажным камнем, способствует герметичности контактной зоны цементный камень - горная порода.

Изложенное явилось основанием разработки технологии технических средств для решения поставленной проблемы.

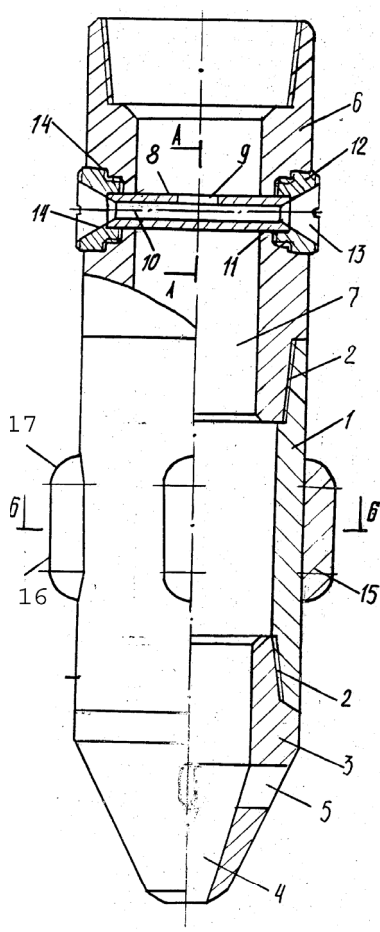
Башмак обсадной колонны (рисунок 33) состоит из полого корпуса I с присоединительными резьбами 2. Внизу к корпусу крепится направляющая насадка 3 с центральными 4 и боковыми 5 отверстиями. Сверху к корпусу присоединяется переводник 6 с центральным каналом 7. В переводнике 6 горизонтально установлена насадка 8 вихревого, двухсуплового излучателя с щелевыми, тангенциальными входными отверстиями 9 в камеру 10 и диффузорами 11. Насадка 8 закреплена в стенках переводника 6 при-

жимными гайками 12 с конусной выточкой 13 и уплотнена кольцами 14. Под прижимными гайками 12 по образующей к корпусу I крепятся центрирующиеся планки 15 в форме полуцилиндров 16, с концевыми поверхностями сфер 17.

Башмак устанавливают на нижний конец обсадной колонны. В процессе спуска центрирующие планки 15 предупреждают непосредственный контакт прижимных гаек 12 со стенками скважины и забивку насадки 8 фильтрационной коркой. Тем самым обеспечивается работоспособность вихревого излучателя. В процессе профилактических промывок, а также в процессе цементирования часть жидкости через встречно-направленный поток тангенциальное щелевое отверстие поступает в цилиндрический канал вихревой камеры, где получает ускоренно-вращательное движение. При этом в центре камеры формируется разряженная зона - кавитационная полость, заполненная парогазовой фазой. На выходе из диффузора II в зону повышенного давления происходит схлопывание пузырьков и генерирование высокочастотных импульсов давления, которые и способствуют достижению желаемых результатов.

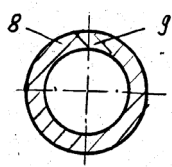
Другим решением данной проблемы может быть применение устройства, представленного на рисунке 34. Конструкция гидровибратора разработана на принципе работы жидкостного (милицейского) свистка. Суть работы заключается в следующем: струя потока жидкости подается под давлением через сопло на острие закрепленной в двух местах в корпусе башмака пластинки; под ударом струи жидкости пластинка колеблется, излучая два пучка ультразвука, направленных перпендикулярно к ее поверхности. Частота колебаний, возбуждаемых излучателем составляет около 30 кГц. Дополнительно над пластиной размещается металлический шар. Колебания шара, вызванные генерируемыми импульсами способствуют дополнительному механическому воздействию на дисперсную фазу цементно-водной суспензии, повышению ее удельной поверхности.



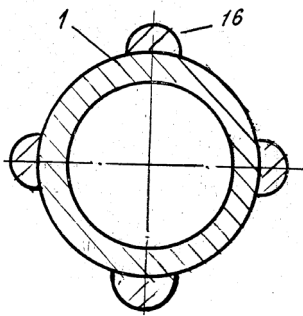


Фигура 1

A-A (увеличено)



Фигура 2



Фигура 3

Рисунок 33 - Башмак обсадной колонны

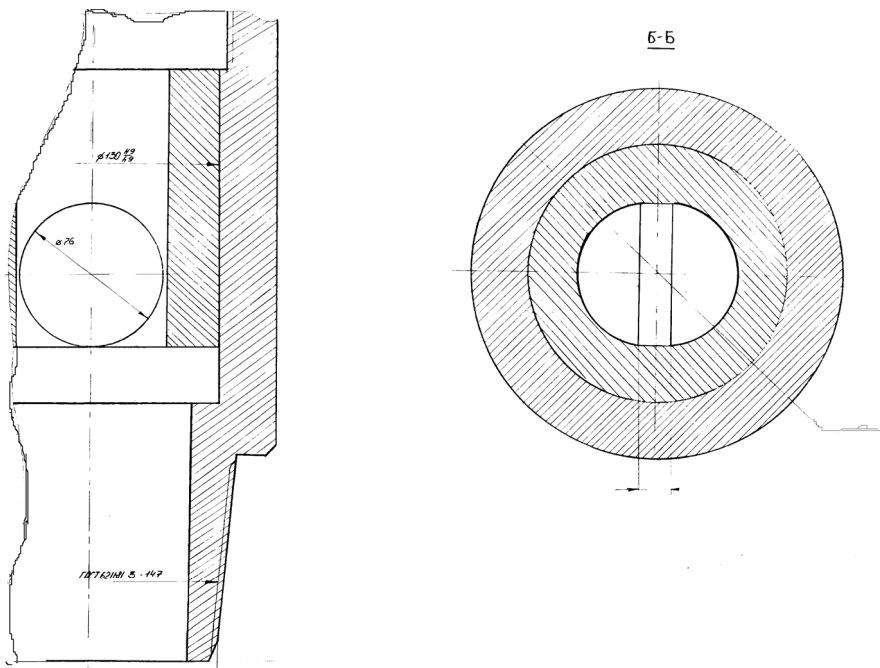


Рисунок 34 Гидровибратор шаровой

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ И РЕКОМЕНДУЕМЫХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 1581-96. Портландцементы тампонажные. Технические условия. –М.:Изд-во стандартов, 1998. -13 с.
2. Бутт Ю.М. Технология цемента и других вяжущих материалов. Учебник для техникумов. Изд. 5-е, перераб и доп. М., Стройиздат, 1976, с.407
3. Волженский А.В.,Буров Ю.С.,Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества(технология и свойства). Учебник для строит.вузов. М. Стройиздат. 1979г. 476с.ил.
4. Байков А.А. Собрание трудов, т. 5, М. Изд-во АН-СССР, 1948
5. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. М. Стройиздат, 1971
6. Цейтлин В.Г. Причина затрубных газопроявлений после цементирования обсадных колонн в газовых скважинах и методы их предотвращения. – М.: // Бурение. - 1964. - № 2.
7. Исследование проникновения частиц в пористые слои при разделении суспензий фильтрованием./ Федотов Л.А., Буже Е.Е., Жужиков В.А., Рейдах М.С., Крылов В.Д. - .М.: // Химическая промышленность. – 1972. - № 6, 7.
8. Куксов А.К., Черненко А.В. Заколонные проявления при строительстве скважин. - М.:// ВНИИОЭНГ.- 1988.
9. Васильев В.В. Разработка известково-кремнезёмистых тампонажных композиций для крепления глубоких скважин: Автореф. дис.... канд. техн. наук. - Уфа: УНИ, 1988.
- 10.Хаиров Г.Б. Совершенствование технологии подготовки ствола скважины тампонированию, регулирование процессов структурообразования тампонажных растворов: Автореф. дис.... канд. техн. наук. – Уфа: УНИ, 1977.

11. Видовский А.Л., Булатов А.И. Напряжения в цементном камне глубоких скважин. - М.: Недра, 1977.

12. Смыслов В.К., Овчинников В.П., Витюк О.Н. Экспериментальные исследования передачи избыточного давления через цементный камень // Теория и практика бурения, добычи и транспорта нефти и газа в условиях Западной Сибири - М.: ВНИИОЭНГ, ДСП. № 18-53. НГ. 1990.

13. Тарасов В.К. Изучение миграции воды в пористых материалах при отрицательных температурах // Структурообразование тампонажных материалов. - М.: Стройиздат, 1974. \

14. Булатов А. И., Данюшевский В.С. Тампонажные материалы. – М.: Недра, 1987.

15. Вагнер Г.Р. Физикохимия процессов активизации цементных дисперсий. - Киев: Наукова думка, 1980.

16. Книга «Солевые композиции»

17. ГОСТ 26798.1-96.

18. ГОСТ 26798.2-96. Цементы тампонажные типов I-G и I-N. Методы испытаний. –М.: Изд-во стандартов, 1998. –13 с.

19. Иванов С.И. Анализ научных и практических решений заканчивания скважин / С.И. Иванов, А.И. Булатов, В.А. Любимов, Р.С. Яремичук. –М.: ООО «Недра – Бизнесцентр», 2004. –Книга 1. – 334 с.

20. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня /Под ред. Л.Г.Шпыновой. - Львов, Высшая школа, изд-во при Львовском университете, 1981.

21. Сычёв М.М., Ефремов И.Ф. Некоторые вопросы теории твердения вяжущих систем. – В кн.: Комплексное использование сырья в технологии вяжущих веществ. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1973.

22. Булатов А.И. Управление физико-механическими свойствами тампонажных систем. - М.: Недра, -1975.

23.Резчиков Г.А. Комплексная добавка для тампонажных растворов, твердеющих при низких и отрицательных температурах //IV Всесоюзная конф. по тампонажным материалам /Тез. докл. – Краснодар, 1987.

24.Сватовская Л.Б., Сычёв М.М. Активированное твердение цементов. – М.: Стройиздат, 1963.

25.Srwara F., Zpurek B. Microstructure of hardened –free ports and cements //Concrete additives – 1982 - №9.

26.Вагнер Г.Р., Гранковский И.Г., Круглицкий Н.Н., Пасечник Г.А. Кинетика структурообразования в водных дисперсиях трёхкальциевого силиката. – Физ. хим. механика и лиофильность дисперс. систем, 1971, вып.2.

27.Костырин В.И. Тампонажные материалы и химреагенты. - М.: Недра, 1989.

28.Круглицкий Н. Я. и др. • Физико-химическая механика тампонажных растворов. — Киев: Наукова думка, 1974. — С. 151 — 154.

29.Данюшевский В. С. и др. Справочное руководство по тампонажным материалам. — М.: Недра, 1973. — 77 с.

30.А. с. 960420 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Способ приготовления облегченного тампонажного раствора / В. Ф. Горский, А. Н. Мельшчук, А. Н. Берниковский (СССР). - № 2871573/22-03; Заявлено 14.12.79; Опубл. 23.09.82. Бюл. № 35.

31.А. с. 1460200 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный состав / В. Р. Абдуллин, А. В. Федорова, С. И. Зеликин, Л. М. Попова, В. П. Аберкон (СССР). - № 3956889/23-03; Заявлено 17.07.85; Опубл. 23.02.89. Бюл. № 7.

32.А. с. 1124117 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный материал для крепления скважин / В. И. Матицин, В. И. Рябченко, З. А. Литяева, Б. Ф. Егорен-ко, Н. П. Соколов (СССР). - № 3597927/23-03; Заявлено 21.02.83; Опубл. 15.11.84. Бюл. № 42.

33.Баталов Д. М. и др. Цементно-бентонитовые растворы для низкотемпературных скважин // Тр. ЗапСибНИГНИ. - 1984. - С. 56-62.

34.Пупков В. С. Исследование факторов, влияющих на качество крепления наклонных скважин на площади Одопту // Сб. науч. трудов Сахалин-НИПИнефть. Геология и разработка нефтяных месторождений Сахалина. — М.: ВНИИОЭНГ. - 1977. - С. 67-75.

35.Пупков В. С. К вопросу о седиментационной устойчивости тампонажных растворов // Сб. науч. трудов СахалинНИПИнефть. Геология и особенности разработки нефтяных месторождений Сахалина. — М.: ВНИИОЭНГ, 1977. — С. 82-85.

36.Пупков В. С. и др. Пути повышения седиментационной устойчивости растворов в наклонных скважинах // Серия Геология, бурение и разработка газовых морских нефтяных месторождений. ЭИ ВНИИЭгазпрома. — 1985. Вып. 9. — С. 13-16.

37.А. с. 1201489 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Способ приготовления облегченного тампонажного раствора/В. П. Гнездов, В. С. Пупков, Ю. С. Кузнецов, В. М. Кравцов (СССР). - № 3746601/22-03; Заявлено 26.03.84; Опубл. 30.12.85. Бюл. № 48.

38.А. с. 1254139 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажная смесь / Н. Х. Каримов, М. А. Танкибаев, В. И. Петере, Н. В. Тренкеншу (СССР). - № 3871777/22-03; Заявлено 31.01.85; Опубл. 30.08.86. Бюл. № 32.

39.А. с. 939729 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор для цементирования газовых и нефтяных скважин и способ его приготовления / А. П. Тарнавский, П. Ф. Цыцымушкин, В. И. Авилов, В. С. Данюшевский, А. А. Михайленко, Б. П. Ситников, А. М. Селиханович, С. Н. Горонович (СССР). - № 3005456/22-03; Заявлено 10.10.80; Опубл. 30.06.82. Бюл. № 24.

40.Самсоненко В. И., Бабушкина Е. В. Тампонажный материал для цементирования низкотемпературных скважин // V Респ. конф. по физико-

химии технол. получ. и применения промывоч. жидкостей: Тез. докл. — Киев: Наукова думка, 1983. - С. 24,25.

41.Тампонажные цементы для Сибири и Дальнего Востока/А. В. Киселев, Т. Я. Гальперина,Р. П. Иванова, Л. А. Гречко//Цемент. - 1983. - № 12. -С. 11-12.

42.Трумпко В. П., Корнилов А. Е. Тампонажные материалы для арктических районов // Бурение газовых и морских нефтяных скважин. — 1982. — № 3. - С. 23-24.

43.Исследование гидратации р-двухкальщевого силиката при пониженных температурах / А. А. Клгосов, Э. Н. Лепнев, В. Н. Никитин и др. // Неорганические материалы. - 1977. Т. 13. - № 10. - С. 1876-1879.

44.Кузнецова Т. В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. - М.: Строй-издат, 1986. - 208 с.

45.Рояк С. М., Рояк Г. С. Специальные цементы. — М.: Стройиздат, 1979. - 250 с.

46.А. с. 1138481 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный состав / Е. П. Катенев, А. А. Остапенко, Т. Н. Алексеенко, А. И. Бринцев (СССР). - № 3613604/22-03; Заявлено 04.04.83; Опубл. 07.02.85. Бюл. № 5.

47.А. с. 2460202 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / М. Б. Хадыров, Л. Д. Ан, Ф. Г. Беленький, Л. Я. Палицкая (СССР). - № 4178611/22-03; Заявлено 19.11.86; Опубл. 23.02.89. Бюл. № 7.

48.А. с. 1106893 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор для цементирования скважин / Т. М. Бондарук, М. М. Дячипшн, И. И. Цюцяк, И. Б. Гиблинский, А. Б. Чабанович (СССР). - № 3501856; Заявлено 22.10.82; Опубл. 07.08.84. Бюл. № 29.

49.А. с. 1682530 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Способ получения облегчающей добавки тампонажных растворов / В. А. Яковлев, Д. И. Швайка, Г. Х. Матвийчук, Ю. Л. Петровский (СССР). - № 4692719/33; Заявлено 15.05.89; Опубл. 07.10.91. Бюл. № 37.

50.А. с. 810943 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Способ приготовления облегченной тампонажной смеси для низкотемпературных скважин / А. А. Клюсов, В. А. Кулявцев, П. Т. Шмыгля (СССР). - № 2764473/22-03; Заявлено 26.03.79; Опубл. 07.03.81. Бюл. № 9.

51.А. с. 884368 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор для низкотемпературных скважин / А. А. Клюсов (СССР). - № 2977877/22-03; Заявлено 25.08.80; Опубл. 01.07.95. Бюл. № 12.

52.А. с. 1190000 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный материал / А. И. Булатов, В. А. Яковлев, Д. Н. Шлевин (СССР). - № 3707888/22-03; Заявлено 12.01.84; Опубл. 07.11.85. Бюл. № 41.

53.А. с. 1278444 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный Тампонажный материал / Н. А. Мариампольский, В. Ю. Комнатный, С. Б. Трусов, А. П. Руденко, В. И. Судаков (СССР). - № 387800/22-03; Заявлено 08.04.85; Опубл. 23.12.86. Бюл. № 7.

54.А. с. 739216 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / В. А. Яковлев, И. В. Дяк, Д. Н. Шлевин (СССР). - М 2584161/22-03; Заявлено 27.02.78; Опубл. 05.06.80. Бюл. № 21.

55.А. с. 1453968 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор/И. Г. Верещака, В. А. Яковлев, А. С. Серяков, С. Г. Михайлен-ко, В. Ю. Третиюшк, В. Н. Орловский (СССР). - № 3978018/22-03; Заявлено 10.11.85.

56.А. с. 1209827 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный материал/ А. И. Булатов, Ю. Я. Тарадыменко, В. В. Галимова, Б. И. Нудельман, А. С. Свен-цицкий, А. И. Стравчинский (СССР). - № 3736220/22-03; Заявлено 04.05.84; Опубл. 07.02.86. Бюл. № 5.

57.А. с. 646032 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / В. А. Волошин, А. И. Булатов, В. В. Жорин, В. И. Крылов (СССР). - № 2095316/22-03; Заявлено 07.01.75; Опубл. 05.02.89. Бюл. № 5.



58.А. с. 922268 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный материал для крепления скважин/А. И. Булатов, В. А. Левшин, В. А. Антонов, Г. И. Гагай, М. В. Рогожина, Д. А. Лоскутов (СССР). - № 2970335/22-03; Заявлено 06.06.80; Опубл. 23.04.82. Бюл. № 15.

59.А. с. 573573 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / Л. В. Склярская, В. В. Кротов (СССР). - № 2338437/03; Заявлено 24.03.76; Опубл. 25.09.77. Бюл. № 35.

60.А. с. 956754 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченная тампонажная смесь / Н. Х. Каримов, Т. К. Рахматуллин, В. В. Иванов, Л. С. Запорожец, Л. П. Цхай, В. И. Петере (СССР). - № 3000882/22-03; Заявлено 03.11.80; Опубл. 07.09.82. Бюл. № 33.

61.А. с. 1384724 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный состав/Н. Х. Каримов, Л. С. Запорожец, Т. К. Рахматуллин, В. В. Иванов (СССР). - № 4015218/22-03; Заявлено 16.12.85; Опубл. 30.03.88. Бюл. № 12.

62.А. с. 1375798 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Добавка к тампонажным цементным растворам / А. Г. Казаков, Ю. С. Зиновьев, А. М. Костомаров, Л. И. Зиновьева, Н. Г. Хлус, Т. Е. Полянская, В. Б. Некрасова (СССР). - № 394686/22-03; Заявлено 10.07.85; Опубл. 23.02.88. Бюл. № 7.

63.А. с. 578436 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный материал для низкотемпературных скважин / Н. А. Иванова, П. Н. Иноземцев, П. М. Головинов, А. Т. Ковалев, Д. Ф. Новохатский, Л. И. Рябова, В. Т. Филиппов (СССР). - № 2317384/22-03; Заявлено 28.01.76; Опубл. 30.10.77. Бюл. № 40.

64.А. с. 1320393 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор / П. Я. Зельцер, Е. Б. Камынина, Л. В. Николаева, В. В. Севостьянов, П. В. Каверзин, Л. Б. Ковалевич (СССР). - № 3967755/22-03; Заявлено 17.20.85; Опубл. 30.06.87. Бюл. № 24.

65.А. с. 884367 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор для низкотемпературных скважин / А. А. Клюсов (СССР). — № 2977437/22-03; Заявлено 25.08.80.

66.А. с. 1298345 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор / А. П. Тарнавский, П. Ф. Цыцымушкин, Н. А. Рябинин, Г. Г. Искандрова, С. Н. Горонович, Б. В. Михайлов (СССР). - № 3916693/23-03; Заявлено 21.06.85; Оpubл. 23.03.87. Бюл. № 11.

67.А. с. 926239 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажная смесь для приготовления тампонажного раствора для глубоких высокотемпературных скважин / Г. Какаджанов, Е. И. Карпенко, С. Т. Колосай, А. А. Арамян.(СССР). — № 2141218/2203; Заявлено 04.06.75; Оpubл. 07.05.82. Бюл. №17.

68.А. с.ч 734398 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор / Н. ц.Ф. Пекарский, Н. П. Маслеев, Т. М. Бондарук, В. Ф. Стеценко, Н. С. Козак, Я. Ю. Соболевский (СССР). - № 2664948/22-03; Заявлено 18.09.78; Оpubл. 15.05.80. Бюл. № 18.

69.А. с. 1191558 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажная смесь / Т. Х. Муксинов, Ж. П. Саюшкая (СССР). - № 3729403/22-03; Заявлено 11.04.84; Оpubл. 15.11.85. Бюл. № 42.

70.А. с. 1361305 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный, цементный раствор для крепления скважин / Н. К. Нацибулина, Ю. И. Терентьев, А. С. Утро-бин, Н. М. Алексеев (СССР). - № 3943160/22-03; Заявлено 23.05.85; Оpubл. 23.12.87. Бюл. № 47.

71.Л. с. 927968 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный состав / В. Е. Ахрименко, В. А. Антонов, А. И. Булатов, Г. И. Гагай, В. А. Левпшн, В. И. Минакова (СССР). - № 2731222/22-03; Заявлено 16.01.89; Оpubл. 15.05.82. Бюл. № 18.

72.А. с. 819304 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный состав / А. А. Петросян, А. И. Сулейманов, Н. С. Алиева (СССР). - № 2714075/22-03; Заявлено 05.01.79; Опубл. 07.04.81. Бюл. № 13.

73.А. с. 991027 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор / П. Я. Зельцер, В. В. Андреев, С. И. Зеликин; Ю. А. Мучулаев, А.-П. Меркни, К. А. Шишин, Г. А. Обухович, А. В. Федорова, Е. Б. Камынина (СССР). - № 3308814/22-03; Заявлено 24.06.81; Опубл. 23.01.83. Бюл. № 3.

74.Композиция облегченного цементного раствора для цементирования н/г скважин. Parcevaux Philippe.Sault Patrick. Dowell Schlumberger Inc. Пат. 4721160 США. Заявл. 19.08.85. № 767002; Опубл. 26.01.88 МКИС - 04 В 2/35, НКИ 166/239.

75.Л. с. 648718 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / П. Я. Зельцер, А. И. Гуторова, Е. Б. Камынина (СССР). - № .2559732/22-03; Заявлено 26.12.77; Опубл. 35.02.79. Бюл. № 7.

76.А. с. 1432194 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный, тампонажный раствор / О. К. Ангелопуло, В. С. Башкутов, В. Н. Никитин, Чжао Пин Хуан (СССР). - № 4112108/22-03; Заявлено 01.09.86; Опубл. 23.10.88. Бюл. №-39.

77.Зельцер П. Я., Камынина Е. Б. Тампонажные растворы низкого удельного веса, содержащие отходы гидролизного производства // Сб. науч. тр. Совершенствование технологии бурения нефтяных и газовых скважин в Восточной Сибири и Якутии. - Новосибирск: ВостСибНИИГ и МС, 1979. - С. 93-95.; ,

78.А. с. 1518487 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченная тампонажная смесь/А. А. Ключов, Ю. Т. Ивченко, Б. М. Блинов, В. В. Дворцов, А. А. Силаев, Н. Е. Карелина (СССР). - № 4305609/23-03; Заявлено 14.04.87; Опубл. 30.10.89. Бюл. № 40.

79. Ключов А. -А. К эффективности использования тампонажных растворов пониженной плотности // ЭИ Геология, бурение и разработка газовых и морских нефтяных месторождений. — 1985. Вып. 10. — С. 9—И.

80. Л. с. 1021766 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор для холодных скважин / А. А. Ключов, В. С. Антипов, Л. М. Каргапольцева, Ю. Н. Калугин (СССР). - № 3370461/22-03; Заявлено 18.12.81; Опубл. 07.06.83. Бюл. № 21.

81. Вяхирев В. И., Ипполитов В. В., Леонов Е. Г., Янкевич В. Ф., Белей И. И. Райкевич С. И., Фролов А. А. Облегчающая добавка к тампонажным растворам // Газовая промышленность. — М.: Изд. «Газ-Ойль Пресс-Сервис». - 1997. - № 6. - С. 21-24.

82. Данюшевский В. С., Алиев Р. М., Толстых И. Ф. Справочное руководство по тампонажным материалам. — М.: Недра, 1987. — 372с.

83. А. с. 732492 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / В. К. Галабурца, И. С. Простак, И. И. Лиштван, П. И. Белькевич, Л. Р. Чистова, С. В. Лакуть, Л. М. Рогач (СССР). - № 2336922/22-03; Заявлено 23.03.86; Опубл. 05.05.80. Бюл. № 17.

84. А. с. 613083 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Способ получения тампонажного материала / А. Т. Горский, А. А. Ключов, Э. Н. Лепнев, А. И. Козубовский, В. В. Соболевский (СССР). - № 1956914/22-03; Заявлено 14.08.73; Опубл. 30.06.78. Бюл. № 24.

85. А. с. 883338 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор / Л. Т. Федорова (СССР). - № 2900183/22-03; Заявлено 26.03.80; Опубл. 23.11.81. Бюл. № 43.

86. А. с. 896954 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор для низкотемпературных скважин / А. А. Ключов (СССР). — № 2977435/22-03; Заявлено 25.08.80.

87. А. с. 1006719 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор / Р. П. Иванова, Т. Я. Гальперина, Л. А. Гречко, П. Я.

Зельцер (СССР).— № 3336883/22-03; Заявлено 15.09.81; Оpubл. 23.03.83. Бюл. № 11.

88.А. с. 1105614 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный 'тампоажный материал/А. И. Булатов, В. Т. Филиппов, Д. Ф. Новохатский, С. Б. Трусов, А. К. Куксов, В. В. Гольдштейн (СССР). - № 3567419/22-03; Заявлено 25.03.83; Оpubл. 30.07.84. Бюл. № 28.

89.Л. с. 635221 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампоажный состав/ В. Н. Розов, М/П. Геранин, В. И. Рябов (СССР). - № 1908068/22-03; Заявлено 23.04.73; Оpubл. 30.11.78. Бюл. №44.

90.А. с. 1263814 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Цементный раствор / В. В. Грачев, Л. И. Макарова, В. Д. Малеванский (СССР). - № 3831896/22-03; Заявлено 20.11.84; Оpubл. 15.10.86. Бюл. № 38.

91.А. с. 1021766 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампоажный раствор / А. А. Ключов, В. С. Антипов, Л. М. Каргапольцева, Ю. Н. Калугин (СССР). — № 3370461/22-03; Заявлено 18.12.81; Оpubл. 07.06.82. Бюл. № 21.

92.А. с. 1090849 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампоажный раствор для крепления скважин / В. Г. Мосиенко, Г. Д. Дибров, А. С. Беликов, П. С. Демьянов и др. (СССР). - М? 3421229/22-03; Заявлено 24.03.82.

93.А. с. 1472642 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампоажный раствор / И. Г. Петрашова, В. И. Нестеренко (СССР). - № 4185015/23-03; Заявлено 19.01.87; Оpubл. 15.04.89. Бюл. № 14.

94.А. с. 1133379 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампоажная смесь/ Н. Х. Каримов, В. И. Петере, Н. В. Тренкеншу, М. А. Танкибаев, Н. А. Губкин (СССР). - № 3616755/22-03; Заявлено 21.04.83; Оpubл. 07.01.85. Бюл. № 1.

95.А. с. 1573141 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченная тампоажная смесь/И. М. Давыдов, В. А. Евецкий, Л. Я. Кизильштейн, А. Н. Костышев, 'А. Г. Перетятыко, А. Л. Шпицглуз, В. Г. Рылов (СССР). - № 4383256/23-03; Заявлено; Оpubл. 23.06.90. Бюл. № 23.

96.А. с. 1550095 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажная смесь / А. А. Ключов, В. В. Минаков, П. Г. Кожемякин, Л. М. Каргапольцева, А. Н. Кульков, Н. Г. Блезнюков (СССР). -№ 4389742/24-03; Заявл. 09.03.88; Оpubл. 15.03.90. Бюл. №10.

97.А. с. 1035195 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Вяжущее для приготовления тампонажных растворов / Уфимский нефтяной институт (СССР). — № 3381823/22-03; Заявлено 14.01.82; Оpubл. 15.08.83. Бюл. № 30.

98.А с. 1481380 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор / Р. П. Иванова, Л. А. Вертопрахова, Т. Я. Гальперина, П. Я. Зельцер, В. И. Смола (СССР). - № 4255539/23-03; Заявлено 03.06.87; Оpubл. 23.05.89. Бюл. № 19.

99.А. с. 1105614 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный материал / А. И. Булатов, В. Т. Филиппов, Д. Ф. Новохатский, С. Б. Трусов, А. К. Куксов, В. В. Гольдштейн (СССР). - № 3568419/22-03; Заявлено 25.03.83.

100. А. с. 1465544 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченный тампонажный раствор / В. Е. Ахрименко, Е. М. Левин, Л. В. Палий, В. Н. Никифорова (СССР). - № 4237845/23-03; Заявлено 01.04.87; Оpubл. 15.03.89. Бюл. № 10.

101. А. с. 1507954 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Облегченная тампонажная смесь / А. А. Ключов, Ю. Т. Ивченко, В. И. Урманчеев, В. П. Герасимов, В. Г. Добрянский, В. И. Батулин (СССР). - № 4319134/23-03; Заявлено 14.09.87; Оpubл. 15.09.89. Бюл. № 34.

102. А. с. 1294980 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажная смесь / Е. А. Ахметов, И. А. Фирсов, Е. Б. Есентаев, В. М. Онгоев, А. И. Ким (СССР). -№ 3935189/22-03; Заявлено 22.07.85; Оpubл. 07.03.87. Бюл. №9. '

103. А. с. 1700202 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / О. К. Ангелопуло, Х. А. Аль-Варди, К. А. Джабаров, А. А. Русаев, Е.

А. Коновалов, И. В. Бойко (СССР). - № 4650870/03; Заявлено 16.02.89; Оpubл. 23.12.91. Бюл. № 47.

104. А. с. 1488436 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / В. Ф. Горский, Ю. Ф. Шевчук, А. К. Куксов, С. Б. Трусов, Ф. В. Пирус, В. А. Ларин, Е. И. Жмуркевич, Б. Н. Прокопец (СССР). - № 4303745/23-03; Заявлено 06.07.87; Оpubл. 23.06.89. Бюл. № 23.

105. А. с. 1099051 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / Г. Р. Вагнер, Е. И. Прийма, Ю. И. Тарасевич, Б. И. Краснов, В. М. Шенбергер, Т. Г. Андроникашвили, К. М. Мчедлишвили (СССР). - № 3500806/22-03; Заявлено 18.10.82; Оpubл. 23.06.84. Бюл. № 23.

106. А. с. 628289 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / Г. Р. Вагнер, В. П. Детков, Н. Н. Круглицкий, Ф. Д. Овчаренко, Е. И. Прийма, Ю. И. Тарасевич (СССР). - № 2505253/23-03; Заявлено 07.07.77; Оpubл. 15.10.78. Бюл. № 38.

107. Каримов Н.Х., Губкин Н.А. Исследование и разработка расширяющихся тампонажных смесей и влияние их на герметизацию заколонного пространства. - РНТС "Бурение" ВНИИОЭНГ, 1975, № 9, с. 21-25.

108. Гольшклина Л.А., Юсупов И.Г., Катеев И.С. Экспериментальные исследования герметичности контактных зон системы "порода - цементный камень - обсадная труба". Тр. ТатНИПИнефть. - Казань, 1975, вып. 21. С. 106-111.

109. Кравченко И.В. Расширяющиеся цементы. - М.: Госстройиздат. 1962.

110. А.с. 87222 СССР, Способ получения тампонажного расширяющегося цемента / В.Д.Скрамтаев, Ю.Ю.Юдович (СССР); Оpubл. 10.03.79.

111. Каримов Н.Х. Обоснование необходимого расширения тампонажных материалов //Реф. обзор. Бурение/ ВНИИОЭНГ. – 1973, № 7.

112. Ахунов С.М. Исследование процессов технологии цементирования скважин. Автореф. дисс. ... к.т.н. - Уфа, 1968. - 32 с.
113. Каримов Н.Х., Данюшевский В.С., Рахимбаев Ш.М. Разработка рецептур и применение расширяющихся тампонажных цементов.- М.: ВНИИОЭНГ, 1980.
114. А.с. 726047 СССР МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Вяжущее / З.Б. Энтин и др. (СССР); Оpubл. 1980, Бюл. № 13.
115. Атакузиев Т.А., Гаджиев Д.Ф., Мирзаев Ф.М. Новая марка высокоэффективного расширяющегося цемента. - Ташкент: УзНИИНТИ, 1988, Информационный листок, № 88-51.
116. А.с. 368198 СССР МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Расширяющийся цемент / М.Ш. Дорфман, Г.Г. Курилин и др. (СССР); Оpubл. 1973, Бюл. № 9.
117. А.с. 366164 СССР МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Расширяющийся цемент / Я.М. Сыркин, И.А. Крыжановская и др. (СССР); Оpubл. 1973, Бюл. № 7.
118. А.с. 622778 СССР. Расширяющееся вяжущее / Е.Ф. Жаров, А.Л. Бернштейн. (СССР); Оpubл. 1978, Бюл. № 33.
119. А.с. 796064 СССР. Гидравлическое вяжущее / Т.А. Атакузиев, Ф.М. Мирзаев и др. (СССР); Оpubл. 1981, Бюл. № 3.
120. А.с. 804591 СССР. Способ получения цемента / В.В. Андреев, Н.М. Бурбина (СССР); Оpubл. 1981, Бюл. № 6.
121. А.с. 1392812 СССР. Вяжущее / С.И. Иващенко, Л.Л. Аكوпова (СССР); Заявлено 01.07.86.
122. Трутко В.П. Тампонажные материалы для арктических районов. В.П. Трутко, А.Е. Корнилов / ВНИИ Экон.. орг. Пр-ва и техн.-экон. Инф. В газовой пром-ти // Бурение газовых и морских нефтяных скважин, 1982. -№3. -С.23-24.



123. Влияние добавок на химический процесс гидратации и твердения специальных цементов./ Тарнауцкий Г.М., Анисимов Т.И., Карпенко В.К. и др. – М.: Труды НИИЦЕМЕНТа, 1980.

124. Корнеев В.И., Андреев В.В., Сизяков В.М. и др. Напрягающий цемент на основе попутных продуктов глиноземного производства.- НТС Цемент, 1979. № 12, с. 13-14.

125. А.с.842070 СССР МКИ<sup>3</sup> С 04 В 7/02. Вяжущее / Т.М. Худякова, В.И. Суриков, М.А. Шапошникова, К.К. Карибаев (СССР).- №2807885/29-33; Заявлено 06.08.79.

126. А.с.444746 СССР. Расширяющаяся добавка к цементу / А.А. Новопашин, Т.А. Лютикова и др. (СССР); Опубл. 1974, Бюл. № 36.

127. А.с.653228 СССР. Вяжущее / А.А. Пашенко, В.Я. Кругликая, Е.А. Старчевская и др. (СССР); Опубл. 1979, Бюл. № 11.

128. Каримов Н.Х., Хахаев Б.Н., Данюшевский В.С. и др. Вяжущие материалы, изготавливаемые из промышленных отходов и применяемые при креплении скважин. - Обз-информ. Серия “Бурение”, ВНИИОЭНГ, М., 1982, вып. 7.

129. Каримов Н.Х. Разработка составов и технология применения расширяющихся тампонажных материалов для цементирования глубоких скважин в сложных геологических условиях: Автореф. дис.... доктора техн. наук. –Уфа: УНИ, 1986.

130. А.с.1033711 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Расширяющийся цемент / Н.Х. Каримов, Л.С. Запорожец, В.И. Питерс и др. (СССР).- №3428519/22-03; Заявлено от 15.02.82.

131. А.с.1033469 СССР, МКИ С 04 В 7/14. Вяжущее / В.С. Баталин, Ю.П. Ржаницын, Л.И. Катаева (СССР).- №3426856/29-33; Заявлено 22.04.82.

132. А.с.1046481 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Расширяющийся цемент для цементирования скважины / В.С. Данюшевский, Ю.Т. Кадыров, Н.Х. Каримов, Ш.М. Рахимбаев (СССР).- №3460468/22-03; Заявлено 06.04.82.

133. А.с.1049655 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Состав для изоляции пластов в скважине / Е.М. Шайхутдинов, Е.Л. Лимаков, Т. Танатаров, Т.Х. Давлигин (СССР).- №2784080/22-03; Заявлено 24.03.82. (а.с. от 25.06.79). или Гамзатов С.М., Рахимбаев Ш.М., Кадыров Ю.Т. Опыт промышленного опробования тампонажных растворов с расширяющейся добавкой. - Рефер. информ. Серия "Бурение газовых и назоконденсатных скважин", ВНИИЭгазпром, М., 1979, вып. 1, с. 20-25.

134. А.с.1081338 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Расширяющийся тампонажный раствор / В.С. Бакшуттов, В.С. Данюшевский, О.К. Ангелопуло, М.Б. Хадыров, М.Л. Бгисбац (СССР).- №3460123/22-03; Заявлено от 29.06.82.

135. А.с.835983 СССР, МКИ С 04 В 7/14. Способ производства расширяющейся добавки к цементу / А.А. Новокашин, Д.М. Дмитриев, Т.В. Арбузова, Л.С. Конкова и др. (СССР).- №2794013/29-33; Заявлено 10.07.79.

136. А.с.1165657 СССР, МКИ С 04 В 7/163 28/10. Расширяющаяся добавка к шлакощелочным вяжущим / Л.А. Шейнич, В.Д. Глуховский, Р.Ф. Рупова, Е.С. Кавалерова, Д.А. Румына (СССР).- №3675966/29-33; Заявлено 20.12.830.

137. А.с.922269 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Расширяющийся тампонажный раствор для крепления скважин / З.А. Балицкая, И.Г. Верещака, Е.Ф. Жаров, А.С. Серяков, А.З. Керцман, С.Г. Михайленко (СССР).- №2972361/22-03; Заявлено 20.08.80.

138. А.с. 1035195 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Вяжущие для приготовления тампонажных растворов / В.М. Кравцов, М.Р. Мавлютов, Ю.С.

Кузнецов, В.П. Овчинников, Ф.А. Агзамов и др. (СССР).- №3381823/22-03; Заявлено 14.01.82.

139. А.с.1164400 СССР, МКИ<sup>3</sup> Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор / А. Бекмунах, В.С. Бахмутов, О.К. Ангелопуло, В.Д. Городков, В.И.Иссерлис, Х. Аль-Варди (СССР).- №3693029/22-03; Заявлено от 25.01.84.

140. А.с.730640 СССР. Сырьевая смесь для получения расширяющейся добавки к цементу / Ф.В. Паров и др. (СССР); Опубл. 1980, Бюл. № 16.

141. Патент 2111341 (RU) Е 21 В 33/138 Щербич Н.Е., Корнеев В.И., Зозуля П.В., Сизяков В.М., Ипполитов В.В и др. Расширяющийся тампонажный материал (Российская Федерация).-№96114807. Заявлено 23.06.98.

142. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. – М.: Стройиздат. 1979.

143. Трутко В.П., Корнилов А.Е. Тампонажные материалы для арктических районов //Сер. Бурение газовых и морских нефтяных скважин. – М.: ВНИИОЭНГ. -1982.- № 3.

144. Физико-химические основы разработки портландцементных композиций для зимнего бетонирования //Л.Г.Шпынова, Н.В.Белов, Н.А. Сеницкий и др. – М.: / Докл. АН СССР.- 1982.- № 4.

145. Бутт Ю.М., Колбасов В.Н. Твердение цемента при пониженных температурах и структурообразующая роль водо-растворимых добавок к бетону // - В кн.: Международный симпозиум по зимнему бетонированию. – М.:/ Стройиздат.- 1975. -Т. 1.

146. Бетоны для строительных работ в зимних условиях. // Под редакцией Л.Г.Шпыновой. – Львов./ Высшая школа. - 1985.

147. К вопросу о гидратации и твердении портландцемента при отрицательных температурах //А.В.Лагойда, Ю.М.Бутт, Г.В.Топильский, В.Н.Буянов.- М.: / Ж.П.Х. – 1976. - Т. 49. - № 11.

148. Стриготский С.В., Бабурин В.И. Исследование процесса замерзания растворов, применяемых при строительстве скважин // СибНИИНП – Тюмень.- 1986.

149. Нудельман Б.М. Клинкерообразование в расплаве хлористого кальция // 6 Международный конгресс по химии цемента: Тез. докл.- М.: - 1976.- Т. 1.

150. Зельцер П.Я. Выбор состава и свойства тампонажных растворов для условий низких давлений и температуры. / ЭИ. Сер. Бурение. - вып. 5.- 1985.

151. Бутт Ю.М., Батырбаев Г.А. // Гидратация клинкерных минералов портландцемента и их смесей с гипсом и опокой. – Алма-Ата: /Труды Казахского филиала АН СССР.- 1961.- том 3 (5).

152. Давыдов И.Н. и др. Цементные растворы для цементирования скважин в условиях низких температур // Изв. Вузов” Геология и разведка”. - М.: 1979 (Рукопись в ВИНТИ № 2532-79доп).

153. Теморский В.П., Тарадыменко Ю.П., Артомасов Б.А. ЦТН - эффективный тампонажный материал для крепления низкотемпературных скважин //В сб. Теория и практика применения и ремонта скважин. ВНИИКрНЕФТЬ. - Краснодар. 1987.

154. Кузнецова Т.В., Толабер И.В. Глиноземистый цемент. - М.: Стройиздат. 1988.

155. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов /Под ред. О.П.Мчедлова-Петросяна - 4-ое изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат. 1986.

156. Данюшевский В.С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов. -М.: Недра, 1978. - 293 с.

157. Данюшевский В.С. и др. Справочное руководство по тампонажным материалам / Изд.2-е, перераб. и доп. - М.: Недра, 1987.

158. Кравченко И.В. Химия и технология специальных цементов.- М.: Стройиздат, 1979.
159. Полак А.Ф. Кинетика структурообразования цементного камня // Труды VI Международного конгресса по химии цемента: Тез. докл. –М.: 1976. Т. 2.
160. Рояк С.М., Рояк Г.С. Тампонажные цементы //VI Международный конгресс по химии цемента: Тез. докл. - М.: 1976.
161. Stein H.N., Stevels J.M. Influence of silica on hydration of  $C_3S$ . – J. Appl. Chem., 1964, 14, N 8.
162. Кржеминский С.А. Автоклавная обработка силикатных изделий. - М.: Стройиздат, 1974.
163. Бутт Ю.М., Куатбаев К.К. Долговечность силикатных бетонов. - М.: Недра, 1966.
164. Slegere P., Koushet P.X. The hydration of tricalcium silicate Calcium concentration and portlandite formation. – Cem. and Concr. Res., 1977, 7, N 1
165. Торопов Н.М. Химия цемента. - М.: Промстройиздат, 1956.
166. Берналл Дж. Структура продуктов гидратации цемента // В кн.: Физическая химия силикатов. - М.: Недра, 1971.
167. Мачинский В.К., Булатов А.И. Цемент и шлакопесчаные растворы для тампонирувания скважин. - Грозный: кн. изд-во, 1960.
168. Берналл Дж. Третий Международный конгресс по химии цемента. –М.: Гостройиздат, 1958.
169. Черненко А.В., Горлов А.Е. О седиментационной устойчивости тампонажных растворов. – М.: // Нефтяное хозяйство, №7. -1977.
170. Бабков В.В., Шатов А.А., Оратовская А.А. и др. Активирование шлаковых вяжущих на основе промышленных отходов предприятий Урало-Башкирского региона. – С.-Пб.: Цемент, №2, 1998.

171. Бабков В.В., Шатов А.А. и др. Сульфатно-шлаковые вяжущие на основе сырья и отходов Урало-Башкирского региона. – С.- Пб.: Цемент, №4, 1993.
172. Булатов А.И. Цементирование глубоких скважин. - М.: Недра, 1964.
173. Данюшевский В.С. Исследование процессов твердения тампонажных цементов в специфических условиях глубоких скважин: Автореф. дис.... доктора техн. наук. - М.: 1973.
174. Данюшевский В.С. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования глубоких скважин. –М.: Недра, 1975.
175. Ашрафьян М.О. Особенности техники и технологии заканчивания скважин в неустойчивых коллекторах / М.О. Ашрафьян, О.А. Лебедев // Обзорн. инф. -М.: Сер. Бурение, ВНИИОЭНГ, 1979. –49с.
176. Маслов И.И. Методы борьбы с выносом песка из нефтяных скважин / Обзор. Сер. Нефтепомысловое дело. -М.: ВНИИОЭНГ, 1982. – С.15-18.
177. 65 Ушатинский И.Н. Минералогические и геохимические показатели нефтегазоносности мезозойских отложений Западно-Сибирской плиты. И.Н. Ушатинский, О.Г. Зарипов // Труды ЗапСибНИГНИ. – Свердловск, 1978. № 96.
178. Мелик-Асланов Л.С. Исследование некоторых вопросов вскрытия мезозойских отложений Азербайджана // Л.С. Мелик-Асланов, О.А. Сидоров, М.Д. Насиров // Труды АзНИИДН, вып. XXII, Баку: Азгосиздат, 1972. –С.385-392.
179. А.с. № 615196 от 13.04.72 по кл. Е 21 В 33/138, 33/13. Способ крепления призабойной зоны пласта / Мирзаджанзаде А.Х. и Чарыев О.М. (СССР). - №1771296/22-03; Заявлено 13.04.72; Оpubл. 15.07.78, Бюл. № 26.
180. А.с. № 1700203 (СССР), 1991 г.

181. Серенко И.А. Повторное цементирование при строительстве и эксплуатации скважин / И.А. Серенко, Н.А. Сидоров, А.Т. Кошелев. –М.: Недра, 1988. –263с.

182. Рахимов Н.Р. Борьба с песчаными пробками в нефтяных скважинах объединения «Узбекнефть» / Азерб. Нефт. Хоз-во. –Баку, 1972. - № 10. –С.32-33.

183. А.с. № 1434080 от 20.10.86 по кл. Е 21 В 33/13. Способ цементирования скважин / Колотов А.В. и Борцов В.П. (СССР). - №41572885/22-03; Заявлено 20.10.86; Оpubл. 1988г., Бюл. № 39.

184. Данюшевский В.С. и др. Справочное руководство по тампонажным материалам.-М.: Недра, 1987. –С.185.

185. Пат. 2059059 кл. 6Е 21 В 33/138 Газоцементный состав / А.А. Перейма, К.М. Тагиров, В.И. Ильяев (Россия). -№ 93052292/33; Заявлено 18.11.93; Опубликовано 27.04.96.

186. Пат. 2154729РФ, Е 21 В 33/138. Тампонажная смесь / В.И. Вяхирев, П.А. Гереш, Н.М. Добрынин и др. (Россия). -99125239/03; Заявлено 02.12.1999; Оpubл. 02.12.1999.

187. А.с. № 1726731 от 12.06.89 по кл. Е 21 В 33/138, 43/02. Тампонажный раствор / Сулейманов А.Б., Мамедов К.К., Ширинов А.М., Меликбеков Ф.А., Гасанов З.Т. и Нуриев Н.Б. (СССР). – №4712916/03; Заявлено 12.06.89; Оpubл. 15.04.92, Бюл. № 14.

188. А.С. № 1154435 от 19.08.83 г. по кл. Е 21 В 33/138. Состав для крепления призабойной зоны слабосцементированных пластов. Оpubл. 1985, Бюл. № 17.

189. Пат. РФ № 2121560 С1 6 Е 21 В 33/138. Состав для крепления призабойной зоны слабосцементированных пластов / А.А. Перейма, Р.А. Гасумов, З.А. Астапова (СССР). -№ 96124610/03; Заявлено 31.12.96; Оpubл. 10.11.1998, Бюл. № 12.

190. А.с. № 138906 по кл. Е 21 В 33/138, 1960 г.

191. А.с. № 1754880 от 02.08.89 по кл. Е 21 В 33/138. Способ крепления призабойной зоны пескопроявляющих скважин / Садыхов Ю.В., Гасанов Т.М., Таги-заде А.А. и др. (СССР). - №4741127/03; Заявлено 02.08.89; Оpubл. 15.08.89, Бюл. № 30.

192. А.с. № 1274370 от 15.10.84 г. по кл. Е 21 В 33/138, ДСП

193. А.с. № 2005165 от 24.02.92 г. по кл. Е 21 В 33/138, опубл. в ОБ № 47-48, 1993 г.

194. Зотов Г.А. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных добывающих скважин // Г.А. Зотов, З.С. Алиев. -М.: Недра, 1980. –302 с.

195. Васильев В.В. Разработка известково-кремнезёмистых тампонажных композиций для крепления глубоких скважин: Автореф. дис.... канд. техн. наук. - Уфа: УНИ, 1988. -23с.

196. Тарасов В.К. Изучение миграции воды в пористых материалах при отрицательных температурах //Структурообразование тампонажных материалов. - М.: Стройиздат, 1974.

197. Лаптев Ф.Ф. Агрессивное действие вод на карбонатные породы, гипсы и бетон. ГОНТИ, 1039.

198. Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С., Каримов Н.Х., Мавлютов М.Р. Повышение долговечности тампонажного камня в агрессивных флюидах нефтяных и газовых скважин. – Уфа-Самара 1998.

199. Кравцов В.М. Исследование коррозионной стойкости специальных цементов в минерализованных средах /В.М. Кравцов, А.И.Рябова, Ф.А.Агзамов, В.П.Овчинников// - в сб. Проблемы использования химических средств и методов увеличения нефтеотдачи пластов – Тезисы V Республиканской межотраслевой научно – практической конференции – Уфа – 1980 – С.207-211.

200. Кравцов В.М. Промысловые испытания коррозионной стойкости тампонажных материалов в сероводородной среде /В.М. Кравцов,



М.Р.Мавлютов, Д.Ф.Новохатский// - В сб. Проблемы использования химических средств и методов увеличения нефтеотдачи пластов – Тезисы V Республиканской межотраслевой научно – практической конференции – Уфа – 1980 – С.217-220.

201. Кравцов В.М. Стойкость тампонажных материалов в условиях газовой сероводородной агрессии /В.М. Кравцов, М.Р.Мавлютов, Д.Ф.Новохатский// - Газовая промышленность - № 4 – 1982 – М – Недра – С.33-35.

202. Кравцов В.М. О долговечности тампонажного камня нефтяных и газовых скважин в условиях сероводородной агрессии / Ф.А.Агзамов, М.Р.Мавлютов, А.И.Спивак// - Газовая промышленность - № 12 – М – 1979 – С.23-24.

203. Крепление высокотемпературных скважин в коррозионноактивных средах // Кравцов В.М., Кузнецов Ю.С., Мавлютов М.Р., Агзамов Ф.А. – М.: Недра, 1987. – 191 с.

204. Данюшевский В.С. Газовая сероводородная коррозия тампонажного камня /В.С. Данюшевский, А.П.Тарнавский// - Газовая промышленность – 1977 - № 6 – С.46-48.

205. Данюшевский В.С. Воздействие сероводородосодержащего природного газа на стойкость цементного кольца скважин /В.С. Данюшевский, А.П.Тарнавский// - Резюме докладов ГЕОХЕМ-76 – ЧССР – Готвальдов – 1976 – С.45-46.

206. Коррозионная стойкость цементного камня в сероводородсодержащих средах /А.А. Перейма, Ю.И. Петраков, С.Б. Трусов и др. – нефтяное хоз-во, 1986. - №3, с.29-32.

207. Пащенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. - Киев: Вище школа, 1975. – 443 с.

208. Пащенко А.А. Влияние ПАВ на кинетику помола шлака / А.А. Пащенко, Е.А. Старчевская, В.С. Бумен, Р.Ф. Рушелюк //Рефератив. Ин-

форм. О. закончен. науч. – исслед. работах в вузах УССР, - 1974. - вып. 15. - С. 18 – 20.

209. Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по коллоидной химии и физико – химической механике (Минск, окт.1977.). – Минск: Наука и техника, 1977. - 532 с.

210. Гидратация и твердение вяжущих: тез. докл. и сообщение. (Уфа, 19-21 марта, 1978г.). - Уфа: НИИПРОМСТРОЙ, 1978. – 383 с.

211. Remachandren V.S. Influence of triethanolamine on the hydration characteristics of tri-alcium sulfate / - J.Appl. Chem. and Biotechnol., 1972,22, № 12. p. 1125 – 1138.

212. Tenoutasse N., Cremerska D.L. Action de triethanolamine sur la hydration du ciment Portland. – Silicat. Ind., 1973. 38. № 11, p.233 – 238.

213. Tenoutasse N., Cremerska D.L. Wplyw trojetanolaminy na hydratacje cementu portlandzkiego. – Cem. Wapne. 1974. 4. с. 96 – 102.

214. Рояк С.М. Каталитическое влияние триэтаноламина на процессы гидротации и твердения цемента / С.М. Рояк, В.С. Клементьева, Г.М. Тарнарукский. – Прикл. Химия, 1970. - 43.- № 1.- С.82 – 87.

215. Рояк Г.С. Специальные цементы / Г.С. Рояк, С.М. Рояк. – Цемент, 1974. - № 9.- С. 31 – 33.

216. Док Н.С. Разобшение пластов в нефтяных и газовых скважинах / Н.С. Док, Н.И. Титков, А.А. Гайворовский. – М.: Недра, 1973. – 271 с.

217. Булатов А.И. Пути повышения качества цементирования скважин в Узбекистане / А.И. Булатов, А.К. Рахимов, Ш.М. Рахимбаев и др. – Ташкент: Фан, 1974. – 114 с.

218. Булатов А.И. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования глубоких скважин / А.И. Булатов, Д.Ф. Новохатский – М.: Недра, 1975. – 224 с.

219. Данюшевский В.С. Исследование процессов твердения тампонажных цементов в спецефических условиях глубоких скважин: Автореф. дис... д - ра тех. наук. – М., 1974. – 30 с.

220. Пат. 137 – 0143 (Великобритания). Способ повышения подвижности или механической прочности строительных растворов и бетонных смесей и применяемые в данном случае вяжущие. – Изобрет. за рубежом, 1974. - № 20.

221. Классен В.И. О возможности измерения технологических свойств воды и водных систем воздействием магнитных полей. – Изд. Вузов. сер. Цветная металлургия, 1967. - № 5. - С. 24 – 34.

222. Урываева Г.Д. Влияние омагниченной воды на физико-механические свойства белитошламового цемента / Г.Д. Урываева, Н.А. Приходченко // Изв. СА АН СССР. - Сер. хим. Наук, 1969.- вып.6. - № 14.- С. 105 – 108.

223. Дрозд А.С. Магнитная обработка воды для повышения прочности бетона // Автомоб. дороги. - 1971. - № 1. - С. 15.

224. Королёв К.М. Магнитная обработка воды в технологии бетона / К.М. Королёв, В.М. Медведев // Бетон и железобетон. - 1971. - № 8. - С. 44 –45.

225. Азилецкая Р.Д. Влияние омагниченной воды на физико-механические процессы гидратации и твердения цемента / Р.Д. Азилецкая, Н.А. Приходченко, М.Ф. Скалозубов // Тр. Новосеркас. политехн. ин – та, 1969. - 190. - С. 121 – 126.

226. Быхов В.Г. Влияние режимов магнитогидродинамической обработки воды на прочность цементного камня / В.Г. Быхов, Ю.А. Качалов, Н.А. Приходченко, М.Ф. Скалозубов// Научн. тр. Новосеркас. политехн. ин – та, 1970. - 217. - С. 85 – 88.

227. Логвиненко А.Т. Свойства засоленных гипсов, затворенных омагниченной водой / А.Т. Логвиненко, И.А. Савишкина // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1969. - вып.4. - № 8. - С. 136 – 140.

228. Улазовский В.А. Твердение цементов, затворенных омагниченной водой / В.А. Улазовский, С.А. Ананьина// Изд. вузов Сер. Стр – во и архитектура, 1970. - №8. - 81 – 85.

229. Степаненко В.К. Основные факторы, влияющие на параметры повторной вибрации тяжёлых и лёгких бетонов // В.К. Степаненко, М.В. Балахнин // Изв. вузов Сер. Стр – во и архитектура, 1971. - № 3. - С. 80 – 85.

230. Десов А.Е. Вибрированный бетон. – М.: Госстройиздат, 1956. – 229 с.

231. Урьев Н.Б. Коллоидный цементный клей и его применения в строительстве / Н.Б. Урьев, Н.В. Михайлов. – М.: Сройиздат, 1967. – 173 с.

232. Куннос Г.Я. Вибрационная технология бетонов. – Л.: Стройиздат, 1967. – 163 с.

233. Физико-химическая механика дисперсных структур в магнитных полях / Н.Н. Круглицкий, С.П. Ничипоренко, И.П. Гранковский, Г.А. Пасечкин. – Киев: Наук. думка, 1976. – 189 с.

234. Ахвердов И.Н. Высокопрочный бетон. – М.: Госстройиздат. 1961. – 163 с.

235. Avram C., Volna V., Mireu O. Comportment a la revidration des componente mineralogiduas des cimente Portland. – Rev. mater. Constr. Et trav., publ., 1971, 666, p. 51 –56.

236. Шестопёров С.В., Структура цементного камня после многократного повторного вибрирования бетонной смеси/ С.В. Шестопёров, А.Н. Измайлов // Тр. Моск. автомоб. – дор. ин – та, 1972. - вып. 38. - С. 83 – 87.

## СОДЕРЖАНИЕ

	<b>Введение</b> . . . . .	3
1	<b>Тампонажные материалы для крепления скважин.</b> . . . . .	5
1.1	Понятие о вяжущих, тампонажном материале, растворе. . . . .	5
1.2	Портландцемент (понятие) . . . . .	7
1.3	Производство портландцемента . . . . .	11
1.4	Клинкер и его химический состав. . . . .	18
1.5	Минералогический (фазовый) состав портландцементного клинкера . . . . .	20
2	<b>Твердение портландцемента. Гидратация клинкерных минералов</b> . . . . .	24
2.1	Теории твердения портландцемента. . . . .	24
2.2	Обобщенная теория твердения портландцемента . . . . .	30
2.3	Гидратация цементов как химический процесс. Фазовый состав продуктов твердения . . . . .	32
2.4	Регулирование процесса твердения тампонажного раствора . . . . .	40
3	<b>Физико-химические явления, протекающие при твердении тампонажных растворов в скважине</b> . . . . .	46
3.1	Структура цементного камня. Формирование структуры цементного камня в заколонном пространстве при цементировании скважины . . . . .	47
3.2	Водоотдача тампонажных растворов . . . . .	60
3.3	Седиментация в тампонажных растворах и ее последствия. . . . .	61
3.4	Контракция . . . . .	64
3.5	Усадка . . . . .	66
3.6	Прочность цементного камня. . . . .	68
3.7	Проницаемость цементного камня . . . . .	70
3.8	Состояние зоны контакта цементного камня с обсадными трубами и гонными породами . . . . .	72
3.9	Тепловыделения при гидратации тампонажного цемента. . . . .	74
4	<b>Методы определения показателей физико-механических свойств тампонажного раствора – камня</b> . . . . .	77
4.1	Определение растекаемости тампонажного раствора . . . . .	77
4.2	Определение плотности цементного теста . . . . .	79
4.3	Определение сроков схватывания тампонажного раствора . . . . .	83
4.4	Измерения консистенции и времени загустевания цементного раствора . . . . .	85
4.5	Определение водоотделения или седиментационной устойчивости тампонажного раствора . . . . .	89
4.6	Измерение водоотдачи цементного раствора . . . . .	90
4.7.	Определение предела прочности образцов тампонажного камня на изгиб, ГОСТ 26798.1-96. . . . .	93

4.8	Определение предела прочности цементного камня при сжатии ГОСТ 26798.2-96. Для цементов типа I-G, I-H . . . . .	98
<b>5</b>	<b>Разновидности портландцемента. . . . .</b>	<b>100</b>
5.1	Быстротвердеющий портландцемент . . . . .	100
5.2	Портландцементы с поверхностно-активными добавками . . . . .	101
5.2.1	Пластифицированный портландцемент . . . . .	101
5.2.2	Гидрофобный портландцемент . . . . .	102
5.3	Сульфатостойкий портландцемент . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Специальные цементы . . . . .</b>	<b>104</b>
6.1	Пуццолановый портландцемент . . . . .	104
6.2	Тампонажные материалы гидротермального твердения . . . . .	106
6.2.1	Цементы на основе доменных шлаков . . . . .	106
6.2.1.1	Шлакопортландцемент . . . . .	109
6.2.1.2	Шлакопесчаные цементы совместного помола . . . . .	110
6.3	Специальные тампонажные материалы для высокотемпературных скважин . . . . .	110
6.3.1	Песчанистый тампонажный портландцемент . . . . .	111
6.3.2	Известково-кремнеземистые цементы . . . . .	111
6.3.3	Белито-кремнеземистый цемент . . . . .	114
6.4	Глиноземистый цемент . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Требования к тампонажным портландцементам (ГОСТы) . . . . .</b>	<b>118</b>
7.1	Классификация ПЦТ по вещественному составу . . . . .	120
7.2	Тампонажные материалы и химреагенты согласно классификации API . . . . .	123
7.3	Другие стандарты для портландцементов тампонажных . . . . .	125
<b>8</b>	<b>Добавки для регулирования свойств тампонажного раствора (камня) . . . . .</b>	<b>125</b>
8.1	Добавки для регулирования скорости твердения тампонажного раствора . . . . .	125
8.1.1	Механизм действия добавок, регулирующих скорость твердения . . . . .	125
8.1.2	Классификация добавок, регулирующих скорость твердения . . . . .	132
8.2	Добавки, регулирующие плотность тампонажного раствора . . . . .	148
8.2.1	Облегчающие добавки . . . . .	149
8.2.2	Утяжеляющие добавки . . . . .	187
8.3	Добавки, увеличивающие объем цементного камня . . . . .	189
8.4	Добавки, регулирующие фильтрационные свойства тампонажных растворов . . . . .	210
8.5	Добавки, регулирующие реологические свойства тампонажного раствора . . . . .	227

8.6	Добавки для повышения деформативной стойкости цементного камня . . . . .	234
<b>9</b>	<b>Тампонажные материалы для крепления скважин со сложными специфическими условиями твердения . . . . .</b>	<b>237</b>
9.1	Тампонажные материалы для низких положительных и отрицательных температур . . . . .	237
9.2	Тампонажные материалы для положительных и повышенных температур . . . . .	241
9.3	Тампонажные материалы для высоких температур . . . . .	246
9.4	Проницаемые тампонажные материалы для крепления пластов со слабощементированными коллекторами . . . . .	249
9.5	Углеродные цементные растворы (УЦР) . . . . .	267
9.6	Тампонажные растворы для изоляционных работ при ремонте скважин . . . . .	269
9.7	Аэрированные тампонажные растворы . . . . .	276
<b>10</b>	<b>Коррозия тампонажных портландцементов . . . . .</b>	<b>286</b>
10.1	Физическая коррозия . . . . .	288
10.1.1	Коррозия под действием знакопеременных температур. . . . .	288
10.1.2	Коррозия цементного камня в результате кристаллизации солей . . . . .	288
10.1.3	Коррозия выщелачивания . . . . .	289
10.1.4	Термическая коррозия . . . . .	290
10.2	Химическая коррозия . . . . .	291
10.2.1	Магнезиальная коррозия . . . . .	291
10.2.2	Сульфатная коррозия . . . . .	292
10.2.3	Углекислая коррозия . . . . .	293
10.2.4	Сероводородная коррозия . . . . .	298
10.3	Обоснование требований к тампонажным цементам для повышения их коррозионной стойкости . . . . .	307
<b>11</b>	<b>Технологии повышения качества тампонажных растворов</b>	<b>315</b>
11.1	Технология приготовления сухих тампонажных композиций	315
11.2	Технология приготовления тампонажных растворов с использованием гидросмесительной воронки . . . . .	317
11.3	Активация тампонажных растворов . . . . .	319
	Список использованных и рекомендуемых для изучения источников . . . . .	339
	Содержание . . . . .	366

Гарнитура «Таймс Нью Роман». Бумага мелованная. Печать офсетная.  
Заказ № 5281. Тираж 350 экз.

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Экспресс»  
г. Тюмень, ул. Мельникайте, 123А, стр. 3  
Тел./факс: (3452) 41-99-30