

УДК 661.321.002.68:666.94

Специальные тампонажные композиции для низкотемпературных скважин на основе вторичных материальных ресурсов соды

А. А. ШАТОВ, М. А. ДРЯМИНА

ОАО “Сода”,
ул. Бабушкина, 7, Стерлитамак 453122 (Россия)

E-mail: ntc@sodastr.bashnet.ru

(Поступила 01.11.04; после доработки 01.03.05)

Аннотация

Для цементирования скважин в мерзлых породах месторождений Крайнего Севера предложена новая рецептура тампонажного раствора из безгипсового вяжущего, содержащего помимо клинкера оксид кальция (отход содового производства, 10 % от содержания клинкера), нитрилметилефосфоновую кислоту (0.10–0.13 %) и кальцинированную соду Na_2CO_3 (3.8–5.0 %). Показано, что все важные с точки зрения практического применения характеристики камня, сформированного из указанного тампонажного раствора, в 2–4 раза превышают характеристики вяжущих композиций на основе портландцемента с добавкой CaCl_2 (10 %).

Интенсивное кавернообразование, недоподъем тампонажного раствора до устья, негерметичность крепи скважин из-за некачественного цементирования обсадных колонн, смятие обсадных труб – эти и другие специфические осложнения, возникающие в буровых скважинах, обусловлены наличием в геологическом разрезе нефтяных и газовых месторождений Крайнего Севера интервалов залегания многолетнемерзлых горных пород (ММП). Следствием этих осложнений являются заколонные газопроявления, грифонообразования и открытые фонтаны, наносящие огромный ущерб экологии данного района и требующие дополнительных материальных затрат на их ликвидацию. Для повышения надежности крепления скважин в интервале низких положительных и отрицательных температур криолитозоны необходимо совершенствовать технологию их крепления и цементирования, модифицировать применяемые тампонажные композиции.

Для цементирования скважин, т. е. заполнения заданного интервала заколонного пространства суспензией вяжущих материалов, применяются минеральные вяжущие компо-

зиции на основе базовых тампонажных материалов – портландцементов и цементов на основе доменных шлаков. Крепление скважин должно обеспечивать надежное разобщение вскрытых бурением пластов и герметичность крепи скважин в течение длительного срока службы.

Тампонажный раствор, используемый для крепления скважин в зонах ММП, должен схватываться при низких температурах без дополнительного подогрева, иметь низкую температуру замерзания жидкости затворения ($-4...-5$ °С), достаточный период прокачиваемости (не менее 2 ч) при предельно сокращенных сроках схватывания, суффозионную устойчивость, низкое водоотделение; высокую скорость тепловыделения в начале затворения при минимальном количестве выделяющегося в целом тепла, отсутствие усадки при твердении камня, плотный контакт с колонной и породой, низкую проницаемость (не более $2 \cdot 10^{-14}$ м²), повышенные трещиностойкость и долговечность цементного камня, водо- и морозостойкость [1].

Кроме того, тампонажные растворы должны обладать низкой (0.25–0.50 Вт/(м · К)) теп-

лопроводностью, снижающей интенсивность теплопередачи от ствола скважины к ММП и создающей за счет аккумуляции тепла благоприятные условия для формирования бездефектной структуры камня; релаксирующей способностью (сжимаемостью) и закупоривающими свойствами для предупреждения поглощения раствора и снижения степени загрязнения пласта.

Благодаря доступности и высоким изоляционным и технологическим свойствам, для цементирования скважин в интервалах с низкими положительными и отрицательными температурами широко применяются тампонажные портландцементы с добавками ускорителей сроков схватывания, цементно-гипсовые композиции, глиноземистые цементы и др. Для этих целей также предлагается использовать портландцементы с повышенным содержанием (8–10 %) добавок CaCl_2 [2]. Так, установлено, что в присутствии CaCl_2 ускоряется процесс гидратации и структурообразование силикатов кальция, не вступая с ними в химическое взаимодействие, за счет снижения их метастабильной растворимости. Влияние добавки CaCl_2 на процессы структурообразования алюминатов кальция обусловлено образованием нового соединения – гидрохлоралюмината кальция [3]. Аналогичное положение отмечается и для хлоридов калия и натрия.

Ускорители (в частности, хлорид кальция) способствуют снижению концентрации ионов гидроксида в растворе и усиливают растворимость реагирующих силикатов и алюминатов, в результате чего происходит быстрое осаждение частиц. Небольшие добавки CaCl_2 оказывают замедляющее действие на этот процесс вследствие образования двойной комплексной соли [4–6].

Применение растворов на основе портландцементов с вводимыми реагентами также не улучшает качество цементирования, так как этим тампонажным материалам присущи существенные недостатки: низкая гидравлическая активность, выделение большого количества тепла, усадка и деструкция цементного камня. Здесь нужны быстротвердеющие тампонажные материалы, причем растворы на их основе должны быть седиментационно-устойчивыми и расширяться в процессе твердения.

В зонах мерзлых горных пород цементный камень в заколонном пространстве скважины формируется при одновременном воздействии отрицательной (со стороны стенки скважины) и положительной (со стороны обсадной колонны) температур. При появлении температурного градиента (10–15 °С) между внутренними и внешними слоями цементного камня незамерзшая свободная вода, находящаяся в порах, начинает мигрировать в область отрицательных температур и там превращается в лед, а твердая фаза отжимается к колонне и схватывается при низком водоцементном факторе [7]. В результате миграции разрушаются стенки капилляров и пор, проницаемость цементного камня увеличивается в десятки раз. Особенно значительные нарушения структуры наблюдаются при температурах твердения –2 и –5 °С. Значительное количество воды замерзает уже при температурах 0...–2 °С, что сопровождается объемным расширением и приводит к возникновению кристаллизационного давления. По данным автора [8], эта величина в зависимости от температуры окружающей среды (от –2 до –6 °С) изменяется от 17 до 57 МПа. В некоторых случаях оно в 3–10 раз выше критического сминающего давления, характерного для наиболее распространенных типоразмеров труб, используемых в кондукторах, промежуточных и эксплуатационных колоннах, и поэтому может привести к смятию колонн. Об этом свидетельствуют данные анализа нарушений сплошности колонн месторождений севера Тюменской области. Установлено, что около 60 % случаев смятия приходится только на эксплуатационные колонны, реже смятыми оказывались остальные (промежуточные) колонны (22 %), совместно с эксплуатационными – 17 %. Места нарушения сплошности колонн в большинстве случаев отмечены в интервалах цементирования от 3 до 230 м. Температура окружающих пород во время смятия составляла –3...–5 °С.

Устойчивость крепи к воздействию сминающих давлений определяется структурой порового пространства и прочностью скелета цементного камня, которые в большей мере зависят от гидравлической активности вяжущего. Анализ баланса масс и структуры порового пространства сформированного це-

ментного камня показал, что при водоцементном отношении v/c , равном 0.32–0.40, возможность фазовых переходов воды в лед значительно уменьшается. Поэтому полагаем, что для цементирования в интервалах отрицательных температур обязательным является применение тампонажных растворов с пониженным водосодержанием.

При отрицательных температурах замедляются процессы растворения и перехода в раствор алюминатных составляющих портландцемента, а также гидролиз участков клинкерных зерен с повышенной поверхностной энергией. Снижение активности алюминатных составляющих и, соответственно, их влияния на формирование структуры цементного камня объясняется их взаимодействием с сульфатом кальция. Последний, взаимодействуя с алюминатами кальция, образует гидросульфоалюминаты кальция, которые адсорбируются на зернах двух- и трехкальциевого силикатов с образованием экрана, ограничивающего доступ воды. Кроме того, из раствора преждевременно удаляются трехвалентные ионы, что замедляет коагуляцию и, следовательно, твердение тампонажного раствора. Теплота гидратации алюминатов кальция не отводится, а это также приводит к снижению активности твердения тампонажных растворов на основе портландцементов. В связи с этим необходимо решить проблему вывода сульфатов кальция из состава портландцемента и разработать состав безгипсового вяжущего для приготовления раствора с пониженным водосодержанием, отвечающего требованиям разобшения ММП. Применение же для цементирования скважин раствора на основе только клинкера портландцемента ограничено из-за усадки камня и плохой прокачиваемости раствора.

Для устранения усадки, появляющейся при удалении гипса, требуется введение других расширяющих добавок. Известно, что такими добавками могут быть вещества, содержащие оксид кальция [9, 10]. Теоретически в качестве последнего можно использовать обожженный твердый отход содового производства, а также мелкие отходы гашения (МОГ) извести благодаря наличию в них $CaO_{акт}$, $CaO_{своб}$, MgO . Исходя из химико-минералогического состава твердого отхода, можно

предположить, что при термической обработке (обжиг при температурах 700–1100 °С) произойдет диссоциация карбоната кальция с образованием CaO , CO_2 . Далее оксид кальция будет взаимодействовать с кремнеземом, содержащимся в самом твердом остатке и дополнительно введенным, что приведет к образованию силикатов кальция (вероятнее всего, двухкальциевого силиката). Избыток оксида кальция будет способствовать объемному расширению твердеющей системы, повышению седиментационной устойчивости, а избыток двухкальциевого силиката и кремнезема – повышению термостойкости формирующегося камня. Температура обжига не должна превышать 950 °С, поскольку при более высоких температурах происходит рост кристаллов оксида кальция, уменьшается удельная поверхность, снижается гидравлическая активность.

Важнейшим фактором, влияющим на прочность камня при раннем замораживании, является показатель водоцементного отношения. Установлено [7], что с увеличением водоцементного отношения (от 0.44 до 0.82) при замерзании раствора резко возрастает интенсивность образования прожилок льда (от 0.68 до 28.3 мм² на 1 см² образца). Показано [11–13], что при $v/c = 0.40$ и полной гидратации вяжущего образование льда в структуре цементного камня исключено. Поскольку при приготовлении тампонажных растворов для обеспечения прокачиваемости, как правило, отношение v/c принимается равным 0.50, то в цементном камне будут формироваться капиллярные поры, в которых часть свободной воды адсорбирована на поверхности твердой фазы, а оставшаяся часть находится в свободном виде и способна превращаться в лед. Чем меньше водосодержание, тем (при меньшей степени гидратации) меньше капиллярная пористость образованной структуры. В то же время уменьшение водосодержания в составе тампонажного раствора приводит к понижению его подвижности.

Для обеспечения необходимой подвижности (растекаемости) тампонажного раствора и снижения энергоемкости процесса помола предложено вводить в сырьевую смесь и

в жидкость затворения добавки – пластификаторы. Учитывая, что последние, как правило, представляют собой ПАВ, то для смягчения побочных воздействий (повышения сроков схватывания, снижения прочностных показателей и т. д.) и понижения температуры замерзания жидкости затворения нами предложено комбинировать пластификаторы с электролитом. Анализ имеющейся информации по пластифицирующим реагентам и электролитам, их воздействию на кинетику твердения, на свойства раствора и камня позволил предложить в качестве пластификаторов лигносульфонат типа ЛСТМ-2, получаемый модифицированием ЛСТ водорастворимой мочевиноформальдегидной смолой типа КС35, и нитрилтриметиленфосфоновую кислоту (НТФ). Этот выбор обусловлен также и их способностью оказывать упрочняющее воздействие на тампонажный камень. В качестве электролита предложено использовать кальцинированную соду [12]. Этот тампонажный материал получил название “Цемент низкотемпературный, седиментационно-устойчивый, безусадочный” (ЦНУБ). Тампонажный материал и раствор на его основе имеют следующий состав:

- клинкер портландцемента (90 %) и обожженный твердый остаток отходов содового производства или мелкие отходы гашения извести (10 % от содержания клинкера);

- пластифицирующая добавка НТФ (0.1–0.13 % от массы сухой смеси);

- электролит – кальцинированная сода Na_2CO_3 (3.8–5 % от массы сухой смеси).

Физико-механические, рентгенографические и термографические исследования свойств разработанного тампонажного материала раствора и камня показали, что при отсутствии гипсового компонента процессы твердения при низких положительных и отрицательных температурах протекают более интенсивно по сравнению с растворами на основе портландцемента. Степень гидратации образцов, твердеющих при -5°C , в возрасте 2, 7 и 28 сут составила для ЦНУБ 12.7, 14.2, 18.5 %, для портландцемента – 3.85, 4.10, 4.32 % соответственно.

Более интенсивный характер твердения ЦНУБ предопределяет и повышенные его прочностные показатели. Предел прочности

при изгибе камня из безгипсового вяжущего при температуре твердения -5°C в возрасте 2 сут составляет 1.4 МПа и увеличивается к 28 сут до 2.7 МПа. Для камня из тампонажного портландцемента при этих же условиях твердения прочностные показатели в 2–4 раза меньше. Водоотделение раствора из ЦНУБ не превышает 2 % благодаря низкому водосодержанию и присутствию обожженного твердого остатка.

Формирование камня на начальной стадии твердения идет с образованием гидроалюминатов и гидрокарбоалюминатов. На более поздних стадиях появляются гидросиликаты кальция. Структура порового пространства камня при отрицательных температурах твердения преимущественно представлена порами размером 0.1–1 мкм. Суммарная пористость образцов, твердеющих при -5°C , составляет $197 \times 103 \text{ м}^3/\text{кг}$ через 2 сут твердения и уменьшается до $0.154 \times 103 \text{ м}^3/\text{кг}$ через 28 сут, тогда как те же показатели для образцов из тампонажного портландцемента выше в 1.7 и 1.9 раза соответственно.

С увеличением температуры твердения и возраста образцов пористость изменяется незначительно. Исследованиями изменения структуры порового пространства в зависимости от температуры и сроков твердения выявлено, что перераспределение идет в сторону увеличения количества пор меньшего размера. Более высокая морозостойкость камня по сравнению с применяемыми в этих условиях тампонажными портландцементами с добавками хлорида кальция и цементом тампонажным низкотемпературным (ЦТН) обусловлена составом продуктов твердения и структурой порового пространства.

Установлено, что коэффициент теплопроводности камня из тампонажного раствора предложенной рецептуры в 1.4–1.5 раза ниже, чем у камня из тампонажного портландцемента. Тепловыделение растворов практически одинаково, причем основное количество тепла у первого выделяется на ранней стадии твердения. Твердение безгипсового раствора сопровождается объемным расширением до 0.23 %.

Важной характеристикой изолирующей способности материала является плотность контакта цементного кольца с металлом обсад-

ной колонны и породами. Установлено, что сила сцепления цементного кольца с обсадной колонной через 2 сут при температуре твердения – 5 °С составила 0,17 МПа и к 28 сут увеличилась до 1,45 МПа, в то время как сдвиговое усилие камня из тампонажного портландцемента с добавкой 10 % хлористого кальция при этих же условиях твердения в возрасте 2 сут отсутствует, а в возрасте 7 и 28 сут составляет только 0,8 и 0,75 МПа соответственно.

Внедрение тампонажного материала ЦНУБ проведено в ПО “Арктикморнефтегазразведка” на месторождениях Песчаноозерское, Русановское, Штокмановское, где температура в интервале цементирования (0–600 м) составляла от –2 до +15 °С. По данным акустической цементометрии, доля интервалов с категорией сцепления цементного камня с обсадной колонной “хорошее” возросла до 50–60 % по сравнению с 6–16 % в скважинах, зацементированных тампонажным портландцементом с ускорителем сроков схватывания – хлоридом кальция.

Таким образом, результаты промышленных испытаний безгипсовых тампонажных материалов подтвердили их эффективность.

Результаты исследований показали, что использование отходов содового производства для улучшения физико-механических свойств тампонажных растворов эффективно и целесообразно. На их основе предложены добавки к тампонажным растворам, оптимизирован состав, изучены свойства раствора и полученного из них камня. Показаны преимущества предложенной рецептуры раствора по сравнению с традиционными составами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. А. Фролов, Совершенствование технических средств и технологий для цементирования газовых скважин месторождений Крайнего Севера, изд. Тюм-ГНГУ, Тюмень, 2000, 164 с.
- 2 В. П. Овчинников, В. Г. Кузнецов, Комплексное освоение нефтегазовых месторождений юга Западной Сибири: Тез. докл. науч.-практ. конф., Тюмень, 1995, с. 61.
- 3 K. Fujii, W. Kondo, T. Watanabe, *Cement – Kalk – Gips*, 2 (1970).
- 4 Ф. Вавржин, Влияние химических добавок на процессы гидратации и твердения цемента, VI Междунар. конгресс по химии цемента, Стройиздат, Москва, 1976.
- 5 Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, *Строительные материалы*, 1 (1960).
- 6 Н. П. Стукалов, Е. П. Андреева, П. А. Ребиндер, *Коллоид. журн.*, 6 (1969) 31.
- 7 А. И. Булатов, Формирование и работа цементного камня в скважине, Недра, Москва, 1990, 406 с.
- 8 С. Я. Пустильник, Исследования условий возникновения высокого давления на обсадную колонну и определение его возможных значений на скважинах в зоне многолетнемерзлых пород, изд. ГНИ, Грозный, 1979, 22 с.
- 9 Н. Х. Каримов, Разработка составов и технология применения расширяющихся тампонажных материалов для цементирования глубоких скважин в сложных геологических условиях, изд. УНИ, Уфа, 1986, 49 с.
- 10 Н. Х. Каримов, В. С. Данюшевский, Ш. М. Рахимбаев, Разработка рецептур и применение расширяющихся тампонажных цементов, изд. ВНИИОЭНГ, Москва, 1980, с. 50.
- 11 П. Я. Зельцер, РНТС. Бурение, изд. ВНИИОЭНГ, Москва, 1985, т. 5, с. 7.
- 12 В. П. Овчинников, А. А. Фролов, А. А. Шатов и др., Солевые и тампонажные композиции на основе вторичных материальных ресурсов производства соды, Недра, Москва, 2000, 241 с.
- 13 В. П. Овчинников, Разработка специальных тампонажных композиций и технологии подготовки ствола скважины для разобобщения пластов в различных термобарических условиях, изд. УНИ, Уфа, 1992, 456 с.