

На правах рукописи

КАРИМОВ ИЛЬШАТ НАЗИФОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ОБЛЕГЧЕННЫХ РАСШИРЯЮЩИХСЯ
ТАМПОНАЖНЫХ ЦЕМЕНТОВ ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН**

Специальность 25.00.15 – «Технология бурения и освоения скважин»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа - 2004

Работа выполнена на кафедре бурения нефтяных и газовых скважин Уфимского государственного нефтяного технического университета.

- Научный руководитель** доктор технических наук, профессор
Агзамов Фарит Акрамович.
- Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор
Клюсов Анатолий Александрович;
кандидат технических наук
Чезлов Андрей Александрович.
- Ведущая организация:** Западно-Сибирский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт технологии глубокого разведочного бурения
«ЗапСибБурНИПИ».

Защита состоится " 21" октября 2004 года в 15-30 на заседании диссертационного Совета Д 212.289.04 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г.Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2004года

Ученый секретарь
диссертационного совета

Матвеев Ю.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние годы расширяются объемы бурения скважин в новых регионах с сильно осложненными геологическими условиями. Большое внимание при этом уделяется вопросам сохранения коллекторских свойств пластов, т.е. заканчивание скважин должно производиться без загрязнения продуктивных пластов с подъемом тампонажного раствора на максимальную высоту за обсадной колонной для обеспечения надежной герметичности заколонного пространства. Такие требования в большинстве случаев можно обеспечить лишь применением облегченных цементов.

В настоящее время разработаны и применяются как специально выпускаемые облегченные тампонажные цементы, так и цементы, модифицируемые облегчающими компонентами, добавляемыми непосредственно на буровой. К сожалению, большинство применяемых облегченных тампонажных цементов имеют значительную усадку, низкую прочность, они седиментационно не устойчивы (кроме гелцементов) и коррозионно не стойки. Несмотря на большой объем работ по исследованию и разработке облегченных тампонажных материалов, задачу нельзя считать решенной и поэтому одним из перспективных путей повышения качества крепления скважин является разработка облегченных расширяющихся цементов с повышенными прочностными свойствами и коррозионной стойкостью.

Цель работы. Повышение качества крепления скважин путем разработки облегченных расширяющихся тампонажных цементов с улучшенными технологическими свойствами.

Основные задачи работы

1. Обоснование требований к облегченным тампонажным материалам.
2. Обоснование и исследование облегчающих добавок и регуляторов свойств облегченных цементов.
3. Разработка и исследование облегченных тампонажных материалов с эффектом расширения.
4. Обоснование и разработка технологии получения и применения облегченных расширяющихся цементов.
5. Разработка нормативной документации и опытно-промышленные испытания.

Научная новизна

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения облегченных расширяющихся цементов с повышенной прочностью и коррозионной стойкостью.

2. Показана возможность управления седиментационными процессами облегченных тампонажных суспензий регулированием гранулометрического состава, формы частиц твердых компонентов смеси и вязкости жидкости затворения.

3. Подтверждена повышенная чувствительность процессов расширения облегченных цементов к гидравлическому давлению поровой жидкости, которое значительно снижает величину расширения.

4. Выявлено, что повышенная упругая деформация при сжатии облегченных расширяющихся цементов обеспечивает поддержание на длительное время радиальных и тангенциальных напряжений, компенсирующих образование зазоров при изменениях давления в колонне.

5. Уточнена взаимосвязь между режимом дезинтеграторной активации и микроструктурой камня из облегченных цементов. Показана возможность получения тампонажного камня с повышенной коррозионной стойкостью и однородной структурой, характеризующейся порами радиусом 0,01-0,05 мкм.

Практическая ценность

1. Разработаны требования к материалам для получения облегченных расширяющихся тампонажных композиций.

2. Разработаны рецептуры облегченных расширяющихся тампонажных материалов.

3. Разработана технология получения и применения облегченных расширяющихся тампонажных материалов.

4. Разработаны технологические регламенты на выпуск и применение облегченных расширяющихся тампонажных цементов.

Реализация работы в промышленности

1. Разработаны облегченные расширяющиеся тампонажные материалы. Технология их получения и применения апробирована при изготовлении специальных цементов и креплении скважин в АО "Актюбемунайгаз" и СП "Казхатуркмунай", ОАО «Лукойл-Бурение», ОАО «Удмуртнефть-Бурение».

2. Разработаны и утверждены нормативные документы на изготовление и применение облегченных расширяющихся цементов.

3. Выпущено несколько опытно-промышленных партий облегченных расширяющихся тампонажных цементов, по 60-100 тонн в Казахстане, а также 1500 тонн облегченных цементов в ОАО «Новотроицкий цементный завод».

Защищаемые положения

1. Обоснование целесообразности применения облегченных расширяющихся тампонажных цементов для цементирования скважин.

2. Составы облегченных расширяющихся и коррозионно-стойких тампонажных цементов с технологическими свойствами, регулируемые в широких пределах.

3. Технология получения и применения облегченных расширяющихся тампонажных цементов и растворов.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались: на III Всесоюзной конференции - дискуссии «Формирование и работа цементного камня в скважине» (Краснодар, 1991г.); Международной научной конференции «Проблемы подготовки кадров для строительства и восстановления газовых и нефтяных скважин на месторождениях Западной Сибири» (Тюмень, 1996г.); I Международном совещании по химии и технологии цементов ВХТУ, (Москва, 1996г.); III международной конференции «Освоение шельфа арктических морей России», (Санкт-Петербург, 1997г.); I Международном конгрессе «Экологическая методология возрождения человека и планеты Земля», (Алматы, 1997г.); Всероссийской научно-практической конференции «Экологические проблемы и пути решения задач по длительной сохранности недр и окружающей среды», (Тюмень, 1997г.); Международной научно-технической конференции «Современные проблемы строительного материаловедения», (Казань, 1997г.); Втором Международном симпозиуме «Наука и технология углеводородных дисперсных систем», (Уфа, 2000г.); Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы совершенствования технологий строительства скважин и подготовки кадров для Западно-Сибирского нефтегазодобывающего комплекса», (Тюмень, 2000г.); Международной научно-технической конференции «Современные проблемы геофизики, геологии, освоения, переработки и использования углеводородного сырья», посвященной 20-летию образования

Атырауского института нефти и газа, (Атырау, 2000г.); научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых- (Уфа, 1997, 1998, 1999 гг.; Научно-технических советах АО «Актюбемунайгаз», (Актюбинск, 1997, 1998гг.) и СП «Казахтуркмунай лтд.» (Алматы 1998г., Астана 1999г.).

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 25 печатных работах, в том числе в 7 патентах на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и рекомендаций. Работа изложена на 157 страницах, включает 23 рисунка, 28 таблиц и 4 приложения на 18 страницах. Список использованной литературы состоит из 145 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, показаны основные задачи и пути их решения с учетом факторов, влияющих на формирование изоляционного комплекса скважин, дана краткая характеристика работы.

В первой главе дан анализ состояния изученности вопроса, факторов, влияющих на формирование цементного кольца в затрубном пространстве. Дается обзор исследований отечественных и зарубежных ученых, посвященных рассматриваемой проблеме. Приведен анализ традиционно применяемых облегченных тампонажных материалов, технологии их получения и применения.

Как показали результаты бурения, эти тампонажные материалы не во всех случаях обеспечивают качественное крепление скважин, разобщение продуктивных горизонтов и предотвращение их загрязнения фильтратом цементного раствора. Причиной этого является большая водоотдача, приводящая к загрязнению пластов. Во многих случаях при применении облегченных тампонажных материалов отсутствует сцепление цементного камня с породой и колонной из-за усадочных деформаций и низкой прочности камня.

Анализ применяемой технологии получения облегченных цементов показал, что в промысловых условиях не обеспечивается необходимая равномерность перемешивания компонентов. В конечном итоге это приводит к ухудшению качества крепления скважин. Работы, проведенные в АО «КазНИГРИ», МИНХ и ГП (ныне РГУНГ) им И.М.Губкина, УГНТУ, показали, что в определенной степени задача может решаться применением облегченных цементов, изготовленных по дезинтеграторной технологии.

Для получения облегченных цементов в качестве модифицирующих компонентов используются специальные добавки, а чаще промышленные отходы. Последние имеют определенные преимущества, однако технология их получения трудоемка и требует больших материальных и энергетических затрат, что вызывает необходимость разработки новых подходов энергосберегающей технологии подготовки модифицирующих добавок, позволяющей более просто получать облегченные цементы с легкорегулируемыми свойствами.

Вторая глава посвящена разработке и обоснованию требований к свойствам облегченных тампонажных материалов, при этом обоснованы виды добавок, требования к их свойствам, технология подготовки и получения облегчающих и расширяющих добавок.

При этом проанализированы факторы, обуславливающие снижение плотности тампонажных растворов. В частности, нами выделены:

- необходимость предотвращения гидроразрыва пластов, поглощения цементного раствора при его подъеме на проектную высоту;
- обеспечение максимальной полноты вытеснения бурового раствора;
- предупреждение проникновения фильтрата в продуктивный пласт;
- предупреждение зазора между цементным камнем и обсадной колонной при замене продавочной жидкости в колонне на воду или при освоении скважин;
- предупреждение разрыва сплошности столба цементного раствора при цементировании.

Для каждого из указанных случаев приведены расчеты, подтверждающие необходимость снижения плотности тампонажного раствора, и обоснованы их значения. В зависимости от геологических условий и технологических особенностей заканчивания скважин тампонажные растворы должны иметь плотность 1200-1650 кг/м³.

В общем случае плотность получаемого тампонажного раствора зависит от плотности и соотношения компонентов смеси, водосмесевого отношения (В/С) и плотности жидкости затворения. Анализ известных формул показывает, что с увеличением водосмесевого отношения плотность раствора понижается, но она зависит от плотностей ингредиентов. Влияние водосмесевого отношения тем существеннее, чем выше плотность твердых компонентов. В тех случаях, когда плотность добавки меньше плотности жидкости затворения, наоборот, увеличение В/С ведет к увеличению плотности раствора.

В этой связи мы считаем, что для облегченных тампонажных материалов рациональным является регулирование плотности раствора не только увеличением водосмесевого отношения в пределах используемой добавки, но и переход к добавке с меньшей плотностью.

Это важно и потому, что чем больше водоцементное отношение, плотность и размеры твердых частиц, тем больше жидкости будет перетекать из нижних слоев столба цементной суспензии в верхние, образуя каналы. Седиментация в облегченных тампонажных растворах - процесс более сложный, чем в обычных тампонажных растворах, из-за многокомпонентности смеси и повышенного водосмесевого отношения. В облегченных тампонажных суспензиях иногда одновременно с водоотделением происходит оседание цементных частиц и всплытие облегчающих добавок.

Исследования различных авторов, в том числе и наши, показали, что седиментационную устойчивость облегченных тампонажных растворов можно регулировать: за счет уменьшения водосмесевого отношения и дисперсности твердой фазы; увеличением интенсивности и длительности перемешивания; модифицированием поверхности облегчающих добавок для предотвращения их всплытия, а при применении микросфер – регулированием плотности и прочности твердой оболочки сферы; сокращением времени структурообразования раствора, доводя его до минимума; применением армирующих облегчающих добавок, формирующих каркас структуры.

Большая водоотдача тампонажных растворов является одним из загрязнителей продуктивного пласта. Анализы и расчеты показывают, что водоотдача облегченных тампонажных растворов должна быть минимальной и близкой по величине к водоотдаче буровых растворов, на которых вскрывались продуктивные пласты, и не более $40-50 \text{ см}^3 / \text{за } 30 \text{ мин}$.

Большинство ныне применяемых облегченных тампонажных материалов являются усадочными. Они твердеют с усадкой в интервалах непроницаемых пород и межтрубном пространстве. На сегодня известны лишь единичные облегченные цементы, твердеющие без усадки.

Естественно, что создание надежного герметичного комплекса заколонного пространства скважин применением облегченных тампонажных материалов возможно, при придании им свойств расширения с сохранением требований к остальным технологическим свойствам.

Необходимым условием герметичности заколонного пространства при применении расширяющихся цементов является выражение

$$k \cdot x_0 \leq \frac{\Delta v}{v}(P_x) \leq k \cdot (P_{cm} - P_1), \quad (1)$$

где $\frac{\Delta v}{v}(P_x)$ - величина расширения, % при давлении P_x ;

k – коэффициент, учитывающий диаметры скважины и труб, модули упругости цементного камня и материала, окружающих цементное кольцо поверхностей; x_0 - пороговое давление, ниже которого контакты теряют герметичность; P_{cm} - давление смятия обсадной трубы; P_1 - давление столба жидкости в обсадной колонне; P_x - гидравлическое давление, при котором происходит расширение.

Анализ показал, что чем меньше модуль упругости цементного камня E_c , тем больше коэффициент k . Это свидетельствует о том, что чем прочнее цементный камень, тем меньше необходимая величина расширения для обеспечения герметичности, при том, что ограничивающие поверхности обладают достаточной жесткостью. В то же время, чем меньше модуль упругости цементного камня, тем «эластичнее» цементный камень и тем большей должна быть величина его расширения.

На основе ранее проведенных исследований Данюшевского В.С. и Каримова Н.Х. по определению влияния гидравлического давления на расширение цементов с плотностью раствора 1820 – 2000 кг/м³ нами было изучено влияние данного фактора на величину расширения облегченных цементов. Установлено, что она очень чувствительна к гидравлическому давлению по сравнению с утяжеленными цементами и цементами нормальной плотности и уменьшается более чем на 30 – 60%. Чем меньше плотность цементного раствора, тем большее влияние на величину расширения оказывает давление.

В частности, было показано, что увеличение гидравлического давления поровой жидкости значительно (почти в два раза) снижает величину расширения облегченных цементов по сравнению с расширяющимися цементами нормальной плотности. Это необходимо учитывать при проектировании составов облегченных расширяющихся цементов.

Установленные закономерности говорят о том, что облегченные тампонажные материалы должны обладать упругоэластичными свойствами при достаточной механической прочности, а при ухудшении механических характери-

стик расширение цемента должно изменяться в обратной зависимости, т.е. с уменьшением прочности камня его расширение должно увеличиваться.

При нормировании величины расширения цементного камня необходимо также учесть изменение давления в колонне при колебании температуры в скважине при гидратации тампонажного материала. Пусть в период структурообразования и начальный период твердения цементный камень расширяется на величину Δl и создает на контактах с ограничивающими поверхностями давление N . В дальнейшем давление в колонне снижается из-за изменения температуры (на величину Nt) и при замене продавочной жидкости на воду (на величину Np). Это приведет к изменению контактного давления на величину $Np+Nt$. Чтобы компенсировать такое падение контактного давления, цемент должен расширяться еще на величину ΔLp и ΔLt . Кроме этого, во время работы скважины происходит релаксация давления на контакте. Для компенсации релаксации необходимо еще расширение на величину $\Delta L\gamma$. Отсюда общая необходимая величина расширения цементного камня составит:

$$\Delta L = \Delta Lp + \Delta Lt + \Delta L\gamma. \quad (2)$$

Следовательно, для сохранения требуемого давления цементного камня на обсадную колонну необходимо обеспечить его соответствующее расширение. В общем случае задача получения облегченных расширяющихся тампонажных материалов с оптимальной величиной расширения и достаточным давлением на контакте сводится к подбору расширяющих добавок, скорость расширения которых увязана со скоростью структурообразования и твердения базового вяжущего. При этом необходимо учитывать время цементирования.

Многие свойства цементного раствора, камня определяются его химической природой и микроструктурой. Микроструктура зависит от природы как твердой, так и нетвердой фаз, т.е. поровой структуры.

Существует аналитическая зависимость между прочностью и пористостью цементного камня, выражающаяся полуэмпирической формулой

$$\sigma = \sigma_0 (1 - \varepsilon)^n,$$

где σ - предел прочности; σ_0 - теоретическая прочность; ε - коэффициент пористости; n – эмпирический коэффициент. При одинаковой пористости модуль упругости и прочность камня достигают своего максимума при оптимальном соотношении между хорошо и слабо закристаллизованными С-S-H фазами. Это

объясняется тем, что слабо закристаллизованные фазы обеспечивают большую площадь контакта, уменьшая пористость получаемого камня.

Облегчение тампонажных материалов до плотности 1450 кг/м^3 и менее в основном достигается за счет увеличения водоцементного отношения до 0,7-1,5. При этом прочность и проницаемость камня в ранние сроки твердения значительно ухудшаются. Прочность падает в несколько раз, пористость и проницаемость увеличиваются в 2-3 раза. В этих же пределах уменьшается и величина расширения. Низкая прочность, большая проницаемость приводят к сильному снижению коррозионной стойкости цементного камня. Поэтому для повышения коррозионной стойкости камня из облегченных тампонажных материалов необходимо уменьшить пористость, проницаемость и размеры пор. Капиллярное пространство и поры более крупного размера могут быть заполнены введением в состав цемента тонкомолотых добавок и добавок, формирующих тонкие кристаллики в поровом пространстве. Кроме этого, для повышения прочности каркаса в облегченных цементах возможно применение высокоактивных вяжущих с высокой степенью гидратации.

Повышение прочности камня возможно за счет механохимической активации тампонажных цементов и добавок. Такое воздействие позволяет повысить активность отдельных ингредиентов облегченного цемента в зависимости от очередности протекающих реакций.

Из строительной практики известно, что введение кремнеземистых добавок значительно повышает прочность цементного камня. Теоретический аспект данного явления состоит в том, что связывание свободной извести кремнеземом приводит к снижению щелочности жидкой фазы и создает благоприятные условия для образования низкоосновных гидросиликатов кальция. В то же время, кремнеземсодержащие материалы отличаются друг от друга своей активностью. Так, например, кремнегель является самым активным материалом в отношении связывания извести, затем следуют опоки, диатомит, золы ТЭЦ и песок. В частности, золы связывают 300-350 мг/л извести против 92 мг/л для обычного песка.

Показателем скорости гидратации при активации может быть изменение концентрации извести или вообще электролита в жидкой фазе цементного раствора в процессе его твердения. Исследования влияния механоактивации на процесс твердения цемента и его смеси с золой, а также с диатомитом и кремнеземом, показали, что концентрации Ca(OH)_2 в жидкой фазе после 3-4 часов

гидратации при температуре $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ различны не только для различных смесей, но и для смесей одного и того же состава в зависимости от режима активации. Активация приводит к повышению скорости связывания извести в начальные стадии гидратации и тем больше, чем интенсивнее режим активации. Проведенный анализ показал, что из исследованных облегчающих добавок для получения расширяющихся облегченных тампонажных материалов по своим физико-химическим свойствам, а также минералогическому составу наиболее подходящими являются золы бурых каменных углей и сланцев. Золо, часто называемые зола-унос, представляют собой тонкий порошок, содержащий микро-сферы. Благодаря содержанию SiO_2 и Al_2O_3 достигается термо- и коррозионная стойкость получаемого камня. Наличие свободного CaO и MgO в золах может обеспечить расширение камня. Зола-унос в сильно измельченном виде в присутствии влаги вступает в химическую реакцию с гидроксидом кальция при нормальной температуре с образованием гидросиликатов кальция. При использовании золы с портландцементом последний становится поставщиком гидроксида кальция, который взаимодействует с активным кремнеземом или алюмосиликатами, содержащимися в золе с образованием продуктов твердения. Зола обладает значительно меньшей водопотребностью по сравнению с другими облегчающими добавками и, кроме того, содержит оплавленные полые шарики, которые способствуют облегчению цемента при невысоких водосмесевых отношениях. Состоящая из мелких равных стеклообразных сферических частиц зола обладает способностью заполнять пустоты или капиллярные поры в цементном камне, одновременно улучшая реологические свойства раствора. В то же время золы-уносы большинства электростанций на отвалы транспортируются гидравлическим путем, что приводит к гидратации золы и к потере их активности. Такие золы требуют щелочной активации путем введения в их состав активной извести.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что в камне из цементно-зольных смесей содержится свободный кремнезем (SiO_2) и остатки не связанной золы. Это приводит к увеличению проницаемости и уменьшению прочности камня. Свободный SiO_2 и остаток золы можно связать за счет увеличения количества цемента, но при этом увеличивается плотность раствора. Более экономичным при сохранении плотности раствора для связывания SiO_2 и остатков золы является введение в состав смеси извести, до соотношения CaO/SiO_2 0,9 ... 1,6.

Поскольку золы, удаляемые в отвалы гидравлическим путем, имеют высокую влажность, то для исключения этапа сушки золы в печах нами предлагается новая энергосберегающая технология приготовления облегчающей добавки на основе золы-унос. Суть ее состоит в том, что сушка проводится за счет тепла, выделяемого при гидратации негашеной извести, т.е. облегчающая добавка получается путем смешения негашеной извести с влажной золой в определенных соотношениях. Для обеспечения эффекта расширения 10-15% извести должно оставаться негашеной.

При этом разработана методика расчета состава модифицирующей добавки (золы и негашеной извести) в зависимости от влажности компонентов. Для того, чтобы при твердении цемента заполнить образующиеся капиллярные поры мелкими активными частицами золы и кристалликами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, согласно предлагаемой технологии, полученная смесь должна подвергнуться тонкому измельчению.

Разработанные облегченные расширяющиеся тампонажные цементы являются многокомпонентными, отличающимися по тонкости помола, гранулометрическому составу, реакционной активности и плотности. Автором обоснована и предложена технология отдельного помола облегчающей добавки с последующей совместной обработкой вяжущего и добавок. Для активационного измельчения тампонажных композиций предложено применение дезинтеграторной технологии.

В третьей главе описаны приборы, методы и средства, использованные для исследований.

Для химического анализа кремнеземсодержащих материалов использовались методы, описанные в стандартах для силикатных материалов.

Физико-механические свойства цементов, раствора, камня определялись на стандартных приборах согласно ГОСТ 1581-96 и ГОСТ 310.1.96. Помол и активация сырьевых и тампонажных материалов производились на лабораторном дезинтеграторе ДЕЗИ 72М. Объемные деформации, контракция и водоотдача определялись на специально разработанных приборах. Удельная поверхность определялась на приборе ПСХ-4 и по методу БЭТ. Модуль упругости цементного камня изучался акустическим методом на приборе Бетон-1м. Для исследования химико-минералогического состава сырьевых материалов и продуктов твердения использовались приборы – дериватограф и дифрактометр ДРОН-2.0.

Давление, развиваемое расширяющимся цементом на контактах цемент-труба, определялось на приборе, разработанном НПП «Азимут», типа ИКН-1.

Гранулометрический состав компонентов фракции до 80 мкм определялся стандартным методом сетевого анализа, а менее 80 мкм - седиментационным методом на фотоседиментометре «Анализат-10», основанном на осаждении частиц в рабочей жидкости.

В четвертой главе приводятся результаты исследований и разработки облегченных расширяющихся тампонажных материалов с использованием промышленных отходов, приводятся их физико-механические свойства, сделан анализ структуры и фазового состава сформированного цементного камня, кинетики расширения и структурообразования. Разработаны технологии получения и применения облегченных расширяющихся цементно-зольно-известковых тампонажных материалов. Приведены результаты промышленных испытаний.

Методика приготовления известково-зольной смеси состояла в следующем. Зола естественной влажности (около 30%) перемешивалась с негашеной известью с активностью 65%. Смесь доводилась до влажности 3%. Готовая известково-зольная смесь при различных соотношениях CaO/SiO_2 вводилась в портландцемент. Из табл.1, где приведены результаты исследований, видно, что введение в портландцемент известково-зольной смеси приводит к повышению прочности камня в интервале температур 20-160 °С. При этом в интервале температур 20-75 °С оптимальная прочность получена при CaO/SiO_2 - 1,6...0,9. Дальнейшее уменьшение величины CaO/SiO_2 приводит к некоторому снижению прочности камня, но она остается в пределах требований ГОСТ 1581-96. Увеличение температуры твердения с 75 до 160 °С приводит к росту прочности камня при всех соотношениях ингредиентов на 15-25% при безусадочности получаемого камня. Фазовый состав продуктов твердения в основном представлен низкоосновными гидросиликатами кальция CSH(B), алюминийзамещенным тоберморитом, гидрогранатами. Все указанные фазы относятся к термодинамически устойчивыми соединениям. Плотность раствора находится в пределах 1480-1640 кг/м³. В то же время водоотделение уменьшается в три раза по сравнению с традиционными облегченными растворами.

По нашему мнению, это связано с тем, что по сравнению с известными облегченными цементами водопотребность цементно-зольно-известковых смесей в 1,5 - 1,8 раза меньше, что положительно сказывается на параметрах получаемого цементного камня.

Таблица 1

Технологические свойства цементно-зольно-известковой смеси

Состав, смеси %			C/S	В/Ц	2R, мм	ρ , кг/м ³	Водо от- деле- ние, %	Прочность, МПа, при T, °C											
цемент	зола	известь						Изгиб						Сжатие					
								22	75	100	120	140	160	22	75	100	120	140	160
70	21	9	1,6	0,55	190	1640	1,4	2,4	4,7	5,2	5,7	6,3	5,7	4,2	9,4	10,0	11,2	12,7	12,0
60	28	12	1,5	0,6	185	1600	1,2	2,3	4,5	5,2	6,1	6,5	6,0	3,7	9,1	10,3	12,5	13,1	12,3
50	35	15	1,40	0,65	180	1580	0,2	2,0	4,3	4,7	5,2	6,5	6,2	3,5	8,6	9,4	10,0	13,5	13,1
40	42	18	1,30	0,65	185	1500	0,8	1,9	4,2	4,6	5,7	6,8	7,0	3,2	8,4	9,2	11,4	13,8	14,1
30	49	21	1,26	0,70	190	1490	0,5	1,8	3,7	4,5	5,6	6,7	7,0	3,0	7,5	9,0	11,3	13,4	14,2
50	40	10	1,15	0,65	180	1520	1,2	1,8	5,2	5,7	6,3	7,2	8,0	3,6	10,0	11,4	12,6	15,1	16,3
40	48	12	1,0	0,65	185	1500	1,5	1,7	4,7	5,5	6,7	7,5	8,2	3,0	8,2	10,6	14,0	15,7	16,8
30	56	14	0,90	0,7	190	1480	1,3	1,5	4,2	5,3	6,9	7,7	8,2	3,0	8,2	10,6	14,0	15,7	16,8

За счет части извести, оставшейся непогашенной, данные составы при твердении обеспечивают расширение 0,2-0,25%. В некоторых случаях такая величина расширения не удовлетворяет предъявляемым требованиям.

Поэтому нами исследовались добавки, обеспечивающие необходимое расширение в широком температурном интервале 20-160⁰С. В частности, введение в состав цементно-зольно-известковой смеси запечной пыли в количестве 11-15% обеспечивает расширение до 2% при температуре 20-80⁰С при сохранении остальных свойств раствора - камня.

Для цементирования скважин с повышенными и высокими температурами необходимы добавки комбинированного расширения. Эксперименты показали, что таковой является доломитовая пыль, содержащая активные оксиды магния и кальция. Расширение тампонажного материала с добавкой доломитовой пыли в интервале температур 20 – 50 ⁰С происходит за счет оксида кальция, а в интервале 50 – 200 ⁰С обеспечивается гидратацией оксида магния. У таких тампонажных материалов величина расширения в интервале температур 20-200 ⁰С составляет 3-4%.

Исследования также показали, что в качестве расширяющих добавок к цементно-зольно-известковой тампонажной композиции могут быть использованы и другие промышленные отходы, в частности, саморассыпающийся шлак рафинированного феррохрома (СРШ) и хроматный шлак, исследованные ранее Каримовым Н.Х., Данюшевским В.С., Измухамбетовым Б.С. и др. Теоретический аспект использования указанных комбинаций материалов состоит в том, что при температурах 50-120 ⁰С под влиянием портландцемента и избытка извести значительно повышается гидратационная активность шлака и хроматного шлака. В результате активизации химических реакций образуется дополнительное количество новообразований, повышающих прочность цементного камня.

Расширение области применения облегчающих тампонажных растворов можно достичь приданием им кольматирующих свойств. В частности, введением в состав цементно-зольно-известковых смесей закупоривающих добавок - микросфер или полиэтиленовой крошки - при малых водосмесевых отношениях (0,45-0,50) обеспечивается получение тампонажных материалов с плотностью 1250-1300 кг/м³ при высокой прочности. Это обусловлено тем, что микросферы на 50-60% состоят из SiO₂ и Al₂O₃ и имеют аморфизированное строение. Повышенная реакционная способность микросфер в щелочной среде приводит

к тому, что они являются активными компонентами в составе тампонажного раствора.

Значительный запас прочности цементно-известково-золяного вяжущих ведет к тому, что их можно затворять на минерализованных жидкостях, увеличивая водосмесевое отношение для поддержания плотности на требуемом уровне. При использовании в составе жидкости затворения комплексной соли, широко исследованной в работах Шатова А.А. и др., одновременно удастся обеспечить расширяющие свойства облегченным тампонажным растворам (табл. 2).

При исследовании и разработке технологии приготовления тампонажных композиций проведено исследование влияния дезинтеграторной обработки на свойства облегченных цементно-золяно-известковых тампонажных материалов.

Для золяно-известкового состава количество фракций диаметром менее 40 мкм увеличивается от 39,8 до 99,4%, а для цемента от 72 до 99,5% при изменении режима обработки (скорости вращения роторов дезинтегратора) до 18000 об/мин. Такая же закономерность роста сохраняется и для удельной поверхности.

Дезинтеграторная обработка повышает седиментационную устойчивость, водоотдача снижается в 1,5-2 раза. Улучшение показателей раствора объясняется тем, что после обработки материала процесс структурообразования идет более интенсивно, растет число контактов и скорость образования коагуляционной структуры.

Дезинтеграторная обработка повышает прочность камня цементно-золяно-известкового (ЦЗИ) тампонажного материала на 30...70% при изгибе, на 30...90% при сжатии. Эффект активации максимален при твердении камня в нормальных условиях. По данным ДТА, дезинтеграторная обработка ЦЗИ оказывает существенное влияние на кинетику структурообразования и твердения, особенно на скорость появления кристаллических фаз. По данным термогравиметрии, для активированных образцов, твердевших при температуре 22 °С, потери веса растут по сравнению с неактивированными с 17,5 до 23%, т.е. на 26%, а прирост прочности при сжатии в этих условиях составляет 25...55%.

Проведенные совместно с Агзамовым Ф.А. исследования показали, что состав и технология приготовления облегченного цементно-золяно-известкового тампонажного материала оказывает существенное влияние на структурные характеристики камня, т.е. на формирование его пористости и проницаемости.

Таблица 2

Свойства облегченных расширяющихся цементов

Состав цемента, %				В/Ц	2R, мм	ρ, кг/ м ³	Тсхв, ч-мин, при Т=20 °С		Прочность камня, МПа				Расши- рение, %
цемент	изв.- зольная смесь	микро сферы	комп- лексная соль				Начало	Конец	через 2 сут., при Т=20 °С		через 1 сут., при Т= 75° С		
									Изгиб	Сжатие	Изгиб	Сжатие	
85	10	5	4	0,47	190	1550	2-10	3-00	2,8	5,9	5,9	7,5	0,2
80	10	10	4	0,50	192	1470	2-15	3-15	2,5	5,2	5,5	7,5	0,25
75	10	15	4	0,55	195	1400	2-25	3-35	2,1	4,9	5,0	6,9	0,25
80	15	5	5	0,5	185	1500	2-20	2-50	2,6	5,4	5,5	7,7	0,37
75	15	10	5	0,52	180	1420	2-45	3-10	2,3	5,1	5,2	6,9	0,51
70	15	15	5	0,54	180	1370	2-05	3-45	2,0	4,9	4,9	6,3	0,8
80	15	5	3	0,47	185	1450	2-00	2-45	2,7	5,8	5,7	7,6	0,2
70	15	10	3	0,5	190	1370	2-05	2-55	2,4	5,3	5,2	6,8	0,3
70	15	15	3	0,52	195	1300	2-15	3-05	2,1	5,1	5,0	6,7	0,5

Наименьшую пористость 20,4% имеют образцы, приготовленные из цементов, обработанных при режиме работы дезинтегратора 12000 об./мин и скорости соударения частиц 180 м/с, которые твердели при нормальной температуре. При повышении температуры твердения этих образцов пористость несколько возросла (2...3%), но в меньшей мере, чем у образцов обычного приготовления. Наибольшей пористостью обладают образцы обычного приготовления, твердевшие при температуре 75 °С (31,04%). На порограммах цементного камня из тампонажной смеси дезинтеграторного приготовления наблюдается один максимум в интервале 0,008-0,04 мкм, характерный для промежуточной пористости. Камень содержит 10% пор размером 0,005-0,01 мкм, 4% пор размером более 0,1 мкм. Проведенные исследования убедительно доказали, что дезинтеграторная обработка цементно-зольно-известковой смеси позволяет получать цементный камень с весьма однородной структурой, характеризующейся подавляющим большинством пор радиусом 0,01-0,05 мкм.

Испытания коррозионной стойкости камня из цементно-зольно-известкового тампонажного материала производились в промышленных условиях в сероводородсодержащих средах. Образцы камня помещались на шесть месяцев в отвод промышленного газопровода и на два года в поток сероводородсодержащей нефти на глубине 2940 м, где забойное давление было равно 26,7 МПа, температура 65°С, производительность скважины 55 т/сут.

Все образцы из цементно-зольно-известковой смеси дезинтеграторного приготовления показали высокую коррозионную стойкость. Коэффициент стойкости для образцов в газопроводе составил от 0,98 до 1,43, а для образцов в скважине - 0,97-1,3. Образцы не имели следов разрушения и продуктов коррозии. Рентгеноструктурный анализ и термография показали одни и те же фазы и их тоже практически одинаковое количество, как в контрольных образцах, так и в образцах после коррозионных испытаний.

Для получения цементно-зольно-известковых облегченных тампонажных материалов с расширяющимися свойствами разработана технологическая схема, которая позволяет использовать мокрую золу из отвалов без использования сушильных барабанов.

По технологии, предложенной автором, было выпущено несколько опытных партий облегченных цементно-зольно-известковых расширяющихся тампонажных цементов, которыми зацементированы обсадные колонны в девяти скважинах на месторождениях Жанажол, Лактыбай и Акжар.

Технологические параметры использованных партий цементно-золяно-известковых смесей удовлетворяли требованиям. По результатам освоения, испытания скважин, а также по данным АКЦ качество цементирования обсадных колонн в указанных выше скважинах удовлетворительное. По высоте подъема цемента интервал хорошего сцепления камня с породой и колоннами составляет 67-92%, частичное сцепление 7,6-23, отсутствие 3-13,5%.

По результатам исследований и испытаний был разработан и утвержден технологический регламент, на основе которого в ОАО «Новотроицкий цементный завод» было выпущено 1500 т облегченной тампонажной смеси, использованной при креплении скважин в ОАО «Лукойл-Бурение», ОАО «Удмуртнефть-Бурение» и других буровых предприятиях.

Основные выводы и рекомендации

1. Обоснованы требования к свойствам облегченных тампонажных материалов с целью обеспечения подъема раствора до проектной высоты в одну ступень, предотвращения загрязнений продуктивных пластов фильтратом цементного раствора, создания надежной герметичности заколонного пространства, учитывающих влияния технологических процессов при опробовании, освоении и эксплуатации скважин.

2. Облегченные расширяющиеся цементы, в отличие от цементов нормальной и повышенной плотности, существенно снижают величину объемных деформаций при повышении избыточного гидравлического давления. В то же время, облегченные расширяющиеся цементы способны более длительное время сохранять радиальные и тангенциальные напряжения в камне и компенсировать образование зазоров на его контактных поверхностях при технологических операциях внутри обсадных колонн.

3. Установлено, что повышение прочности и коррозионной стойкости облегченных расширяющихся тампонажных материалов возможно путем уменьшения размеров пор цементного камня и формирования низкоосновных гидросиликатов кальция и гидрогранатов, достигаемых за счет введения в цемент тонко измельченных активированных компонентов.

4. Обоснованы и разработаны облегченные расширяющиеся тампонажные материалы с плотностью 1250-1650 кг/м³, прочностью 2,4-2,9 МПа, величиной расширения 2,5-5,2%. Обоснована дезинтеграторная технология получения облегченных расширяющихся тампонажных материалов.

5. Дезинтеграторная обработка облегченных расширяющихся тампонажных материалов позволяет получать непроницаемый камень с повышенной прочностью в температурном интервале 20-75 °С. При этом с увеличением удельной поверхности облегченного расширяющегося цемента на 25-80 % прочность камня при сжатии увеличивается на 42-102% при повышенных температурах за счет образования мелких кристаллических фаз в ранние сроки твердения.

6. Разработаны и успешно опробованы в промышленных условиях технология и технологическая линия получения облегченных расширяющихся тампонажных цементов из промышленных отходов. По разработанной технологии изготовлено свыше 1500 т облегченных расширяющихся тампонажных цементов, успешно примененных при цементировании скважин в сложных геологических условиях строительства скважин в Западном Казахстане и месторождениях РФ.

Материалы диссертации опубликованы в следующих печатных работах:

1. Шарафутдинов З.Ш., Глуховцев В.Г., Каримов И.Н. Регулирование гидратационной активности цементов при высоких температурах // Формирование и работа цементного камня в скважине: Тез. докл. III-Всесоюзной конференции-дискуссии. – Краснодар: 1991г.-С. 41-42.

2. Пат. 2007546 Россия 7E21B33/138. Способ приготовления облегченных тампонажных растворов / Ф.А.Агзамов, И.Н. Каримов, А.У.Шарипов, Г.Б.Хаиров, И.Н.Каримов. № 5027876/03; Заявлено 17.02.1992; Опубл. 15.02.1994. Бюл. № 3.

3. Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С., Каримов И.Н. и др. Использование местных материалов и промышленных отходов для получения тампонажных материалов // Проблемы подготовки кадров для строительства и восстановления нефтяных и газовых скважин на месторождениях Западной Сибири: Тез. докл. Междунар. Научн. Конф. – Тюмень, 1996.- С.124 –125.

4. Бабков В.В., Каримов И.Н., Газизов Х.В. и др. Использование дисперсного известняка в составе смешанного вяжущего // Материалы 1-го междунар. совещания по химии и технологии цемента.- М.; ВХТУ, 1996. - С. 128-129.

5. Агзамов Ф.А., Каримов И.Н., Каримов Н.Х. и др. Тампонажные материалы и технология крепления скважин на морских месторождениях // Освое-

ние шельфа Арктических морей России: Материалы III Междунар. конф.- Санкт-Петербург, 1997. - С. 454-460.

6. Каримов Н.Х., Агзамов Ф.А., Каримов И.Н. и др. Способ обезвреживания шлама хроматного производства // Экологическая методология возрождения человека и планеты Земля: Тез. докл. I Междунар. конгресса. – Алматы, 1997. - С. 71.

7. Каримов Н.Х., Агзамов Ф.А., Каримов И.Н. и др. Технология утилизации бурового раствора и шлама // Экологические проблемы и пути решения задач по длительной сохранности недр и окружающей среды на период более 500 лет в зоне ведения геологоразведочных и буровых работ, трубопроводостроения и разработки месторождений на суше и морских акваториях: Тез. докл. Всерос. науч.- практ. конф. – Тюмень, 1997. - С. 24-25.

8. Каримов Н.Х., Агзамов Ф.А., Каримов И.Н. Методы утилизации мокрых промышленных отходов // Экологическая методология возрождения человека и планеты Земля: Тез. докл. I Междунар. конгресса. – Алматы, 1997. – С.33-34.

9. Агзамов Ф.А., Каримов И.Н., Москаленко Б.Н. и др. Порошкообразные материалы из промышленных отходов и местного сырья для строительства скважин // Современные проблемы строительного материаловедения. Ч.5- Рациональное использование местного сырья и отходов промышленности в производстве строительных материалов: Материалы Междунар. научн.-техн. конф.- Казань, 1997. – С. 67.

10. Каримов И.Н., Бадреев З.Ш., Газизов Х.В. Регулятор свойств тампонажных вяжущих с использованием промышленных отходов // Современные проблемы строительного материаловедения. Ч.5 - Рациональное использование местного сырья и отходов промышленности в производстве строительных материалов: Материалы Междунар. научн.-техн. конф.- Казань, 1997. – С. 71.

11. Каримов И. Н., Петров А.В., Агзамов Ф.А. Технология получения тампонажных материалов с добавкой золы // Материалы 48-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых.-Уфа, 1997г.-С.60-61.

12. Пат. 2105132 Россия 7E21B33/138 Способ получения расширяющегося цемента /Н.Х.Каримов, Ф.А.Агзамов, Х.И.Акчуринов, Х.В.Газизов, Б.С.Измухамбетов, З.Ш.Бадреев, И.Н.Каримов. №96103727/03; Заявлено 26.02.1996; Опубл. 20.02.1998. Бюл. № 5..

13. Агзамов Ф.А., Каримов И.Н., Мандель А.Я. и др. Расширяющие и на-прягающие цементы // Освоение шельфа Арктических морей России: Материа-лы IУ Междунар. конф.- Санкт-Петербург, 1999. - С. 39-44.

14. Каримов Н.Х., Каримов И.Н., Комлева С.Ф. Дезинтеграторная техно-логия получения тампонажных материалов для СП Вьетсовпетро //Проблемы нефтегазовой отрасли: Материалы Междунар. науч.-техн. семи-нара.- Уфа, 1998.- С. 20-21.

15. Пат. 2136845 Россия 7E21B33/138 Тампонажный раствор/ Н.Х.Каримов, Ф.А.Агзамов, Х.И.Акчурин, Ф.А.Долгих, В.И.Шкаретный, Х.В.Газизов, И.Н. Каримов. № 97122217; Заявлено 23.12.1997;Опубл. 10.09.1999. Бюл. №25.

16. Пат. 2153061 Россия 7E21B33/138 Расширяющийся тампонажный ма-териал / Х.И. Акчурин, Ф.А. Агзамов., И.Г.Лугинина, Х.В.Газизов, А.В.Кузнецов, И.Н.Каримов, А.И.Сухарева, Ю.Г.Шереметьев. №99107932/03; Заявлено 14.04.1999; Опубл. 20.07.2000. Бюл. № 20.

17. Комлева С.Ф., Каримов И.Н. Способ получения тампонажных мате-риалов с пониженной водоотдачей // Наука и технология углеводородных дис-персных систем: Материалы II Междунар. симпозиума. Т.1.-Уфа, 2000.-С.92-93.

18. Каримов И.Н., Комлева С.Ф. Облегченные тампонажные материалы // Наука и технология углеводородных дисперсных систем: Материалы II Меж-дунар. симпозиума. Т.1.-Уфа, 2000.- С.90-91.

19. Комлева С.Ф., Каримов И.Н. Тампонажный материал с пониженной водоотдачей // Проблемы совершенствования технологий строительства сква-жин и подготовки кадров для Западно-Сибирского нефтегазодобывающего комплекса: Тез. докл. Всерос. научн.-техн. конф. – Тюмень, 2000.- С.70.

20. Каримов И.Н., Комлева С.Ф., Тимеркаев М.М. Получение облегченных тампонажных материалов // Современные проблемы геофизики, геологии, ос-воения, переработки и использования углеводородного сырья: Материалы 1 междунар. науч.-техн. конф., посвященной 20-летию образования Атырауского ин-та нефти и газа. Т. 2. - Атырау: АИНГ, 2000. – С. 164-167.

21. Каримов И.Н., Комлева С.Ф., Сакаев Р.М. и др. Разработка составов расширяющихся тампонажных цементов // Прогрессивные технологии в добы-че нефти: Сб. науч. тр. – Уфа: изд-во УГНТУ, 2000.- С. 83-88.

22. Каримов И.Н., Комлева С.Ф., Сакаев Р.М. Тампонажные цементы с закупоривающими свойствами // III Конгресс нефтегазопромышленников России. Секция Н «Проблемы нефти и газа». Уфа, 2001.- С.98.

23. Пат. 2187621 Россия 7E21B33/138 Облегченная тампонажная смесь / В.И.Вяхирев, А.А.Фролов, В.Ф.Сорокин, В.В.Подшибякин, П.В.Овчинников, С.А.Уросов, В.А.Клюсов, И.Н.Каримов, В.П.Овчинников. №2000132125/03. Заявлено 20.12.2000; Оpubл. 20.08.2002. Бюл. №23

24. Пат. 2198999 Россия 7E21B33/138 Тампонажный материал для высокотемпературных скважин / В.А.Клюсов, В.П.Юзвицкий, В.Н.Поляков, Ю.Р. Кривобородов, И.Н.Каримов. № 2000120517/03; Заявлено 04.08.2000; Оpubл. 20.02.2003. Бюл. №5.

25. Пат. 2203388 Россия 7E21B33/138 Безусадочный облегченный тампонажный цемент / Х.И.Акчурин, Н.Х.Каримов, Р.С.Мяжитов, И.Н.Каримов, Ю.А.Берг, Р.А.Шамсиев, С.В.Никитин, И.А.Алибаев. №2002105993/03; Заявлено 11.03.02; Оpubл. 27.04.2003. Бюл. № 12.

Соискатель

Каримов И.Н.