



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

В. И. Зварыгин

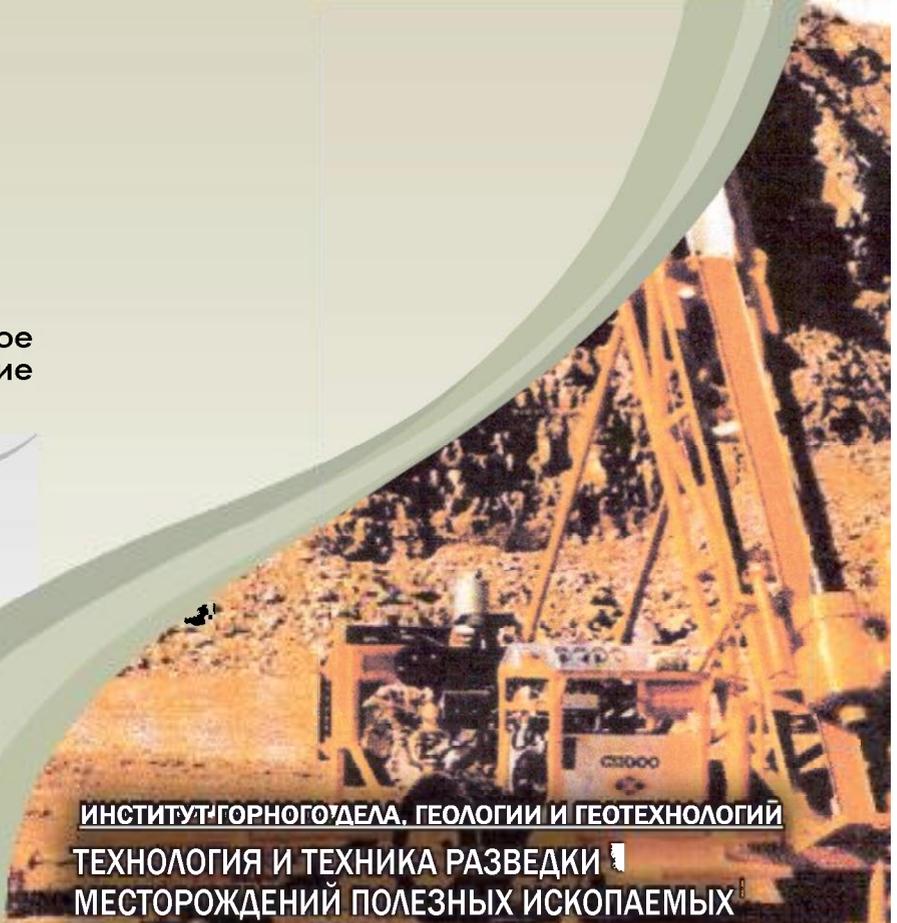
ТАМПОНАЖНЫЕ СМЕСИ

Учебное
пособие

УМО



ИНСТИТУТ ГОРНОГО ДЕЛА, ГЕОЛОГИИ И ГЕОТЕХНОЛОГИЙ
ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКА РАЗВЕДКИ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ



Министерство образования и науки Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

В. И. Зварыгин

ТАМПОНАЖНЫЕ СМЕСИ

Рекомендовано Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»» в качестве учебного пособия для студентов специальности 130102.65 «Технология геологической разведки» специализации «Технология и техника разведки месторождений полезных ископаемых» (рег. № 2721 от 24.02.2014)

Красноярск
СФУ
2014

УДК 655.257.122(07)
ББК 33.131.043я73
3-426

Зварыгин, В. И.

3-426 Тампонажные смеси : учеб. пособие / В. И. Зварыгин. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2014. – 216 с.
ISBN 978-5-7638-3004-0

Приведены сведения о функциях, назначении и составе тампонажных смесей. Рассмотрены физические и химические свойства цементов. Изложена теория твердения цементных растворов. Описаны свойства тампонажных смесей, способы регулирования их параметров и приборы для измерения их качественных характеристик. Рассмотрены прочностные свойства тампонажного камня, свойства неорганических цементов и органических тампонажных смесей, предназначенных для тампонирования скважин в различных геологических условиях, а также технологии тампонирования и конструкции тампонажного оборудования.

Предназначено для студентов специальности 130102.65 «Технология геологической разведки» специализации «Технология и техника разведки месторождений полезных ископаемых».

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 655.257.122(07)
ББК 33.131.043я73

ISBN 978-5-7638-3004-0

© Сибирский федеральный университет, 2014

ВВЕДЕНИЕ

В процессе бурения неустойчивых горных пород возникают различного рода геологические осложнения и связанные с ними аварии, вызывающие значительные затраты физического и умственного труда, времени, денежных и материальных средств.

Устойчивость горных пород в скважинах обусловлена главным образом геологическими особенностями горных пород и технологией бурения. Нарушение устойчивости стенок скважин наблюдается чаще всего в породах со слабыми связями между ее частицами, зернами и отдельными элементами: набухающих глинах, песках, дробленых породах.

При нарушении естественных условий залегания, обнажения пород, насыщения пород, воздействия на них вибраций и ударов бурильной колонны указанные породы теряют устойчивость, обваливаются, осыпаются, набухают. Трещины, пустоты в горных породах приводят к потерям промывочной жидкости, самозаклиниваниям керна, ухудшению качества опробования скважин.

Для возможности дальнейшего бурения скважин в этих породах требуются специальные работы по закреплению их стенок в неустойчивых породах или кольматации трещин в устойчивых скальных породах.

В настоящее время для предупреждения и ликвидации осложнений в скважине используют разнообразные способы в зависимости от типа осложнения и горной породы.

Все способы искусственного улучшения прочностных и водно-физических свойств горных пород можно разделить на три группы: стабилизацию, упрочнение и кольматацию осложненной зоны.

Стабилизацию стенок скважин проводят в процессе бурения с помощью специальных буровых растворов. Упрочнение горных пород – во время ремонта скважин (в случае возникновения осложнений) **тампонажными смесями** или приложением физических полей (повышенной или пониженной температуры, пропусканием электрического тока).

Среди способов упрочнения пород находят широкое применение следующие методы: цементирование, полимеризация, смолизация, битумизация, силикатизация и др.

Упрочнение неустойчивых горных пород производят твердеющими чаще всего цементными тампонажными смесями. Эффект от упрочнения пород стенок скважин достигается при условии учета всех технических и технологических факторов.

Кольматация трещин и пустот производится для предотвращения водопроявлений водоносных пластов и поглощений промывочных жидкостей при бурении скважин в трещиноватых скальных породах. Для кольматации трещиноватой зоны используют как вяжущие (твердеющие и нетвердеющие) материалы, так и различные наполнители. Требования к прочностным характеристикам таких материалов (тампонажной смеси) значительно ниже, чем к материалам (тампонажной смеси) для упрочнения неустойчивых горных пород.

Правильный, грамотный выбор рецептур тампонажных смесей, соответствующих горно-геологическим условиям, своевременное их использование позволяют снизить непроизводительные затраты труда, времени и средств, повысить производительность труда и своевременную сдачу месторождения в эксплуатацию.

За основу для написания данного учебного пособия был принят действующий учебник Л. М. Ивачева «Промывочные жидкости и тампонажные смеси». В соответствии с совершенствованием производственных процессов и получением новых научных исследований внесены некоторые изменения и дополнения. Для повышения научно-практического кругозора студентов и вследствие необходимости разведки глубоких горизонтов, в учебное пособие добавлен ряд эффективных цементов и тампонажных смесей, применяющихся при бурении глубоких скважин на нефть и газ. Это труды различных производственных организаций и научно-исследовательских институтов, занимающихся бурением глубоких скважин. Это труды, в первую очередь, А. И. Булатова и В. С. Данюшевского.

ТАМПОНАЖНЫЕ СМЕСИ: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. Функции тампонажных смесей

В процессе бурения неустойчивых горных пород возникают различного рода геологические осложнения и связанные с ними аварии, вызывающие значительные затраты физического и умственного труда, времени, денежных и материальных средств.

Устойчивость горных пород в скважинах обусловлена главным образом геологическими особенностями горных массивов и технологией бурения. Нарушение устойчивости стенок скважин наблюдается в основном в породах со слабыми связями частиц, зернами и отдельными элементами: набухающих глинах, песках, дробленых породах.

При нарушении естественных условий залегания: обнажении пород, насыщении пород водой, воздействии на них вибрации и ударов бурильной колонны – указанные породы теряют свою устойчивость: обваливаются, осыпаются, набухают. Трещины, пустоты приводят к потерям промывочной жидкости, самозаклиниванию керна в колонковой трубе, ухудшению качества опробования скважины.

Для возможности дальнейшего бурения скважин в этих породах требуются специальные работы по закреплению их стенок, их кольматации – тампонированию скважин. Тампонирование скважин производят тампонажными смесями.

Тампонажные смеси (от слова тампон – пробка, затычка) – это вяжущие системы, предназначенные для заполнения трещин и пустот с основной целью закрепления неустойчивых, дробленых горных пород и предотвращения потерь промывочной жидкости при бурении скважин.

Помимо основного назначения закрепления стенок скважин и предотвращения потерь промывочной жидкости тампонажные смеси должны выполнять следующие функции.

1. Изоляция пластов твердых полезных ископаемых от проникновения подземных и поверхностных вод, а также пластов жидких и газообразных полезных ископаемых друг от друга.
2. Ликвидация водо-, газо- и нефтепроявления.
3. Закрепление обсадных труб технической и эксплуатационной колонн.
4. Защита обсадных труб от коррозии, повышение их устойчивости к внешним и внутренним нагрузкам.

5. Закрепление стенок скважин от обрушений при их ликвидации.

6. Создание водонепроницаемых тампонажных завес вокруг строящихся стволов шахт и метро.

Тампонажные смеси – это структурированные дисперсные системы, в которых в качестве дисперсной фазы выступают гидрофильные тонкодисперсные частицы (структурообразователи), а в качестве дисперсной среды – вода (реже неполярные жидкости).

Под воздействием гидрофильной поверхностной энергии частиц вокруг каждой из них образуется плотный гидратный (адсорбированный) слой с повышенной прочностью (гидраты). Совокупность таких гидратов и называется структурой тампонажной смесью.

Структурообразователи должны обладать высокой гидрофильностью (полярностью), для активного их взаимодействия с молекулами воды.

Гидрофильность структурообразователя определяют по наличию в частицах гидрофильных функциональных групп атомов с высокой электроотрицательностью отрицательно заряженных атомов (таких как О – кислород с электроотрицательностью 3,5; азот с электроотрицательностью 3). Гидрофильность можно определить по формуле

$$E = \left(\frac{n\Theta_1 - \Theta_2}{3} \right),$$

где Θ_1 – электроотрицательность отрицательно заряженных атомов; Θ_2 – электроотрицательность положительно заряженных атомов функциональной группы цементных частиц.

В качестве структурообразователей чаще всего используют цементы.

1.2. Требования к тампонажным смесям

Тампонажные смеси должны легко прокачиваться насосами и сохранять текучесть в течение времени, необходимого для закачивания смеси. После закачивания в скважину смеси должны быстро загустевать и твердеть, проникать в любые поры и трещины, но в то же время не растекаться, быть устойчивыми и стабильными, обладать хорошей сцепляемостью с горными породами и обсадными трубами, быть восприимчивыми к обработке при регулировании свойств смеси, не растворяться в пластовых водах, не растворять горные породы стенок скважин, быть термостойкими и стойкими к агрессии пластовых вод, при твердении не давать усадки, после твердения быть водонепроницаемыми, иметь небольшую чувствительность к перемешиванию, быть инертными по отношению к промывочным жидкостям, допускать комбинации с другими растворами, легко смываться

с технологического оборудования и инструмента, легко разбуриваться, не быть токсичными.

Сырье для приготовления тампонажных смесей должно быть недефицитным и недорогим, не должно ухудшать свои свойства при хранении.

Получить тампонажные смеси, удовлетворяющие всем требованиям, невозможно. При удовлетворении тех или иных требований необходимо следить за тем, чтобы соблюдались другие.

1.3. Способы упрочнения, кольматации стенок скважин и тампонирования

Наиболее распространенными способами упрочнения горных пород в скважинах являются цементация, силикатизация, а для кольматации трещиноватых зон, кроме того, глинизация и битумизация.

В зависимости от геологических и гидрогеологических условий в современной практике бурения скважин для упрочнения стенок скважин используют следующие способы:

- в скальных карстовых, сильнотрещиноватых, трещиноватых и слаботрещиноватых породах – цементацию;
- в скальных тонкотрещиноватых и пористых водоносных породах – смолизацию и силикатизацию;
- в крупнообломочных и гравийно-галечниковых водоносных породах – цементацию;
- в рыхлых мелкообломочных и песчаных водоносных породах – смолизацию и силикатизацию.

Для кольматации трещиноватых, но устойчивых пород с целью снижения водопроницаемости применяют:

- в скальных кавернозных и трещиноватых породах – глинизацию и горячую битумизацию;
- в скальных тонкотрещиноватых породах – силикатизацию;
- в крупнообломочных и гравийно-галечниковых породах – глинизацию и горячую битумизацию;
- в рыхлых мелкообломочных и песчаных породах – силикатизацию.

Наиболее освоенным и распространенным как для закрепления горных пород, так и для кольматации трещин в скважинах получил **способ цементации**. Основные его преимущества заключаются в технологической простоте, удобстве применения и высокой надежности способа. Этот способ более экономичен по сравнению с другими. Цементация осложненной зоны успешно применяется при тампонировании трещин с раскрытием более

0,1 мм и скорости фильтрации подземных вод по трещинам до 600 м/сут при любых гидростатических напорах.

Способ смолизации применяют для укрепления стенок скважин и повышения водонепроницаемости мелкообломочных и песчаных, а также тонкотрещиноватых и пористых скальных пород.

Этот способ заключается в нагнетании в трещины и поры растворов смол (в основных карбамидных) с последующим отверждением их растворами кислот. Горная порода приобретает достаточно высокую прочность порядка 20–40 кгс/см².

Водные растворы карбамидных смол имеют низкую вязкость, близкую к вязкости воды, что обеспечивает высокую проникающую способность и позволяет закреплять водоносные пески с коэффициентом фильтрации менее 2 м/сут. Горные породы, закрепленные карбамидными смолами, имеют высокую стойкость в кислых средах с рН = 3–6 и в щелочных средах с рН = 8–13.

Способ силикатизации применяют для укрепления и повышения водонепроницаемости скальных тонкотрещиноватых и пористых пород, а также рыхлых мелкообломочных, песчаных пород. Он заключается в нагнетании в трещины и поры осложненной зоны одного или двух растворов. При однорастворной силикатизации производят нагнетание силиката натрия с добавкой фосфорной или кремнийфтористоводородной кислоты. При двурстворной силикатизации производят поочередное нагнетание в трещины и поры породы растворов силиката натрия и хлористого кальция. Время гелеобразования (твердения) в зависимости от концентрации растворов от 1 до 16 часов.

Двухрастворную силикатизацию применяют для закрепления песков с коэффициентом фильтрации от 2 до 80 м/сут, а однорастворную – для закрепления песчаных пород-плывунов с коэффициентом фильтрации от 0,5 до 2 м/сут. Этот способ нельзя использовать при наличии углекислотных подземных вод из-за их агрессии.

Способ глинизации заключается в нагнетании в трещины и пустоты осложненной зоны глинистых или чаще глиноцементных суспензий с наполнителями и другими добавками, улучшающими свойства и ускоряющими их коагуляцию. Этот способ широко распространен при кольматации трещин в тех случаях, когда требуется только предотвратить потерю промывочной жидкости без крепления стенок скважин.

Способ горячей битумизации дает хорошие результаты при кольматации трещин и пор трещиноватых и гравийно-галечниковых пород для предотвращения потерь промывочной жидкости. При этом способе в поры и трещины через скважину нагнетают разогретый до 200 °С битум, доставленный в контейнерах. Для сохранения высокой температуры битума при нагревании используют специальные устройства для электроподогрева.

Способ можно рекомендовать при высоких скоростях фильтрации подземных вод (более 600 м/сут) и при высокой их агрессивности.

Недостатки способа: большая усадка при остывании битума, способность течь при длительном воздействии напорных подземных вод с давлением свыше 4 кгс/см², трудность проникновения битума в мелкие трещины шириной менее 0,2 мм, сложность применяемого оборудования, трудность разбуривания битума, прилипаемость к инструменту.

Помимо этого, в практике бурения для кольматации трещин применяют различные **полимеры, скоагулированные электролитами**, и ряд комбинаций перечисленных выше способов тампонирования.

К способам упрочнения горных пород, основанных на влиянии физических полей, относят электрохимическое упрочнение, замораживание и обжиг.

Электрохимическое упрочнение глинистых пород основано на использовании постоянного электрического тока, пропускаемого через эти породы и глиноцементные тампонажные смеси. При пропускании тока в тампонажной смеси происходят различные процессы: электролиз, электроосмос и другие.

В результате коагуляции частиц и их кристаллизации образуется прочная масса. Способ тампонирования заключается в следующем. В скважину на бурильных трубах опускают колонковые трубы длиной, соответствующей мощности осложненной зоны. В затрубное пространство нагнетают тампонажную смесь. Производят электрообработку смеси. При этом трубы перемещают вверх и вниз на небольшое расстояние. Полярность электрода-трубы меняется через 15–20 мин; продолжительность электрообработки 1 ч.

Термическое упрочнение горной породы производят в песках и глинистых породах за счет их плавления и спекания. Существует два способа термического упрочнения. Первый заключается в нагнетании в пористую породу горячего воздуха, нагретого до 600–900 °С в специальных агрегатах. При температуре 700–900 °С породы приобретают свойства кирпича. Радиус упрочнения вокруг скважины 1–1,5 м. Вторым способом заключается в сжигании в скважине горючих материалов. Порода, упрочненная таким способом, в 2–3 раза повышает свою прочность.

Плывуны можно упрочнять электроплавлением с помощью электронагревателя, спускаемого в скважину и создающего температуру в скважине через 10 мин до 2 500 °С. Прочность горной породы увеличивается до 430 кгс/см².

Замораживание применяют, когда водонасыщенным породам требуется создать временную прочность и водонепроницаемость.

Сущность метода заключается в использовании охлажденного до –10(–20) °С агента – хладоносителя (неполярной жидкости, газа), кото-

рый, циркулируя в скважине, замораживает насыщенную водой горную породу.

В качестве хладоносителя в США находит применение керосин, охлажденный сухим льдом до температуры $-8(-10)$ °С. В отечественной практике используют жидкий азот с температурой -196 °С, транспортируемый в зону осложнения в теплоизолированной желонке.

В Красноярском филиале Сибирского научно-исследовательского института геологии, геофизики и минерального сырья разработан **термохимический способ** изоляции проницаемых пластов, заключающийся в закачивании в поглощающий горизонт термосолевых составов, которые, остывая в пласте до температуры кристаллизации смеси, закупоривают каналы ухода бурового раствора.

Термосолевые составы относятся к истинным растворам и обладают высокой проникающей способностью, отличаются технологичностью и простотой приготовления, состоящей из растворения хлористого кальция и добавки (полимерной или сульфатной) в воде. Полимеры (КМЦ или ПАА) и сульфат алюминия добавляют в раствор хлористого кальция для повышения прочности и устойчивости к размыву и растворению кристаллогидратов хлористого кальция.

При растворении хлористого кальция температура раствора повышается до 70 °С и выше. Тампонажный состав: $56,5$ % CaCl_2 , $32,9-41,4$ % воды с добавкой полимера (КМЦ – $2,8$ % или ПАА – $2,1$ %) или сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – $4,4$ %. После кристаллизации хлористого кальция состав характеризуется полным отсутствием свободной (несвязанной) воды, а образующийся тампонажный камень устойчив к размыванию и растворению промывочными жидкостями.

Тампонажные смеси, как и все дисперсные системы, состоят из дисперсной твердой фазы и дисперсионной среды. В качестве дисперсной фазы применяют различные вяжущие материалы: **неорганические** (цемент, гипс, известь, глина, силикаты натрия) и **органические** (синтетические смолы, латексы, полимеры, битумы). В качестве дисперсионной среды обычно используют **воду**, очень редко – углеводородные жидкости.

Для регулирования свойств тампонажных смесей используют различные добавки: для изменения плотности – утяжеляющие и облегчающие добавки; для повышения закупоривающей способности – наполнители; для увеличения прочности камня и уменьшения расхода вяжущих материалов минеральные добавки; для регулирования сроков схватывания ускорители и замедлители схватывания; для повышения текучести – пластификаторы (разжижители); для стабилизации – полимеры и т. д.

Глава 2

СОСТАВ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

2.1. Цементы

Цемент – порошкообразный структурообразователь, при смешивании с водой способный образовывать гидрофильную структуру, которая с течением времени кристаллизуется в виде камня.

Наибольшее распространение для тампонирувания (кольматации) трещиноватой зоны и закрепления неустойчивых дробленых стенок скважин в практике разведочного бурения получили цементные растворы на базе портландцемента, глиноземистого, гипсоглиноземистого, известково-кремнеземистого и шлакового цемента.

Портландцемент (название произошло по местности в Англии) – структурообразователь, вещество гидравлического твердения, как и многие структурообразователи промывочных жидкостей, приготовленное из смеси глины и извести.

Портландцемент занял ведущее положение среди вяжущих веществ вследствие хорошего сочетания следующих строительно-технических свойств:

- сравнительно высокой скорости твердения при достаточно большом времени сохранения подвижности после смешения с водой;
 - высокой водостойкости, способности твердеть как на воздухе, так и под водой;
 - способности твердеть с соответствующей требованиям скоростью в широком диапазоне температур окружающей среды;
 - хорошей сочетаемостью с различными наполнителями и арматурой, способностью прочно сцепляться с разнородными по физико-химической природе поверхностями, в том числе со сталью;
 - значительной долговечностью затвердевшего материала при разнообразных условиях окружающей среды.
- доступностью сырьевой базы и наличием технологии, обеспечивающей возможность организации крупнотоннажного, полностью механизированного производства.

Цемент, как и другие структурообразователи, должен быть тонкодисперсным гидрофильным, хорошо растворяться в воде – для этого содержать много кислорода. Поэтому сырье (глину, известняк и другие добавки) обжигают и полученную смесь (клинкер) тонко измельчают. При этом об-

разуются кислородосодержащие соединения – оксиды: CaO ; SiO_2 ; Al_2O_3 . Полученные оксиды взаимодействуют друг с другом, образуя минералы.

Разложение глины начинается при температуре 100 градусов и заканчивается при 600 градусах. В первую очередь в реакцию вступают оксиды алюминия, железа и кальция, образуя твердый раствор. По мере повышения температуры этот твердый раствор связывает все большее количество CaO в четырехкальциевый алюмоферрит 4CaOAl_2 . При температуре 1 200 градусов – трехкальциевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Присоединение CaO к SiO_2 происходит при температуре 900–1 100 градусов, и при температуре 1 250 градусов образуется двухкальцевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. При температуре 1 420–1 470 в расплавленной массе образуются трехкальцевый силикат $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и трехкальцевый алюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. После обжига смесь быстро охлаждают. Часть расплава не успевает раскристаллизоваться и застывает в виде стекла. В нем остается не раскристаллизованным весь алюмоферрит и часть трехкальцевого алюмината.

Минеральный состав портландцемента (после обжига): алит $3\text{CaOSiO}_2(\text{C}_3\text{S})$; белит $2\text{CaOSiO}_2(\text{C}_2\text{S})$; трехкальцевый алюминат $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A})$; четырехкальцевый алюмоферрит $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{C}_4\text{AF})$ и некоторые другие минералы. Основу портландцемента составляют алит и белит (75 %), остальных минералов менее 25 %.

Алит существует в нескольких полиморфных модификациях, в виде моноклинных или трехклинных кристаллов, но чаще других образуется моноклинная модификация, в которой содержатся преимущественно MgO и Al_2O_3 .

Под микроскопом, при рассматривании полированных шлифов клинкера в отраженном свете, алит обнаруживается в виде сравнительно крупных кристаллов гексогональной или призматической формы (рис. 2.1).

Двухкальцевый силикат известен в нескольких полиморфных модификациях. При высокой температуре он существует в α -, α' - и β -модификациях. При медленном охлаждении они переходят в γ -модификацию. Благодаря быстрому охлаждению в портландцементном клинкере двухкальцевый силикат фиксируется большей частью в β -модификации, содержащей примеси оксидов марганца, хрома, серы, фосфора. Может сохраниться также высокотемпературная α -модификация, содержащая примесь оксида калия.

Разновидность β -модификации двухкальцевого силиката, присутствующая в портландцементном клинкере, имеет минералогическое название белит. Разновидность β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, встречающаяся в природе в зонах контакта известняков с изверженными горными породами, называется ларнитом.

При медленном охлаждении β -модификация двухкальцевого силиката переходит в γ -модификацию. Переход сопровождается увеличением объема вещества на 12 % (плотность β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ равна 3 400 кг/м³, плот-

ность $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ составляет $2\,980\text{ кг/м}^3$), что вызывает растрескивание как самих кристаллов двухкальциевого силиката, так и содержащего его материала.

Двухкальциевый силикат γ -модификации обладает значительно меньшей химической активностью, чем в β -модификации, поэтому в портландцементном клинкере переход $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ из β - в γ -модификацию крайне нежелателен. В современном портландцементном производстве он предотвращается быстрым охлаждением клинкера. Однако существуют шлаки ферросплавных производств, по химическому составу близкие к $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, которые при охлаждении рассыпаются в тонкий порошок вследствие перехода из β - в γ -модификацию. Этот порошкообразный шлак используется в качестве базового компонента высокотемпературных тампонажных материалов.

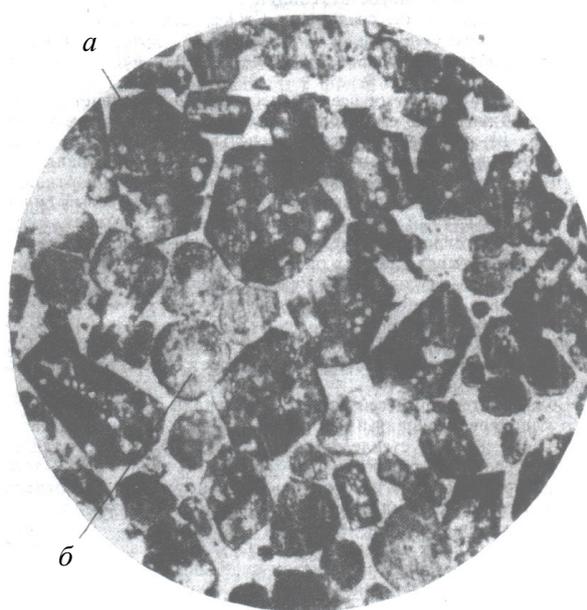


Рис. 2.1. Микрофотография шлифа портландцементного клинкера:
a – призматические кристаллы алита;
б – округлые кристаллы белита

Белит в портландцементном клинкере присутствует в виде округлых кристаллов, несколько меньших по размеру, чем кристаллы алита (рис. 2.1, *б*). Кристаллы трехкальциевого алюмината и алюмоферрита значительно меньше по размеру и встречаются в небольшом количестве среди клинкерного стекла, так как большая часть этих минералов не успевает выкристаллизоваться из расплава при быстром охлаждении клинкера. При минералогическом описании клинкера все эти фазы относят к промежуточному (между кристаллами алита и белита) веществу, которое иногда называют целлитом. В качестве примесей в алюминате присутствуют оксид натрия, хлорид кальция, оксиды магния и хрома. Оксид серы также может связываться с алюминатом.

В алюмоферритах в качестве примесей содержатся оксиды марганца, фосфора, в стекловидной фазе растворена большая часть оксида магния.

Массовая доля отдельных минералов в портландцементном клинкере колеблется в следующих пределах (%): 40–60 алита; 15–35 белита; 2–6 $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$; 4–13 алюмоферрита; 5–15 стекловидной фазы.

Алит – важнейший минерал портландцементного клинкера. Он обеспечивает главное качество портландцемента – быстрое твердение при умеренно быстром схватывании.

Белит вступает в реакцию с водой значительно медленнее. При температуре, близкой к средней (20 °С), его реакция с водой продолжается много лет. Это важный фактор долговечности затвердевшего цементного камня, благодаря этому поддерживается благоприятный для его стабильности состав поровой жидкости и сохраняются условия для ликвидации микротрещин, появляющихся при механических и химических воздействиях.

При повышении температуры скорость химических реакций с водой у белита повышается в значительно большей степени, чем у алита и портландцемента (как высокотемпературный тампонажный материал, содержащий преимущественно белит, обладает лучшими технологическими свойствами и долговечностью, чем содержащий преимущественно алит).

Трехкальциевый алюминат обладает наибольшей химической активностью, его присутствие в значительных количествах ускоряет схватывание и твердение портландцементного раствора при низких температурах и способствует быстрому химическому связыванию большого количества воды, а также интенсивному тепловыделению. Поэтому в условиях низких температур желательное повышение его содержания, при более высоких температурах – нежелательно. При повышенном содержании трехкальциевого алюмината ослабляется устойчивость затвердевшего цементного камня в средах, содержащих сульфаты и сероводород.

Алюмоферрит также влияет на свойства портландцемента, как и алюминат, но его химическая активность значительно меньше и снижается с увеличением содержания Fe_2O_3 в алюмоферритном твердом растворе. В соответствии с этим его влияние на ускорение схватывания и тепловыделение меньше, а повышение содержания алюмоферрита за счет выделения алюмината повышает сульфатостойкость затвердевшего тампонажного материала.

Стекловидная фаза оказывает на свойства портландцемента такое же воздействие, как алюмоферрит, но его химическая активность выше. Химическая активность стекловидной фазы повышается при увеличении в ней отношения Al_2O_3/Fe_2O_3 .

Химический состав портландцемента: окись кальция CaO – 60–67 %; кремнезем SiO_2 – 17–25 %; глинозем Al_2O_3 – 3–8 %; окись железа Fe_2O_3 – 0,5–5 %; окись магния MgO – 0,1–5 %; сернистый ангидрид SO_3 – 0,3–1,0 %; окись калия и натрия K_2O+Na_2O – 0,5–1,5 %; окись титана TiO_3 – 0,2–0,5 %; окись фосфора P_2O_3 – 0,1–0,3 %;

Преобладающим компонентом портландцемента является окись кальция. Окись кальция под влиянием кремнезема и воды способна кри-

сталлизоваться с образованием минерала портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, окись кальция вместе с кремнеземом и водой может кристаллизоваться в виде кристаллогидратов силикатов кальция.

Кремнезем способствует образованию портландита, силикатов кальция и алюминия, придает цементу гидравлические свойства, т. е. возможность кристаллизоваться (твердеть) в воде в виде названных выше минералов (портландта и кристаллогидратов силикатов кальция). Глинозем совместно с окисью кальция и воды образует кристаллогидраты трехкальциевого алюмината. Время кристаллизации этого минерала весьма незначительно, поэтому с увеличением его количества понижаются сроки схватывания (твердения) цемента.

Окись железа несколько снижает скорость кристаллизации (схватывания) глинозема.

Портландцемент (по гранулометрическому составу) включает фракции с разным размером частиц: менее 10 мкм – 30–45 %; 10–20 мкм – 10–20 %; 20–30 мкм – 10–20 %; 30–50 мкм – 10–20 %; более 50 мкм – 10–25 %.

Удельная поверхность обычного портландцемента 2 800–3 500 м²/г, плотность 3–3, г/см³, насыпная масса 1,2 г/см³. Выпускается портландцемент нескольких классов для холодных скважин (ХЦ) с температурой испытания 22±2 °С, для горячих скважин (ГЦ) с температурой испытания 75±3 °С для высокотемпературных скважин: ВЦА с температурой испытания 100+03 °С и давлением 30–50 МПа, ВЦБ с температурой испытания 125+3 °С и давлением 30–50 МПа и ВЦГ с температурой испытания 200+3 °С и давлением 50–100 МПа. Свойства портландцемента характеризуются его маркой, соответствующей пределу прочности при сжатии образцов цементного камня из смеси цемента и песка в соотношении 1:3 через 28 суток твердения раствора.

2.2. Разновидности цементов

Промышленность выпускает ряд разновидностей портландцемента: (пластифицированный, гидрофобный) и других типов цементов (известково-кремнеземистый, глиноземистый, шлаковый и т. д.).

Пластифицированный портландцемент содержит гидрофильные пластифицирующие добавки (понижители вязкости), что придает растворам повышенную текучесть, а камню повышенную морозостойкость, но у такого раствора замедленные сроки схватывания.

Гидрофобный портландцемент содержит гидрофобизирующие ПАВ, способные отталкивать воду и поэтому длительное время сохранять свои свойства при хранении.

Известково-кремнеземистый цемент представляет собой смесь гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с кварцевым песком или тонкодисперсным кремнеземом: диатомитом, трепелом, опокой.

Глиноземистый цемент получают из тонкого помола боксита и извести (40 % глинозема Al_2O_3 , 40 % окиси кальция CaO и 10 % окиси кремния SiO_2).

Шлаковые цементы получают путем тонкого помола доменных шлаков, которые состоят из окислов металлов, породы, футеровки доменных печей, флюсов, золы и других примесей.

В шлаках содержится мало окислов кальция, поэтому для улучшения свойств цемента в него вводят портландцементы и другие добавки. К разновидностям этих цементов относят шлакопортландцементы, сульфатошлаковый, известково-шлаковый, гипсошлако-глиноземистый и др.

Достоинства шлаковых цементов: низкая себестоимость, высокая прочность и коррозионная устойчивость камня.

В зависимости от пластового давления и плотности промывочной жидкости для приготовления тампонажной смеси применяют облегченный и утяжеленный тампонажные цементы.

Для повышения закупоривающей способности тампонажного раствора используют **волокнистый** цемент. С этой целью в тампонажный цемент добавляют 1–3 % наполнителя: хлопковых коробочек, асбеста слюды, бумагу и тростника.

Для повышения стойкости цемента к действию агрессивных подземных вод и плотности цементного камня с целью снижения усадки и водопроницаемости применяют **песчанистые** цементы совместного помола (ПЦС) и шлако-песчанистые цементы совместного помола (ШПЦС).

2.3. Жидкости затворения. Добавки. Буферные жидкости

В качестве жидкости затворения для приготовления цементных растворов обычно используют воду без вредных примесей с рН не менее 4, реже углеводородную жидкость (нефть, дизтопливо).

В нефтецементных растворах содержится 40–90 % (по массе от количества цемента) нефти или дизтоплива. Для повышения растекаемости в раствор добавляют 2 % ПАВ (димер, крезол, нафтафт кальция). При нагнетании такого раствора в трещиноватую зону пластовые воды вытесняют нефть, гидрофобные частицы цемента коагулируют, а затем затвердевают (кристаллизуются).

Преимуществом таких растворов является несхватываемость при отсутствии воды, что позволяет безопасно доставлять раствор на большие глубины.

Добавки

Для регулирования технологических параметров цементных растворов в него вводят различного рода добавки:

- облегчение цементных растворов производят облегчающими добавками;
- повышение плотности – утяжелителями;
- растекаемость регулируют понизителями вязкости;
- сроки схватывания – ускорителями и замедлителями схватывания;
- стабильность и водоотдачу раствора регулируют понизителями водоотдачи;
- проникаемость раствора в трещины и закупоривающую способность регулируют изменением статического напряжения сдвига или введением наполнителей;
- для повышения стойкости цементного камня к циклическим и постоянным нагрузкам используют армирующие добавки.

Буферные жидкости

Выбор вида буферной жидкости производят в лаборатории путем проверки ее совместимости с выбранным тампонажным раствором и применяющейся промывочной жидкостью.

Основное условие приемлемости буферного раствора – отсутствие изменения или несущественное изменение реологических свойств смеси в зоне контакта буферной жидкости с буровым раствором. Эта смесь не должна иметь пониженную растекаемость и меньшее время загустевания, чем тампонажный раствор.

Для предотвращения или снижения интенсивности смешивания буферной жидкости с контактирующим раствором в процессе их передвижения в затрубном пространстве необходимо, чтобы вязкость и плотность буферной жидкости превышали аналогичные параметры вытесняемой жидкости или, в крайнем случае, приближались к средним значениям указанных параметров разобшаемых жидкостей.

Для повышения эффективности очистки затрубного пространства от бурового раствора иногда применяют комплексные буферные жидкости: одна часть представлена жидкостью вытеснения, другая жидкостью с высокой физико-химической активностью.

Вид буферной жидкости в зависимости от назначения

Назначение буферной жидкости	Вид буферной жидкости
Разделение цементного раствора и бурового	Вода
Разделение цементного и бурового растворов, вытеснение бурового раствора с удалением глинистой корочки, использование в районах вечной мерзлоты	Эрозионная незамерзающая жидкость (вода + диэтиленгликоль + песок)
Удаление остатков бурового раствора и глинистой корки	1–2%-й водный раствор СС5 (КССБ)
То же	5%-й водный раствор NaOH
То же	5%-й водный раствор Na ₂ CO ₃
Удаление бурового раствора с высокой щелочностью из каверн и застойных зон в кольцевом пространстве.	Водный раствор кислого пирофосфата натрия
Повышение коэффициента вытеснения	7%-й водный раствор КМЦ
То же	Вязко-упругий разделитель на основе ПАА
То же	Эмульсии
То же при наличии зон осыпей и зон с АВПД	Утяжеленная жидкость на основе полимеров (вода + гипан + барит), плотность более 1,7 г/см ³
То же при наличии зон поглощений и гидро-разрыва	Аэрированная жидкость (вода + ПАВ + воздух + песок + цемент)
Отверждение глинистой корки	35–70%-й раствор ортофосфатной кислоты

Многообразие геолого-технических условий бурения, буровых и тампонажных растворов обусловило применение различных буферных жидкостей (табл. 2.1).

2.4. Расчет количества компонентов цементного раствора

Потребное количество сухой смеси для приготовления тампонажного раствора при заданном составе смеси, жидкости затворения и водоцементном отношении определяют по формуле:

$$G_{cc} = \frac{V_p}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{a_i}{p_i} \right) + m \sum_{i=1}^k \left(\frac{b_i}{p_i} \right)},$$

где V_p – объем тампонажного раствора; m – водотвердое отношение; $\sum_{i=1}^n \left(\frac{a_i}{p_i} \right)$ – отношение массовых долей к плотности компонентов в сухой смеси и $\sum_{i=1}^n \left(\frac{b_i}{p_i} \right)$ – отношение массовых долей компонентов жидкости к их плотности. Отношение массовых долей компонентов тампонажного раствора в сухой смеси к их плотности:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{a_i}{p_i} \right) = \left(\frac{a_1}{p_1} \right) + \left(\frac{a_2}{p_2} \right) + \dots + \left(\frac{a_n}{p_n} \right),$$

где $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ – массовые доли компонентов в составе сухой смеси; $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ – плотности компонентов, т/м³.

Отношение массовых долей компонентов жидкости затвердения в тампонажных растворах к их плотности составит:

$$\sum_{i=1}^k \left(\frac{b_i}{p_i} \right) = \left(\frac{b_1}{p_1} \right) + \left(\frac{b_2}{p_2} \right) + \dots + \left(\frac{b_n}{p_n} \right),$$

где $b_1, b_2, b_3, \dots, b_n$ – массовые доли компонентов жидкости затворения; $p_1', p_2', p_3', \dots, p_n'$ – плотности компонентов в составе сухой смеси, т/м³.

Потребное количество каждого компонента сухой смеси, Т.

$$G_1 = a_1 G_{cc}, \quad G_2 = a_2 G_{cc}, \quad \dots, \quad G_n = a_n G_{cc}.$$

Потребное количество жидкости затворения $G_{ж} = m G_{cc}$ и непотребное количество компонентов в жидкости затворения

$$G_1 = b_1 G_{жж}, \quad G_2 = b_2 G_{жж}, \quad \dots, \quad G_k = b_k G_{жж}.$$

Плотность тампонажного раствора, т/м³,

$$P_p = (G_{cc} + G_{жж}) V_p,$$

а плотность жидкости затворения с растворенными в ней добавками, т/м³,

$$P = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \left(\frac{b_i}{p_i} \right)}.$$

Тогда объем жидкости затворения, м³, легко определяется из соотношения:

$$V = \frac{G_{ж}}{P_{ж}}.$$

Пример. Определить количество каждого из составляющих материалов, необходимых для приготовления 100 м^3 цементно-песчаного раствора, стабилизированного бентонитом, с замедлителем схватывания 1 % раствора КМЦ-600 при $m = 0,6$.

Дан состав сухой смеси: портландцемента 60 % ($a_1 = 0,6$), плотностью $p_1 = 3,15$, т/м^3 ; песка 35 % ($a_2 = 0,35$ %), плотностью $p_3 = 2,4$ т/м^3 ; воды $b_1 = 0,99$, плотностью $p_1' = 1$ т/м^3 ; с 1% КМЦ ($b_2 = 0,01$), плотностью $P_2' = 1,65$ т/м^3 .

В соответствии с приведенными выше формулами получим количество сухой смеси: \hat{G}

Количество цемента $G_{\text{ц}} = 0,6 \cdot 106,1 = 63,7$ т; количество песка $G_{\text{п}} = 0,35 \cdot 106,1 = 37,1$ т; количество бентонита $G_{\text{б}} = 0,05 \cdot 106,1 = 5,3$ т; количество жидкости затворения $G_{\text{ж}} = 0,6 \cdot 106,1 = 63,9$ т, в том числе: воды – $G_{\text{в}} = 0,99 \cdot 63,9 = 63,261$ т; КМЦ – $G_{\text{КМЦ}} = 0,01 \cdot 63,9 = 0,639$ т; плотность тампонажного раствора $p_{\text{р}} = (106,1 + 63,9)/100 = 1,7$ т/м^3 ; плотность жидкости затворения $p_{\text{ж}} = 1/(0,99/1+0,01/1,65) = 1,004$ т/м^3 ; объем жидкости затворения $V_{\text{ж}} = 63,9/1,004 = 63,94$ м^3 .

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

3.1. Свойства цементных растворов: общие сведения

Для цементных растворов, предназначенных для кольматации трещин, вначале определяют физические параметры цемента: марку, плотность, объемный вес и тонкость помола тампонажного цемента, а затем технологические параметры цементного раствора: плотность, СНС, вязкость, фильтрационные свойства, и только потом определяют устойчивость раствора к соответствующим геологическим условиям.

Марку портландцемента определяют по величине **прочности** цементного камня на сжатие при добавлении песка в соотношении 1:3 через 28 суток после затворения. Для приготовления тампонажной смеси выбирают сухой цемент, транспортируемый в специальных плотных упаковках. Для кольматации трещин в прочных скальных породах к марке цемента особых требований не предъявляется. Считается, что для кольматации трещин цементный камень может иметь прочность на сжатие 3 МПа и даже меньше.

Тонкость помола цемента определяют с помощью комплекта сит, установленных друг на друга. Размеры отверстий верхнего сита 0,2·0,2 мм (900 отверстий на 1 см²), а нижнего 0,09·0,09 мм (3 900 отверстий на 1 см²). Наличие тонкой фракции размером менее 10 мкм в большом количестве приведет к увеличению удельной поверхности и активности цемента, повышению количества воды в растворе. Большое количество воды – к снижению плотности и прочности цементного камня. С увеличением количества грубодисперсной фракции, с размерами выше допустимого значения активность цемента понизится, качество цемента (растворимость, прочность структуры и т. д.) ухудшится. Поэтому рекомендуется использовать цемент с оптимальным фракционным составом: 10 мкм – 45 %, от 10 до 50 мкм – 55 %. Тонкость помола портландцемента должна соответствовать остатку на сите с 900 отверстиями на см² не более 2 %, а на сите с 3 900 отверстиями на см² не более 20 %.

Цементный раствор представляет собой смесь цемента с водой. Свойства раствора зависят как от качества цемента, так и от **водоцементного отношения** $m = В/Ц$,

К нормальным цементным растворам относят растворы с $m = 0,4–0,6$. При $m \leq 0,4$ раствор становится обычно настолько густым, что его невоз-

можно прокачивать насосами. Поэтому в раствор необходимо вводить регулирующие добавки. При $m \geq 0,6$ цементный раствор оказывается седиментационно неустойчивым и расслаивается. Точные пределы устойчивости раствора зависят от качества цемента.

Плотность цементного раствора. По плотности цементные растворы делят на легкие плотностью менее $1,3 \text{ г/см}^3$, облегченные плотностью $1,3\text{--}1,65 \text{ г/см}^3$, нормальные плотностью $1,65\text{--}1,90 \text{ г/см}^3$, утяжеленные плотностью $1,9\text{--}2,2 \text{ г/см}^3$ и тяжелые плотностью более $2,2 \text{ г/см}^3$.

Выбирают плотность раствора в соответствии с пластовым давлением в скважине. В скважинах с аномально высоким пластовым давлением (АВПД) применяют утяжеленные цементные растворы, и наоборот, в скважинах с аномально низким пластовым давлением (АНДП) – облегченные цементные растворы.

Определяют плотность с помощью приборов – пикнометра и ареометра АГ-ЗПП.

Статическое напряжение сдвигу – важнейший показатель при тампонировании. От правильного выбора СНС тампонажной смеси зависят качество и надежность кольматации трещиноватой зоны. СНС раствора – это прочность структуры в состоянии его покоя. СНС промывочной жидкости обычно измеряют дважды: через 1 мин и через 10 мин. Для определения характеристики тампонажного раствора этого не достаточно. Ее определяют многократно по мере твердения раствора по пластической прочности:

$$\Theta = 0,25P_1.$$

Здесь P_1 – пластическая прочность, определяемая по формуле

$$P_1 = K \frac{F}{h^2},$$

где F , Па – нагрузка на конус, Н; h – глубина погружения конуса, м; K – коэффициент, зависящий от угла при вершине конуса.

Пластическая прочность структуры близка к статическому напряжению сдвига.

Замеряют пластическую прочность на пластометре П. А. Ребиндера (рис. 3.1).

Пластомер позволяет характеризовать кинетику изменения пластической прочности во времени по мере твердения раствора и определять стадии твердения (см. раздел «Механизм твердения цементных растворов»). Пластическую прочность можно определять и по прибору Вика, в котором вместо иглы в нижней части стержня закрепляют конусы с углами 30, 45, 60, 90 градусов или специальный пластомер (рис. 3.3) На пластическую

прочность оказывают влияние те же характеристики раствора: активность цементных частиц, водоцементное отношение, тонкость помола, давление, температура.

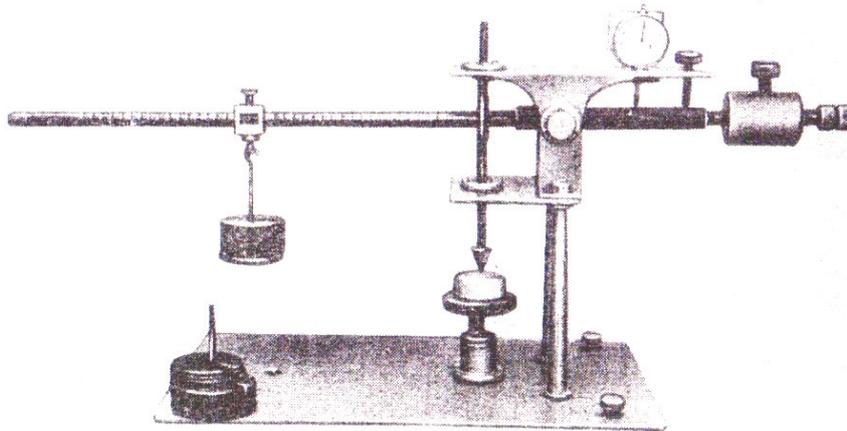


Рис. 3.1. Пластомер П. А. Ребиндера

Статическое напряжение сдвига для портландцементных растворов составляет 10–1,

Вязкость (подвижность) цементного раствора подчиняется уравнению Шведова – Бингама:

$$\tau = \eta \frac{du}{dn} + \tau_0,$$

где τ – динамическое напряжение сдвигу; η – коэффициент пластической вязкости; du/dn – градиент скорости сдвига. В зависимости от водоцементного отношения значения параметров тампонажных смесей колеблются в пределах $\eta = 20\text{--}50$ МПа; $\tau = 10\text{--}80$ Па.

Наиболее распространенный метод оценки подвижности тампонажных растворов – определение растекаемости по конусу АЗНИИ. Благодаря простоте, этот метод прочно укоренился в практике испытания тампонажных растворов и вытеснил применявшийся метод оценки вязкости с применением воронки, сходной с воронкой СПВ-5 для измерения вязкости буровых растворов, но с большим диаметром трубки.

Растекаемость – это способность цементного раствора растекаться. Обусловлена она вязкостью тампонажной смеси и позволяет судить о возможности прокачивания раствора насосом через бурильные трубы, косвенно определять гидравлические сопротивления в трубах и трещинах, вероятность заполнения трещин и пор.

Нормальным цементным раствором при кольматации трещин для всех цементов (кроме ПЦТ ДО и ПТЦ Д20) считается раствор с растекаемостью 18–22 см. Если растекаемость раствора окажется менее 18 или более

22 см, то водоцементное отношение изменяют (увеличивают при $m < 18$ и уменьшают при $m > 22$) до указанных пределов. Определяют растекаемость на приборе «Конус АзНИИ» (рис. 3.2).

Проницаемость тампонажного раствора, т. е. глубина проникновения тампонажного раствора в трещину при известном перепаде давления раствора (Δp) и известной ширине раскрытия трещин (δ), определяется статическим напряжением сдвига θ :

$$L = \Delta p \frac{\delta}{\theta}.$$

Тампонажный раствор подбирается с таким расчетом, чтобы при избыточном давлении 0,5–30 МПа он проникал в трещины на глубину не менее 1–5 м. Чем больше величина раскрытия трещины, тем меньше избыточное давление и тем больше должна быть глубина проникновения раствора.

Он состоит из конуса с кольцом-утяжелителем общей массой 300 г с размерами конуса: верхнее основание 37 мм, нижнее 70 мм, высота 60 мм и круглого диска с концентрированными окружностями. Диаметры окружностей: максимальный – 250 мм, минимальный – 70 мм. Цена деления – 5 мм. В горизонтальном положении диск выводится с помощью винтов и уровня. Для предохранения шкалы на диск сверху устанавливают стекло.

В практике исследований вязкости цементных растворов широко используются измерения условной вязкости по сопротивлению, оказываемому цементным раствором перемешиванию лопастной мешалкой. Измеряемую при этом величину называют консистенцией и выражают в единицах условной вязкости (УЕК). Приборы, называемые консисометрами (рис. 3.3), градуируют по вязким растворам. Цементный раствор оказывает такое же сопротивление перемешиванию, как и вязкая жидкость.

Так же, как и при определении промывочной жидкости, условную вязкость цементного раствора определяют по времени загустевания.

Время загустевания раствора необходимо знать для более точного определения резерва времени закачивания тампонажной смеси.

В практике тампонирования используют два типа консисометров – КЦ – 5 (для нормальных температур в скважине) и КЦ – 3 (для повышенных температур).

Сроки схватывания (твердения) цементного раствора. Определение резерва времени закачивания раствора, время твердения (ОЗЦ) проводят с помощью определения начала и конца схватывания цементного раствора.

Начало схватывания выбирают в зависимости от глубины скважины и скорости закачивания раствора (от нескольких минут до нескольких часов), а конец схватывания в зависимости от ширины раскрытия трещин, скорости циркуляции подземных вод и др.

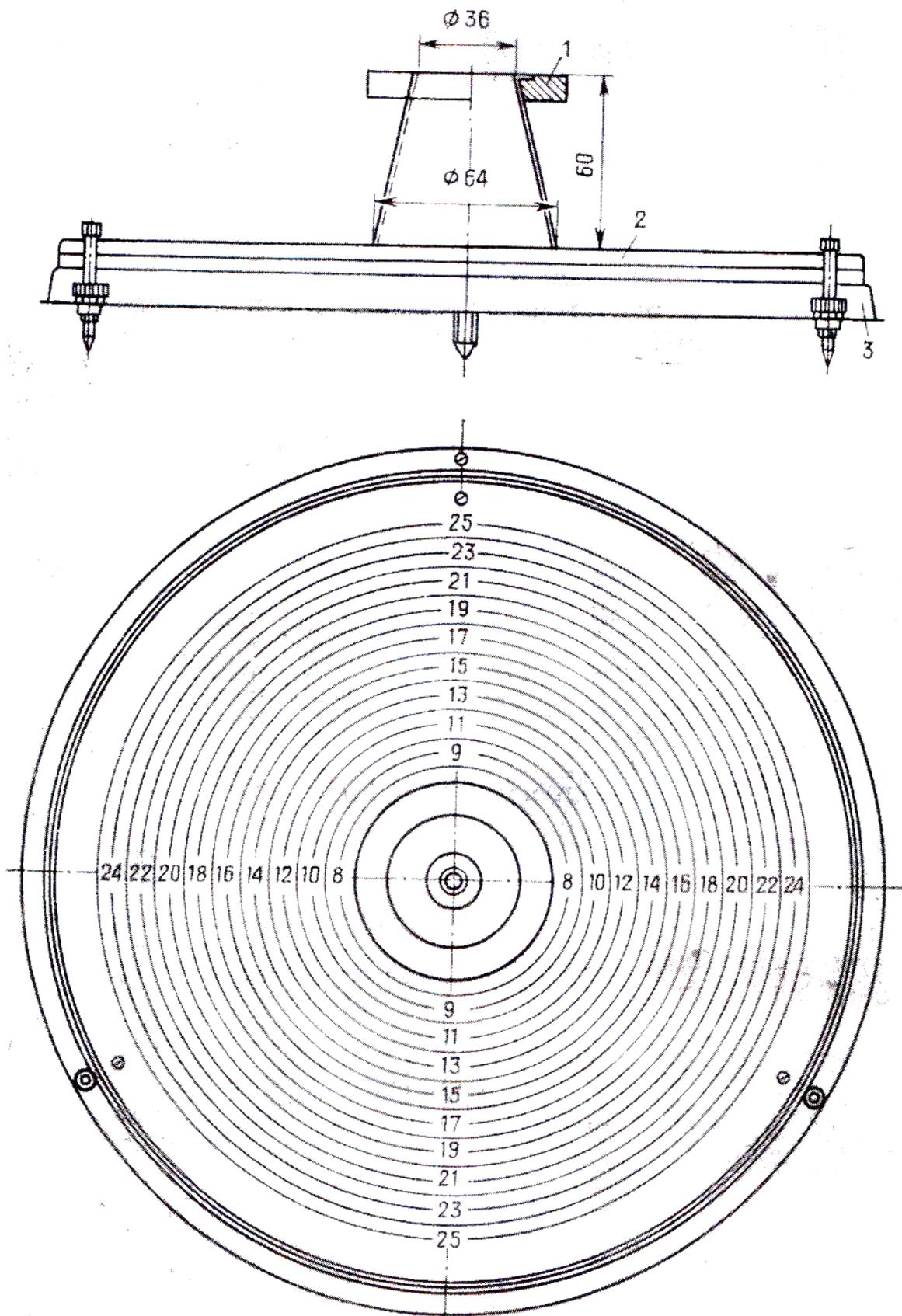


Рис. 3.2. Конус АзНИИ

Сроки схватывания зависят от тонкости помола цемента, водоцементного отношения, активности цементных частиц и температуры.

Определяют время схватывания раствора на приборе Вика (рис. 3.4).

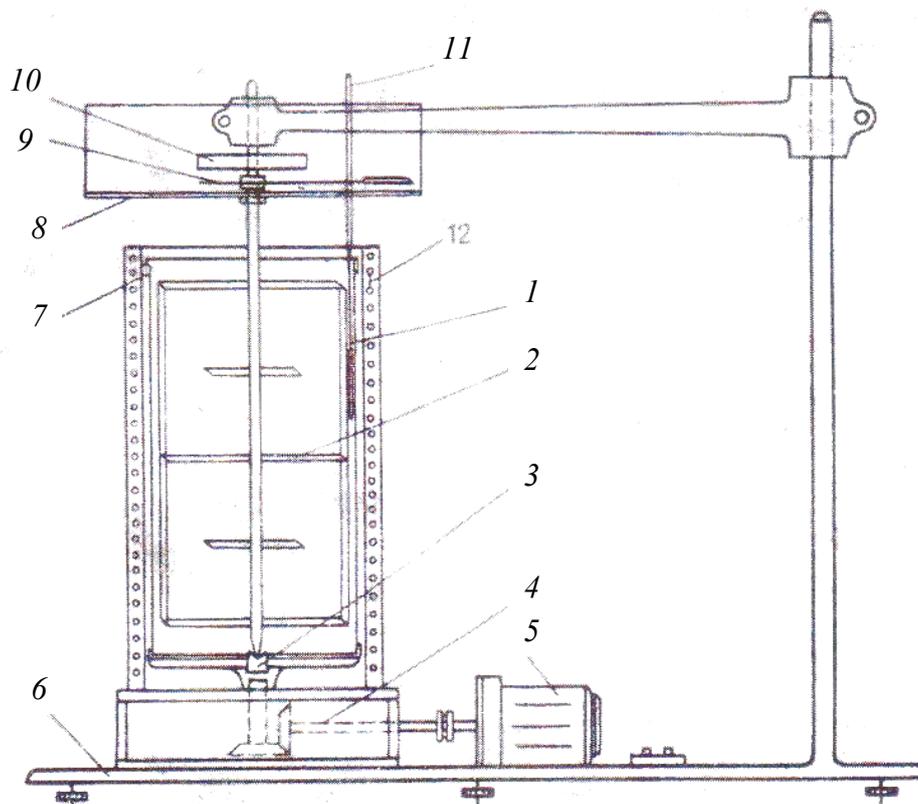


Рис. 3.3. Схема консистометра: 1 – стакан; лопасть мешалки; 3 – упор мешалки; 4 – редуктор; 5 – электродвигатель; 6 – опорная плита; 7 – крышка; 8 – измерительная шкала; 9 – стрелка; 10 – пружина; 11 – термометр; 12 – нагреватель

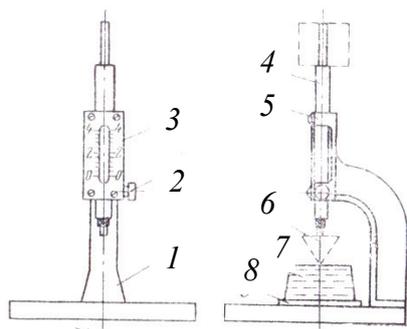


Рис. 3.4. Прибор Вика

Прибор состоит из станины 1, в обойме 2 которой устанавливают стержень 4, и конусно-кольцевого основания 7 диаметром нижнего основания 127–146 мм и высотой 40 мм с подкладной пластиной 8 для помещения испытуемого раствора. Для закрепления стержня на желаемой высоте в обойме станины имеется винтовой зажим 5. В нижней части стержня закрепляют иглу диаметром 1 мм. Для определения глубины внедрения иглы в испытуемый раствор к обойме крепят шкалу, а к стержню – указатель.

Закупоривающая способность тампонажных смесей – это способность надежно кольматировать трещины стенок скважин; определяют ее на щелевом имитаторе. Один из таких имитаторов представляет систему

дисков с регулируемыми зазорами, через которые продавливается тампонажный раствор.

Фильтрационные свойства. К фильтрационным свойствам относят водоудерживающую способность (стабильность), водоотделение и водоотдачу.

Водоудерживающая способность (стабильность раствора) – один из важных показателей цементных растворов, оказывающий влияние на качество тампонирувания. При малой стабильности в процессе твердения из раствора выпадает твердая фаза и трещины оказываются не затампонируемыми или затампонируемыми частично, поэтому производят повторное тампонирувание, на что затрачиваются дополнительные материальные средства, время и труд рабочих. Стабильность определяют по величине объема выделившейся воды из раствора, находящегося в покое в течение трех часов. Зависит стабильность от степени гидрофильности цемента.

Водоотделение (отделение воды из раствора) обусловлено выпадением гидрофобных цементных частиц в соответствии с законом Стокса под собственным весом, в результате чего раствор становится прозрачным, лишенным цемента.

Водоотдача – выделение воды из раствора под давлением или в результате абсорбции воды пористыми и гидрофильными породами. Определяют ее на приборе ВМ-6.

Величина водоотдачи зависит от тонкости помола цемента, активности цементных частиц, перепада давления и температуры твердения. С ростом давления и температуры водоотдача раствора возрастает.

Устойчивость раствора к размыванию промывочной жидкостью. Размывание раствора – это активное перемешивание цементного и бурового растворов, которое возможно при наличии свободной воды в растворах и высокой гидрофильности твердой фазы. Для определения устойчивости раствора к размыванию промывочной жидкостью используют стеклянный цилиндр с делениями, его заполняют наполовину цементным раствором и наполовину промывочной жидкостью. После выдерживания растворов в течение 3-х часов определяют плотность цементного раствора в контакте с промывочной жидкостью, содержание воды в цементном растворе и реологические свойства смеси.

С целью предотвращения размывания цементного раствора промывочной жидкостью используют буферные жидкости.

3.2. Регулирование параметров цементных растворов

Плотность цементных растворов можно регулировать тонкостью помола цемента, водоцементным отношением, введением облегчающих или утяжеляющих добавок, аэрацией цементного раствора.

При изменении водоцементного отношения изменяется содержание воды и в соответствии с этим плотность раствора. Расчеты показывают, что при водоцементном отношении $m = 1,3-1,5; 0,6-1,3; 0,4-0,6$ и $0,3-0,4$ плотность цементного раствора на основе портландцемента, соответственно, составит $\rho < 1,3; 1,3-1,65; 1,65-1,9$ и $1,9-2,2$ г/см³. Для однокомпонентной твердой фазы плотность можно определить по формуле:

$$\rho = (1 + m)\rho_{ц}\rho_{ж}/(\rho_{ж} + \rho_{ц}m).$$

Чаще всего плотность раствора регулируют путем введения облегчающих или утяжеляющих добавок. В качестве облегчающих добавок используют активный кремнезем (до 25 %): измельченные диатомиты, трепел, опоку, селикагель, перлит, пемзу, вулканический пепел, туф, известняк, уголь, гильсонит, золу, пыль, электрофильтры, глинопорошок и др.

Большая часть этих добавок значительно повышает удельную поверхность твердой фазы и позволяет увеличивать содержание воды и плотность раствора.

Последние годы в практику тампонирования начинают внедрять облегченные аэрированные и сверхоблегченные пеноцементные растворы с плотностью 1 000 кг/м³ и менее: можно получить такие растворы с плотностью до 420 кг/м³. Пеноцементные растворы более стабильны, чем аэрированные, и применяются:

- для ликвидации поглощений в кавернозных и трещиноватых породах;
- в зонах с аномально низким пластовым давлением (АНПД), где использование обычных тампонажных растворов может привести к гидроразрыву пласта;
- для тампонирования колонн обсадных труб в интервалах, ранее пройденных с продувкой сжатым воздухом или пеной, когда в затрубном пространстве могут остаться поглощающие промывочную жидкость породы;
- для тампонирования труб в породах с отрицательными температурами с целью предупреждения растепления мерзлых пород в затрубном пространстве, поскольку образующийся при этом тампонажный камень характеризуется теплоизолирующими свойствами.

В связи с ростом объемов бурения с пеной данный способ должен найти широкое применение в практике разведочного бурения.

Пенотампонажные растворы получают путем ввода в тампонажный раствор воздуха или азота совместно с пенообразователем и разного рода добавками. В практике разведочного бурения может найти применение способ получения пенотампонажного раствора, аналогичный получению пены: готовый цементный раствор насосом цементировочного агрегата нагнетается в пеногенератор, куда с помощью дополнительного насоса подаются пенообразующие реагенты, раствор с необходимыми добавками и сжатый воздух от компрессора.

Известны и другие способы. Например, специальный насос отдельно всасывает компоненты тампонажной смеси и вместе с пенообразователем нагнетает раствор в лабиринтовый смеситель, в который подается и сжатый воздух. Получают пеноцементный раствор также путем соударения струй цементного раствора с высокопробной пеной в цементировочной головке.

Для повышения плотности в цементный раствор добавляют кварцевые и магнетитовые пески без предварительного их измельчения. За счет этих добавок плотность раствора можно увеличить до $2,4 \text{ г/см}^3$. Повышать плотность можно также баритом, магнетитом, гематитом. Кварцевый песок вводят в немолотом виде, т. к. тонкодисперсный песок за счет увеличения удельной поверхности требует много воды, что понижает плотность раствора. Оптимальный размер зерен кварцевого песка $0,7 \text{ мм}$, а кварцево-магнетитового песка – $0,3\text{--}0,4 \text{ мм}$.

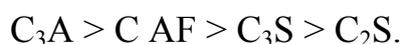
Добавки песка снижают расход цемента, повышают коррозионную и термическую устойчивость цементного камня, а также его прочность. Однако сроки схватывания раствора возрастают.

Растекаемость (вязкость) и пластическую прочность (СНС) тампонажного раствора принимают в зависимости от величины раскрытия трещин, а при тампонировании обсадной колонны – от величины зазора между стенками скважин и обсадной колонной.

Регулируют растекаемость и пластическую прочность тампонажной смеси путем изменения водоцементного отношения или введения в раствор загустителей (полимеров: КМЦ, ПАА) или разжижителей – понизителей вязкости ССБ, КССБ, ПФЛХ, игетана, сульфанола и др.).

Регулирование сроков схватывания раствора проводят в зависимости от длительности его закачивания.

На сроки схватывания оказывает влияние активность частиц твердой фазы. Активность частиц определяют минеральным составом. Ниже приведен ряд наиболее активных минералов по убывающей степени активности:



Регулирование сроков схватывания производят путем подбора соответствующего состава цемента или введением добавок различных компонентов: ускорителей или замедлителей схватывания.

В качестве ускорителей схватывания растворов из портландцемента применяют добавки глиноземистого цемента, гипса и электролитов: NaCl, KCl, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCl_2$, Na_2SiO_3 , $FeCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $Ca(NO_3)_2$, NaOH.

Межмолекулярные связи между частицами при уменьшении расстояния увеличиваются, и снижаются при уменьшении толщины гидратной пленки. При введении катионоактивных электролитов катионы нейтрализуют отрицательный заряд цементных частиц, снижают их гидро-

фильность, толщина пленки уменьшается, а межмолекулярное взаимодействие возрастает; частицы коагулируют (слипаются). С увеличением заряда катиона степень коагуляции возрастает.

Несколько иной механизм ускорения схватывания анионноактивными электролитами. Анионы CO_3^{2-} , SiO_2^- , NO_3^- активно взаимодействуют с окисью кальция CaO , образуя новые быстро коагулирующие соединения: CaCO_3 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и др. Наиболее эффективны ускорители CaCl_2 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2 \cdot \text{SiO}_3$. В связи с высокой гидрофильностью жидкого стекла Na_2SiO_3 цементный раствор с его добавками быстро схватывается (образует пасту), но медленно твердеет. При добавке CaCl_2 цементный раствор схватывается более медленно, но значительно быстрее твердеет. Причем прочность камня при этом выше, чем при добавке жидкого стекла. Эффективным ускорителем схватывания растворов на основе глиноземистых цементов является негашеная известь (CaO). Добавка всего 5 % CaO приводит к мгновенному схватыванию раствора.

В качестве замедлителей схватывания используют пластификаторы-разжижители: ССБ (0,5–1,5 %), КССБ (0,1–1 %), лигнин (1 %), ПФЛХ (0,3 %), игетан (2 %), окзил (1 %), полимеры: КМЦ (0,1–1,0 %), гипан (0,1–1 %), ПАА (0,4–0,3 %) и др. При увеличении концентрации полимера повышается вязкость раствора и понижается водоотдача.

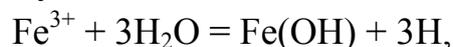
Пластификаторы адсорбируются на поверхности частиц, в результате чего повышается гидрофильность частиц. Толщина гидратных пленок частиц возрастает, межмолекулярное взаимодействие уменьшается, сроки схватывания повышаются.

С увеличением сроков схватывания и при наличии толстого гидратного слоя происходит более полная кристаллизация цемента. Прочность камня оказывается значительно выше, чем без добавок замедлителей схватывания.

На сроки схватывания влияет и среда: в щелочной среде (при добавлении щелочных электролитов NaOH , Na_2CO_3) происходит более интенсивное растворение и диспергирование частиц цемента, а поэтому все последующие процессы протекают в более короткие сроки; кислая среда снижает растворимость, возрастают сроки схватывания цемента и диспергирование частиц.

Таким образом, все щелочные электролиты являются ускорителями схватывания, а кислотные электролиты – замедлителями схватывания цементного раствора.

К таким электролитам-замедлителям схватывания, широко применяющимся в практике, можно отнести борную и виннокаменную кислоты, сернокислое окисное железо $\text{Fe}([\text{SO}]_4)_3$ и др. Катионы соли Fe^{3+} активно взаимодействуют с молекулами воды:



в результате чего среда становится кислой.

При введении в раствор ускорителей схватывания удается снизить сроки схватывания тампонажной смеси до нескольких минут и даже секунд. Такие быстросхватывающиеся смеси (БСС) готовят в зоне осложненной зоны с помощью забойных смесителей, в которых и происходит перемешивание ускорителя схватывания с тампонажным раствором. Часто на забой транспортируется сухая смесь (БСС) цемента и ускорителя в контейнере, а процесс затворения смеси происходит в результате разбуривания контейнеров и подачи промывочной жидкости.

Примеры рецептур БСС:

1. 1 000 кг портландцемента + 500 л воды + 150 г глиноземистого цемента. Время схватывания: начало – 45 мин, конец – 2 ч.
2. 1 000 кг цемента + 600 л воды + 100 кг алебаstra. Время схватывания: начало – 5 мин, конец – 35 мин.
3. 1 000 кг цемента + 450 л воды + 150 кг жидкого стекла. Время схватывания: начало – 1 мин, конец – 15 мин.

Сухие БСС:

1. 40–50 % глиноземистого цемента + 50–60 % алебаstra (гипса).
2. Глиноземистый цемент + порошкообразная смола (параформальдегид или резорцин).

Водоудерживающую способность (стабильность) и водоотдачу регулируют понизителями водоотдачи (полимерами, КМЦ, ПАА и др.), которые одновременно выполняют роль замедлителей схватывания.

Проницаемость тампонажного раствора регулируют путем изменения статического напряжения сдвига. При условии $\Delta p = 0,5\text{--}30$ МПа и глубине проникновения раствора 1–5 м статическое напряжение сдвига раствора должно соответствовать (согласно расчету по приведённым формулам) значениям табл. 3.1.

Таблица 3.1

Величина СНС в зависимости от величины раскрытия каналов

Раскрытие каналов	Пластическая прочность раствора, Па	Статическое напряжение сдвигу раствора, Па
1	200–1000	50–250
3	560–2640	140–660
5	1 000–5 000	250–1 250
10	2 000–10 000	500–2 500
20	4 000–20 000	1 000–5 000

С целью повышения **закупоривающей** способности в цементный раствор вводят либо эффективные ускорители схватывания типа жидкого стекла (для получения пасты), либо наполнители.

В настоящее время в нашей стране создан довольно широкий ассортимент наполнителей, различных по фракционному составу и виду материала. Эффективность наполнителей определяют по его закупоривающей способности.

Наиболее широко применяемые наполнители отечественного производства Б. М. Курочкин разделил на семь классов.

В первый класс объединены волокнистые наполнители.

Второй класс включает: жесткие гранулированные наполнители: ореховую скорлупу, щебень, гравий, песок, пористый известняк, перлит, керамзит, трепел, диатомит, опоку; и упругие гранулированные наполнители: резиновая крошка, вулканизированные отходы латекса.

Третий класс представлен наполнителями пластинчатой формы: целлофановая стружка, слюда, вермикулит, рыба чешуя, бумага.

Четвертый класс включает набухающие наполнители: бентонит.

В пятый класс отнесены пластичные наполнители: отработанный гумбрин, замазка.

Шестой класс представлен дисперсными наполнителями (водными дисперсиями резины и латекса);

Седьмой класс – наполнители, получаемые в результате коагуляции латекса хлористым кальцием.

К этой группе можно отнести и другие коагулянты, так называемые вязкоупругие смеси (ВУС), в основу получения которых положен принцип сшивки водорастворимых линейных полимеров с карбоксильными и амидными группами.

СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

4.1. Механизм твердения цементных растворов

Все цементы обладают гидравлическими свойствами (твердеть в воде). При твердении цементных растворов в соответствии с исследованиями П. А. Ребиндера происходит образование структур двух типов: коагуляционного и конденсационно-кристаллизационного.

Первый тип (по мнению автора) образуется в результате действия межмолекулярных (полярных) сил сцепления между диполями микрочастиц и диполями воды. Благодаря межмолекулярному взаимодействию молекул воды с частицами цемента образуются гидраты с весьма прочными гидратными слоями, причем с уменьшением толщины гидратных слоев δ прочность их резко возрастает в соответствии с формулой

$$f = C / \delta \tau.$$

Коагуляционные структуры могут образовываться и в результате взаимодействия цементных частиц друг с другом при их гидрофобизации неполярными жидкостями, макромолекулами полимеров и ПАВ, т. е. тогда, когда отсутствуют гидратные слои вокруг частиц и частицы могут сближаться на расстояния действия межмолекулярных сил. К таким растворам можно отнести нефцецементные растворы и цементные растворы на первой стадии их твердения.

Конденсационно-кристаллизационные структуры возникают в результате кристаллизации гидратов цементных растворов (образования кристаллогидратов).

Более подробно процесс твердения цементного раствора рассматривают А. И. Булатов и В. С. Данюшевский.

Процессы твердения они определяли по кривой кинетики гидратации, а кривую кинетики портландцемента – по результатам измерения тепловыделения (рис. 4.1). В результате исследований они установили, что процесс твердения цементного раствора протекает в четыре стадии. На первой, «короткой» стадии, после перемешивания раствора (I) наблюдается интенсивное тепловыделение, связанное с присоединением воды на поверхности и образованием аквакомплексов. Затем наступает продолжительный инкубационный период – стадия II, в течение которого тепловыделение происходит очень медленно. Природа существования этого

периода не выяснена. После инкубационного периода наступает стадия III – ускорение реакций гидратации, а, следовательно, и тепловыделения, механизм которого еще не объяснен. Последняя стадия IV – стадия затухающей реакции, связанная с постепенным расходом реагирующего вещества в процессе гидратации.

Из рассмотренных рассуждений невозможно понять сущности протекающих процессов при твердении цементного раствора, поэтому автор данного пособия предлагает свою версию причин твердения раствора.

Все минералы цементного порошка состоят из комбинаций окислов – кислородосодержащих химических элементов, т. е. весьма гидрофильных соединений. В результате гидрофильности минералов при смешивании цементного порошка с водой происходит их активное взаимодействие с молекулами воды. На поверхности зерен образуется гидратный слой, что хорошо видно на растровых электронно-микроскопических снимках. Перемешивание водно-цементной смеси способствует равномерному распределению воды в цементном порошке. Результатом взаимодействия является выделение тепла.

Постепенно молекулы воды под воздействием гидрофильных зерен цемента проникают (всасываются) в нижележащие слои зерен, образуют вокруг них гидратные слои и разрушают связи между минералами. Происходит диспергирование зерен цемента на коллоидные частицы (нерастворимые гидрофильные микроагрегаты). Вследствие гидрофильности коллоидных частиц происходит их гидратация (образование гелей):



Энергия, идущая на разрушение связей между минеральными частицами, компенсируется тепловой энергией, выделяющейся при взаимодействии молекул воды с зёрнами цемента. На кривой кинетики гидратации тепловыделения (рис. 4.1) наблюдается слабое выделение тепла на протяжении длительного времени (это так называемый индукционный период). По нашему мнению, этот период лучше назвать периодом диспергирования и гидратации. Толщина гидратных пленок вокруг возросшего числа коллоидных частиц значительно сокращается, а их прочность, соответственно, возрастает; возрастает и прочность цементного камня в целом, что хорошо видно при проведении экспериментальных исследований.

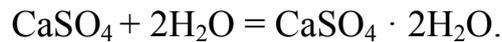
На IV стадии твердения наблюдаются дальнейшие диспергирование, гидратация и кристаллизация остальной растворенной массы цемента. В растворе портландцемента постепенно происходит кристаллизация (с образованием кристаллогидратов).

Темп взаимодействия молекул воды с коллоидными частицами уменьшается, и поэтому наблюдается менее интенсивное повышение структурно-механических свойств раствора и снижение тепловыделения.

Подобным способом происходит твердение (кристаллизация) и в известково-кремнеземистых цементных растворах.

В растворах глиноземистых цементов кристаллизационная структура возникает в результате образования кристаллогидратов кальциевого алюмината $\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В цементах, содержащих гипс, происходит кристаллизация гипса:



С течением времени в результате кристаллизации гидрата происходит его уплотнение – контракция (сжатие), что снижает объемную энергию тампонажной смеси, приводит к уменьшению объема гидрата, растрескиванию камня, снижению его прочности (камень «старееет»).

Скорость гидратации и кристаллизации (твердения) цемента, как отмечено выше, зависит от составляющих цемент минералов. Наиболее активно твердеет цемент, содержащий большое количество минерала C_3A и гипса (глиноземистый цемент, гипсосодержащий цемент). Поэтому для повышения сроков схватывания в раствор портландцемента добавляют глиноземистый цемент или гипс. Камень из глиноземистого цемента прочен и водонепроницаем, но стоимость его выше. В смеси с портландцементом он составляет всего 20–25 %. Гипс в чистом виде также не применяют вследствие низкой водостойкости. В воде, особенно агрессивной, прочность камня снижается вплоть до полного его разрушения.

Большое влияние на скорость твердения (кристаллизации) цемента оказывает процентное содержание в нем различных минералов. Скорость кристаллизации зависит от гидрофильности коллоидных частиц. Гидрофильность микрочастиц по формуле Полинга определяется количеством атомов в коллоидной частице. Поэтому наибольшей скоростью кристаллизации обладают глинозем и трехкальциевый силикат. Быстротвердеющий портландцемент обладает интенсивным твердением вследствие повышенного содержания трехкальциевого силиката (C_3S).

Однако цемент с повышенным содержанием минералов C_3S и C_3A в контакте с подземными водами, содержащими сульфаты (анионы SO_4), разрушается вследствие образования гипсовой бациллы.

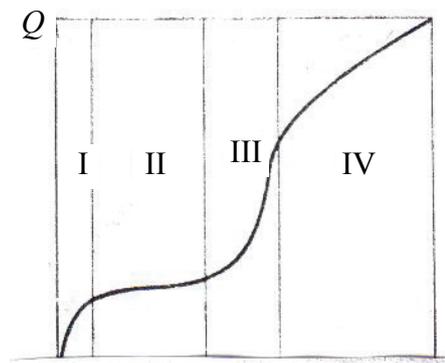


Рис. 4.1. Кинетика тепловыделения портландцемента

Поэтому для скважин с агрессивными подземными водами используют сульфатостойкий портландцемент с ограниченным количеством C_3S и C_3A .

На процесс твердения оказывает влияние и содержание воды в растворе и окружающей твердеющий камень среде. При образовании кристаллогидратов требуется вода, поэтому в процессе твердения камня из раствора поглощается много воды. Только после окончания кристаллизации поглощение воды прекращается.

При недостатке воды также происходит уплотнение раствора, наблюдается усадка и растрескивание камня, герметичность нарушается, что требует повторного цементирования осложненной зоны.

Не меньшее влияние на процесс твердения оказывают температура и давление. С увеличением температуры повышается скорость растворения и диспергирование цемента, понижается вязкость гидратных пленок воды, повышается межмолекулярное взаимодействие, происходят коагуляция частиц и кристаллизация раствора. Например, при повышении температуры раствора портландцемента от 30 до 100 °С время схватывания понижается с 8 до 1 ч.

Давление меньше влияет на процесс твердения. При повышении давления от 1 до 500 атм. скорость схватывания раствора портландцемента сокращается всего в 1,5–2 раза.

При благоприятных условиях кристаллизации цементного раствора (тонком помоле, высокой влажности, температуре и давлении) прочность камня возрастает в десятки раз.

Так, силикальцит – материал, получаемый из тонко измельченной извести и кремнезема (кварцевый песок, опока, трепел, зола) с добавками песка (гравия) и воды, помещенный в автоклав с насыщенным водяным паром при температуре 150–200 °С и давлением 0,5–1,2 МПа в течение 4–12 ч – получает прочность на сжатие $\sigma = 200$ МПа.

4.2. Кинематика и термодинамика изменения свойств

Важная особенность цементного камня из портландцемента (как и из большинства других минеральных вяжущих веществ) – непрерывное изменение его свойств во времени. Процесс структурообразования, приведший к переходу жидкой портландцементной суспензии в цементный камень, продолжается по мере протекания реакций гидратации. Но после завершения этих реакций цементный камень не остается неизменным – еще до их полного завершения начинаются деструктивные процессы.

Гидратные новообразования (гели) устойчивы при определенной (близкой к насыщению) концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе. При снижении его концентрации начинается разложение геля (с выделением гидроксида кальция и перехода геля в побочную форму, содержащую в своей структуре меньше CaO). Пока в цементном камне присутствуют не вступившие в реакцию с водой остатки зерен клинкера, этот уровень концентрации Ca(OH)₂ поддерживается за счет растворения минералов-силикатов.

Выделяющийся Ca(OH)₂ связывается в малорастворимый карбонат кальция при реакции с CO₂, поступающим из окружающей среды, что приводит к снижению концентрации Ca(OH)₂ и постепенному разложению большинства соединений, слагающих цементный камень.

Другой вид деструктивных процессов имеет термодинамический характер. Гидратные новообразования портландцемента выкристаллизовываются из пересыщенного по отношению к ним раствора в тонкодисперсном состоянии с большой величиной свободной поверхности. Тонкодисперсные частицы термодинамически неустойчивы по отношению к находящимся с ними в одной системе более крупным частицам того же состава. Тонкодисперсные частицы, например кристаллы новообразований, вследствие большей величины удельной поверхности имеют большую растворимость, чем относительно крупные частицы, поэтому первые растворяются, а вторые растут, отбирая из раствора вещество растворившихся тонкодисперсных частиц. В результате этого процесса происходит самопроизвольное сокращение свободной поверхности системы, т. е. уменьшение объемной энергии и разрушение структуры (гелей).

В первую очередь растворяются контакты в местах срастания кристаллов новообразований. Эти «мостики» термодинамически менее устойчивы по сравнению со свободно выросшими кристаллами. Растворение контактов срастания приводит к постепенному распаду на отдельные кристаллики.

Третий вид деструктивных процессов, которые также имеют термодинамическую основу. Он связан с кинетическими особенностями процесса структурообразования. При большой скорости гидратации быстро достигаются высокие степени пересыщения. Из пересыщенного раствора лавинообразно выделяются продукты гидратации. Одновременно выпадают и совместно кристаллизуются новообразования различного состава, образуя как бы наспех сформированную структуру.

Различные по составу гидратные новообразования имеют разную степень термодинамической устойчивости в определенных условиях окружающей среды. В присутствии жидкой фазы, из которой они выкристаллизовались, менее устойчивые новообразования растворяются, и за счет

их вещества растут кристаллы более устойчивых новообразований. Структура при этом неизбежно разрушается, что сопровождается снижением прочности и повышением проницаемости цементного камня.

Таким образом, у цементного камня наблюдаются две главные стадии: стадия развития – структурообразования, и стадия «старения» – деструкции. Чем выше температура и чем активнее исходный цемент (например, чем выше степень его дисперсности), тем быстрее заканчивается первая стадия и начинается вторая.

Чем быстрее протекает процесс гидратации, чем интенсивнее идет процесс формирования структуры, тем раньше начинается и тем интенсивнее протекает процесс деструкции. Поэтому чем ниже активность исходного цемента и меньше кристаллизационно твердеющих компонентов, тем ниже растворимость продуктов гидратации, тем выше долговечность цементного камня.

Большое значение для процессов формирования структуры цементного камня и его свойств имеет влажность окружающей среды. Когда цементный камень образуется из водной суспензии цементного порошка, его поры заполнены водой. Для понимания процессов его формирования важно иметь в виду, что внешний объем цементного камня после перехода жидкой суспензии в твердое тело изменяется очень мало. На химические процессы гидратации вещества исходного цемента расходуется вода, заполняющая поры. В результате гидратации коллоидных частиц ее место занимают гели. Их объем складывается из объема коллоидных частиц и воды, но, так как вода в кристаллах *новообразований упакована плотнее*, чем в капельножидкой среде, сумма объемов, вошедших в реакцию воды и исходного цемента оказывается больше объема новообразований. Это явление называется химической контракцией. Здесь важно подчеркнуть, что вследствие контракции поры будут частично освобождаться от воды, если нет условий ее поглощения из окружающей среды.

Поэтому условия твердения цементного камня подразделяются на:

- водные (твердение в воде);
- нормально-влажные (нет испарения воды, но и нет условий для поглощения извне);
- воздушно-сухие (существуют условия для испарения воды в окружающую среду).

При твердении тампонажных цементов в скважине испарения воды, как правило, не происходит, однако возможно поглощение ее, например, гигроскопичными горными породами.

Наилучшие условия для процесса гидратации создаются при твердении цементного камня в воде или в контакте с водонасыщенными горными породами, когда поступление воды из окружающей среды полностью ком-

пенсирует ее убыток в результате контракции. Несколько медленнее протекает гидратация, а соответственно, и твердение, когда поры частично освобождаются от воды. Наихудшие условия для твердения наблюдаются при испарении (или удалении) воды из пор цементного камня. При полном удалении воды, например при высушивании или при замещении воды углеводородной или другой химически нейтральной жидкостью, процессы гидратации и твердения прекращаются, как прекращаются и деструктивные процессы. При выборе режима выдерживания лабораторных проб (образцов) цементного камня для определения его свойств и скорости твердения важно учитывать условия твердения в скважине. Большинство методов испытания тампонажных цементов, в том числе и стандартные, предусматривают выдерживание затвердевших образцов в воде, как наиболее близкие к условиям подземного тампонирования в скважинах, а также наиболее легко воспроизводимые в лаборатории.

4.3. Подготовка образцов

В отличие от цементных растворов, предназначенных только для кольматации трещин и пор, с целью предупреждения потерь промывочных жидкостей цементные растворы для крепления нарушенных трещинами зон, помимо перечисленных выше, должны обладать следующими свойствами:

- высокой прочностью камня на сжатие, изгиб, разрыв;
- высокой сцепляемостью раствора и камня с горной породой осложненной зоны;
- отсутствием усадки цементного камня;
- отсутствием проницаемости цементного камня;
- коррозионной стойкостью цементного камня, соответствующей агрессивности пластовых вод в скважине;
- термостойкостью цементного раствора и камня, соответствующей условиям осложненной зоны.

Все эти свойства определяют в лаборатории перед приготовлением цементного раствора. Но предварительно необходимо изучить минеральный состав образцов горной породы осложненной зоны, определить состав и давление пластовых вод, скорость циркуляции подземных вод и промывочной жидкости в трещинах, давление и температуру в скважине, и подобрать соответствующий данным условиям цемент и регулирующие добавки.

Из выбранного цемента готовят образцы стандартных размеров. Режим твердения экспериментальных образцов должен быть приближен

к геологическим условиям скважины (в соответствии с химическим составом подземных вод, температуры и пластового давления).

При твердении раствора на гидратацию цемента и образование кристаллогидратов необходима вода в течение всего процесса образования камня.

Если в процессе твердения этот расход воды не компенсируется из внешней среды, наблюдается замедление кристаллизации цемента, усадка и ухудшение прочностных свойств камня. В скважине расход воды на процесс кристаллизации компенсируется частично за счет пластовых вод и фильтрата промывочной жидкости. В лабораторных условиях процесс твердения цементного раствора должен проходить в емкости с водой.

Чтобы исключить разбавление образца цементного раствора водой, ему дают сначала затвердеть в атмосфере насыщенного пара или заливают его в закрытые незагерметизированные формы, погружаемые в воду. После того, как цементный камень приобрел достаточную прочность, формы разбирают, и образцы снова погружают в воду.

Продолжительность выдерживания образцов цементного раствора в воде зависит от времени ожидания затвердевания цемента (ОЗЦ) для конкретных геолого-технических условий: 12, 24, 36, 48 ч. Наблюдение за изменением свойств цементного камня проводят и позднее: через сутки, двое, неделю (7 суток), месяц (28 суток).

4.4. Прочность цементного камня

Прочность на сжатие

Важнейшей характеристикой цементного раствора является прочность цементного камня, т. е. его временное сопротивление сжатию, изгибу, реже разрыву. Стандартные испытания проводят при температурах 22 и 75 °С, реальные – при температурах, соответствующих температуре скважины.

Прочность цементного камня непостоянна. Вначале она быстро возрастает, затем постепенно стабилизируется и через некоторое время начинает несколько снижаться.

Для определения прочности цементного камня на сжатие изготавливают образцы в виде кубиков размером $7,07 \cdot 7,07 \cdot 7,07 \text{ см}^3$ с площадью грани 50 см^2 , размером $5 \cdot 5 \cdot 5 \text{ см}^3$, площадью грани 25 см^2 или в виде цилиндра, у которого высота равна его диаметру.

Для изготовления образцов цементный раствор заливают в разъемные формы указанных выше размеров из стали или пластмассы. Из одного замеса раствора готовят несколько образцов (не менее трех), которые

выдерживают в одинаковых условиях одинаковое время. Перед заливкой раствора на формы устанавливают подставки высотой 5 мм, обеспечивающие избыток раствора. Через 1 ч твердения подставку снимают и избыток раствора срезают вровень с краями формы. Формы заливают в два приема: вначале до половины, затем вровень с подставкой.

Образцы, твердеющие при температуре 22 ± 2 °С, первые сутки хранят в контейнерах с гидравлическим затвором при относительной влажности 80–90 %. Через 24 ± 2 ч после затворения образцы освобождают от форм, маркируют и хранят в водяной ванне до испытания.

Образцы, твердеющие при температуре 75 ± 3 °С, после удаления избытка из форм накрывают стеклянной или стальной пластиной и помещают в термостат с водой указанной температуры. Через 24 ± 2 ч образцы извлекают из форм, маркируют и помещают в тот же термостат для последующего упрочнения. Испытывают их после предварительного охлаждения в течение 2,5 ч.

Прочность на сжатие определяют на гидравлическом прессе путем раздавливания образцов. За величину прочности принимают среднее из трех измерений. Скорость нагружения при испытании не должна превышать 2 МПа в 1с.

Прочность на изгиб

Для определения прочности цементного камня на изгиб готовят образцы в виде призм размером 4·4·16 см. Порядок приготовления образцов такой же, как и образцов для испытания на сжатие.

Прочность на изгиб определяют на разрывных машинах. Одной из таких машин является разрывная машина Кориолиса (рис. 4.2).

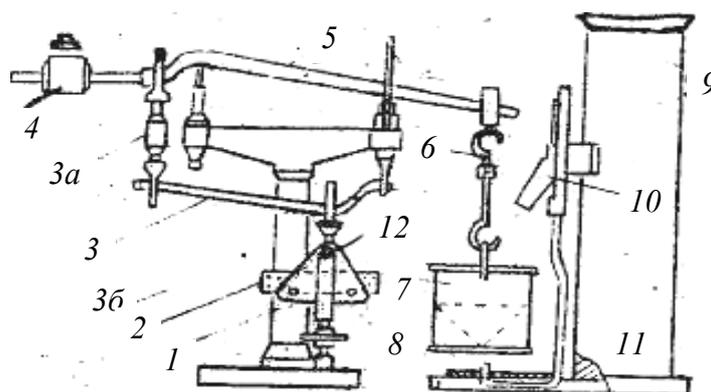


Рис. 4.2. Рычажная разрывная машина Кориолиса

Разрывная машина Кориолиса состоит из стойки 1, на опоре которой установлен рычаг 5 с противовесом 4 на коротком плече. На этом же плече шарнирно закреплена рычажная система 3, 3а, 3б, в конце которой подве-

шено приспособление 8 с двумя опорами для установки образцов призм. Расстояние между опорами равно 0,1 м.

В верхней части приспособления с помощью винтовой пары закреплена неподвижная опора 12. Образец устанавливают симметрично относительно неподвижной опоры. На правое плечо рычага 5 с помощью крюка 6 подвешивают ведро 7. Рядом с ведром устанавливается сосуд для дробы 9, к которому подсоединен лоток 10, направленный в ведро. Для перекрытия отверстия из сосуда в лоток установлен отсекающий педалью 11.

Определение прочности на изгиб проводят в следующем порядке.

На опоры приспособления 8 устанавливают образец 2. Открывают окно отсекающего, и дробь сыпается из сосуда 9 в ведро 7 через лоток 10 со скоростью 0,1 кг/с. Под воздействием веса дробы через рычажную систему 3 и две опоры приспособления 8 создается усилие на образец, упирающийся в неподвижную опору 12. Дробь поступает до тех пор, пока не разрушится образец. В момент разрушения образца ведро падает вниз на педаль отсекающего, который перекрывает окно сосуда, и поступление дробы прекращается.

Предел прочности образца на изгиб определяют по формуле

$$\sigma_{\text{из}} = 3KP/2vh,$$

где K – коэффициент прибора, устанавливающий соотношение плеч; P – вес дробы, Н; l – расстояние между опорами приспособления, м; v , h – ширина и высота сечения образца, м.

Прочность камня на растяжение

Для определения прочности цементного камня на растяжение готовят образцы в виде «восьмерок» – гантелей с площадью поперечного сечения в самом узком месте 5 см².

Прочность цементного камня на растяжение определяют и в специальных автоклавах при повышенных давлениях (до 25 МПа) и температурах до 300 °С. Такие устройства сложны, их используют в основном для научных исследований.

4.5. Сцепляемость цементного камня с горной породой

По энергетической способности взаимодействия с вяжущими веществами выделяют четыре группы породообразующих минералов, занимающих основную часть всех горных пород.

1. Минералы с высоким потенциалом отрицательного заряда на поверхности кристаллов в виде анионов O^{2-} (кварц и др.).
2. Минералы с пониженным потенциалом отрицательного заряда за счет его частичной нейтрализации катионами K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} .
3. Минералы с весьма низким потенциалом (с большим количеством нейтрализующих заряд катионов Ca^{2+} , Mg^{2+}): кальцит, доломит и др.
4. Минералы с нейтральной поверхностью (тальк, графит).

Различные вяжущие материалы взаимодействуют с этими минералами по-разному. Вяжущие материалы, имеющие в преобладающем составе минеральные частицы с высоким отрицательным зарядом (полярные гидрофильные частицы), активнее взаимодействуют с минералами, имеющими высокий отрицательный потенциал, и наоборот, гидрофобные вяжущие активнее взаимодействуют с гидрофобными минералами (правило Ребиндера).

Цемент имеет в своем составе отрицательно заряженные минеральные элементы частиц (SiO^-), поэтому цементный раствор активно взаимодействует со всеми металлами и горными породами за исключением глин, особенно гидрофильных, таких как бентонит. Дело в том, что в контакте с глиной за счет впитывания воды гидрофильной глиной происходит обезвоживание цементного раствора и образование кристаллогидратов (твердение раствора), происходит замедленно и не активно.

Лабораторные исследования по определению сцепляемости цементного раствора с горной породой проводят в прессованных из порошка испытуемой горной породы трубках с наружным диаметром 30 мм и внутренним диаметром 12 мм, либо в куске испытуемой горной породы с выбуренной «скважиной» (полостью) диаметром 12 мм.

В полость трубки или скважины заливают цементный раствор, в течение двух суток дают ему затвердеть. Затем с помощью гидравлического пресса затвердевший стержень цементного раствора выдавливают и давление МПа, затрачиваемое на выдавливание стержня, принимают за величину сцепляемости.

4.6. Объемные изменения цементного камня

К объемным изменениям относятся: контракция, набухание, усадка, самопроизвольное расширение.

Контракция цементного камня

Контракцией называется уменьшение суммарного объема цементного камня при химических процессах (объем камня меньше суммы объемов растворителя и растворенного вещества).

Основной причиной контракции цементного камня является увеличение плотности воды в кристаллах по сравнению с плотностью свободной воды.

Контракцией сопровождаются адсорбция, сольватация и некоторые другие процессы. Контракция зависит от температуры твердения цемента. При высоких температурах твердения образуются продукты гидратации с меньшей дисперсностью и с меньшей долей контракции. Чем больше воды связывается при гидратации, тем больше контракция. Поэтому цементы, содержащие повышенное количество алюминатных и алюмоферритных минералов, содержащих большее количество связанной воды, имеют большую контракцию при твердении.

Контракция вызывает уменьшение объема цемента только в начальный период его кристаллизации, когда еще не образовалась достаточно прочная структура. После кристаллизации контракция непосредственно не влияет на внешний объем твердеющего камня.

Набухание и усадка цементного камня при твердении

Большим недостатком тампонажных цементов является их усадка.

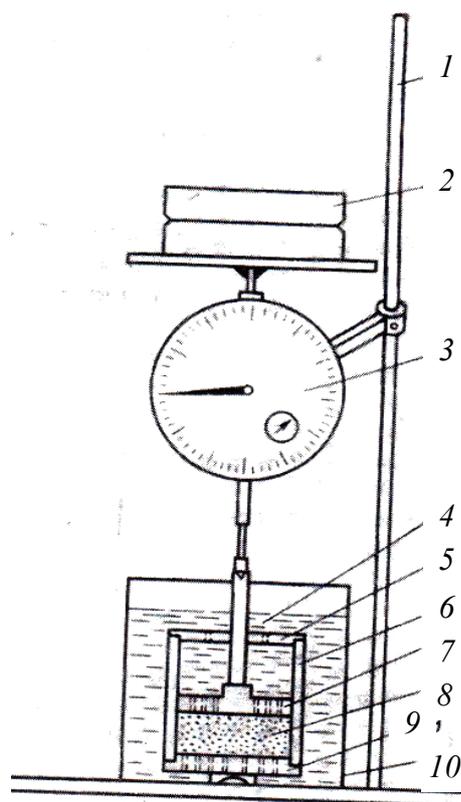


Рис. 4.3. Прибор Жигача – Ярова

кюсть 10 с водой 4 и стаканом 6, на поддон которого положены кружок фильтровальной бумаги 9 и исследуемый образец цементного раствора 8.

Цемент, как капиллярно-пористое тело, чувствителен к изменению влажности среды. При неограниченном поступлении воды в поры цементного камня в процессе твердения наблюдается некоторое увеличение объема камня, называемое набуханием. Удаление воды из пор цементного камня приводит к уменьшению его объема, называемому усадкой. Усадка камня связана с капиллярными явлениями, а также сжатием твердой фазы при удалении воды при уплотнении рыхлой структуры цементного камня.

Усадка, как и набухание, зависит от минералогического состава и содержания добавок. Она приводит к растрескиванию камня, нарушению сцепления его с породой, потере герметичности и прочности.

Объемные изменения при твердении определяют с помощью прибора Жигача – Ярова (рис. 4.3) Он представляет собой ем-

Сверху образца укладывают такой же кружок фильтровальной бумаги и поршень 7, а затем крышку 5. На поршень устанавливают ножку индикатора часового типа 3, закрепленного на штативе 1. Затем на исследуемый образец создают необходимое давление с помощью груза 2 и проводят запись показаний индикатора 3 через каждый час. Изменение объема цементного раствора при твердении определяют по формуле:

$$\Delta V = \frac{a - b}{a} 100 \%,$$

где a , b – показатели индикатора.

4.7. Неконтролируемое расширение камня

Помимо равномерного объемного расширения, не сопровождающегося значительными внутренними напряжениями, в твердеющем цементном камне могут происходить процессы, сопровождающиеся неравномерным расширением и растрескиванием.

Оксидное расширение наблюдается в тех случаях, когда в портландцементном клинкере содержится недопустимо большое количество несвязанных оксидов кальция (более 2 % к массе клинкера) или магния (более 5 % к массе клинкера). В процессе обжига клинкера при обычных для производства портландцемента температурах 1 400–1 500 °С эти оксиды приобретают плотную структуру и очень медленно реагируют с водой. Образующиеся при этом соответствующие гидроксиды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ вызывают местное увеличение объема твердой фазы в уже сформированной и потерявшей способность к пластической деформации структуре цементного камня. Это приводит к появлению внутренних напряжений и растрескиванию цементного камня.

Несвязанный оксид кальция в обожженном клинкере остается в тех случаях, когда для данной продолжительности и температуры обжига количество CaCO_3 в сырьевой смеси было больше допустимого (высокий коэффициент насыщения КН). В современном производстве это случается редко. Свободный оксид магния появляется в результате обжига сырьевой смеси с примесью магнезита или доломита. Такие примеси содержатся во всех карбонатных породах, поэтому для производства портландцемента выбирают те из них, в которых количество магнезиальных примесей ограничено.

Гипсовое расширение – следствие неправильной дозировки гипса. Если при помолке портландцемента гипса введено больше, чем может быть

химически связано в фазы AFm и AF' на ранней стадии твердения, то, образуясь на поздней стадии твердения, эти фазы вызывают неравномерное расширение (их кристаллы имеют вид удлиненных призм или игл) и растрескивание цементного камня.

Щелочное расширение возникает при повышенном содержании в клинкере оксидов щелочных металлов. Оксиды связаны в алюмоферритной фазе, а также в сульфатах. Выделяясь в процессе гидратации, они вступают в химические реакции с активными минеральными и другими добавками и вызывают неравномерное расширение цементного камня.

4.8. Проницаемость цементного камня

Проницаемость цементного камня обусловлена наличием пор и их сообщением между собой. Различают абсолютную и эффективную проницаемость.

Абсолютной называют проницаемость пористой среды для однородной жидкости при отсутствии в ней воды и другой фазы.

Эффективной называют проницаемость пористой среды при наличии в порах другой какой-либо фазы.

Для определения абсолютной проницаемости образец высушивают. Эффективная проницаемость образца определяется сразу же после извлечения его из воды.

Проницаемость тампонажного камня непостоянна, она изменяется в процессе твердения в соответствии с изменением порового пространства. По окончании твердения камня его проницаемость также может изменяться, если фильтрат оказывает на него физико-химическое действие, например, растворяет затвердевший камень. Характер изменения проницаемости во времени зависит от соотношения двух взаимно противоположных процессов: растворения и осаждения продуктов растворения и дисперсной фазы промывочной жидкости в порах. Если процесс растворения будет более интенсивным, тампонажный камень может разрушиться.

Для определения эффективной водопроницаемости изготавливают образец цементного камня, диаметр и длина которого должны быть не менее 18 мм. Проницаемость определяют на специальной установке (рис. 4.4).

В качестве фильтрующего агента применяют насыщенный раствор продуктов гидратации цемента в прокипяченной дистиллированной воде.

Для приготовления насыщенного раствора продуктов гидратации цемента дистиллированную воду пропускают в емкость 2 через фильтр с пористой пластинкой, на которую насыпан отсеянный дробленый цементный камень с размерами зерен 0,15–0,5 мм.

Количество дробленого цементного камня берется из расчета 20 г на 1 л воды, скорость фильтрации – 10 л/сут. После того как в емкости набралось достаточное количество раствора, он вакуумируется. Трубка от вакуумнасоса подсоединяется к емкости с раствором через U-образную трубку 1. Давление воды в установке создается плунжерным прессом 16, нагнетающим масло из емкости 18 в разделительную емкость 14. Из емкости 14 вода под воздействием плунжера выдавливается в напорную емкость 9 с манометром 10. Оттуда вода поступает в днище кернодержателя 7 и далее через образец 6 и штуцер 5 крышки кернодержателя 4 в мерный сосуд.

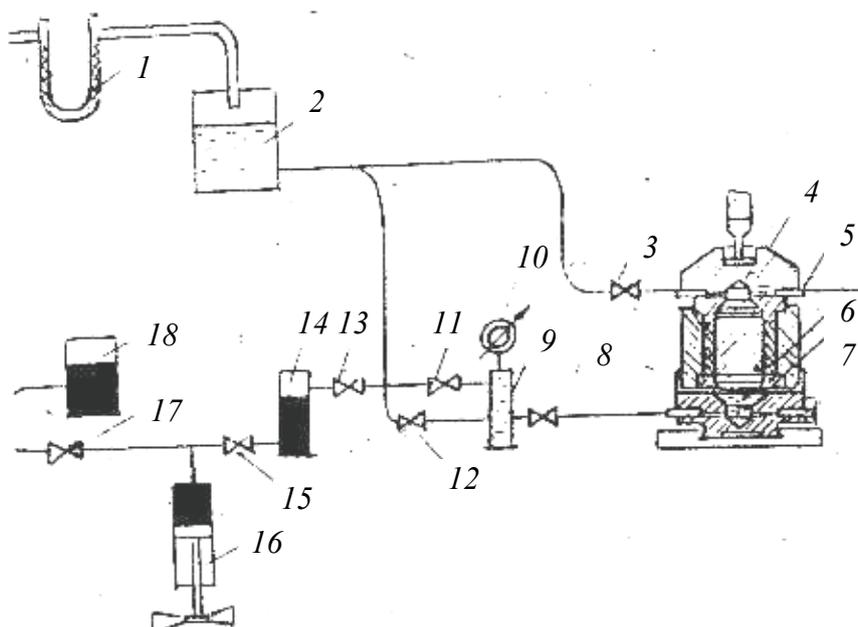


Рис. 4.4. Установка для измерения проницаемости камня

Порядок работы. При закрытых вентилях 8 и 17 в напорную емкость 9 с помощью прессы 16 набирают раствор из емкости 2. Затем в кернодержателе устанавливают образец и, открыв вентиль 3, набирают раствор в свободное пространство крышки кернодержателя 4, пока он не будет вытекать через открытый штуцер 5. После этого вентиль 3 закрывают. Перед установкой образца 6 свободное пространство в днище кернодержателя 7, открыв вентиль 8, также заполняют раствором продуктов гидратации цемента. После этого, открыв вентили 11, 13 и 15 (при закрытых вентилях 3, 12 и 17), с помощью прессы 16 создают давление в трубопроводах, которое фиксируется манометром 10. В результате этого раствор через образец продавливается в мерную емкость. Испытание проводят при давлении 0,5, 1,0 и 1,5 МПа, причем при каждом давлении расход воды определяют не менее трех раз после достижения установившегося расхода.

Коэффициент проницаемости K рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{V\mu l}{Fpt},$$

где V – объем воды, профильтровавшейся через образец за время t , м³; μ – вязкость раствора продуктов гидратации цемента, равная вязкости воды при температуре опыта, Па·с; l – длина образца, м; F – площадь поперечного сечения образца, м²; p – давление, замеренное манометром, Па.

4.9. Коррозия цементного камня

В процессе тампонирувания скважин в трещиноватых и пористых горных породах, насыщенных агрессивными подземными водами, возможны следующие процессы: растворение цементного камня под воздействием кислоты, хлоридов и повышенной температуры и кристаллизация катионоактивных и анионоактивных солей, поступивших в поры цементного камня.

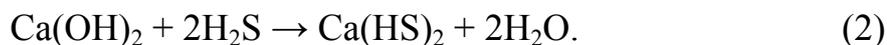
При кислотном растворении цементного камня выделяют общекислотную, сероводородную и углекислотную коррозии.

Общекислотная коррозия происходит в результате проникновения кислой воды при $pH < 7$ в поры цементного камня и взаимодействия гидроксидов $CaO \cdot H_2O$ с ионами водорода:



при котором выщелачивается и выносится из камня его основа – кальций. Камень растворяется.

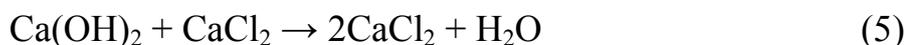
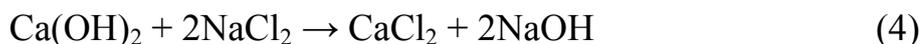
Сероводородная коррозия приводит к растворению цементного камня в результате взаимодействия кристаллогидратов оксидов кальция с сероводородной кислотой:



При углекислотной коррозии также происходит растворение цементного камня:



Хлоридная коррозия (растворение) происходит в результате взаимодействия:



К кристаллизационным коррозиям относятся сульфатная и магниезальная коррозии.

Сульфатная коррозия происходит при проникновении анионов SO_4 в поры цементного камня, где происходит образование гидрофильного сульфата кальция:



который активно при взаимодействии с водой образует кристаллогидрат гипса $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

За счет адсорбции молекул воды объем соли повышается, повышается давление кристаллов гипса на стенки пор, что и ведет к разрушению цементного камня.

Подобным образом происходят и *магнезиальная* и *кальциевая* коррозии при образовании в порах цемента кристаллогидратов оксидов магния или кристаллогидратов кальция:



Термическая коррозия. Как отмечено выше, процессы гидратации и кристаллизации происходят при охлаждении тампонажного раствора. Повышение температуры тампонажного раствора в скважине приводит к обратному процессу – его растворению.

Снизить коррозию цементного камня можно двумя путями: увеличением прочности связей в аквакомплексах или введением в цементный раствор тех же агрессивных агентов, которые и корродируют цементный камень: при углекислотной коррозии – углекислоту CO_2 (или ангидрид угольной кислоты), при хлоридной коррозии – хлориды поливалентных металлов, при сульфатной коррозии – сульфаты, при магниезальной агрессии – соли магния.

При сероводородной и термической агрессии повышают прочность связей в аквакомплексе за счет повышения активности анионной (кислотной) части аквакомплекса путем введения кремнекислоты SiO_2 . В этом случае кремнекислота противодействует внедрению сероводородной кислоты.

Общекислотную агрессию предотвращают введением в раствор щелочных металлов (Ca), образующих в растворе щелочную среду, нейтрализующую кислоту.

Для компенсации уменьшения объема камня в тампонажный раствор для повышения гидрофильности вводят кислородосодержащие соединения – добавки, способные удерживать больше воды в растворе и камне,

такие как гипс CaSO_4 , алюминат кальция CaAl_2O_3 , сульфоалюминат $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$, ангидрит угольной кислоты CO_2 , азотные и фосфорнокислые соединения, нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ) и др.

Стойкость цементного камня определяют при наличии в скважине агрессивных пластовых вод.

Агрессивной по отношению к цементу является вода, содержащая агрессивный агент сверх допустимого количества. Соответственно различают сульфатную и углекислую агрессию воды. Кроме того, агрессивность может быть выщелачивающей, кислотной, магниальной и хлоридной.

Сульфатная агрессия. При наличии в воде повышенного количества сульфатов SO_4^{2-} происходит кристаллизация в порах цемента новых соединений, образуются гипс с увеличением объема в 2 раза и сульфоалюминат кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot31\text{H}_2\text{O}$ (бетонная бацилла) с увеличением объема в 2,5 раза, что и вызывает разрушение цемента.

Кристаллизация гипса в цементе происходит при нормальной температуре, при высокой температуре (как и других электролитов) кристаллизация не происходит. Предельное содержание SO_4^{2-} для камня из портландцемента в зависимости от содержания ионов Cl равно:

Таблица 4.1

Допустимое содержание SO_4

Содержание Cl , мг/л	Содержание SO_4^{2-} , мг/л
0–3 000	Более 250
3 001–5 000	"–" 500
выше 5 000	"–" 1 000

Подобно росту кристаллов гипса, в порах цементного камня возможен при большой концентрации рост кристаллов карналита и бишофита.

При *углекислой агрессии* под воздействием углекислоты C растворяются и выщелачиваются составные части цемента, главным образом извести CaO^+ .

Чтобы оценить влияние углекислоты, надо знать, в каком состоянии находится она в воде: в свободном CO_2 , связанном H_2CO_3 или полусвязанном $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Находящаяся в воде свободная углекислота в присутствии бикарбоната кальция находится в равновесии с последним и удерживает его в растворе. Это количество свободной углекислоты называют *равновесным*. Если в воде содержится свободная углекислота сверх равновесной, то этот излишек будет переводить в раствор новые порции углекислого кальция CaCO_3 , превращая его в более растворимый бикарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Та часть свободной углекислоты, которая способна перевести углекислый

кальций в бикарбонат, называют *агрессивной*. Количество свободной углекислоты зависит от концентрации карбонатов, сульфатов и хлоридов.

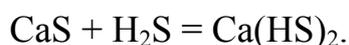
Агрессивность выщелачивания происходит за счет растворения и вымывания свободной извести из цементного камня при малом содержании в воде анионов HCO_3 . При небольшой жесткости воды (0,4–1,5 мг-экв) в воде содержится настолько мало анионов (HCO_3), что уже при содержании свободной углекислоты, равновесной с атмосферой (0,6 мг/л), часть его будет агрессивной.

Разложение минералов цемента происходит при снижении щелочности цемента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в результате его вымывания и снижения рН-среды. Схема разложения:



Кислотная агрессия связана с наличием в воде свободных ионов водорода при $\text{pH} < 7$. К кислотной агрессии относят: *сероводородную* и *хлороводородную агрессии*.

При кислотной агрессии кислоты при взаимодействии с гидроксидом кальция образуют хорошо растворимые соли. Например, в пластовых водах часто содержится сероводород H_2S , при взаимодействии которого с цементом протекают следующие реакции:

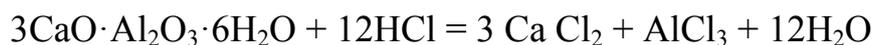
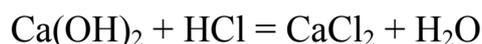


По такой же схеме проходит углекислотная агрессия:



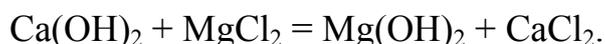
Образованный таким образом гидрокарбонат кальция также хорошо растворяется и вымывается из цементного камня.

При действии сильноокислых сред может произойти полное разложение цемента, например, в ходе реакций



При этом разлагаются и минералы алюмината и алюмоферрита с образованием растворимых солей кальция, алюминия и железа, а также рыхлая масса гидрогеля кремниевой кислоты.

Магнезиальная агрессия наблюдается при наличии в воде ионов магния; как и кислотная, она ведет к разрушению цементного камня. Схема разрушения камня:



Раствор, находящийся в равновесии с труднорастворимым $\text{Mg}(\text{OH})_2$, имеет $\text{pH} = 10,5$. Это ниже значения, необходимого для устойчивого существования всех соединений в цементном камне. Поэтому они разлагаются с выделением $(\text{CaOH})_2$, который снова вступает в реакцию с MgCl_2 до тех пор, пока не разложатся все минералы камня.

Предельно допустимые нормы ионов Mg^{2+} зависят от содержания в воде ионов SO_4^{2-} .

Таблица 4.2

Допустимое содержание Mg

Содержание Ca, мг/л	Содержание Mg, мг/л
0–1 000	Более 5 000
1 001–2 000	"–" 3 000
2 001–3 000	"–" 2 000
3 001–4 000	"–" 1 000

Коррозия катионного обмена, заключающаяся в замещении ионов Ca на ионы Na, происходит при высокой концентрации солей NaCl, значительно превышающих концентрацию ионов кальция. Замена ионов кальция на ионы Na в структурах алюминатов и силикатов кальция на легкорастворимые алюминаты и силикаты натрия и приводит к разрушению цементного камня.

За критерий коррозионной стойкости принимают отношение предела прочности при изгибе образцов, затвердевших в агрессивной среде, к пределу прочности на изгиб контрольных образцов, затвердевших в чистой воде.

Оценка коррозионной стойкости проводится в течение длительного времени.

Термическая коррозия. Высокая температура в скважинах также является серьезной причиной разрушения цементного камня. При высокой температуре повышается растворимость цементных минералов, что и вызывает его разрушение.

Термостойкость цементного раствора и камня определяют только для глубоких скважин с высокой температурой. За критерий термостойкости тампонажного камня принимают отношение прочности цементного камня, затвердевшего при заданной температуре, к прочности цементного камня, затвердевшего при температуре 22 °С.

Твердение тампонажного раствора и определение прочности камня при высоких температурах проводят в специальных термостатах.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ

Цель модификации тампонажных материалов – приведение в соответствие свойств базовых тампонажных цементам и приготавливаемых из них растворов с условиями применения. Это касается, прежде всего, регулирования плотности тампонажных растворов, а также скорости схватывания и твердения, реологических свойств.

Модифицировать можно на стадии производства тампонажных цементам путем введения твердых порошкообразных добавок, введением диспергируемых (в том числе чаще всего растворяемых) в жидкости затворения реагентам, путем аэрирования раствора и т. д. Некоторые коррозионностойкие, термостойкие и расширяющиеся тампонажные цементы, по существу являются модифицированными. Однако они включены в раздел базовых, так как могут подвергаться модификации изложенными ниже методами.

5.1. Коррозионностойкие тампонажные цементы

В процессе тампониования скважин в трещиноватых и пористых горных породах, насыщенных агрессивными подземными водами, возможны процессы: растворение цементного камня под воздействием кислоты, хлоридов и повышенной температуры и кристаллизации катионоактивных и анионоактивных солей, поступивших в поры цементного камня.

Снизить коррозию цементного камня, как отмечено выше, можно двумя путями: увеличением прочности связей в аквакомплексах или введением в цементный раствор тех же агрессивных агентам, которые и корродируют цементный камень: при углекислотной коррозии – углекислоту CO_2 (или ангидрид угольной кислоты), при хлоридной коррозии – хлориды поливалентных металлов, при сульфатной коррозии – сульфаты, при магниальной агрессии – соли магния.

При сероводородной и термической агрессии повышают прочность связей в аквакомплексе за счет повышения активности анионной (кислотной) части аквакомплекса путем введения кремнекислоты SiO_2 . В этом случае кремнекислота противодействует внедрению сероводородной кислоты.

Общекислотную агрессию предотвращают введением в раствор щелочных металлов (Са), образующих в растворе щелочную среду, нейтрализующую общекислотную агрессию.

Защита цементного камня от корродирующего действия высокоминерализованных пластовых вод и кислых газов (H_2S и CO_2) – трудная задача. Применение защитных покрытий невозможно, а специальное повышение плотности цементного камня с целью защиты от коррозии технологически затруднено. Эти два приема наиболее часто применяются для защиты портландцементного бетона в сооружениях на поверхности. Пластовые флюиды более агрессивны, чем природные среды на поверхности, а тонкое цементное кольцо в заколонном пространстве скважин и закрепляемом пространстве шахт более уязвимо, чем элементы других гидротехнических сооружений. Поэтому практически единственной мерой защиты является применение цементов с повышенной коррозионной устойчивостью.

Пуццолановые цементы

Пуццолановые цементы, содержащие гидравлически активные кислые минеральные добавки SiO_2 , образуют цементный камень повышенной сульфатостойкости. Эти добавки способны связывать гидроксид кальция, выделяющийся при гидролизе цементных минералов, понижать его равновесную концентрацию и препятствовать тем самым образованию гидросульфоалюмината кальция ($CaSO_4$), вызывающему разрушение цементного камня.

К материалам, обладающим «пуццоланизирующим» действием, относятся вулканические туфы, трассы и пемзы, кремнеземистые породы осадочного происхождения, прокаленные глинистые породы (глиежи), пылевидные золы бурых и каменных углей и др. В составе тампонажных цементов используются почти все известные пуццолановые добавки, однако лучшая и наиболее широко применяемая – пылевидные золы углей и сланцев. В отличие от других пуццолановых добавок, она не требует повышения водосодержания вследствие невысокой водопотребности. Это имеет большое значение при опасности возникновения коррозии, так как увеличение водосодержания раствора неизбежно приводит к росту проницаемости образующегося камня.

Пуццолановые цементы обеспечивают повышение стойкости к сульфатной коррозии и коррозии выщелачивания. Оба эти вида коррозии более опасны при низких и нормальных, чем при повышенных, температурах. Пуццолановые цементы, особенно с кремнеземистыми добавками осадочного происхождения, обладают худшей стойкостью против магниальной коррозии, чем обыкновенный портландцемент. Несколько лучше в этих средах применять цементы с добавкой пылевидной золы.

Глиноземистый и гипсоглиноземистый цементы

Глиноземистый цемент – быстротвердеющее вяжущее вещество, получаемое при тонком помоле продуктов спекания или плавления сырьевой смеси, состоящей из боксита и извести (известняка). Глиноземистый цемент состоит в основном из низкоосновных алюминатов кальция, иногда в него вводят до 20–30 % кислого доменного гранулированного шлака. При этом снижается стоимость цемента, уменьшаются усадка и тепловыделение при твердении.

Химический состав различных глиноземистых цементов колеблется в широких пределах (массовые доли, %): Al_2O_3 – 30–50; CaO – 35–45; SiO_2 – 5–15; Fe_2O_3 – 5–15; TiO_2 – 1,5–2,5; MgO – 0,5–1,5; SO_3 – 0–1,25; K_2O – 0–0,4; Na_2O – 0–0,6. Химический состав зависит от состава сырья и способа производства. При получении глиноземистого цемента способом плавки в доменной печи в восстановительной атмосфере железо содержится в небольшом количестве в виде FeO и металлического железа, а в цементе, получаемом спеканием в окислительной среде, содержится до 16–30 % оксидов железа, при этом преобладает Fe_2O_3 .

В зависимости от химического состава шихты при полной кристаллизации клинкерного расплава глиноземистого цемента образуются следующие минералы: $CaO \cdot Al_2O_3$; $12CaO \cdot 7Al_2O_3$; $CaO \cdot 2Al_2O_3$; $2CaO_3Al_2O_3 \cdot SiO_2$; $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$.

Высокоглиноземистый цемент – цемент, в котором содержание $Al_2O_3 > 72$ % и главный минерал $CaO \cdot 2Al_2O_3 (CA_2)$.

Высокая прочность глиноземистого цемента обеспечивается соединением $CaO \cdot Al_2O_3$, которое очень быстро гидратируется. Соединение $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ также дает камень значительной прочности, которая со временем снижается вследствие перехода гексагональных гидратов в кубическую шестиводную форму.

При наличии оксида кремния в составе глиноземистого цемента появляются $\beta\text{-}C_2S$ и геленит. Образование значительного количества этих минералов приводит к снижению качества глиноземистого цемента. Оксиды железа образуют непрерывный ряд твердых растворов $C_6A_2F\text{-}C_2F$. MgO может образовать шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, а иногда и периклаз или окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$.

Оксид алюминия Al_2O_3 обеспечивает плавление шихты при температуре производства глиноземистого цемента и входит в состав низкоосновных алюминатов – носителей вяжущих свойств глиноземистого цемента. Содержание Al_2O_3 должно быть не менее 30–32 % во избежание образования $3CaO \cdot Al_2O_3$, имеющего низкую прочность. Однако если Al_2O_3 содержится больше 50 %, то прочность также падает вследствие образования алюминатов кальция типа CA_2 и CA_6 . Если CaO составляет менее 40 %,

то образуется в основном СА, а если более 40 %, то наряду с СА появляется $C_{12}A_7$.

Оксиды железа *n* в количестве 5–10 % положительно влияют на процесс плавки шихты и кристаллизацию новообразований, однако если их содержится больше 15 %, то качество глиноземистого цемента резко ухудшается. Содержание 3–5 % SiO_2 способствует плавлению шихты и полному протеканию процесса минералообразования. Если количество SiO_2 превышает 10 %, качество глиноземистого цемента снижается вследствие образования низкоосновных силикатов кальция и геленита. Содержание свыше 1 % таких оксидов, как MgO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , отрицательно влияет на свойства глиноземистого цемента.

Основные свойства глиноземистого цемента определяют минералы – алюминаты. В зависимости от количества СаО глиноземистые цементы делятся на две группы: высокоизвестковые, в которых содержится более 40 % СаО, и малоизвестковые, в которых содержится менее 40 % СаО. В высокоизвестковых глиноземистых цементах, кроме $CaO \cdot Al_2O_3$, находится значительное количество $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, а в низкоизвестковых – $CaO \cdot 2Al_2O_3$.

Однокальциевый алюминат $CaO \cdot Al_2O_3$ (СА) состоит из 35,5 % СаО и 64,5 % Al_2O_3 . Температура его плавления 1 600 °С. Он трудно поддается кристаллооптическому определению вследствие мелкокристаллической структуры и образования двойников. При получении глиноземистого клинкера методом спекания в окислительной среде СА образует твердые растворы с Fe_2O_3 и однокальциевым ферритом. СА способен растворять в себе до 10 % Fe_2O_3 и 15 % однокальциевого феррита.

В зависимости от химического состава шихты, условий обжига (плавление или спекание) и охлаждения кристаллы $CaO \cdot Al_2O_3$ приобретают различную форму. При быстром охлаждении расплава однокальциевый алюминат кристаллизуется в скелетных формах, вследствие чего образуется тонкозернистая масса СА, пронизанная кристаллами геленита. Образование кристаллов $CaO \cdot Al_2O_3$ ускоряется при введении в шихту борного ангидрида и фтористых соединений.

Двенадцатикальциевый семиалюминат $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$) встречается в глиноземистых цементах в двух модификациях: устойчивой и неустойчивой. В этом минерале содержится 48,53 % СаО и 51,47 % Al_2O_3 . В восстановительной среде кристаллы $C_{12}A_7$ имеют травянисто-зеленую окраску. В цементах, полученных плавлением в окислительной среде и содержащих Fe_2O_3 , зеленые кристаллы α - $C_{12}A_7$ обычно не встречаются. В этих условиях образуется α' -модификация $C_{12}A_7$, которая неустойчива в чистых двойных расплавах. Значительно легче она образуется в системах, содержащих SiO_2 .

Кристаллизуется α -модификация $C_{12}A_7$ в виде бледно-зеленых таблитчатых или игольчатых кристаллов, собранных в сферолиты. При нагревании она переходит в устойчивую α' -модификацию. При очень большом количестве $C_{12}A_7$ глиноземистый цемент быстро схватывается, что затрудняет использование его на практике. Если содержание $C_{12}A_7$ небольшое (до 20 %), твердение глиноземистого цемента ускоряется.

Однокальциевый двуалюминат $CaO \cdot 2Al_2O_3 (CA_2)$ состоит из 21,6 % CaO и 78,4 % Al_2O_3 . При температуре 1770 °С он инконгруэнтно плавится, разлагаясь на Al_2O_3 и расплав. Однокальциевый двуалюминат существует в двух модификациях. Устойчивая форма CA_2 кристаллизуется в моноклинной системе. Ее твердость 6,5. Неустойчивая модификация CA_2 в технических продуктах не встречается. Она образуется при очень быстром охлаждении расплава. При добавлении к чистому однокальциевому двуалюминату 30–35 % CA получают продукт, равноценный чистому однокальциевому алюминату. По прочности цементного камня лучшим был бы цемент, состоящий из 67 % CA и 33 % CA_2 .

В однокальциевом шестиалюминате $CaO \cdot 6Al_2O_3 (CA_6)$ содержится 9,35 % CaO и 90,65 % Al_2O_3 . Он образует гексагональные кристаллы. Его плотность 3 310–3 420 кг/м³.

Сырьевые материалы для производства глиноземистого цемента – известняк и боксит, хотя глиноземсодержащие породы очень распространены в природе. Боксит принадлежит к группе природных минералов, известных под названием латериты. Эти породы представляют собой глиноподобную массу различных плотности и цвета.

По структуре бокситы – это механическая смесь коллоидных оксидов алюминия, железа и титана. Оксид алюминия Al_2O_3 образует бемит $\gamma-Al_2O_3 \cdot nH_2O$, диаспор $\alpha-Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и гидраргиллит $\gamma-Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Примесями чаще всего являются оксиды железа и глины. Качество бокситов как сырья для глиноземистого цемента определяется коэффициентом качества, который представляет собой отношение содержания Al_2O_3 к SiO_2 . Для производства глиноземистого цемента применяются бокситы марок Б-2, Б-3 и Б-7 с коэффициентом качества соответственно 7; 5; 5,6.

В известняке, который используется для получения глиноземистого цемента, должно быть ограничено содержание примесей: SiO_2 – до 1,5 % и MgO – до 2 %.

Существуют два способа производства глиноземистого цемента: спекания и плавления. При обжиге до спекания можно использовать вращающиеся и шахтные печи, а также специальные решетки. Тщательно измельченная и хорошо перемешанная смесь боксита и известняка обжигается до спекания при температуре 1 150–1 250 °С. Полученный продукт подвергается помолу в шаровых мельницах. Можно применять как сухой,

так и мокрый способ производства. При обжиге в шахтных печах шихту надо брикетировать.

При спекании возникают трудности, связанные с небольшим интервалом плавкости шихты глиноземистого цемента. Поскольку присадка золы существенно снижает качество глиноземистого цемента, обжиг целесообразно проводить с использованием газа или мазута. Для получения глиноземистого цемента способом спекания требуются более чистые бокситы с небольшим количеством SiO_2 (до 8 %) и Fe_2O_3 (до 10 %). Высокие требования к качеству сырья препятствуют распространению способа спекания, несмотря на меньший расход топлива и более легкую размалываемость клинкера.

Более распространен способ производства глиноземистого цемента плавлением. Для этого используют вагранки, электрические и доменные печи, а также конвертеры. В состав шихты кроме боксита и извести входят кокс и металлическая стружка. Кокс способствует восстановлению SiO_2 до кремния. В дальнейшем в процессе электроплавки кремний образует ферросилиций, который легко отделяется вследствие различной плотности (ферросилиций – 6 500 кг/м³, а высокоглиноземистый шлак – 3 000 кг/м³). Ферросилиций и глиноземистый расплав при температуре 1 550–1 650 °С периодически выпускают через летки в изложницы. Электроплавка дает возможность получать из низкосортных бокситов качественный глиноземистый цемент. В электропечах можно получать глиноземистый цемент и в окислительной атмосфере. При этом в шихту не вводят кокс и резко повышают требования к бокситу в отношении содержания SiO_2 .

При доменном способе получения чугуна и глиноземистого расплава шихта составляется из железистого боксита, известняка, металлического лома и кокса. В верхней части печи образуется глиноземистый расплав ($T = 1\,600\text{--}1\,700$ °С), в нижней – чугун ($T = 1\,450\text{--}1\,550$ °С). При доменном способе количество Fe_2O_3 в боксите не ограничивается, а количество Si_2O_3 должно быть небольшим, так как кремнезем восстанавливается незначительно. Коэффициент качества боксита должен быть не менее 7.

Глиноземистый цемент охлаждают по строго заданному режиму. До температуры примерно 1 400 °С он должен охлаждаться быстро, чтобы геленит не успел закристаллизоваться и остался в гидравлически более активном стекловидном состоянии. Дальнейшее охлаждение должно проходить медленно, так как активность низкоосновных алюминатов в кристаллическом состоянии значительно выше, чем их стекловидных аналогов.

При гидратации низкоосновных алюминатов кальция вначале образуется гидроалюминат $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{H}_2\text{O}$, который затем переходит в $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с выделением гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ в форме гиббсита. Гидратация $12\text{CaO}\text{--}7\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к образованию гексагональ-

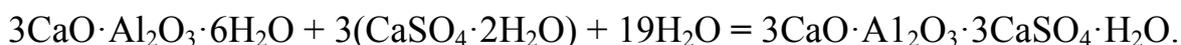
ного гидроалюмината $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 19\text{H}_2\text{O}$. Все эти гидраты метастабильны и постепенно переходят в кубический гидроалюминат $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и гиббсит. Процесс перекристаллизации вызывает постепенное снижение прочности цементного камня.

Растворы из глиноземистого цемента отличаются быстрым схватыванием и быстрым твердением, особенно при низких температурах. Они значительно превосходят в этом отношении портландцемент. Глиноземистый цемент выпускается в небольших количествах и значительно дороже портландцемента. Одна из особенностей его – высокая стойкость в агрессивных средах. Помимо меньшей химической активности низкоосновных гидроалюминатов кальция и гиббсита к кислым средам по сравнению с гидратными соединениями портландцемента, большую роль играет уплотняющее действие гидроксида алюминия, который делает камень из этого цемента менее проницаемым для агрессивной среды.

Отсутствие свободного гидроксида кальция предохраняет глиноземистый цемент от сульфатной коррозии. Его получают большей частью из шлаков доменного процесса, проходящего в восстановительной среде. Поэтому он не вступает в реакции окисления-восстановления с сероводородом.

Применение глиноземистого цемента для цементирования скважин ограничено отрицательным действием на него высокой температуры. Он может применяться только в «холодных» скважинах, где статическая температура на забое не превышает 20–25 °С. При более высоких температурах значительно ускоряются процессы перекристаллизации гидроалюминатов и прочность камня резко снижается. Это единственный из всех других тампонажных материалов, стойкий против сероводородсодержащих пластовых вод и газов.

Прибавляя к глиноземистому цементу 25–30 % сульфата кальция в виде гипса или ангидрита, получают гипсоглиноземистый цемент. В основе процесса его затвердевания лежит образование этирингита:



Цементный камень из гипсоглиноземистого цемента устойчив при температуре до 60 °С и в сульфатных средах, но не устойчив при действии сероводорода и солей магния.

Карбонатный цемент

Экспериментально была установлена высокая стойкость в сульфатсодержащих минерализованных пластовых водах кислотнорастворимого карбонатного цемента, содержащего 40–45 % измельченного карбоната кальция. Этот цемент применяется в тех случаях, когда нужно поставить

временный мост или удалить часть цементного стакана. При обработке соляной кислотой этот цемент быстро растворяется.

Благоприятное действие карбоната кальция на стойкость портландцемента может быть объяснено реакцией карбоната с алюмосодержащими минералами клинкера. При этом образуется карбоалюминат кальция – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, алюминатная составляющая цементного камня оказывается химически связанной до вступления его в контакт с сульфатами внешней среды.

Песчанистый портландцемент

Более высокая стойкость в пластовых водах, содержащих соли магния, характерна для портландцемента с добавкой 30–50 % кварцевого песка при твердении в условиях невысоких температур. Добавка кварцевого песка весьма эффективна в условиях сульфатной коррозии при повышении температуры до 40–50 °С. Увеличивая стойкость, добавка песка несколько уменьшает начальную прочность и замедляет схватывание.

Шлакопортландцемент

Шлакопортландцемент обладает большей стойкостью против действия сульфатных и магниезиальных агрессивных сред, чем обычный портландцемент. При невысоких температурах тампонажный цемент, содержащий значительную добавку шлака, имеет низкую раннюю прочность. Твердение может быть значительно ускорено добавкой небольшого количества (1–2 % от массы цемента) хлорида кальция, силиката или карбоната натрия.

С повышением температуры твердение шлакопортландцемента значительно ускоряется. Используя это свойство, Е. К. Мачинский и А. И. Булатов разработали шлакоцементные смеси различного состава в зависимости от температуры применения. При температуре, соответствующей «холодным» скважинам, рекомендуется вводить в смесь не более 40 % шлака, при 70–75 °С добавка может быть увеличена до 60–70 %. При более высоких температурах (до 125 °С) хорошие результаты дает введение в шлакопортландцемент кварцевого песка.

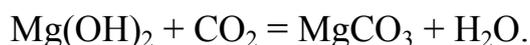
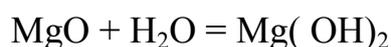
Магнезиальный цемент

Высокой стойкостью при контакте с кристаллическими солями магния обладает магнезиальный цемент. Он представляет собой каустический магнезит (состоит в основном из MgO) или каустический доломит ($\text{MgO} + \text{CaCO}_3$), затворенный на концентрированных растворах хлорида магния (цемент Сореля) или некоторых других солей.

Для получения каустического магнезита и доломита природные магнезит и доломит обжигают при температурах 700–800 °С, продукт обжига измельчают до дисперсности порошка, примерно такой же, как у портландцемента. Применяют также кальцинированный магнезит – пылеунос вращающихся печей обжига магнезита, содержащий смесь MgO, MgCO₃, CaO и CaCO₃.

Магнезиальный цемент представляет собой воздушное вяжущее вещество. Образуемый из него искусственный камень неводостоек, однако в контакте с содержащими магний солевыми породами и при отсутствии пластовых вод он обладает значительно большей стойкостью, чем другие цементные камни из минеральных вяжущих веществ.

При затворении на воде каустический доломит и каустический магнезит твердеют очень медленно. При затворении на растворах солей магния, чаще всего хлорида, получается быстросхватывающаяся и быстротвердеющая суспензия. При этом протекают реакции



Для затворения на 1 000 кг MgO берут около 0,5 м³ концентрированного (плотность около 1 200 кг/м³) раствора MgCl₂. Гидроксид магния Mg(OH)₂ мало растворим в воде – менее 0,01 кг/м³, но гидроксид магния разлагается в воде, поэтому магнезиальные вяжущие вещества относятся к воздушным. Они применяются в качестве тампонажных материалов для цементирования тех участков ствола скважин, которые сложены солями магния (бишофиты, карналлиты).

Для повышения водостойкости к каустическому магнезиту добавляют суперфосфат, измельченные металлургические шлаки обрабатывают органическими химическими реагентами, стойкими в кислых средах. Магнезиальный цемент обладает быстрым схватыванием и быстрым твердением, хорошей адгезией к металлу, органическим (опилки, волокна) и минеральным наполнителям. Низкое значение pH поровой жидкости вызывает опасность коррозии металла, находящегося в контакте с затвердевшим магнезиальным цементом. Он не разрушается сероводородом, но и не связывает его, не препятствует его доступу, например, к остальным обсадным трубам.

Модифицирование тампонажных цементов с целью повышения их коррозионной стойкости

Если нет возможности по какой-либо причине применить специальный коррозионностойкий цемент, то можно повысить стойкость цементного

камня к той или иной агрессивной среде, вводя некоторые добавки к цементу. Для повышения стойкости против магниальной коррозии в состав цемента можно вводить вещества, препятствующие (или замедляющие) образованию полупроницаемых перегородок. К ним относятся, например, барит (в цементе *ТСЦ*) и мелкий (или молотый) кварцевый песок в количестве 30–40 % в составе смеси (в песчанистом портландцементе). При этом увеличивается гидродинамическая проницаемость и снижается свойство полупроницаемости. Замедлению магниальной коррозии способствует введение в жидкость затворения 1–3 % карбоната калия или карбоната натрия. При этом в процессе твердения в порах цементного камня образуется не гидроксид, а карбонат кальция. Образующиеся щелочные гидроксиды уходят в окружающую среду и образуют гидроксид магния не в порах цементного камня, а за его пределами, не придавая цементному камню свойства полупроницаемости.

Для повышения сульфатостойкости полезно затворять портландцемент на растворе сульфата натрия или других водорастворимых сульфатов 1–3%-ной концентрации. При этом наиболее активная часть алюмоферритной фазы связывается в *AFm*- и *AFt*-фазы до образования жесткой, непластичной структуры цементного камня, и уменьшается ее количество, вступающее в реакцию с сульфат-ионами среды на поздней стадии, когда это может вызвать внутренние напряжения в цементном камне.

Для повышения устойчивости к сероводороду можно вводить в состав жидкости затворения сульфаты или хлориды металлов, дающих малорастворимые сульфиды при реакции с сероводородом. При этом сероводород, проникающий в поровую жидкость цементного камня, связывается в химически инертные и закупоривающие поровую систему вещества еще до того, как может вступить в реакцию с веществом цементного камня. Однако вид и дозировку добавки нужно выбирать очень тщательно, так как для успеха этого своеобразного ингибирования необходимо избежать появления внутренних напряжений от кристаллизационного давления при слишком большом количестве образующегося в порах кристаллического осадка, а также образования полупроницаемой перегородки при плотной упаковке аморфного осадка.

Более безопасно, хотя и менее эффективно введение в жидкость затворения веществ, образующих в порах смолоподобные сгустки. Этого можно достичь, вводя в цементный раствор водорастворимые мономеры, полимеризующиеся в порах цементного камня. Можно замещать часть воды в порах органической жидкостью – углеводородной – в обращенных нефтеэмульсионных цементных растворах или в растворах с добавками таких промышленных отходов, как Т-66. На определенное время органическая жидкость препятствует проникновению сероводорода к веществу цементного камня.

Снижение проницаемости цементного камня заполнением порового пространства жидким, или лучше твердым, гидрофобным веществом положительно влияет на коррозионную стойкость цементного камня ко всем минеральным агрессивным средам. Положительно сказывается также обработка органическими реагентами, адсорбирующимися на поверхности кристаллов новообразований. При этом образуется защитная оболочка, затрудняющая доступ агрессивного агента к элементам структуры цементного камня. Важно, чтобы реагенты были устойчивы (не разлагались) при статической температуре в интервале применения тампонажного материала. В большинстве случаев полезно снижение водосодержания цементного раствора.

5.2. Термостойкие тампонажные цементы

Важнейшее условие термостойкости цементного камня – образование в процессе его затвердевания термодинамически устойчивых в данных гидротермальных условиях соединений. Кроме того, необходимо, чтобы эти соединения обладали хорошими структурообразующими свойствами – без этого нельзя получить высокую прочность и низкую проницаемость образующегося пористого тела. Хорошие структурообразующие свойства имеют кристаллы с высокой степенью дисперсности.

Наименее термостойки глиноземистый и гипсоглиноземистый цементы.

Цементно-кремнеземистые смеси

Термостойкий тампонажный цемент впервые получили путем добавки тонкоизмельченного (до полного прохождения через сито 0,074 мм) кварцевого песка к обычному тампонажному цементу. В США до настоящего времени цементно-песчаные смеси – наиболее применяемые термостойкие цементы. Рекомендуется смешивать измельченный кварцевый песок с цементом в соотношении от 1:3 до 1:1. Измельченный кварцевый песок – добавка, которая хорошо сочетается с большинством цементов и почти не влияет на другие свойства цементного раствора. Для сохранения седиментационной устойчивости при неизменном водосодержании и быстрого химического взаимодействия кварца с продуктами гидратации цемента необходима высокая степень дисперсности песка. При недостаточной степени дисперсности песка приходится уменьшать водосодержание раствора, что влечет за собой повышение плотности последнего.

Цементно-песчаные смеси при невысоких температурах характеризуются замедленными по сравнению с обычным цементным раствором

загустеванием и схватыванием. При высоких температурах наблюдается лишь небольшое замедление загустевания по сравнению с раствором из портландцемента без добавки, что не позволяет отказаться от применения замедлителей, но для цементно-песчаных смесей эффективность использования замедлителей выше, чем для обычного цемента, так как зерна кварца адсорбируют их незначительно.

В США измельченный кварц вводят в цемент обычно на месте приготовления раствора. В СССР в заводских условиях изготавливают тампонажный песчанистый портландцемент совместного помола, содержащий 30–40 % кварцевого песка.

Длительное гидротермальное воздействие, характерное для условий применения тампонажных цементов, делает возможным использование мелкого кварцевого песка без измельчения. Несмотря на то, что он полностью вступает в химическую реакцию, повышенная скорость его поверхностного растворения при высоких температурах обеспечивает значительное повышение термостойкости при увеличении содержания по сравнению с молотым песком.

Характерная особенность растворов с немолотым кварцевым песком – их существенно пониженное водосодержание, снижение которого необходимо для предотвращения седиментационного расслоения. Опасность последнего обуславливает применение замедлителей схватывания, являющихся одновременно понизителями водоотдачи. При добавке пластификаторов увеличивается опасность выпадения песка.

Шлакопесчаные цементы

Способность портландцемента образовывать затвердевающие водные суспензии обусловлена высокой химической активностью составляющих его соединений. Такая активность, необходимая для получения достаточной скорости реакции при невысоких температурах, обеспечивается соответствующим составом соединений и высокой температурой обжига в процессе производства.

В условиях глубоких скважин повышение температуры значительно ускоряет химические реакции и делает возможным достаточно быстрое затвердевание суспензий менее активных вяжущих веществ. При высоких температурах скорость гидратации портландцемента излишне высокая, требующая применения замедлителей, поэтому поиски низкоактивных вяжущих веществ, прежде всего, преследовали цель получить медленносхватывающиеся тампонажные цементы. Из числа низкоактивных вяжущих веществ для цементирования скважин в СССР наиболее широко используются доменные шлаки, в США – известково-пуццолановые вяжущие.

Доменные шлаки содержат в основном те же оксиды, что и портландцементный клинкер. Но в них содержится значительно меньше оксида кальция и больше оксидов кремния, и алюминия. При охлаждении шлака низкое содержание оксида кальция обуславливает кристаллизацию соединений с низкой по сравнению с клинкерными минералами основностью. К этим соединениям относятся β - и γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, твердый раствор геленита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ с окерманитом $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (меллиллиты), магнезиальная шпинель $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и другие соединения, которые в гидратационном отношении менее активны, чем минералы портландцементного клинкера. При комнатной температуре способностью к медленному твердению обладает лишь β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Если шлак быстро охладить, что достигается при грануляции, то он застывает в стекловидном состоянии. Гидратационная активность его при этом значительно повышается. Гранулированные доменные шлаки при затворении на воде и введении небольшого количества химических возбуждителей (оксида кальция, портландцемента, сульфатов) способны медленно затвердевать.

Гидратационная активность шлаков увеличивается при повышении температуры. В этом случае проявляют способность к твердению и закристаллизованные (отвальные) шлаки. Эта их способность используется при применении молотых доменных (гранулированные и отральные) шлаков как основы для получения медленносхватывающихся и термостойких тампонажных цементов. Скорость схватывания суспензий измельченных шлаков не намного меньше, чем портландцемента, однако схватывание значительно замедляется при их смешении с кварцевым песком, особенно молотым.

При исследовании свойств шлаковых растворов выяснилось, что в условиях повышенных температур (выше $100\text{ }^\circ\text{C}$) они образуют к двум суткам твердения более прочный цементный камень, чем портландцементные растворы. Однако при длительном гидротермальном воздействии цемент в виде молотого шлака, а также облегченный шлако-бентонитовый цемент термостойкий только до $120\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$. При более высоких температурах термостойким является только шлакопесчаный цемент, который даже при высокой тонкости помола компонентов образует растворы с пониженной седиментационной устойчивостью, поэтому его приходится затворять при $\text{В/Ц} < 0,5$ или вводить стабилизирующие добавки (бентонит, диатомит).

Процесс загустевания растворов на шлаковой основе очень чувствителен к колебаниям состава шлака, соотношению шлак:песок и примесям. Кислые шлаки обычно дают быстро загустевающие растворы, мало реагирующие на разбавление песком. Основные шлаки, которые главным образом и применяются в качестве тампонажного материала, в смеси с моло-

тым кварцевым песком загустевают медленно. Неблагоприятная особенность растворов на шлаковой основе – их быстрое загустевание в присутствии небольших примесей портландцемента. Другой недостаток – широкие пределы колебания состава, шлаков и свойств цемента в различных партиях.

Белито-кремнеземистый цемент

Нестабильность свойств шлакопесчаных цементов связана с разнообразием их минералогического состава. Шлаки – побочный продукт металлургических производств, их состав сильно колеблется в зависимости от вида металлургического сырья, состава шихты, особенностей технологического процесса.

Между тем, известны малоактивные вяжущие вещества, имеющие менее сложный состав. К их числу относятся нефелиновые шламы (отход производства глинозема из нефелиновых пород), которые состоят в основном из $p\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Этот силикат кальция – один из компонентов портландцементного клинкера, он отличается медленным твердением при невысоких температурах и значительным ускорением твердения в гидротермальных условиях.

С. М. Рояк и А. М. Дмитриев предложили использовать смесь нефелинового шлама с измельченным кварцем в качестве тампонажного цемента, названного ими белито-кремнеземистым цементом (БКЦ). Последний содержит нефелиновый шлам и кварц в отношении от 3:1 до 1:1. От шлакопесчаных цементов он отличается замедленным схватыванием при высоких температурах и замедленным начальным твердением. Так же, как и для шлаковых цементов, для БКЦ характерна пониженная седиментационная устойчивость водных суспензий.

Высокая термостойкость, стабильность состава и свойств, благоприятная реакция на химическую обработку делают БКЦ одним из лучших цементов для высокотемпературных скважин. Аналог этого цемента выпускается цементной промышленностью США на основе специального клинкера, силикатная часть которого представлена только $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Цемент относится к классу J и имеет марку HTS.

Известково-кремнеземистые цементы

При реакции гидроксида кальция (суспензия готовится, как правило, на основе гашеной извести – пушенки) с оксидом кремния образуются гидросиликаты кальция:



Вид и состав гидросиликата зависят от степени основности (СО) исходной смеси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 и температуры. Например, при $\text{CO} = 1$

и $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуется тоберморит. При температурах ниже $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ реакция синтеза гидросиликата из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 идет очень медленно, даже если оксид кремния брать в высокоактивной форме в виде диатомита или силикагеля. Применение ускорителей схватывания и твердения при этом неэффективно.

В температурном интервале $40\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ следует применять смеси гашеной извести-пушенки с диатомитом, трепелом или пылевидной золой каменных углей. При этом получают седиментационно устойчивые суспензии с высоким водосодержанием, быстротвердеющие, особенно при добавках фторидов натрия, кальция, алюминия, но нуждающиеся в замедлении схватывания. Эффективными замедлителями являются соли винной, фосфорной и борной кислот.

Суспензии извести и кристаллического кремнезема достаточно быстро затвердевают при температурах выше $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом без добавки замедлителя схватывания время сохранения прокачиваемости их незначительное.

При температурах выше $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ прочность цементного камня и известково-кремнеземистых тампонажных растворов постепенно снижается и повышается проницаемость вследствие перекристаллизации первоначально образовавшихся метастабильных гидросиликатов кальция в термодинамически устойчивые в зависимости от степени основности исходной смеси. Поэтому наиболее благоприятная область применения этих материалов в составе тампонажных растворов пониженной плотности. От 40 до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При использовании известково-зольных смесей плотностью $1\ 600\text{--}1\ 700\text{ кг/м}^3$ при $V/T = 0,55\text{--}0,6$ прочность образующегося камня выше, нежели камня из других тампонажных растворов такой плотности.

5.3. Расширяющиеся тампонажные цементы

Способы регулирования процесса расширения

Цементный камень из многих тампонажных цементов имеет тенденцию к деформациям усадки, что нежелательно для тампонажных работ. Поэтому целесообразно было бы придать различным по составу тампонажным цементам свойство расширения при затвердевании. Важно отметить, что величина расширения тампонажных цементов должна быть значительно большей, по сравнению, например, со строительными. Поперечное сечение цементного камня в конструкциях скважин, шахтной крепи и других подземных сооружениях сравнительно невелико. Для эффективного уплотнения фильтрационной корки промывочных жидкостей на пористых

горных породах и контакта с рыхлыми породами величина расширения камня зависит от соотношения толщин цементного камня и фильтрационной корки.

Как было показано выше, цементный камень представляет собой пористое тело. Изменение внешнего объема его может происходить без изменения истинной плотности отдельных фаз за счет изменения соотношения объемов фаз с различной плотностью, а именно за счет увеличения объема порового пространства. Такое расширение цементного камня может быть следствием действия собственных напряжений, вызывающих деформацию структуры. Если эти напряжения возникают в достаточно малых объемах и дезориентированы, то происходит равномерное всестороннее «раздвижение» элементов структуры цементного камня, называемое расширением.

Проблема получения расширяющегося цементного камня сводится к созданию и регулированию его напряжений. Для того чтобы собственные напряжения привели к значительному расширению без ухудшения свойств цементного камня, последний должен быть способен к своеобразной пластической деформации, при которой нарушенные смещением контакты между элементами структуры восстанавливались бы в ходе последующего твердения. По мере гидратации исходного вяжущего вещества количество и прочность структурных связей возрастают, и одновременно уменьшается способность к подобной пластической деформации. В то же время давление расширения зависит от прочности структуры: оно тем выше, чем выше прочность цементного камня.

Таким образом, если структура цементного камня имеет большую прочность и малую пластичность, она способна без разрушения воспринимать лишь незначительное расширение, но должна оказывать при этом на окружающую среду большое давление. Напротив, малопрочная и пластичная структура цементного камня (на ранней стадии твердения) может не только воспринимать значительно большую величину расширения, но и способна к самозалечиванию микроразрывов, если они возникают при расширении. Из этого следует, что значительное расширение при небольшом давлении расширения может быть получено на определенной стадии твердения цементного камня.

Известны два способа придания цементному камню свойства расширения. По первому способу в состав цементного раствора можно ввести вещества, образующие при химической реакции между собой или с веществами цементного раствора газообразные продукты. Увеличение количества газа в ходе реакции (а также повышение температуры) вызывает расширение пузырьков газа и возникновение собственных напряжений. Этот путь широко используется для цементов, твердеющих на поверхности,

однако при применении тампонажных растворов на большой глубине расширению пузырьков газа, как правило, препятствует гидравлическое давление. Исключение составляют некоторые случаи цементирования зон поглощений, где такое расширение возможно (см. раздел 3.2).

По второму способу вводят вещества (расширяющие добавки), которые при химической реакции между собой или с другими веществами цементного раствора образуют кристаллические продукты. Рост кристаллов этих веществ в порах цементного камня является причиной появления собственных напряжений, вызванных кристаллизационным давлением. На ранней стадии твердения цементному камню присуща открытая пористость, поэтому гидравлическое 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.

В большинстве строительных расширяющихся цементов используется кристаллизационное давление при образовании гидросульфоалюмината кальция в трехсульфатной форме. Для кристаллизации этого соединения необходимо присутствие в водном растворе ионов SO_4^{2-} при достаточно высоком рН среды ($\geq 10,5$). В этих цементах расширяющей добавкой могут быть гипс (в гипсоглиноземистом цементе), смесь гипса с высокоглиноземистым шлаком, смесь гипса со специально приготовленным алюминатом кальция, специально приготовленный безводный сульфоалюминат кальция.

Применение реакции образования гидросульфоалюмината кальция для получения расширяющихся тампонажных цементов сопряжено с рядом трудностей. Опасность позднего расширения может быть исключена лишь при точном регулировании скорости этой сложной химической реакции. Поэтому она применяется для получения цементов с небольшим расширением, которое допускает менее строгие требования к ограничению периода расширения. Кроме того, цементы с гидросульфоалюминатом кальция в большинстве своем являются быстросхватывающимися.

Недостатком цементов, содержащих большое количество гидросульфоалюмината кальция, а также других алюминатов кальция, является их низкая термостойкость – они разрушаются при температурах выше $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Для тампонажных цементов значительно больше подходят расширяющие добавки на оксидной основе. Они создают кристаллизационное давление в результате кристаллизации труднорастворимых гидроксидов при гидратации оксидов. Известно явление расширения цементных растворов и бетонов, вызванное присутствием в них не связанных при обжиге клинкера оксидов кальция и магния. Высокая температура обжига клинкера обусловила образование их в клинкере в виде неравномерно распре-

деленных плотных кристаллических фаз с малой химической активностью, вследствие которой при невысокой температуре среды твердения они гидратируются очень медленно, вызывая локальные собственные напряжения на поздних стадиях твердения. Поэтому расширение, вызванное этими оксидами, сопровождается трещинообразованием и снижением прочности цементного камня. Однако простая бимолекулярная реакция гидратации этих оксидов легко поддается регулированию, и ее скорость можно подобрать такой, чтобы реакция закончилась на нужной стадии твердения цементного камня. Скорость гидратации оксидов кальция и магния технологически достаточно просто регулируется температурой их обжига при получении из соответствующих карбонатов и дисперсностью (степенью измельчения).

Эти положения легко подтверждаются простыми опытами. Расширение тампонажной суспензии можно измерить на приборе Жигача – Ярова (см. рис. 4.3).

Цементные растворы с известью, обожженной при 850 и 1 200 °С (рис. 5.1), несмотря на сравнительно большую величину расширения, образуют неразрушающийся цементный камень, а цементный раствор с известью, обожженной при 1 400 °С, дает типичную картину неравномерности изменения объема. Разница в свойствах цементного камня объясняется различным соотношением скоростей структурообразования в суспензии и гидратации расширяющей добавки. Если скорость гидратации извести слишком велика (температура обжига 850 °С), то цементный раствор показывает некоторое расширение, которое заканчивается до момента начала схватывания. По мере замедления скорости гидратации извести (повышение температуры обжига до 1 200 °С) кривая расширения становится более полой, а абсолютная величина расширения возрастает. Большая часть расширения в этом случае приходится на стадию пластического состояния системы, и, несмотря на большую величину расширения, цементный камень не разрушается. Если же скорость тепловыделения, а следовательно, и гидратации оксида кальция уменьшается, то недопустимо большое расширение (более 1 %) происходит уже после того, как пластическая прочность превысила величину 1 МПа. Цементный камень в этом случае разрушается под действием внутренних напряжений.

На рис. 5.1 приведена зависимость расширения от нагрузки (P) для цементного камня, содержащего известь, обожженную при 850, 1 200 и 1 400 °С (кривые 1, 2 и 3 соответственно). Величина нагрузки, при которой прекращалось расширение, составляла соответственно 80, 360, 490 Н. С учетом площади поршня (в данном случае 6,2 см²) при температуре 21 °С давление расширения составляло соответственно 0,13; 0,58 и 0,79 МПа.

Интересные и важные для понимания процесса расширения данные могут быть получены при изучении пористости цементного камня из

обычного и расширяющегося цемента. Например, исследовались образцы цементного камня из портландцемента при $V/C = 0,5$, твердевшие 30 ч при $22\text{ }^\circ\text{C}$. Образцы твердели в картонных формах, минимально ограничивающих расширение, и в закрытых стальных формах, максимально препятствующих расширению.

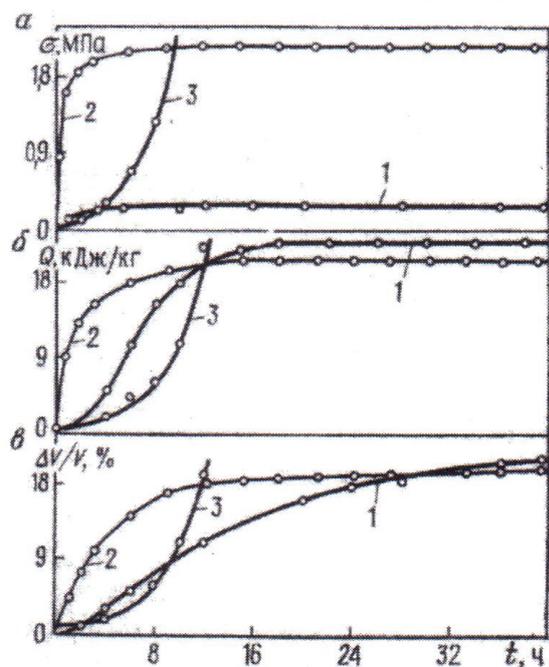


Рис. 5.1. Кривые расширения для портландцементных суспензий с добавкой молотой негашеной извести; температура обжига негашеной извести, $^\circ\text{C}$: 1 – 850; 2 – 1 200; 3 – 1 400

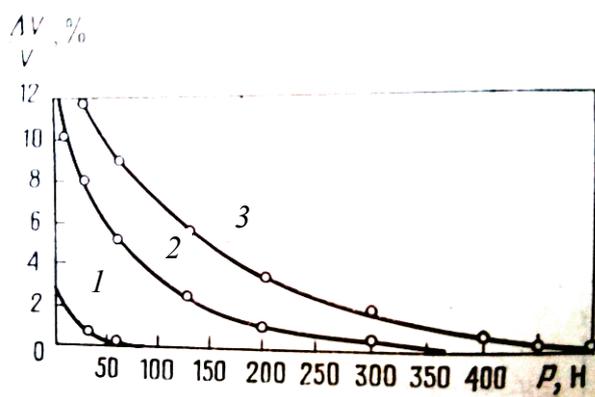


Рис. 5.2. Кривые расширения цементного камня при различной нагрузке

В табл. 5.1 приведены данные о свойствах цементного камня.

Как следует из приведенных данных, цементный камень из обычного тампонажного цемента имеет широкий максимум на кривой распределения объема пор по размерам, соответствующий преобладанию пор радиусом около $0,8\text{ мкм}$, которые представляют собой капиллярные поры.

Ввиду небольшого количества продуктов гидратации на этой стадии твердения объем пор геля и промежуточных пор невелик. При ограничении расширения обычного цемента кривая 2 имеет максимум в области капиллярных пор, несколько смещенный в сторону пор меньшего размера ($0,6$ вместо $0,8\text{ мкм}$).

Совершенно иное распределение пор по размерам характерно для цементного камня из расширяющегося цемента. Общая пористость p_0 на 12% больше, чем у обычного цемента (табл. 5.1).

Свойства цементного камня из обычного и расширяющегося тампонажных цементов, твердевшего в различных условиях ограничения расширения

Номер кривой на рис. 8.2	Вид цемента	Условия расширения	$\frac{\Delta V}{V}$, %	$\sigma_{сж}$, %	k , мкм ²	P_0
1	Обычный	Свободное	0,1	1,6	1,7	0,5
2	Обычный	Ограниченное	0	3,8	0,85	0,49
3	Расширяющийся	Свободное	23	2,6	0,61	0,56
4	Расширяющийся	Ограниченное	0	11	0,013	0,46

Большая часть объема порового пространства относится на долю капиллярных пор, однако радиус этих пор значительно меньше – на кривой 3 наблюдается четкий максимум в области радиуса пор 0,3 мкм, имеется перегиб кривой в области 0,8 мкм, который указывает на заращивание первоначальных пор этого преимущественного размера. Появление на этой кривой второго большого максимума в интервале 0,02–0,03 мкм (промежуточные поры) свидетельствует о том, что происходит «перебивание» крупных капиллярных пор кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, как это видно на рис. 5.5.

При ограничении расширения (кривая 4 на рис. 5.4) эта тенденция проявляется еще более отчетливо. Заращивание капиллярных пор происходит в еще большей степени, и они имеют размер преимущественно около 0,08 мкм. Максимум, соответствующий промежуточным порам, также сдвинут в сторону меньших размеров. Обнаруженное распределение пор по размерам хорошо согласуется со свойствами цементного камня. Наименьшее количество и размер капиллярных пор соответствуют наибольшей прочности и наименьшей проницаемости.

В случае неограниченного расширения также наблюдается заращивание капиллярных пор. Этот процесс предшествует появлению внешнего расширения. Весьма характерным является тот факт, что при существенно большей общей пористости цементный камень из расширяющегося цемента обладает значительно меньшей водопроницаемостью по сравнению с обычным.

На рис. 5.3 видны мелкодисперсные «игольчатые» кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которые в процессе роста «раздвигают» элементы микроструктуры камня расширяющегося цемента.

Повышение температуры вызывает ускорение расширения при уменьшении его абсолютной конечной величины, так как процесс гидратации извести и вызванное этим расширение ускоряются с повышением температуры в большей степени, чем процесс структурообразования цементного камня. Большая часть кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вырастает быстрее, чем появляется структурный каркас, и они не оказывают давления на его элементы.

Экстремум скорости расширения смещается при повышении температуры в сторону меньших величин прочности структуры, что облегчает релаксацию напряжений и уменьшает величину расширения.

Таким образом, задача получения расширяющихся тампонажных цементов с большой величиной расширения тампонажных цементов, с большой величиной расширения и достаточным давлением расширения сводится к подбору расширяющих добавок, скорость воздействия которых должна быть согласована со скоростью твердения соответствующего основного тампонажного материала. Трудность заключается в том, что тампонажные цементы, которые применяются при различных температурах, имеют в этих условиях разную скорость структурообразования, т. е. скорость схватывания и последующего твердения. Период пластичности по продолжительности может быть различным, поэтому трудно рассчитывать на подбор одной расширяющей добавки к цементам различного температурного интервала применения. Необходимо подобрать добавки, соответствующие по времени экстремума расширяющей реакции стадии пластичности основного тампонажного материала при данной температуре. При этом должны быть сохранены остальные технологические свойства тампонажного материала.



Рис. 5.3. Растровый электронно-микроскопический снимок цементного камня из расширяющего цемента с добавкой молотой негашеной извести

Составы расширяющихся тампонажных цементов

В строительной практике применяются различные виды расширяющихся цементов, главным образом на сульфоалюминатной основе. Известны водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ) и напрягающий цемент (НЦ).

ВРЦ изготавливают путем тщательного смешения или совместного помола глиноземистого цемента (68–71 %), полуводного гипса (20–22 %) и высокоосновного гидроалюмината кальция $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (10–11 %). Высокоосновный гидроалюминат находится в продукте, особо получаемом из смеси глиноземистого цемента с гидратной известью. НЦ же изготавливают путем тонкого совместного помола портландцементного клинкера, глиноземистого шлама (или глиноземистого цемента) и гипсового камня, обычно в соотношении 70:15:15.

Расширение ВРЦ и НЦ происходит вследствие образования в них вначале моногидросульфатоалюмината кальция, а затем высокосульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31(32)\text{H}_2\text{O}$. Последний, образующийся через 1–3 суток твердения расширяющегося цемента, т. е. когда камень еще не затвердел, способствует равномерному расширению всей цементной системы.

Гипсоглиноземистый расширяющийся цемент медленнее схватывается, чем ВРЦ. Он получается в результате совместного помола природного двухводного гипса и продуктов обжига до плавления или спекания сырьевой смеси из боксита и известняка в соотношении 70:30. Для его изготовления применяют также высокоглиноземистые шлаки, содержащие не более 11 % SiO_2 и 38–41 % CaO . В составе глиноземистой части вяжущего вещества должен преобладать моноалюминат кальция, а содержание высокоосновных алюминатов кальция должно быть минимальным. Относительная величина линейного расширения через 28 суток твердения в воде должна быть не менее 0,3 % и не более 1 %.

Известен расширяющийся цемент на основе портландцемента. Его состав 60–65 % портландцемента, 5–7 % глиноземистого цемента, 7–10 % двухводного гипса, 20–25 % гидравлической добавки. Расширение образцов при твердении в воде в течение суток составляет 0,15 %, а через 28 сут. – до 0,3–1 %. Начало схватывания без специальной корректировки наступает через 30 мин.

В гидротехническом и шахтном строительстве, в нефтегазовой промышленности используют несколько видов специальных расширяющихся тампонажных цементов. Расширение большинства таких цементов вызывается образованием и ростом при твердении кристаллов, гидросульфатоалюмината кальция. В последние годы используется также расширение при гидратации оксидов кальция и магния.

Гипсоглиноземистый цемент представляет собой продукт совместного помола высокоглиноземистого шлака и двухводного гипса, взятых в соотношении 3:1.

Ориентировочные параметры тампонажного раствора

при затворении этого вида цемента на водопроводной воде) при 22 °С

Водоцементное отношение.....	0,5
Растекаемость по конусу АзНИИ, см.....	22
Начало схватывания, ч-мин.....	1-00
Конец схватывания, ч-мин.....	1-30
Прочность камня на сжатие, МПа, через 48 ч.....	18

При креплении нефтяных и газовых скважин чаще применяют смесь тампонажного портландцемента и гипсоглиноземистого в соотношениях (75–85 %) : (25–15 %). В таких случаях при водоцементном отношении 0,45 и температуре 22 °С начало схватывания задерживается до 2,5–4 ч,

прочностные показатели аналогичны тампонажным цементам, а расширение образцов достигает 2 %. С повышением температуры до 40 °С сроки схватывания сокращаются. Камень из этих цементов отличается повышенной коррозионной устойчивостью.

Гипсоглиноземистый цемент выпускают в промышленном масштабе Пашийским цементным заводом.

Тампонажный цемент с добавками магнезита и доломита представляет собой смесь тампонажного портландцемента с магнезитом ($MgCO_3$) или доломитом ($CaCO_3-MgCO_3$), обожженными при температуре 700–900 °С. Добавки к цементам обожженных магнезита и доломита соответственно 5–10 и 10–20 % обеспечивают расширение цементного камня в течение 48 ч до 0,5 % за счет гидратации оксидов MgO и смеси $MgO + CaO$ в цементном камне.

Расширяющиеся тампонажные цементы (РТЦ) с большой величиной расширения получают введением добавок молотых негашеной извести и периклаза, обожженных при определенных температурах.

В составе цемента для низких и нормальных температур предпочтительно применять известь сорта «медленногасящаяся», измельченную до удельной поверхности $S = 250-350 \text{ м}^2/\text{кг}$.

В зависимости от качества сырья, условий обжига и хранения негашеная известь может содержать различное количество активного CaO . При содержании его в цементе до 10 % и $B/T = 0,4-0,5$ наблюдается линейная зависимость расширения и прочности от содержания CaO , переходящая затем в степенную. В области линейной зависимости (т. е. до 10 % активного CaO), несмотря на большую величину расширения, сплошность структуры цементного камня не нарушается и сохраняется его высокая прочность. При больших добавках расширяющего компонента расширение настолько велико, что структура цементного камня даже на ранней стадии развития не может самозарастивать микроразрывы, и прочность камня резко снижается. Поэтому состав расширяющегося цемента следует подбирать с учетом содержания активного CaO в негашеной извести.

Ранняя прочность цементного камня из расширяющегося цемента несколько ниже прочности камня из исходного тампонажного цемента. Однако с течением времени в ходе твердения разница в прочности камней из расширяющегося и исходного цементов сокращается. Повышение водосодержания раствора уменьшает расширение.

Промышленная негашеная известь, которая представляет собой в основном мягкожженный оксид кальция, гидратируется с образованием тонкодисперсного $Ca(OH)_2$, имеющего достаточно высокую структурообразующую способность, что несколько ускоряет загустевание цементного раствора. Цементный раствор из расширяющегося цемента с негашеной

известью имеет характерную форму кривой загустевания – участок низкой начальной консистенции быстро сменяется ростом консистенции, вызванным гидратацией оксида кальция. Вслед за этим наступает непродолжительный инкубационный период, в течение которого консистенция по абсолютному значению выше, чем у обычного тампонажного цемента. После инкубационного периода наступает процесс загустевания, вызываемый интенсивной гидратацией силикатных минералов и протекающий так же, как у обычных тампонажных портландцементов. Время загустевания у РТЦ несколько меньше, чем у исходного тампонажного цемента.

Для получения расширения в пределах 16–20 % от момента затворения (3–7 % от начала схватывания), что значительно больше, чем у других видов расширяющихся цементов, но безопасно для свойств цементного камня, необходимо на 100 массовых долей портландцемента ввести 10–20 массовых долей молотой негашеной извести. Количество введенной извести зависит от сроков схватывания исходного портландцемента, ее активности и скорости гашения, а также от условий применения цемента.

При умеренно высоких температурах проблема заключается в сохранении необходимой величины расширения и получении достаточного времени сохранения прокачиваемости раствора при повышенной температуре. С повышением температуры величина расширения, фиксируемого после начала схватывания, уменьшается, однако при 75 °С оксид кальция еще можно применять в качестве расширяющей добавки, особенно если выбирать известь с меньшей скоростью гашения. При получении больших партий извести, предназначенной для добавления в тампонажные цементы для умеренно высоких температур, можно ввести изменения в технологический процесс обжига специально с целью получения пережженной извести. В эти цементы целесообразно вводить измельченный кварцевый песок, добавка которого способствует замедлению загустевания и схватывания цементного раствора, а также повышению прочности в процессе твердения в результате реакции между CaO и SiO_2 .

При температуре выше 75 °С процесс гидратации извести идет настолько быстро, что значительная часть оксида кальция превращается в гидроксид еще до появления структуры, не вызывая расширения. Однако если частицы свободного оксида кальция заключены внутри частиц клинкера или пылевидной золы, то он гидратируется значительно медленнее, чем оксид кальция, добавляемый в виде негашеной извести, полученной при той же температуре обжига.

Портландцементный клинкер, содержащий свободный оксид кальция, может быть получен двумя способами: кратковременным обжигом при температуре 1 100–1 350 °С сырьевой смеси, составленной с расчетом на получение не менее 60 % трехкальциевого силиката (остаток свободной

известии в клинкере в пределах 3–15 %), и обычным обжигом сырьевой смеси с $KH > 1$.

На основе таких клинкеров могут быть получены расширяющиеся цементы для скважин с температурой от 50 до 120 °С. Клинкеры с $KH > 1$ можно применять при температуре не менее 80 °С.

Преимущество расширяющихся тампонажных цементов на базе клинкера, содержащего свободный СаО, состоит в том, что наряду с обеспечением большой величины расширения при высоких температурах значительно упрощается технологический процесс изготовления такого цемента. Он может быть легко получен на любом из цементных заводов без существенных изменений технологических процессов. Такие цементы обладают лучшей сохранностью, чем с добавкой молотой негашеной известии. Следует добавить, что предпочтительно применять этот клинкер в составе термостойкого песчанистого цемента.

Экономически эффективный способ получения расширяющихся цементов на основе оксида кальция заключается во введении добавки пылевидных топливных зол, содержащих свободный оксид кальция. Такие золы остаются после сжигания некоторых видов углей и сланцев в пылеугольных топках на электростанциях, например, Украины и Прибалтики.

Для скважин с более высокими температурами целесообразно применять химически менее активную оксидную расширяющуюся добавку – оксид магния. Если оксид магния обжигать при 1 200–1 300 °С, то он может служить хорошей расширяющей добавкой в цементы для температур от 120 до 180 °С.

При температурах выше 160 °С расширяющей добавкой может служить оксид магния, обожженный при еще более высоких температурах. В металлургической промышленности для футеровки печей широко применяют металлургический магнезитовый порошок, полученный обжигом магнезита при 1 500–1 600 °С и содержащий более 50 % MgO.

Таблица 5.2

Свойства высокотемпературных расширяющихся цементов

В/Ц	Растекаемость, см	T, °С	Время загустевания, ч-мин	Прочность при сжатии, МПа, через период времени суток			Расширение $\frac{\Delta V}{V}$, %
				2	7	28	
Шлако-песчаный цемент с 20 % хроматного шлама $s = 320 \text{ м}^2/\text{кг}$							
0,5	18	120	3–30	5,0	19,8	28,0	7,2
0,5	18	120	2–20	18,0	24,5	33,0	7,6
γ -БКЦ с 5 % магнезитового порошка, $s = 380 \text{ м}^2/\text{кг}$							
0,7	20	160	2–00	5,5	20,5	22,5	8,3
0,7	20	200	1–30	14,0	20,0	35,5	10,5

Оксид магния в магнезитовом порошке находится в виде периклаза, высокая температура обжига которого обуславливает его низкую реакционную способность. Оксид магния, обожженный при 1 200 °С, содержится, например, в количестве до 36 % в хроматном шламе – отходе от переработки хромитовых руд.

Естественно, что в качестве вяжущей основы для высокотемпературных расширяющихся тампонажных цементов необходимо применять температуростойкие медленносхватывающиеся цементы: шлакопесчаный цемент, БКЦ или цемент на основе саморассыпающегося шлака от производства рафинированного.

Помимо цементных расширяющихся тампонажных смесей в последнее время все шире внедряются и органические расширяющиеся/тампонажные смеси. Большой интерес представляют тампонажные смеси европейской фирмы БДС, такие как синтетический компаунд AQUA GROUT, который при взаимодействии с влагой способен увеличивать свой объем в 6–10 раз. Время затвердевания смеси регулируют жидким аминным ускорителем схватывания AQUA CAT.

5.4. Облегченные тампонажные цементы и растворы

Способы снижения плотности тампонажных растворов

Тампонажные растворы представляют собой многокомпонентные системы, плотность (объемная масса) которых зависит от плотности входящих в них компонентов и объемного (или массового) их соотношения. Уменьшить плотность тампонажного раствора можно увеличением содержания жидкости затворения по отношению к твердым фазам, если жидкость затворения имеет меньшую плотность, или путем замены:

- части или всей жидкости затворения жидкостью меньшей плотности;
- всего или части вяжущего вещества вяжущим веществом меньшей плотности;
- всей или части добавки добавкой меньшей плотности; части вяжущего вещества специальной добавкой, обладающей меньшей по сравнению с ним плотностью;
- части объема твердых и (или) жидких фаз газообразной фазой.

Выбор того или иного способа снижения плотности определяется условиями применения, технологическими возможностями, экономической целесообразностью. При использовании тампонажных материалов на основе минеральных вяжущих веществ возможности регулирования плотности выбором их вида ограничены, если ориентироваться только на величину их плотности.

Плотность важнейших вяжущих веществ [кг/м³]

Портландцементный клинкер.....	3 100–3 200
Доменный шлак.....	2 700–3 000
Гипс полуводный.....	2 200–2 400
Известково-кремнеземистое вяжущее.....	2 100–2 300
Гипсо-глиноземистый цемент.....	2 400–2 500
Шлако-песчаный цемент.....	2 700–2 800

Важнейшие минеральные добавки также незначительно отличаются по плотности (кг/м³):

Кварцевые пески.....	2 600–2 700
Известняки, мел.....	2 200–2 800
Диатомиты, трепелы, опоки.....	2 100–2 500
Золы топливные.....	2 000–2 400
Вулканические породы (пемза, туфы, трассы, перлиты).....	2 200–2 700

Меньшую плотность имеют твердые вещества органического происхождения (кг/м³):

Каменный уголь.....	1 200–1 500
Каменноугольный кокс.....	1 200–1 400
Каменноугольный пек.....	1 200–1 300
Битумы и твердые асфальты.....	1 000–1 300

Допустим, необходимо снизить плотность тампонажного раствора на основе портландцемента с 1830 кг/м³ при В/Ц-0,5 до 1500 кг/м³. Этого можно добиться путем замены или 90 % портландцементного клинкера самой легкой из минеральных добавок – пылевидной золой, или 46 % клинкера порошкообразным каменным углем – самой доступной из органических добавок, или введением 20 % газовой фазы к первоначальному объему раствора, или увеличением водосодержания до В/Ц = 1,05.

Проанализируем ожидаемую прочность цементного камня – двухсуточную и конечную. Это можно сделать, приняв степень гидратации после 2 сут. равной 0,4 и к концу твердения 0,95.

Результаты расчета приведены в табл. 5.3.

Анализируя данные табл. 5.3, видим, что для получения плотности около 1 500 кг/м³ нужно добавить настолько много золы, что тампонажный раствор практически не затвердевает. С помощью таких добавок можно снижать плотность только до 1 700 кг/м³, но и при этом получается цементный камень с низкой прочностью.

Если применять добавки органического происхождения плотностью 1 300–1 400 кг/м³ (а твердые и тугоплавкие органические материалы меньшей плотности встречаются редко), то можно получать растворы плотностью 1 500 кг/м³, затвердевающие в цементный камень с низкой, но во многих случаях достаточной прочностью. Если в качестве добавок применять материалы плотностью 900–1 000 кг/м³, например полиэтиленовую крошку, то плотность раствора 1 500 кг/м³ получается при замещении

уже около 25 % клинкера, при этом прочность окажется близкой к прочно-сти в случае увеличения водосодержания.

Таблица 5.3

**Расчетные прочность и водопроницаемость цементного камня
из проектируемых тампонажных растворов пониженной плотности**

Массовая доля портландцементного клинкера, %	Облегчающая добавка		В/Т	P_p , кг/м ³	$v_{и}$, м ³ /кг·10 ⁻³	В/Ц	И/Ц	m	$\sigma_{сж}$, МПа
	Вид	Массовая доля							
100			0,5	1 830	–	0,5	0	0,40	5,5
100			0,5	1 830	–	0,5	0	0,95	52,15
10	Пылевидная зола	90	0,5	1 500	0,47	5	9,0	0,40	0,093
10			то же	90	0,5	1 500	0,47	4	7,5
64	Каменный уголь	46	0,5	1 500	0,72	0,78	0,72	0,40	0,939
64			то же	46	0,5	1 500	0,72	0,78	0,72
100	Воздух	20·10 ⁻⁶	0,5	1 500	5·10 ⁶	0,5	0,2·10 ⁻⁶	0,40	0,692
100			то же	20·10 ⁻⁶	0,5	1 500	5·10 ⁶	0,5	0,2·10 ⁻⁶
75	Поэлителе-новая крошка			1 500	1,05	0,66	0,30	0,40	1,68
75			то же	25	0,5	1 500	1,05	0,66	0,30
100			1	1 500	–	1	0	0,40	1,6
100			1	1 500	–	1	0	0,95	15,13
60	Пылевидная зола	40	0,5	1 700	0,47	0,83	0,66	0,40	1,23
60			то же	40	0,5	1 700	0,47	0,83	0,66
86	Микробаллоны	14	0,5	1 500	1,66	0,58	0,16	0,40	2,21
86			то же	14	0,5	1 500	1,66	0,58	0,16
75	Микробаллоны	25	0,5	1 200	1,66	0,66	0,30	0,40	1,19
75			то же	25	0,5	1 200	1,66	0,66	0,30
75	Вспученный аргиллит	25	0,5	1 500	1,05	0,66	0,30	0,40	14,80
75			то же	25	0,5	1 500	1,05	0,66	0,30

П р и м е ч а н и я. 1. В/Т – отношение массы воды затвердения к массе сухой смеси портландцементного клинкера и добавки.

2. В расчетах принято $v_{ж} = 0,001$ м³/кг, $v_{ц} = 0,32 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, $n = 2,6$, $N = 2,1$, $\sigma_0 = 100$ МПа, $b = 0,4$, за исключением случаев длительного твердения растворов с добавками пылевидной золы и вспученного аргиллита, когда $N = 2,2$, $\sigma_0 = 120$ МПа, $b = 0,2$.

Более высокая прочность получается при снижении плотности путем введения воздуха. Существенный недостаток аэрированных тампонажных растворов – их сжимаемость. На большой глубине или при высоком гидростатическом давлении объем аэрированного тампонажного раствора существенно уменьшится, а плотность повысится. Этот недостаток можно устранить, заключив пузырьки воздуха в прочные оболочки.

В последнее время применяются пластмассовые, стеклянные, керамические, кварцевые микробаллоны (микрокапсулы). Для эффективного снижения плотности с сохранением высокой прочности необходимое, чтобы микробаллоны имели плотность не более 600 кг/м^3 . Тогда для получения раствора плотностью 1500 кг/м^3 достаточно заменить ими 14 % массы портландцементного клинкера. Прочность цементного камня при этом получается довольно высокой. Этот способ позволяет получать тампонажные растворы с очень низкой плотностью при сохранении удовлетворительных свойств цементного камня. Так, заменив микробаллонами только 25 % массы портландцементного клинкера, при неизменном водосодержании получаем плотность тампонажного раствора около 1200 кг/м^3 , прочность цементного камня будет близка к прочности камня из тампонажного раствора с полиэтиленовой крошкой при плотности 1500 кг/м^3 . Дальнейший резерв повышения прочности цементного камня заключается в применении микробаллонов с кавернозной (шероховатой) поверхностью. К сожалению, это невозможно сочетать с их низкой плотностью, так как требуется большая толщина оболочки. Однако такие частицы плотностью $800\text{--}1000 \text{ кг/м}^3$ образуют вспученные керамические материалы (керамзит, вспученный аргиллит) при размере зерен около 1 мм. Для получения плотности раствора 1500 кг/м^3 достаточно заменить вспученным аргиллитовым песком 25 % портландцементного клинкера. При этом сохраняется высокая прочность цементного камня.

Таким образом, для снижения плотности до $1650\text{--}1700 \text{ кг/м}^3$ можно использовать все известные способы;

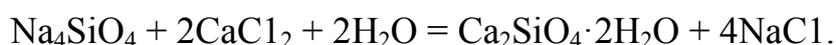
до $1400\text{--}1500 \text{ кг/м}^3$ можно применять облегчающие добавки плотностью менее 2000 кг/м^3 , повышать водосодержание, а на небольших глубинах также использовать аэрирование тампонажного раствора;

ниже 1400 кг/м^3 желательно использовать полые или газонаполненные микробаллоны.

Повышение водосодержания обычной портландцементной суспензии неизбежно связано с ухудшением ее седиментационной устойчивости. При $В/Ц > 0,55$ проявляется заметное водоотделение, которое при $В/Ц = 0,6$ достигает недопустимых значений. Скорость фильтрации жидкости через суспензию можно уменьшить, повысив вязкость жидкости и степень дисперсности твердой фазы. Оба приема используются при приготовлении облегченных тампонажных растворов с высоким водосодержанием.

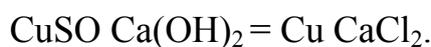
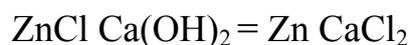
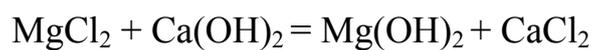
Для повышения вязкости жидкой фазы в воде растворяют эфиры целлюлозы, препараты на основе крахмала, акрила и др. Вводя достаточно большое количество таких добавок, можно получить В/Ц = 1 при сохранении водоудерживающей способности тампонажного раствора. Недостаток этого метода – одновременное сильное замедление схватывания, которое трудно компенсировать ускорителями. Более эффективно введение в состав цементного раствора специального тонкодисперсного компонента, адсорбирующего на своей большой поверхности избыточное по сравнению с допустимым количеством воды.

Такой тонкодисперсный компонент может быть получен непосредственно в жидкости затворения в результате химической реакции типа



В данном случае тонкодисперсный осадок гидросиликата кальция образуется из молекулярных растворов силиката натрия и хлорида кальция. Подобные тонкодисперсные осадки могут быть получены из алюмината натрия и других солей.

Другой способ заключается в образовании тонкодисперсных осадков при реакции солей, введенных в жидкость затворения, с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидролизе минералов портландцемента. Из приведенных ниже реакций первые две сопровождаются ускорением схватывания, вторые две – замедлением схватывания портландцемента, однако другие цементы, например шлаковые, могут по-другому изменять скорость схватывания. Эти способы позволяют снизить плотность портландцементного раствора до 1 600 кг/м³.



Значительно чаще тонкодисперсные добавки, физически связывающие дополнительно введенное для снижения плотности раствора количество воды, используются в виде тонкодисперсных порошков – смешиваются с базовым тампонажным материалом или с водой затворения. Эти добавки главным образом препятствуют седиментационному и фильтрационному (под действием перепада давления) водоотделению. Однако надо выбирать такие тонкодисперсные порошки, которые имеют собственную плотность меньше плотности базового тампонажного материала. При этом достигается дополнительное снижение плотности тампонажного раствора.

Наиболее широко из числа таких облегчающих добавок применяются глины, тонкодисперсные кремнеземистые материалы природного (оса-

дочные породы – опоки, трепелы, диатомиты) и искусственного (силикагели) происхождения, реже применяется мел.

Гельцементные растворы

Гельцементными называются растворы, содержащие в качестве облегчающей добавки высококолоидальные, главным образом монтмориллонитовые (бентонитовые), глины. Эти глины имеют плотность 2 300–2 600 кг/м³ и вводятся обычно в количестве до 20 % от массы твердой фазы. Поэтому снижение плотности за счет введения менее плотного компонента твердой фазы невелико и достигается в основном за счет значительного увеличения водосодержания гельцементных растворов по сравнению с обычными. Добавка к тампонажному цементу 5–6 % высококачественного бентонита позволяет приготовить седиментационно устойчивые растворы с В/Т = 0,74–0,75, имеющие плотность 1 600–1 700 кг/м³. Введение 20–25 % бентонита позволяет применять В/Т 1,3–1,5 и получать плотность растворов 1 300–1 400 кг/м³.

Седиментационная устойчивость сильно разбавленных гельцементных растворов обусловлена высокой дисперсностью частиц монтмориллонита в воде ($S = 8-10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$), особыми свойствами их поверхности и формой (высокой анизометричностью), что в совокупности обеспечивает высокую структурообразующую способность. Хорошо диспергированный бентонит образует в цементном растворе самостоятельную коагуляционную структуру, в которой взвешены частицы цемента. Впоследствии эта структура разрушается в результате коагулирующего действия иона кальция и заменяется структурой твердеющего цементного камня.

При водосодержании гельцементных растворов, обеспечивающем консистенцию раствора, равную обычному тампонажному портландцементному при В/Ц = 0,4–0,5 Д, начальная скорость водоотдачи оказывается в несколько раз ниже. Добавка бентонита в значительно большей степени повышает сопротивление фильтрации, чем эффективную вязкость, что может быть объяснено ярко выраженной тиксотропией коагуляционных структур монтмориллонита.

Гельцементные растворы пониженной плотности можно готовить тремя способами: затворением на воде сухой смеси цемента и глинно-порошка, затворением цемента на заранее приготовленной и необходимое время выдержанной глинистой суспензии (глинистом растворе) и смешиванием глинистого и цементного растворов. При втором и третьем способах для достижения равной седиментационной устойчивости достаточно в 2–3 раза меньшего количества добавки.

В табл. 5.4 приведены данные о водопотребности некоторых отечественных глинопорошков при вводе их в цементный раствор в виде заранее

(за 1 сутки) приготовленного глинистого раствора и в виде глинопорошка в смеси с цементом.

На рис. 5.5 приведены кривые загустевания тампонажных растворов, в которые бентонит был введен как в виде порошка (в смеси с цементом), так и в гидратированном виде (в виде заранее приготовленной суспензии). Введение бентонита в гидратированном виде не только повышает исходную консистенцию, но и ускоряет загустевание. При введении бентонита в виде порошка ускорение загустевания наблюдается при более высоких температурах.

Таблица 5.4

**Водопотребность некоторых глинопорошков
при приготовлении тампонажных растворов пониженной плотности**

Глинопорошок	Водопотребность, м/т					
	Глинистый раствор			Сухая смесь		
	макси- мальная	мини- мальная	средняя	макси- мальная	мини- мальная	средняя
Бентонитовый Черкасского месторождения, обработанный, 3,5%-ным раствором MgCO ₃	9	5	7	3	1,7	2,3
Пальгорскитовый Черкасского месторождения (слои № 3, 4)	5	2	3	2,7	1,2	1,9
Дружковского месторождения	4	2	3	2	1,2	1,6
Бентонитовый Саригючского месторождения	10	6	8	3	1,6	2,3
Бентонитовый Асканского месторождения	8	4	6	2,7	1,3	2
Талалаевского месторождения	4	2	3	2,4	1,2	1,8
Биклянского месторождения	2,5	1,5	2	1,7	0,9	1,3
Нефтеабадского месторождения	5	2	3,5	2,7	1,1	1,9
Горбского месторождения	4	2	3	2,2	1,2	1,7
Часов-Ярского месторождения	8	3	5	3,2	1,2	2,2

В обычных условиях твердения (при невысокой температуре и в отсутствие химически агрессивной среды) влияние добавки бентонита, если он вводится в количестве до 8 %, на прочность и проницаемость цементного камня незначительно. Эти показатели остаются примерно такими же, как у раствора из цемента без добавок при тех же значениях водосодержания.

Прочность цементного камня снижается, а водопроницаемость его возрастает, но незначительно, по сравнению с изменением за счет повышения водосодержания. Способ введения бентонита существенно не влияет на прочность и водопроницаемость цементного камня.

Гельцементные растворы могут использоваться как для кольматации трещин устойчивых пород, так и для тампонирувания обсадных труб и крепления неустойчивых (дробленых) пород стенок скважин.

В отличие от нетвердеющих глиноцементных растворов, содержание цемента в твердой фазе должно быть не менее 50 %, чаще оно составляет 80 %.

Так как вяжущим материалом в глиноцементном растворе является цемент, то закономерности его твердения те же, что и цементных растворов. Однако на процесс твердения цемента оказывает влияние минеральный состав глинистых частиц.

Минералы монтморилонитовой группы существенно понижают прочность глиноцементного камня по сравнению с другими глинистыми минералами при одинаковой их концентрации в растворе. Это объясняется способностью натриевых монтморилонитовых глин адсорбировать из раствора ионы Ca^{2+} , что приводит к снижению концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе и недостатку его на образование кристаллогидратов портландцемента. Причем с течением времени процесс поглощения Ca^{2+} увеличивается. Так, образцы с монтморилонитовой глиной, укрепленные 15 % цемента, через 3–6 месяцев самопроизвольно разрушаются. У аналогичных образцов с каолиновой и гидрослюдистой глинами прочность образцов оставалась постоянной. Поэтому в мелиорации грунтов для получения цементогрунтов выделяют каолинит как лучший глинистый материал.

Однако добавка монтморилонитовых глин к цементу в тампонажных глиноцементных растворах практикуется потому, что они повышают стабильность раствора, уменьшают его водоотдачу и плотность. При оптимальных дозировках глины снижается проницаемость и усадка камня, повышается его пластичность. При больших добавках бентонита раствор быстро загущается, сроки твердения значительно удлиняются, механическая прочность камня понижается, вследствие понижения плотности повышается его проницаемость.

С целью улучшения качества бентонитоцементных растворов в них следует добавлять известь в виде кипелки CaO или гидрата кальция

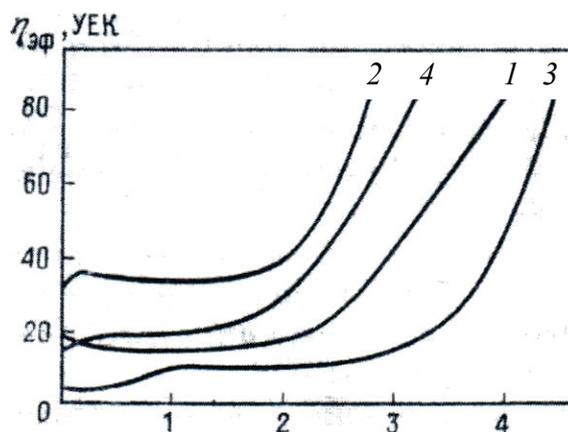


Рис. 5.4. Кривые загустения гельцементных тампонажных растворов при 75 градусах: 1 – тампонажный портландцемент, В/Ц = 0,5; 2 – то же, +5 % порошкообразного бентонита; 3 – то же, В/Т = 0,9; 4 – то же, бентонит введен в виде заранее приготовленного глинистого раствора

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ для компенсации его убыли из раствора (в результате адсорбции монтморилонитом).

Однако вводить известь нужно в оптимальных количествах, определяемых экспериментальным путем. Избыток $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выше равновесного с кремнеземом количества не раскристаллизовывается. Свободная известь снижает прочность камня, легко выщелачивается пластовыми водами, что приводит к повышению проницаемости камня.

Так, например, добавка гелцементного состава – 70 % цемента и 30 % бентонита – определена шестью-семью процентами. Прочность камня (в возрасте 7 суток) при этом возрастает с 33 до 87 кг/см³.

Добавки извести позволяют увеличить содержание глины в глиноцементном растворе до 50 % при достаточно высокой прочности камня.

В качестве ускорителей схватывания применяют те же электролиты, что и для цементных растворов: NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 и др.

Важно отметить что при наличии в растворе свободной извести добавки CaCl_2 приводят к конденсированным образованиям кристаллогидратов $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--CaCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ или совместно с цементными частицами – кристаллогидратов $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, способных уплотнять кристаллическую структуру камня и повышать его прочность.

Хлориды (до 6–10 %) повышают прочность камня. При увеличении концентрации хлоридов одновалентных металлов (свыше 10 %) цементные растворы разжижаются, сроки схватывания повышаются вследствие того, что гидроокись кальция и силикаты кальция (так же, как и другие кальцийсодержащие соли) в концентрированных растворах хлоридов растворяются.

Для повышения прокачиваемости глиноцементных растворов в них, как и в цементные растворы и промывочные жидкости, добавляют разжижители-пластификаторы. Наиболее распространенным из них является сульфит-спиртовая барда, которая способствует повышению прочности тампонажного камня. Наибольший эффект достигается при совместном использовании ССБ с CaCl_2 .

В качестве понизителей водоотдачи и стабилизации раствора применяют те же полимеры, что и для цементных растворов: КМЦ СЭЦ и др. Установлено, что добавки к воде 0,1–0,2 % КМЦ или СЭЦ резко увеличивают плотность и непроницаемость камня, а также его прочность на 10–15 %.

Закупоривающую способность повышают теми же наполнителями, что и для цементных растворов.

Наиболее важны следующие характеристики глиноцементных растворов: водотвердое отношение (В/Т), сроки твердения, водоотдача.

Водотвердое отношение зависит от качества глины. Так, например, добавление к цементу каждые 10 % бентонита требует увеличения воды на 12–15 %, 10 % каолинито-гидрослюдистой глины – на 8 %. При этом каждые 10 % бентонита снижают плотность раствора на 10–12 %, каолинито-гидрослюдистой глины – на 8–40 %.

При цементировании скважин гелецементными растворами благодаря введению глины время начала схватывания, по сравнению с цементными растворами с В/Ц = 0,5, понижается. Добавка любой глины до 30 % (для некоторых глин до 40 %) от веса сухих компонентов не влияет на время конца схватывания.

Водоотдача глиноцементных растворов не меньше, чем цементных, но происходит со значительно меньшей скоростью. Относительная потеря воды меньше, а конечное В/Т больше, чем у цементных растворов, что благоприятно для твердения цемента. С уменьшением глины и увеличением песка в растворе водоотдача увеличивается.

Наиболее важные характеристики глиноцементного камня: прочность сцепления с породами, усадка, водопроницаемость, коррозионная стойкость.

Прочность глиноцементного камня в зависимости от концентрации цемента и глины 3–30 МПа может изменяться в широких пределах (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Прочность глиноцементных растворов

Тип глины	Состав, %		Прочность при твердении через 25 сут. в воде, кг/см ²	
	Глина	Цемент	На изгиб	На сжатие
Монтмориллонитовая	10	90	64	334
	30	70	27	87
	50	50	5	26
	70	30	2	9
	90	10	0	0
Каолинито-гидрослюдистая	10	90	60	399
	30	70	30	172
	50	50	10	56
	70	30	3	13
	90	10	0	0

Для обеспечения схватывания и последующего нарастания прочности глиноцементного камня предельное содержание бентонита в смеси не должно превышать 50 % сухих компонентов. Кроме количества и качества состава твердой фазы на прочность камня существенное влияние оказывают различные добавки: ускорители схватывания, пластификаторы и др.

Сцепление со всеми горными породами и металлами глиноцементного камня удовлетворительное. В отличие от цементного камня, камень из глиноцементного раствора образует сцепление и с глинами, что является одним из его достоинств. Так, опыты показывают, что давление отрыва камня из глиноцементного раствора (состав – 70 % цемента и 30 % суглинка) от спрессованной глины может достигать 9 МПа. Образованию контакта в данном случае способствует более высокая влажность и малая усадка глиноцементного раствора.

По результатам испытания образцов (затвердевших в воде) при перепаде давления $\Delta p = 1$ МПа установлено, что проницаемость самых различных по составу и соотношению компонентов глиноцементных смесей низка и находится в пределах проницаемости цементного камня. Исследования глиноцементного камня на водопроницаемость без специальных регулирующих добавок при $\Delta p = 3,3$ МПа показали, что после длительного твердения (в течение 4–6 мес.) в различных средах большая часть образцов оказалась совершенно непроницаемой, а отдельные образцы показали крайне низкую проницаемость.

Усадка камня. Экспериментальные данные, полученные различными авторами, показали, что глиноцементные образцы, по сравнению с цементами, дают значительно меньшую усадку (в три и более раз); особенно низка усадка камня из растворов на базе бентонитов.

Коррозионная стойкость. Результаты исследований показывают также, что глиноцементные растворы в любых средах, в том числе и в 10 % растворах NaCl и Na₂SO₄, наращивают механическую прочность. Исключение составляют глиноцементные растворы на базе каолино-гидрослюдистых глин, при содержании глины более 30 %, которые разрушаются или снижают прочность в растворе Na₂SO₄. Прочность камня всех образцов, затвердевших в растворе NaCl 10%-ной концентрации и выше, с увеличением концентрации понижается.

Глиноцементные растворы

Нетвердеющий глиноцементный раствор – это глинистый раствор, в который вводят до 10 % цемента, а также ускорители схватывания и наполнители. Эти растворы при высоких структурно-механических и закупоривающих свойствах хорошо прокачиваются насосами через бурильные трубы. Они не дают тампонажного камня. Конечный продукт упрочнения – глиноподобная масса, надежно перекрывающая каналы ухода промывочной жидкости.

Глиноцементные растворы представляют собой важную группу тампонажных смесей. Это полидисперсные микрогетерогенные системы, в ко-

торых дисперсной фазой являются глина и цемент, а дисперсной средой – вода с добавками ускорителей схватывания и наполнителей.

Глиноцементные растворы чаще всего применяют для кольматации трещин устойчивых горных пород при потере промывочной жидкости, но они могут быть использованы и для тампонирувания обсадных труб и крепления неустойчивых пород.

Достоинства глиноцементных растворов: большая стабильность, малая усадка камня, невысокая плотность, слабая чувствительность к агрессивному воздействию пластовых вод; образование более пластичного, чем в цементных растворах, камня, обладающего высокой сцепляемостью с глинистыми породами и высокой закупоривающей способностью; хорошая прокачиваемость насосами и низкая себестоимость.

Основной недостаток глиноцементных растворов – пониженная прочность камня, поэтому их чаще всего используют для кольматации трещин в устойчивых породах.

Однако при оптимальных соотношениях глины и цемента удается получить камень значительной прочности.

Нежелательным свойством этих растворов является их способность к быстрому загустеванию, что требует дополнительных добавок.

Для приготовления исходного глинистого раствора можно использовать все глины: монтмориллонит, иллит, каолинит. Монтмориллонитовые (бентонитовые) глины обладают высокими структурно-механическими свойствами, однако они чрезвычайно чувствительны к добавкам и быстро загустевают, поэтому в практике больше применяют менее качественные глины: иллит и каолинит.

В качестве ускорителя схватывания наиболее эффективным является жидкое стекло, а в качестве наполнителя – древесные опилки.

Основные показатели, характеризующие качество нетвердеющих глиноцементных растворов, предназначенных для кольматации трещин, – это статическое напряжение сдвига и пластическая прочность раствора; с их увеличением возрастает закупоривающая способность, но снижается прокачиваемость (реологические свойства) раствора. Поэтому одновременно с определением статического напряжения сдвига определяют и реологические свойства раствора.

Пластическая прочность и статическое напряжение сдвига раствора возрастают с увеличением плотности исходного глинистого раствора, концентрации цемента и жидкого стекла и времени стабилизации (выдержки). Особенно интенсивно на эти показатели влияет жидкое стекло, поэтому более 1 % его не вводят.

Закупоривающий эффект раствора повышают введением в него наполнителей: древесных опилок, кожи-гороха и др. Наполнители также по-

вышают статистическое напряжение сдвига. Это объясняется обезвоживанием дисперсной системы в результате впитывания воды наполнителем. При добавлении опилок резко повышается водоотдача раствора, что способствует образованию в трещинах плотных тампонов.

Реологические свойства раствора возрастают с увеличением концентрации дисперсной фазы (глины, цемента), ускорителя схватывания и наполнителя и понижаются с введением пластификаторов и повышением скорости закачивания раствора.

Для изоляции поглощающих горизонтов, представленных трещиноватыми горными породами, Л. М. Ивачев рекомендует тампонажную смесь следующего состава:

глинистый раствор с параметрами: $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$; $T = 90$; $B = 25 \text{ см}^3$ за 30 мин, $\theta = 160 \text{ мг/см}^2$;

цемент марки 500 – 30–50 кг/м³;

опилки древесные – 50 кг/м³.

Статистическое напряжение сдвига такой смеси – 1 100–1 200 мг/см² через 1 мин, 3 000 мг/см² через 30 мин, 1 500 мг/см² через 4 часа; водоотдача – 63–75 см³ за 30 мин.

Такие растворы хорошо прокачиваются насосом.

Недостатком гелцементных и глинистых растворов пониженной плотности является низкая температурная и коррозионная устойчивость цементного камня. Резкое снижение прочности при повышенной температуре твердения начинается раньше и происходит быстрее, чем у растворов из обычного цемента. Значительно быстрее разрушается цементный камень из гелцементов под действием агрессивной солевой среды, особенно в присутствии ионов. Лучшей по сравнению с бентонитовыми, термо- и солестойкостью обладают цементные растворы, в которых облегчающей добавкой служит палыгорскит (аттапульгит).

Полимерцементные тампонажные смеси

Цементные растворы, как отмечено, имеют ряд недостатков, наиболее существенными из которых являются усадка камня, его невысокая коррозионная стойкость, высокая водопроницаемость и возможность разбавления раствора подземными водами.

Этих недостатков можно избежать, если применять комбинированные полимерцементные растворы. Наибольшее распространение из них получили полиакриламид-цементные, метасоцементные и цементно-латексные растворы.

Полиакриламид-цементные растворы получают смешиванием цементного раствора, приготовленного на водном растворе полиакриламида с цементной суспензией с ускорителем схватывания (хлористым кальцием).

Состав тампонажной смеси: тампонажный цемент, полиакриламид (0,15–0,2 %), хлористый кальций (2,5–5 %), вода – 60 % от массы сухого цемента.

Вследствие высокой вязкости, полиакриламид применяют в виде раствора 3%-ной концентрации. Можно вместо полиакриламида использовать и гипан в той же концентрации.

Полиакриламидцементный раствор быстро загустевает в виде пасты, которая затем твердеет с образованием прочного водонепроницаемого камня.

Перед тампонированием осложненной зоны определяют те же характеристики полиакриламидцементного раствора, что и для цементных растворов. Свойства раствора регулируют концентрацией составляющих его компонентов. Для предотвращения преждевременного схватывания тампонажной смеси в бурильных трубах раствор полимера вводят в цементный раствор в процессе его закачивания в скважину.

Используют эту тампонажную смесь чаще всего для кольматации трещин с целью изоляции зон поглощения, а также для закрепления неустойчивых пород и заполнения карстовых пустот в скважине.

Метасоцементные растворы представляют собой смесь водного раствора метаса 10–15 %-ной концентрации с цементной суспензией (при В/Ц = 0,4–0,5), для приготовленной на водном растворе хлористого кальция 5–6%-ной концентрации.

Так как метас растворяется только в водно-щелочном растворе, в смесь вводят кальцинированную соду в количестве 0,3–0,5 частей по массе от массы метаса.

Примерный состав метасоцементного раствора (в % от массы сухого цемента): цемент – 100, метас – 0,5–1, кальцинированная сода – 0,17–0,33, хлористый кальций 5–8, вода 40–50.

Приготавливают тампонажную смесь в следующем порядке. В 5%-ном водном растворе кальцинированной соды растворяют метас в течение 3–4 ч. Во второй емкости в растворе хлористого кальция готовят цементный раствор. При тампонировании в скважину закачивают одновременно оба раствора через смесительное устройство, что предотвращает предварительное схватывание смеси в бурильных трубах.

Прочность камня из метасоцементного раствора выше прочности камня из цементного раствора.

Для придания растворам повышенной текучести в раствор можно добавлять синтетическую смолу. Так, добавка до 5–10 % резорциноформальдегидной смолы ФР-50 приводит к значительному снижению давления нагнетаний (до 30 %) раствора. Сроки схватывания такого раствора уменьшаются при введении дополнительно 0,25–0,5%-ной кальцинированной соды.

Полимерцементные растворы могут содержать и комплекс различных смол, повышающих качество тампонажной смеси.

Цементно-латексные растворы представляют собой смесь цемента, воды, латекса, пеногасителя и ускорителя схватывания (чаще всего NaCl).

Латекс вводят в раствор 1–2 %, электролита 2–3 %. Цементный раствор можно готовить и на растворе хлористого кальция. Тогда раствор латекса соединяют с цементным раствором при его закачивании в скважину через смеситель.

Тампонажную смесь с добавкой латекса используют обычно для изоляции поглощающих трещиноватых зон.

Цементные растворы с кремнеземистыми облегчающими добавками

Недостаток пуццолановых цементов (вяжущего вещества для строительных растворов и бетонов) – их высокая водопотребность. Это было причиной использования их для приготовления тампонажных цементных растворов пониженной плотности. Из пуццолановых добавок наибольшей водопотребностью обладают диатомиты и подобные им материалы. Они широко применяются в тампонажных растворах пониженной плотности.

Диатомиты представляют собой осадочные породы, состоящие из панцирей микроскопических диатомитовых водорослей. В 1 см³ диатомита может содержаться до 30 миллионов панцирей (киссатибский диатомит). Вследствие этого диатомитовый порошок имеет большую удельную поверхность, что делает возможным введение в диатомито-цементный раствор большого количества воды без потери седиментационной устойчивости системы.

Таблица 5.6

Водопотребность некоторых кремнеземистых облегчающих добавок

Добавка	Плотность, кг/м ³	м ² /кг·10	Водопотребность, м ³ /т		
			максимальная	минимальная	средняя
Диатомиты:					
сенгилеевский	2 100–2 200	2,4–2,8	3,5	1,4	2,5
киесагибский	2 050–2 100	2,6–3,2	3,8	2	3
инзенский	2 180–2 300	1,8–2	2,5	1,6	2
киргизский	2 170–2 300	1,6–2,2	2,6	1,6	2
Трепел брянский	2 200–2 400	1,6–2	2,5	1,3	1,9
Опоки:					
бакинская	2 400–2 600	0,8–1	1,2	0,8	1
вольская	2 200–2 400	1,4–1,8	1,5	1,1	1,3

Преимущество диатомита по сравнению с бентонитом заключается в том, что диатомит состоит исключительно из активного микрокристал-

лического кремнезема, который связывает гидроксид кальция, выделяющийся при гидролизе минералов портландцемента, с образованием гидросиликата. При длительных сроках твердения получается более прочный камень, чем на основе гельцемента, за счет образования дополнительного количества связующего вещества. С повышением температуры цементный камень быстро набирает прочность.

Помимо диатомита в качестве облегчающих добавок применяются и другие кремнеземистые породы осадочного происхождения – трепелы и опоки, а также промышленные отходы, представляющие собой тонкодисперсный кремнезем, например силикагель. Водопотребность кремнеземистых облегчающих добавок ниже, чем у высококачественных бентонитов (табл. 5.6), и для получения растворов равной плотности приходится вводить значительно большее количество этих добавок, чем бентонита.

Проектирование составов облегченных тампонажных цементов и растворов

Способность цементного раствора с высоким водосодержанием противостоять седиментации и фильтрации – одна из важнейших его характеристик. Проектируя состав облегченного цементного раствора, прежде всего, необходимо выполнить условие достаточной седиментационной устойчивости его. За норму седиментационной устойчивости можно принять начальную скорость водоотделения цементного раствора из обычного тампонажного цемента.

Метод расчета состава цементного раствора заключается в сравнении скорости водоотделения проектируемого цементного раствора со скоростью водоотделения стандартного цементного раствора:

$$\frac{q(\rho_{\text{сц}} - \rho_{\text{в}})(\Pi_{\text{ср}} - \omega_{\text{сц}})^3}{\eta_{\text{в}}(1 - \omega_{\text{сц}})(5\rho_{\text{сц}}s_{\text{сц}})^2(2 - \Pi_{\text{ср}})^2} = \frac{q(\rho_{\text{сц}} - \rho_{\text{ж}})(\Pi_{\text{пр}} - \omega_{\text{пр}})^3}{\eta_{\text{ж}}(1 - \omega_{\text{сц}})(\rho_{\text{сц}}s_{\text{сц}})^2},$$

где $\rho_{\text{сц}}$, $\rho_{\text{в}}$, $\rho_{\text{пц}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ – плотности соответственно стандартного цемента, воды, проектируемого цемента и жидкой фазы проектируемого раствора, кг/м³; $\Pi_{\text{ср}}$ и $\Pi_{\text{пр}}$ – отношение объема жидкой фазы к объему стандартного и проектируемого растворов; ω – удельная поверхность твердой фазы соответственно стандартного и проектируемого цементов, м²/кг; $\eta_{\text{в}}$ и $\eta_{\text{ж}}$ – вязкость соответственно воды и жидкой фазы проектируемого раствора, Па·с.

Значения коэффициента иммобилизованной воды для наиболее часто употребляющихся тампонажных материалов приведены в табл. 5.7.

Коэффициент ω для смесей компонентов – аддитивная величина. Это означает, что при 40 % добавки опоки в смеси с портландцементом коэффициент иммобилизованной воды для смеси

$$\omega = 0,6 \cdot 0,33 + 0,4 \cdot 0,25 = 0,3.$$

Коэффициент иммобилизационной воды для тампонажных смесей

Тампонажный материал	Удельная поверхность, м ² /кг	ω	Тампонажный материал	Удельная поверхность, м ² /кг	ω
Тампонажный портландцемент	280–500	0,33	Гематит, магнетит	200–300	0,36
Шлак доменный основной	250–350	0,23	Барит, диатомит	200–350 1600–300	0,26 0,27
Нефелиновый шлак	200–350	0,21	Опока Гашеная известь	1000–2000 1000–1500	0,25 0,18
Кварцевый песок молотый	150–400	0,24			

Предложенным методом расчета состава тампонажных цементов и растворов удобно пользоваться для ориентировочного определения количества облегчающей добавки, которая необходима для стабилизации облегченного цементного раствора с повышенным водосодержанием, если известна удельная поверхность добавки. Его можно применять для нахождения предельного водосодержания цементного раствора при известных составе и удельной поверхности цемента и добавок. Во всех этих и подобных им расчетах можно принять для тампонажного портландцемента $\rho_{\text{сц}} = 3150 \text{ кг/см}^3$, $s_{\text{сц}} = 320 \text{ м}^2/\text{кг}$. Расчет ведется методом последовательного приближения. Для сравнения берется считающийся достаточно седиментационно устойчивым тампонажный раствор из портландцемента с В/Ц = 0,45.

Расчет состава облегченного цемента должен предусматривать максимальное содержание в искусственном камне связующего вещества.

5.5. Утяжеленные тампонажные цементы и растворы

Подбор рецептур тампонажных растворов для цементирования скважин с аномально высокими пластовыми давлениями связан с большими трудностями в результате отсутствия специальных утяжеленных цементов. Такие цементы готовят на буровом предприятии смешением тампонажного цемента и утяжеляющей добавки – кварцевого немолотого песка, магнетитового песка. Как правило, качество этих смесей неудовлетворительное, приготовление их связано с большими затратами. Кроме того, смеси на основе немолотых утяжеленных добавок дают нестабильный, седиментационно-неустойчивый раствор, что сказывается как на технологии затворения раствора, так и на качестве цементирования скважин.

В последнее время для цементирования скважин с аномально высокими давлениями разработаны и изготавливаются заводским способом утяжеленные цементы, представляющие собой тщательно приготовленную смесь вяжущего материала и утяжеляющей добавки.

Утяжеленный цемент для умеренно высоких температур

Утяжеленный цемент (УЦГ) предназначен для цементирования скважин при температуре выше 100 °С. Вяжущей основой его служит портландцемент или тампонажный цемент по ГОСТ 1581–85, утяжелителем – измельченная железная руда.

Последняя выбирается в качестве утяжеляющей добавки вследствие ее относительно высокой плотности, а также способности Fe_2O_3 образовывать высокопрочные ферритные и алюмоферритные гидрогранаты, устойчивые в сульфатных водах.

Сроки схватывания растворов из цементно-рудной смеси (табл. 5.8) определяются схватыванием цемента и мало изменяются от добавки руды. Так, при температуре 20 °С начало схватывания раствора из чистого цемента 9 ч, а начало схватывания раствора из смесей цемент – руда 50:50 и 40:60 изменяется в пределах 8 ч 30 мин – 9 ч. При температуре 75 °С характер изменения сроков схватывания аналогичен.

На рис. 5.6 показано изменение прочности камня, твердевшего 3 суток при температуре 20 °С (а) и 2 суток при температуре 75 °С и атмосферном давлении (б), в зависимости от содержания в цементе руды и ее удельной поверхности. При 20 °С прочность на изгиб при содержании руды в смеси 50 и 60 % уменьшается на 10 и 20 % соответственно по сравнению с прочностью «чистого» цемента. Дальнейшее увеличение добавок руды (до 70 %) приводит к снижению прочности на изгиб до 50 % и более. Прочность на сжатие уменьшается при добавке руды более интенсивно: на 14 %, когда содержание руды в смеси 50 %, и на 40 %, когда добавка руды составляет 60 %.

При температуре 75 °С двухсуточная прочность камня на изгиб и сжатие уменьшается приблизительно пропорционально добавке руды. Снижение прочности в интервале добавок руды от 0 до 70 % составляет 0,85 % на каждый процент добавки руды.

На рис. 5.5 и 5.6 показана зависимость прочности камня от удельной поверхности руды. С увеличением тонкости помола руды прочность камня незначительно снижается.

Удельная поверхность руды практически не влияет на прочность камня, сформировавшегося из цементного раствора с равной растекаемостью. С увеличением тонкости помола руды газопроницаемость камня несколько повышается.

Сроки схватывания утяжеленных растворов, полученных из смесей краматорского портландцемента и молотой руды

Удельная поверхность руды, м ² /кг	Массовая доля, %		В/Т	Растекаемость, см	Плотность раствора, кг/м ³		Сроки схватывания, ч-мин	
	Цемент	Руда			заме-ренная	расчет-ная	начало	конец
Температура 20 °С, давление атмосферное								
–	100	–	0,50	23	1 830	1 840	9–00	12–00
118	50	50	0,35	20	2 140	2 150	8–50	10–50
118	40	60	0,33	19	2 250	2 230	8–55	10–10
175	50	50	0,36	19	2 120	2 130	8–40	10–05
175	40	60	0,35	19	2 150	2 180	8–40	13–00
217	50	50	0,36	18	2 110	2 130	8–30	10–00
217	40	60	0,35	20	2 130	2 180	9–00	10–30
273	50	50	0,39	21	2 060	2 080	8–40	13–00
273	40	60	0,36	20	2 130	2 160	8–50	12–00
Температура 75 °С, давление атмосферное								
–	100	–	0,50	23	1 830	1 840	2–10	3–00
118	50	50	0,35	20	2 140	2 150	2–00	2–35
118	40	60	0,33	19	2 210	2 230	2–35	3–25
175	50	50	0,38	20	2 090	2 100	2–10	2–55
175	40	60	0,35	19	2 200	2 180	2–50	3–50
217	50	50	0,36	18	2 110	2 130	2–05	2–50
217	40	60	0,35	20	2 130	2 180	2–25	3–15
273	50	50	0,39	20	2 060	2 080	2–15	3–15
273	40	60	0,36	20	2 120	2 160	2–35	3–40

На рис. 5.8 показана зависимость плотности раствора и водосмесевого отношения от удельной поверхности и содержания руды в смеси.

С увеличением тонкости помола руды прямо пропорционально возрастает водосмесеговое отношение и уменьшается плотность раствора. Приведенный график может служить для подбора рецептуры смеси при заданной плотности раствора.

Для изготовления УЦГ в качестве вяжущей составляющей пригодны тампонажные и строительные портландцементы, отвечающие требованиям ГОСТ 1581–85 по срокам схватывания и растекаемости раствора.

Утяжеленные шлаковые цементы

Утяжеленные шлаковые цементы предназначены для цементирования нефтяных и газовых скважин с пластовыми температурами 80–220 °С, в том числе для изоляций соленосных отложений, сложенных галитом и галитом с примесью солей магния. При необходимости температурный

диапазон использования цементов может быть расширен до 300 °С. Вяжущей основой в цементе является доменный шлак, активирующей добавкой – портландцемент или клинкер, утяжелителем – железная руда Криворожского железорудного бассейна.

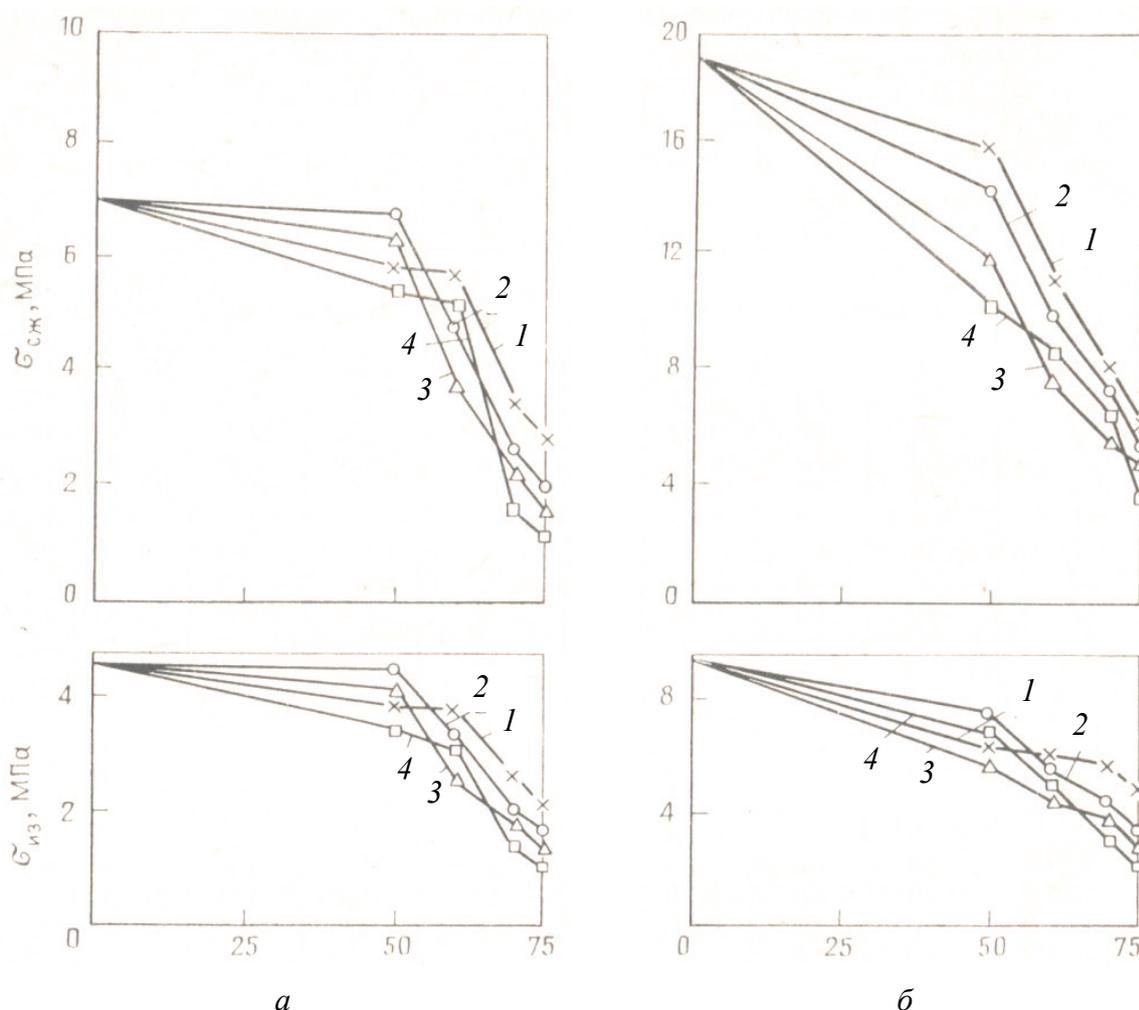


Рис. 5.5. Зависимость прочности цементного камня от содержания руды в УЦГ и ее удельной поверхности ($\text{м}^2/\text{кг}$): 1 – 119; 2 – 175; 3 – 217; 4 – 275

Прочность на сжатие цементного камня, твердевшего при 22 °С и атмосферном давлении в течение 3 суток в воде, с увеличением удельной поверхности и количества руды пропорционально снижается с 2,2–3 до 1,5–1,1 МПа. При температуре 75 °С прочность утяжеленного камня увеличивается и достигает 3,2–5,8 МПа при изгибе и 7–12 МПа при сжатии. Причем с повышением содержания руды в смеси до 50–60 % двухсуточная прочность камня возрастает. Это происходит вследствие положительного влияния SiO_2 и Fe_2O_3 , содержащихся в руде в количестве соответственно 20–22 и 60–65 %. Максимальная прочность обеспечивается при содержании руды в смеси 50–60 %.

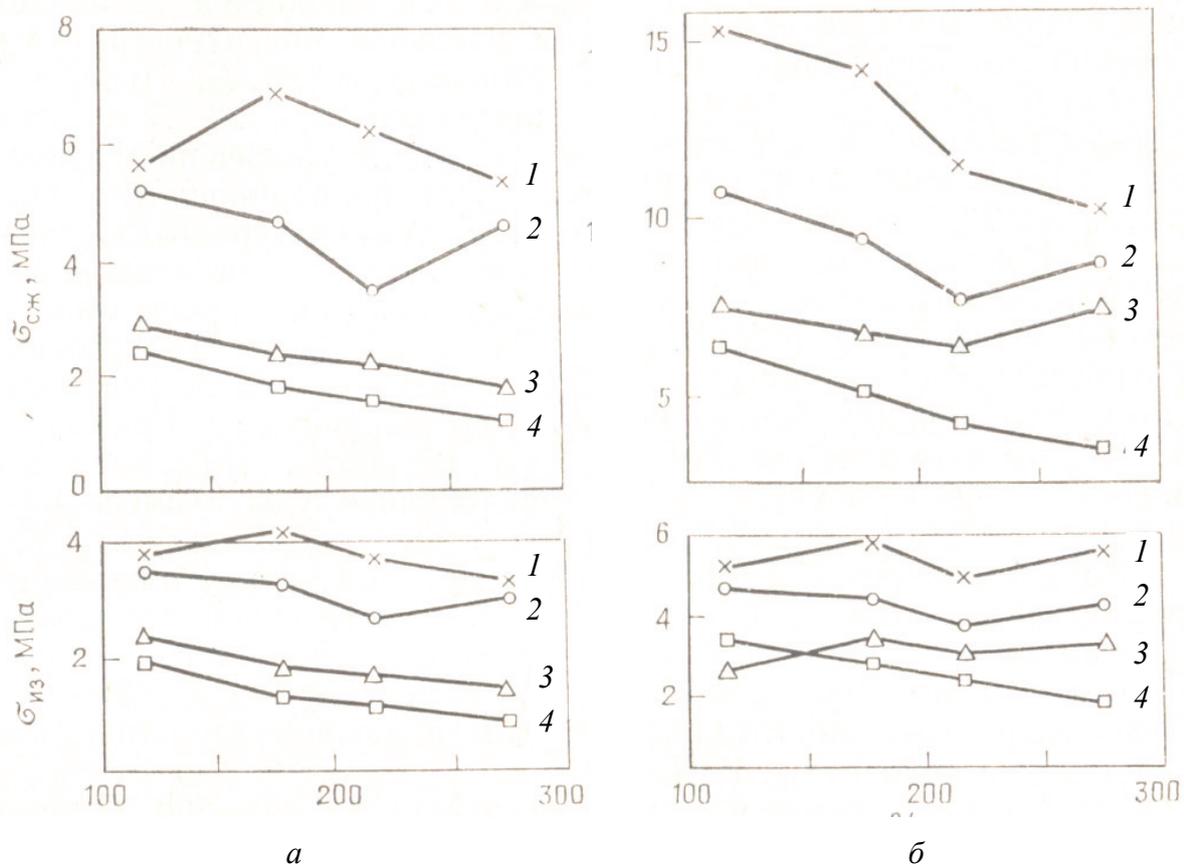


Рис. 5.6. Зависимость прочности цементного камня от удельной поверхности руды для различных составов утяжеленного цемента при температуре: а – 20 °С; б – 75 °С; отношение цемент : руда: 1 – 50 : 50; 2 – 40 : 60; 3 – 30 : 70; 4 – 25 : 75.

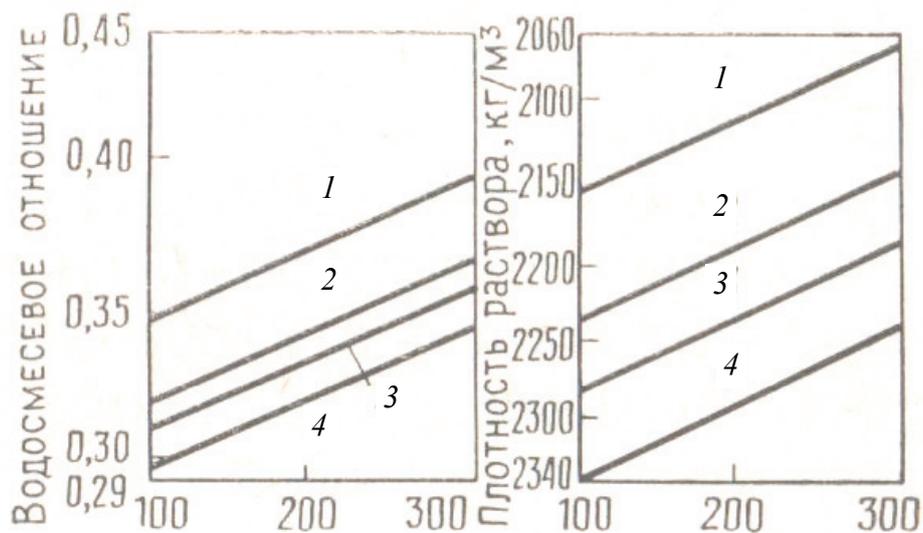


Рис. 5.7. Зависимость водосмесевого отношения и плотности раствора от удельной поверхности руды для различных составов УГЦ (цемент : руда): 1 – 50 : 50; 2 – 40 : 60; 3 – 30 : 70; 4 – 25 : 75.

Эти же дозировки руды позволяют получить утяжеленный раствор плотностью 2 060–2 200 кг/м³, достаточной для создания противодействия, превышающего пластовое. При этом прочность камня при изгибе более 2,5 и при сжатии 7 МПа, что следует признать достаточным для надежной изоляции пластов, даже в условиях АВПД.

С увеличением температуры твердения до 120–200 °С резко возрастает прочность камня, достигая 22–38 МПа при сжатии и 5,8–10,9 МПа при изгибе. При температурах 160–200 °С активация утяжеленного шлакового цемента добавками портландцемента исключается, так как прочность камня и без портландцемента достаточна и превышает при изгибе 5–6, а при сжатии более 15 МПа.

Исследования показали, что цементы совместного и отдельного помолов по качеству равноценны. Для получения раствора плотностью 2 060–2 150 кг/м³ оптимальная удельная поверхность цемента должна быть 220–240 м²/кг. Чтобы получить раствор плотностью 2 160–2 250 кг/м³, необходим цемент более грубого помола с удельной поверхностью 200±10 м²/кг. При использовании в качестве вяжущей основы обычных шлаков плотностью 2 850–2 950 кг/м³ плотность утяжелителя должна быть не менее 4 200 кг/м³. Желательно иметь утяжеляющую добавку плотностью 4 500–4 600 кг/м³. В этом случае можно получить композицию цемента, дающую раствор плотностью 2 300–2 400 кг/м³.

При температуре 70–80 °С цементы можно использовать без замедлителей сроков схватывания, так как начало схватывания в этих условиях не менее 2 ч. При 120 °С добавки 0,1–0,2 % ССБ и хромпика вполне достаточны для получения начала схватывания раствора 2–5 ч. Когда температура равна 200 °С, дозировка ССБ и хромпика должна увеличиваться до 0,3–0,6% (табл. 5.9).

Добавка ССБ и хромпика пластифицирует цементный раствор, в результате чего снижаются гидравлические сопротивления в процессе закачки раствора в скважину. Утяжеленные растворы имеют пониженное водосодержание и, как правило, должны применяться с добавками пластификаторов.

В табл. 5.10. приведена классификация утяжеленных цементов по плотности растворов и области их применения, а также технические требования по ТУ 39-01-08-535–80. Первая цифра после буквенного обозначения цемента указывает на тип цемента (1 или 2) по плотности раствора, число после дефиса означает температуру испытания цемента (для УЩЦ).

Утяжеленные цементы выпускаются Константиновским заводом утяжелителей и спеццементов Миннефтепрома.

Для регулирования сроков схватывания, кроме ССБ, хромпика, гипана, могут применяться СВК, ВКК, дубители, окзил, КССБ и др. Добавку реаген-

тов, загущающих раствор, следует ограничивать или вводить их в раствор в комбинации с разжижителями, например КМЦ + ССБ. Цементы затворяются на пресной минерализованной воде или на насыщенном растворе хлористого натрия. Жидкость затворения в смесительную камеру цементосмесительной машины 2СМ-20 рекомендуется подавать при давлении 2–3,5 МПа.

Таблица 5.9

**Сроки схватывания растворов из утяжеленных шлаковых цементов
при раздельном помоле компонентов**

Удельная поверх- ность ру- ды, М ² /КГ	Массовые доли в смеси, %			В/Т	Массовые доли добавок в рас- творе, %		Плот- ность, кг/см ³	Сроки схватывания, ч-мин	
	шлака	руды	цемента		ССБ	хромпик		начало	конец
Т = 120 °С, р = 40 МПа									
90	45,4	45,4	9,2	0,32	0,1	0,2	2 160	4–50	6–50
136	45,4	45,4	9,2	0,33	0,1	0,2	2 140	4–50	6–20
200	45,4	45,4	9,2	0,34	0,1	0,2	2 120	5–15	6–45
265	45,4	45,4		0,36	0,1	0,2	2 100	4–20	6–20
90	36	54,8	9,2	0,28	0,1	0,2	2 270	3–35	5–05
136	36	54,8	9,2	0,30	0,1	0,2	2 240	3–30	5–00
200	36	54,8	9,2	0,34	0,1	0,2	2 160	4–20	5–50
265	36	54,8	9,2	0,33	0,1	0,2	2 170	4–25	5–55
265	27	63,8		0,28	0,1	0,2	2 310	5–05	6–25
Т = 160 °С, р = 50 МПа									
136	40	60		0,34	–	–	2 170	2–40	3–40
159	40	60	–	0,35	–	–	2 150	1–00	1–30
159	40	60	–	0,33	–	–	2 190	6–00	7–30
Т = 200 °С, р = 60 МПа									
136	40	60	–	0,32	0,15	0,3	2 220	2–20	3–20
159	40	60	–	0,34	0,2	0,4	2 170	2–35	3–45
136	30	70	–	0,33	0,15	0,3	2 230	2–10	3–10

Время ожидания твердения утяжеленного цементного раствора рекомендуется устанавливать на основе данных табл. 5.11.

Утяжеленные тампонажные цементно-и шлако-баритовые растворы

В некоторых районах при отсутствии утяжеленного цемента в качестве утяжеляющей добавки к цементам используют немолотый магнетитовый песок. Введение магнетита дает возможность получить растворы высокой плотности.

Таблица 5.10

Классификация утяжеленных цементов и основные требования к ним

Цемент	Температура применения, °С, рекомендуемая / допустимая		Удельная поверхность, м ² /кг	Плотность раствора, кг/м ³	Условия испытания		Замедлители, %, не более		Сроки схватывания, ч		Прочность при изгибе, МПа
	T, °С	p, МПа			ССБ	хром-пик	начало, не менее	конец, не более			
УЦГ-1	20–100	20–130	250	2 060–2 150	75	0,1	–	–	1,75	5	2,5
УЦГ-2	20–100	20–130	220	2 160–2 250	75	0,1	–	–	1,75	5	2,5
УШЦЫ20	80–160	40–160	250	2 060–2 150	120	40	0,2	0,2	2	10	3,0
УШЦ2Л20	80–160	40–160	220	2 160–2 250	120	40	0,2	0,2	2	10	3,0
УШЦ1-200	160–220	100–300	250	2 050–2 150	200	60	0,5	0,5	2	8	4,5
УШЦ2-200	160–220	100–300	220	2 160–2 250	200	60	0,5	0,5	2	8	0,4

Таблица 5.11

Время ожидания твердения для различных типов цемента

Цемент	Время ожидания твердения, ч, при статической температуре, °С			
	20–40	40–100	100–160	160–250
УЦГ-1, УЦГ-2	48	24	16	–
УШЦ1-120, УШЦ2-120, УШЦ1-200, УШЦ2-200	–	24	16	–
		–	24	16

При высоких температурах и давлениях водоотделение (характеризующее седиментационную устойчивость) цементно- и шлако-баритовых растворов на 20–30 % меньше, чем растворов, утяжеленных магнетитовым песком. Хорошая устойчивость утяжеленных баритом растворов объясняется большими дисперсностью и гидрофильностью баритовых частиц, чем магнетитовых. Образующиеся вокруг баритовых частиц сольватные оболочки способствуют их большой «плавучести» и, следовательно, седиментационной устойчивости системы.

Таким образом, при отсутствии специального утяжеленного цемента заводского производства для утяжеления тампонажных растворов лучше использовать технический барит, чем немолотый магнетитовый песок. Смеси с баритом предназначаются 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 массовым соотношением от 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 плотностью 2 000–2 100 кг/м³, а состава 1:1 – плотностью 2 100–2 180 кг/м³.

Физико-механические свойства цементно- и шлако-баритовых смесей приведены в табл. 5.10. Смесей цемент – барит (2:1 и 1:1) имеют удовлетворительную прочность камня при температуре 75 и 100 °С. Срок схватывания цементно-баритовых растворов регулируется добавками ССБ и хромпика или другими замедлителями.

Таблица 5.12

Физико-механические свойства утяжеленных цементно- и шлако-баритовых смесей

Состав смеси, масс. ч		В/Т	Добавки, % от массы цемента		Растекаемость, см	Плотность, кг/м ³	Условия опыта		Сроки схватывания, ч-мин		Прочность через 2 суток, МПа		Газопроницаемость, мкм ³
Цемент или барит	Барит		ССБ	Хромпик			Т, °С	Р, МПа	Начало	Конец	Изгиб	Сжатие	
Цементно-баритовые смеси													
2	1	0,38	–	–	18	2 070	75	0,1	1-00	2-00	5,1	17,1	–
1	1	0,36	–	–	18	2 150	75	0,1	2-15	4-00	2,3	7,4	–
2	1	0,38	–	–	18	2 070	100	50	–	–	7,5	20,5	1 740
1	1	0,36	–	–	18	2 150	100	50	–	–	4,6	12,8	1 210
2	1	0,38	0,1	0,1	20	2 070	100	50	1-15	2-30	8,2	21,4	870
1	1	0,36	0,1	0,1	20	2 150	100	50	3-30	5-00	6,9	13,6	2 260
Шлако-баритовые смеси													
2	1	0,35	–	–	18	2 080	120	40	–	–	1,6	2,5	3 500
2	1	0,35	0,08	0,08	20	2 050	120	40	2-30	3-30	3,4	3,5	1 170
1	1	0,33	–	–	18	2 180	120	40	–	–	1,6	2,3	2 900
1	1	0,33	0,08	0,08	21	2 170	120	40	4-30	6-00	3,1	3,6	1 940
2	1	0,35	–	–	18	2 080	160	50	–	–	1,8	3,6	3 160
2	1	0,35	0,15	0,15	21	2 060	160	50	4-00	6-00	3,5	5,9	2 900
1	1	0,33	–	–	18	2 180	160	50	–	–	1,9	3,5	2 900
1	1	0,33	0,15	0,15	22	2 150	160	50	3-00	4-00	4,5	5,0	450

Смеси шлак–барит (2:1 и 1:1) с добавками ССБ и хромпика при температуре 120–200 °С имеют прочность камня при изгибе свыше 3 МПа. Добавки ССБ и хромпика в 1,9–2,4 раза увеличивают прочность шлако-баритового камня (при изгибе). Установлено, что диспергирующее влияние ССБ больше проявляется на лежалых шлаках, чем на шлаках свежего помола. Добавками пластификаторов типа ССБ и дубителей можно повысить активность лежалых шлаков до исходной и выше.

Утяжеленные тампонажные растворы на основе шлаков цветной металлургии

Исследования показали, что для цементирования высокотемпературных скважин с аномально высокими пластовыми давлениями в качестве вяжущих веществ можно использовать шлаки цветной металлургии, в частности отходы выплавки свинца и меди. Исследованы шлаки Чимкентского свинцового завода со следующим химическим составом: 34 % SiO_2 , 1,5 % Al_2O_3 , 40,5 % FeO , 21 % CaO , 1 % MgO , 1,5 % Pb . Эти шлаки отличаются в 1,5–2 раза меньшей, чем у доменных гранулированных шлаков, основностью и высоким содержанием закиси железа. Последнее и является причиной высокой плотности шлака (3 800–3 900 кг/м³).

На заводе шлак подвергается грануляции, поэтому характеризуется высоким содержанием стекловидной фазы. При использовании его необходимо размолоть до удельной поверхности 210–300 м²/кг. Размалываемость свинцового шлака приблизительно такая же, как гранулированных доменных шлаков.

В табл. 5.13 приведены свойства растворов, приготовленных из свинцового шлака. Из свинцового шлака можно получить утяжеленные растворы плотностью 2 160–2 270 кг/м³, а при использовании реагенто-разжижителей плотность раствора можно поднять еще выше.

Плотность шлакового раствора зависит от удельной поверхности шлака. Так, при удельной поверхности 200 м²/кг плотность шлакового раствора без добавок с растекаемостью 18–19 см по конусу АзНИИ равна 2 290 кг/м³, с удельной поверхностью 230 м²/кг – 2 250 кг/м³, а с удельной поверхностью 300 м²/кг – 2 200 кг/м³. Такие величины плотности тампонажных растворов на основе портландцемента и доменного шлака можно получить лишь с добавкой эффективных утяжелителей.

Гидравлическая активность свинцового шлака ниже, чем гранулированных доменных шлаков. При температуре 200 °С и давлении 50 МПа начало схватывания свинцового шлака наступает через 5 ч 30 мин. Замедлители сроков схватывания шлака – хромпик и смесь его с гипаном или ССБ. Утяжеленные шлаки, обработанные этими реагентами, имеют необходимые сроки схватывания до 250 °С.

Для применения шлакового раствора при температуре ниже 200 °С необходимо ускорить его твердение. Эффективными ускорителями являются кальцинированная сода, гранулированный доменный шлак, портландцемент. Шлаковые растворы с указанными добавками можно использовать при температурах от 80 до 180–200 °С. Прочность шлакового камня на сжатие через 48 ч твердения достигает 20 МПа. Повысить ее при температуре 120–200 °С можно добавкой молотого кварцевого песка.

Физико-механические свойства раствора и камня из свинцового шлака

Добавка	Количество добавки, %	В/Т	Растекаемость, см	Плотность, кг/м ³	Т, °С	Схватываемость		Прочность при сжатии через 48 часов, МПа
						начало	конец	
Без добавок	–	0,36	20	2 200	200	5–30	8–00	13
Кальцинированная сода	1	0,33	18	2 270	120	0–30	3–00	2
	0,7	0,33	18	2 270	130	0–30	4–00	2,9
	0,5	0,33	18	2 270	130	4–00	7–00	–
	0,3	0,33	18	2 270	180	5–00	9–00	–
Тампонажный цемент	10	0,38	18	2 190	130	–	–	10
	20	0,36	18	2 170	130	3–00	6–00	16
Шлак доменный	20	0,36	18	2 160	130	1–30	6–00	–
	20	0,36	18	2 160	150	1–00	4–00	–
	20	0,36	18	2 160	180	0–30	3–00	17,5
Хромпик	0,25	0,35	20	2 200	200	–	–	20,6
Гипан + хромпик	0,25	0,35	18	2 200	220	3–00	6–00	–
	0,12	–	–	–	–	–	–	–
Гипан	0,4	0,35	18	2 200	250	1–00	3–00	–
Хромпик	0,25	0,35	20	2 200	250	1–00	4–00	0,2
Гипан	0,4	0,35	18	2 200	250	2–30	4–00	–
Хромпик	0,2	–	–	–	–	–	–	–

Примечание. Давление при твердении 50 МПа.

В табл. 5.14 приведены результаты исследования свойств шлако-магнетитовых и шлако-песчаных смесей совместного помола. Сроки схватывания утяжеленных шлаковых растворов регулируются добавкой замедлителей – ССБ и хромпика.

Физико-механические свойства раствора и камня из смесей совместного помола свинцового шлака и песка при различных температурах и давлении 50 МПа

Вид активатора	а _д , %	Замедлитель, %		В/Т	Растекаемость	Плотность	Т, °С	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность через 48 ч, МПа	
		ССБ	хромпик					начало	конец	изгиб	сжатие
Совместный помол свинцового шлака и кубанского кварцевого песка в соотношении 4 : 1											
Тампонажный цемент	1 25	–	–	0,33	18,0	2 160	80	3–30	5–00	–	–
	25	–	–	0,33	18,0	2 160	100	2–20	4–00	3,8	9
	25	0,2	0,1	0,38	18,0	2 230	120	2–30	5–00	–	–
	25	0,5	0,3	0,30	21,0	2 230	140	2*40	5–00	–	–
	25	–	–	0,33	18,0	2 160	160	0–40	2–00	7,2	18,5

Окончание табл. 5.14

Вид активатора	а _д , %	Замедлитель, %		В/Т	Растекаемость	Плотность	Т, °С	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность через 48 ч, МПа	
		ССБ	хром-пик					начало	конец	изгиб	сжатие
Доменный шлак	25	–	–	0,35	18,0	2 120	100	4–20	7–00	–	–
	25	–	–	0,35	18,0	2 120	160	1–00	3–00	8,9	19,2
	–	–	–	0,30	18,0	2 260	200	5–30	8–00	6,7	13,5
	25	0,1	–	0,33	18,5	2 160	160	3–30	6–00	–	–
Совместный помол свинцового шлака и кварцево-магнетитового песка в соотношении 4 : 1											
Тампонажный цемент	25	–	–	0,33	20,5	2 230	88	3–40	7–00	–	–
	25	–	–	0,33	20,5	2 230	100	2–30	6–00	1,9	3,2
	25	–	–	0,33	20,5	2 230	120	1–00	4–00	–	–
	25	0,2	0,1	0,30	18,0	2 290	120	3–30	5–40	–	–
	25	0,3	0,2	0,30	21,0	2 290	140	2–30	4–00	–	–
	25	0,5	0,3	0,30	23,0	2 290	160	7–00	9–00	3,6	8,4
Доменный шлак	25	–	–	0,33	18,0	2 210	100	7–00	10–00	–	–
	25	–	–	0,33	18,0	2 210	120	4–40	7–00	–	–
	25	–	–	0,33	18,0	2 210	140	3–30	6–00	–	–
	25	–	–	0,33	18,9	2 210	160	2–00	4–00	3,0	5,9
	25	0,1	0,05	0,33	18,0	2 210	160	3–30	7–00	3,2	5,8
	–	–	–	0,33	19,0	2 340	200	7–00	9–00	5,6	12,8

* Товарная ССБ 50 %-ной концентрации», добавка по объему от массы смеси.

** С добавками ССБ и хромпика приведена расчетная плотность раствора, так как вследствие вспенивания плотность раствора по замеру на 20–40 кг/м³ меньше расчетной.

ССБ, кроме того, разжижает утяжеленные растворы, уменьшает водоцементный фактор, повышает плотность раствора. Магнетитовый песок в большей степени замедляет сроки схватывания растворов, чем кварцевый.

Механическая прочность на изгиб шлакового камня из шлака совместного помола высокая, лишь в 1,5–3 раза ниже прочности на сжатие. Механическая прочность смесей тяжелого шлака с кварцево-магнетитовым песком меньше, чем с кварцевым, так как магнетит менее активен, чем кварцевый песок. Плотность смеси из шлака и кварцево-магнетитового песка выше плотности смеси шлака с кварцевым песком.

5.6. Быстрохватывающиеся смеси

Для перекрытия поглощающих каналов применяют различные тампонажные смеси. В большинстве случаев их готовят на поверхности с применением оборудования, а затем по колонне буровых труб или

по стволу скважины доставляют к зоне поглощения. Для обеспечения возможности прокачивания смеси к зоне поглощения и для качественного перекрытия поглощающих каналов смесь должна иметь определенные физико-механические свойства и отвечать технологическим требованиям проведения тампонажных работ.

Сроки схватывания, пластическая прочность и загустевание должны легко регулироваться применительно к конкретным геолого-техническим условиям. Начало схватывания смеси после окончания продавливания ее в пласт должно быть не менее 10–15 мин, но не более 25–30 мин. Тампонажная смесь должна быть устойчивой к разбавлению буровым раствором или пластовой водой, быстро наращивать структурно-механические свойства после продавливания в поглощающий пласт. Тампонажный камень должен иметь прочность на сжатие не менее 0,5–1 МПа, а через 8–16 ч твердения, и не разрушаться под действием агрессивных пластовых вод, температуры и давления.

Перед закачкой смеси следует провести экспресс-анализ ее при температуре и давлении данного поглощающего пласта с использованием конкретных материалов и реагентов, которые будут применяться при тампонажных работах.

Для изоляции зон поглощений используют смеси на основе вяжущих веществ, полимеров и на глинистой основе. В зависимости от начальных структурно-механических свойств смеси условно подразделяются на растворы и пасты. К растворам относят смеси с незначительной начальной прочностью структуры (до 0,3–0,8 кПа), имеющие хорошую текучесть (растекаемость не менее 13–15 см) и прокачиваемость. Тампонажные растворы наиболее эффективны для изоляции пластов, представленных пористыми и мелкотрещиноватыми коллекторами малой и средней интенсивности поглощения. К тампонажным пастам относят нерастекаемые, но прокачиваемые массы, характеризующиеся начальной пластической прочностью свыше 0,8 кПа. Пасты эффективны при изоляции зон интенсивных поглощений, приуроченных к крупнотрещиноватым и кавернозным породам.

В зависимости от компонентного состава тампонажные смеси могут быть твердеющими и нетвердеющими. Твердеющие смеси на основе вяжущих полимеров в результате отверждения в поглощающем пласте образуют тампонажный камень, обладающий достаточной механической прочностью. Нетвердеющие смеси на глинистой основе представляют собой высоковязкие изолирующие тампоны, обладающие высокой конечной пластической прочностью.

Быстросхватывающиеся смеси (БСС) на основе портландцементов получают введением в цементные растворы ускорителей схватывания:

хлористого кальция (CaCl_2), кальцинированной соды (Na_2CO_3), углекислого калия (поташ K_2CO_3), хлористого алюминия (AlCl_3), хлористого натрия (NaCl), фтористого натрия (NaF), каустической соды (NaOH), жидкого стекла (Na_2SiO_3), сернокислого глинозема ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), высокоминерализованной воды хлоркальциевого типа и др. При приготовлении БСС ускорители схватывания вводят в воду затворения или в затворенный цементный раствор. Порошкообразный ускоритель можно смешивать с сухим тампонажным цементом. Количество вводимого ускорителя колеблется в пределах 2–10 %. БСС обычно применяют в скважинах с температурой до 50–70 °С.

БСС могут быть получены на основе специальных цементов: глиноземистого, гипсоглиноземистого и пуццоланового.

Глиноземистый цемент добавляют в портландцемент в количестве не более 10–20 массовых долей. При этом начало схватывания при $\text{В/Ц} = 0,5$ может быть снижено до 20 мин. Предел прочности при твердении в пластовой воде через 2 суток равен 1,4–1,7 МПа. При вводе в глиноземистый цемент до 4 % фтористого натрия начало схватывания снижается до 35 мин, при этом растекаемость и плотность смеси, а также прочность камня изменяются незначительно.

Гипсоглиноземистый цемент вследствие высокой стоимости чаще применяют в смеси с другими цементами. Так, быстросхватывающуюся расширяющуюся смесь можно получить при добавлении 20–30 % гипсоглиноземистого цемента в тампонажный, при этом камень имеет расширение до 5 %. Для облегчения такой смеси в нее вводят до 30 % диатомита с влажностью не более 5–6 %, при этом $\text{В/Ц} = 0,8$, плотность – 1 550 кг/м³, а начало схватывания находится в пределах от 50 мин до 1 ч 25 мин. Расширяющийся быстросхватывающийся цемент с началом схватывания до 20 мин можно получить путем добавления в глиноземистый цемент до 25 % строительного гипса.

Быстросхватывающиеся смеси на основе пуццолановых цементов отличаются более интенсивным загустеванием и меньшей плотностью (1 650–1 700 кг/м³) по сравнению с цементными растворами без активных минеральных добавок. Для регулирования сроков схватывания используют ускорители схватывания (хлористый кальций, кальцинированную соду и др.) в количестве 4–6 масс/ч.

Гипсовые растворы

Для изоляции пластов с температурой до 25–35 °С применяются смеси на основе высокопрочного строительного или водостойкого гипса с добавлением замедлителей схватывания. Так как свойства гипса заметно меняются во времени, необходимо перед изоляционными работами проводить

экспресс-анализ с целью корректировки сроков схватывания смесей. В качестве замедлителей схватывания используются триполифосфат натрия (ТПФН), тринатрийфосфат, КМЦ, ССБ и др. В табл. 5.14 приведены свойства гипсовых растворов.

Таблица 5.14

Свойства гипсовых растворов при атмосферных условиях

Тип гипса	В/Г	Добавка ТПФН, %	Плотность, кг/м ³	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность цементного камня на сжатие через 4 ч, МПа
					начало	конец	
Высокопрочный	0,5	0,01	1720	19,5	0–15	0–20	4,2
	0,5	0,03	1720	20,5	0–25	0–30	4,5
	0,5	0,07	1720	20,5	0–35	0–45	4,5
	0,6	–	1660	24	0–17	0–20	3,9 1
	1	–	1460	25	0–26	0–30	
Строительный	0,7	0,1	1680	20	0–10	0–20	3,9
	0,6	0,5	1680	18,5	0–40	1–00	3,7
	0,6	1	1670	19	1–50	2–10	1,1
Водостойкий	0,6 –	0,1	1650	22	0–15	0,25	3,8
	0,6	0,3	1650	22	0–30	0–35	1,9
	0,6	0,5	1640	22	0–40	0–50	1,3
	0,6	0,7	1640	21	0–50	1–00	0,6

Особенность гипсовых растворов – высокая скорость структурообразования, причем они сохраняют это свойство при значительном содержании воды. Снижение скорости структурообразования и нарушение прочности структуры происходят только при В/Г > 1Д. Гипсовые растворы менее, чем портландцементные, восприимчивы к повышенному содержанию воды, поэтому разбавление их в процессе тампонирования меньше влияет на качество изоляционных работ.

Гипсоцементные растворы

Положительными качествами цементного и гипсового растворов обладают гипсоцементные смеси, которые имеют небольшие сроки схватывания и твердения и дают высокопрочный камень через 3–4 ч после затворения смеси. За счет минералов цементного клинкера гипсоцементный камень способен наращивать прочность при твердении в водных условиях. Это выгодно отличает гипсоцементные растворы от гипсовых. Проницаемость гипсоцементного камня через 4 ч после затворения не превышает $(5\div 9) \cdot 10^{-3}$ мкм², а через 24 ч – $0,5 \cdot 10^{-3}$ мкм².

Гипсоцементные растворы готовят смешением гипса и тампонажного цемента в сухом виде с последующим затворением полученной

смеси на растворе замедлителя или смешением растворов гипса, затворенного на растворе замедлителя, и раствора тампонажного цемента. В табл. 5.14 приведены свойства гипсоцементных смесей, полученных смешением сухого гипса и цемента в соотношении 1:1, а в табл. 5.16 – полученных смешением цементного и гипсового растворов в соотношении 1:1 (цемент Вольского завода, В/Ц–0,5, гипс строительный, В/Г = –0,7).

Таблица 5.15

Свойства гипсоцементных растворов, полученных на основе смесей гипса и цемента

в/с	Добавка замедлителя схватывания		Плотность, кг/м ³	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность на сжатие через 4 ч, МПа
	Наименование	Количество, %, от массы сухой смеси			начало	конец	
0,6	–	–	1 720	24	0–10	0–15	1,4
0,6	ТПФН	0,2	1 720	24	0–20	0–30	1,1
0,6	ТПФН	0,3	1 720	24	0–25	0–35	1
0,6	ТПФН	0,4	1 720	24	0–40	0–50	0,8
0,6	ТПФН	0,5	1 720	25	0–40	0–50	0,7
0,5	ССБ	1	1 760	25	0–40	0–55	1,1
0,5	ГМФН	0,7	1 890	21	0–30	0–40	0,8

Таблица 5.16

Свойства гипсоцементных растворов, полученных смешением цементного и гипсового растворов

Добавка замедлителя схватывания		Плотность, кг/м ³	Растекаемость, см	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность цементного камня на сжатие через 4 ч, МПа
наименование	Количество, %, от массы гипса			начало	конец	
		1 760	20	0–06	0–Ю	1,6
ССБ	2	1 710	25	0–32	0–42	1,7
ТПФН	0,2	1 720	24	0–20	0–35	1,6
ТПФН	0,3	1 790	16	0–25	0–30	1
ТПФН + Na ₂ CO _g	0,2	1 730	24	0–30	0–40	1,4
ТПФН + + Na ₂ CO ₃	0,2 2	1 730	24	0–55	1–10	1,2

Для предотвращения схватывания гипсоцементного раствора в бурильных трубах необходимо вначале закачать 1 м³ водного раствора замедлителя, который применялся для затворения гипса.

Стойкость гипсоцементных растворов к разбавлению водой значительно выше, чем цементных.

Глиноцементные растворы

Наличие в смеси глинистых частиц способствует более быстрому росту структуры. Эти растворы менее чувствительны к воздействию промывочной жидкости. Бентонит снижает проницаемость тампонажного камня, уплотняет его структуру. Свойства глиноцементных растворов с В/Ц = 0,5 и содержанием CaCl_2 , равным 4 %, приведены в табл. 5.17. Добавка от 0,5 до 1 % сернокислого глинозема к глиноцементной смеси увеличивает ее начальную подвижность, повышающуюся также с ростом содержания бентонитовой глины. Глиноцементные смеси с сернокислым глиноземом сохраняют стабильные вязкостные свойства в течение времени, достаточного для доставки в зону поглощения. Затем происходит интенсивный рост вязкости, и смесь при заданном избыточном давлении продавливается в пласт. Время прокачивания таких смесей составляет 80–100 мин, т. е. сернокислый глинозем оказывает стабилизирующее действие на раствор в период его прокачивания. Свойства глиноцементных растворов приведены в табл. 5.18 (данные Волгограднипинефти).

Таблица 5.17

Свойства глиноцементных растворов

Массовая доля глино- порошка в смеси с портландцементом, %	Плот- ность, кг/м ³	Растекае- мость, см	Сроки схватывания, ч-мин		Прочность на сжа- тие через 24 ч, МПа
			начало	конец	
4,0	1 800	20,5	3–15	4–40	4,2
6,0	1 820	19,5	3–05	4–35	4,7
8,0	1 820	20	3–00	4–25	5,0
10,0	1 840	19	3–50	5–05	

Таблица 5.18

Свойства глиноземистых цементных растворов при 75 °С

Состав смеси масс, ч						Плот- ность, кг/м ³	Расте- кае- мость, см	Время, мин, наступления пластической прочности, 10 кПа
Це- мент	Вода	Бенто- нит	Наполнитель		Ускори- тель $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$			
			наименова- ние	количест- во				
100	90	20	Перлит	5	–	1 600	16	200
100	135	33	–	5	–	1 370	20,5	120
100	120	33	Керамзит	5	–	1 350	16	110
80	80	20	–	5	–	1 600	15	150
25	170	70	–	5	–	1 330	13	136
25	190	70	Перлит	5	–	1 240	13	144
48	140	47	–	5	–	1 310	14,5	198
70	90	30	–	–	0,7	1 510	18	105
60	100	40	–	–	0,6	1 460	14,5	120

Для приготовления раствора цемент и глинопорошок затаривают в бункер цементно-смесительной машины, а сернистый глинозем растворяют в воде затворения.

Для изоляции зон интенсивных поглощений во ВНИИБТ разработан глиноцементный тампонажный раствор с высокой водоотдачей (ТРВВ). Его готовят смешением цементного раствора плотностью 1 350–1 450 кг/м³ и бентонитового раствора плотностью 1 180–1 200 кг/м³ в соотношении 1:2 (для более сложных зон поглощений в соотношении 1:1). ТРВВ имеет большую вязкость и высокую водоотдачу, вследствие чего фильтрат уходит в пласт, а проницаемая прискважинная зона закупоривается цементными и глинистыми частицами и наполнителем, вводимым в раствор. Следом за ТРВВ закачивают обычный глиноцементный раствор, затворенный на водном растворе хлористого кальция.

Растворы, приготовленные на углеводородной жидкости

Растворы, приготовленные на углеводородной жидкости (чаще всего дизельном топливе), приобретают высокую пластическую прочность после замещения в них дизельного топлива водой. Инертность вяжущего вещества к дизельному топливу позволяет безопасно прокачивать растворы по бурильным трубам на значительные глубины. При контакте с водой происходит замещение дизельного топлива, и раствор превращается в высоковязкую пасту. Прочность получаемого тампона зависит от концентрации вяжущего вещества. Для получения подвижного, легко прокачиваемого раствора при высоком содержании твердой фазы рекомендуется вводить в него ПАВ: крезол, кубовые остатки этилового эфира ортокремниевой кислоты и др.

ПАВ способствуют также отделению дизельного топлива после закачивания смеси в пласт.

Наиболее часто в практике применяются соляроцементные, соляробентонитовые и соляроцементобентонитовые смеси.

Соляроцементные смеси содержат 30–40 % дизельного топлива, 0,5–1 % крезола и 6 % ускорителя (кальцинированной соды) от массы цемента. Для большей прочности цементного камня в состав смеси вводят до 30–50 % кварцевого песка.

Соляробентонитовые смеси (СБС) готовят плотностью 1 100–1 300 кг/м³ (на 1 м³ дизельного топлива приходится 1000–1500 кг бентонита), СБС после вытеснения дизельного топлива водой быстро загустевают и через 15 мин приобретают пластическую прочность 40–60 кПа.

Соляроцементобентонитовые смеси (СЦБС) имеют следующий состав: 1 000–1 200 кг бентонитового глинопорошка, 300–500 кг цемента и 0,5–1 % ПАВ от массы смеси на 1 м³ дизельного топлива. При смешива-

нии с водой или глинистым раствором образуется нерастекаемая тампонажная паста с высокими пластической прочностью и вязкостью. Для снижения отрицательного воздействия на смесь пластовых вод до начала схватывания и повышения прочности тампонажного камня в СЦБС вводят 3–10 % (от массы цемента) жидкого стекла.

Растворы на углеводородной жидкости готовят в следующем порядке. В мерные емкости цементируемых агрегатов заливают расчетное количество дизельного топлива, в котором растворяют ПАВ. На этой жидкости затворяют бентонит, цемент или их смесь. При прокачивании через бурильные трубы смесь должна быть изолирована от бурового раствора верхней и нижней порцией дизельного топлива по 0,5 м³. Объем смеси не должен превышать 5 м³. После вытеснения смеси из бурильных труб в затрубное пространство прокачивают буровой раствор в количестве от 0,5 до 1 объема смеси.

ТЕХНОЛОГИЯ ТАМПОНИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫМИ РАСТВОРАМИ

6.1. Общие сведения

Для успешной борьбы с осложнениями необходимо тщательно изучить осложненную зону, правильно выбрать тампонажную смесь, способ тампонирувания и разработать технологию тампонажных работ.

Правильность выбора тампонажной смеси и ее реализация связаны с целым рядом факторов: 1) качеством тампонажной смеси; 2) материалоемкости; 3) доступности материалов; 4) их стоимости; 5) способности смесей взаимодействовать с вмещающими породами.

Как правило, тампонажную смесь выбирают в соответствии с наличием местных материалов для тампонажной смеси, наполнителей, наличием тампонажных снарядов.

Хорошее успешное проведение тампонажных работ зависит от организации работ, от руководящих кадров, их квалификации, их творческого мышления. Простейшие тампонажные снаряды, новые рецептуры тампонажных смесей можно приготавливать в любой геологоразведочной партии.

В каждом конкретном случае необходимо предлагать свои конкретные решения поставленной задачи. Рассмотрим наиболее типичные способы тампонирувания скважин.

6.2. Технология тампонирувания

При тампонирувании трещин относительно небольших размеров (до 3 мм) при невысоком коэффициенте поглощения $K_T \leq 2$ достаточно использовать однорастворные нетвердеющие смеси (глины с дизтопливом, нефтегельцемент, ВУС) или смеси с большим временем твердения, например, цементные или однорастворные силикатные растворы. Такие смеси приготавливают в цементировочных агрегатах, глиномешалках на поверхности и в готовом виде закачивают в скважину. Вследствие небольшой величины раскрытия трещин и невысокой растекаемости тампонажного раствора они удовлетворительно закупоривают трещины.

Для тампонирования неглубоко залегающих поглощающих горизонтов (150–200 м) с хорошим раскрытием трещин применяют способ закачивания раствора через устье по стволу скважины. Для этого на уровень промывочной жидкости в скважине устанавливают деревянную разделительную пробку (лучше всего с резиновыми, манжетами). Затем в скважину через ведущую трубу закачивают расчетный объем тампонажной смеси и после установки второй пробки продавочной жидкостью проталкивают его в трещины.

Объем продавочной жидкости V рассчитывают из условия создания необходимого для задавливания раствора в трещины столба жидкости h :

$$V = F(h - h_0) \frac{\gamma_{\text{т}}}{\gamma_{\text{ж}}},$$

где F_3 – площадь забоя скважины, м^2 ; h_0 – высота цементного стакана над кровлей зоны поглощения, м; $\gamma_{\text{т}}$ и $\gamma_{\text{ж}}$ – удельный вес тампонажной смеси и промывочной жидкости, $\text{Н}/\text{м}^3$. При плохом раскрытии трещин или слабой проницаемостью тампонажной смеси создается избыточное давление с помощью насоса. Для этого наверх обсадной колонны устанавливают герметизатор.

Перед закачиванием тампонажной смеси рекомендуется выдержать ее в покое в течение 30–40 мин для повышения вязкости.

Наиболее распространенным способом тампонирования одноразовыми смесями на глубину 200–400 м является тампонирование через бурильные трубы.

Нижний конец трубы устанавливают или на уровне кровли поглощающего горизонта, или выше ее на 3–10 м. Чем больше поглощение, тем ближе к кровле пласта должны быть грубы. При закачивании тампонажной смеси в трещины, не обходимо следить за уровнем жидкости в скважине, который и определяет величину давления при прохождении тампонажной смеси. Чем меньше проницаемость, трещиноватой зоны, тем выше должна быть высота столба промывочной жидкости в скважине.

После закачивания цементного раствора несколько свечей во избежание их прихвата из скважины извлекают и скважину оставляют на сутки в покое в ожидании затвердевания цементного раствора (ОЗЦ).

Если проницаемость трещиноватой зоны слабая, при продавливании тампонажной смеси создают напорный режим путем увеличения подачи насосом или установки на обсадные трубы герметизатора.

Все большее распространение в разведочном бурении получает способ тампонирования с помощью съёмных пакеров. Этот способ применяют для ликвидации поглощений в слабопроницаемых зонах подвижными (текучими) тампонажными смесями.

Пакерующее устройство необходимо устанавливать в крепких непроницаемых породах. Место установки выбирают в соответствии с геологическим разрезом по кавернограмме.

Закачивать тампонажную смесь в слабопроницаемой зоне рекомендуется буровым насосом или цементировочным агрегатом.

Результаты изоляционных работ можно контролировать по статическому уровню в скважине или остаточному давлению на насосе после его выключения.

При неудачном тампонировании, когда давление на насосе падает до нуля, закачивание тампонажной смеси повторяют. При наличии остаточного давления скважину оставляют в покое на 20–30 мин при тампонировании нетвердеющими смесями или на сутки при тампонировании цементными растворами.

Технологические параметры тампонирования скважин зависят от способа тампонирования и применяемого оборудования. Чаще всего при тампонировании разведочных скважин с пакерами применяют подвижные БСС на цементной основе с $V/C = 0,4$ и добавкой в качестве ускорителя схватывания 6–8 % $CaCl_2$.

К технологическим параметрам тампонирования относятся подпакерное давление тампонажной смеси и расход тампонажной смеси. Существенное влияние на качество тампонирования оказывает величина интервала тампонирования. Тампонирование интервалов большой протяженности, как показали исследования, затруднено необходимостью транспортирования смеси на большие расстояния, что при наличии микротрещин приводит к растеканию и разжижению и, как следствие, к некачественному закреплению дренажных каналов.

Перепад давления в подпакерной зоне рассчитывают по формуле

$$\Delta p = p_n + \gamma_t H_t + \gamma_n H_n + \gamma_v H_v - \Delta p_b - \Delta p_r,$$

где p_n – давление на насосе; $\gamma_t H_t$ – давление столба тампонажной смеси; $\gamma_n H_n$ – давление столба продавочной жидкости; $\gamma_v H_v$ – противодавление подземных вод; Δp_b – потери давления в бурильной колонне – 0,2 МПа на 100 м; Δp_r – потери давления в тампонажном снаряде для пакеров ТУ-7. $\Delta p_r = 0,3$ МПа.

Перепад давления в подпакерной зоне при задавливании тампонажной смеси буровыми насосами должен быть не менее 3 МПа, а при задавливании насосом ЦА – до 10 МПа.

Расход тампонажной смеси для скважин диаметром 76 мм 0,035–0,045 м³/м, для скважин диаметром 59 мм – 0,025–0,035 м³/м.

Интервал одного тампонирования не более 1,0 м. При большей мощности поглощающей зоны тампонирования ведут по частям (по мере вскрытия пласта).

Технология тампонирования сильнотрещиноватых пород двухрастворными тампонажными смесями

Тампонирование крупных трещин (с величиной раскрытия 3–20 мм и коэффициентом поглощения $K_T > 2$), когда в целях надежного закупоривания необходимо получить пасту из быстротвердеющей (быстросхватывающейся) тампонажной смеси непосредственно в скважине в поглощающей зоне производят двухрастворные смеси.

К двухрастворным смесям относят быстросхватывающиеся цементные и полимерцементные смеси, отверждаемые глинистые растворы, растворы на основе синтетических смол и полимеров, коагулированные полимерглинистые смеси

Эти смеси представлены основным раствором (с наполнителем или без него) и ускорителем схватывания, отвердителем или коагулянтом.

Ускорителями схватывания обычно служат коагулянты, в качестве отвердителя–кислоты сшивающие ионы (Ca^{2+} , Al^{3+} , CO_3^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , NaCl), которые поступают в трещиноватую зону в виде растворов (солей, гипса, жидкого стекла и кислот).

Двухрастворные тампонажные смеси в зависимости от концентрации составных частей могут схватываться в различные сроки, от нескольких часов до мгновенного схватывания. Смеси со значительным сроком схватывания могут приготавливаться на поверхности в глиномешалках и тройных смесителях и транспортироваться в зону поглощения по одному из трех рассмотренных выше для однорастворных смесей способов или в контейнере. Последний широко применяется при тампонировании смолами, отверждающими глинистыми растворами и коагулированными растворами.

Тампонирование быстросхватывающимися двухрастворными смесями производят тремя способами:

- 1) путем последовательного закачивания тампонажной смеси и твердителя (ускорителя схватывания) через бурильные трубы;
- 2) путем параллельного закачивания тампонажной смеси и твердителя;
- 3) с помощью погружных тампонажных устройств смесителей.

Первый способ заключается в периодическом закачивании тампонажной смеси и твердителя в объемах соответствующих пропорций.

Второй способ (параллельного закачивания тампонажной смеси и твердителя) состоит в том, что через колонну бурильных труб закачивают насосом тампонажную смесь, а через затрубье ускоритель или наоборот. Этот способ может быть осуществлен с помощью герметизатора ТУ-7.

Разновидностью второго способа является доставка тампонажной смеси в контейнере, а электролита в виде раствора через затрубье. При выдавливании смеси из контейнера в скважину, заполненную раствором электролита, происходит коагуляция раствора.

Третий способ (тампонирование при помощи погружных устройств) широко используется при тампонировании цементными быстротвердеющими смесями, реже при тампонировании смолами.

Для тампонирования микротрещиноватых пород можно применять БСС с различными ускорителями, например, в одной емкости готовят цементный раствор с 10 % алебаstra, во второй – цементный раствор с 6 % CaCl_2 . В контейнер смесителя заливают 8 %-й раствор силиката натрия. Сначала, насосом закачивают раствор из 1-й емкости. В смесителе при перемешивании его с жидким стеклом мгновенно образуется паста, которую и залавливают в трещины. Затем закачивают раствор из 2-й емкости. Этот раствор медленно твердеет, но образует более прочный камень.

При тампонировании по третьей схеме пакер необходимо устанавливать не далее 5 м от кровли поглощающего горизонта, в противном случае эффективность тампонирования резко снижается.

При закачивании больших объемов БСС после задавливания пасты происходит скачкообразное повышение подпакерного давления и разрушение закупорки в трещине.

Поэтому, если при нагнетании БСС буровыми насосами при закачивании пасты давление под пакером будет возрастать, нагнетание следует прекратить. Для предупреждения разрушения закупорки трещин пастой необходимо регламентировать количество продавочной жидкости, определяя, ее объем из условия: в конце выдавливания смеси из колонны в снаряде должно оставаться не менее 20–30 л цементной смеси.

После закачивания БСС снаряд извлекают из скважины с минимальной скоростью, скважина оставляется в покое в соответствии с временем по ОЗЦ и затем проверяется ее герметичность.

При наличии цементировочных агрегатов можно закачивать значительно большие объемы приготовленной на поверхности пасты, поэтому закупорка трещин будет более надежной и появляется возможность нагнетать подвижные БСС под большим давлением, не опасаясь разрушить закупорку трещин.

Наиболее сложно ликвидировать катастрофическое поглощение промывочной жидкости в трещинах шириной 15–20 мм.

Для надежного закупоривания таких трещин закачивают с помощью насоса цементировочного агрегата из-под пакера глиноцементные смеси с наполнителями (опилки, кордное волокно и т. д.) или цементные смеси с опилками, которые спускают в зону поглощения в контейнере,

Для определения технологических режимов тампонирования перед закачиванием смеси по гидродинамическим исследованиям строят индикаторную кривую. Затем определяют показатель гидравлического совершенства:

$$\delta_0 = \frac{\Delta P_{\text{к}}}{\Delta P_{\text{п}}},$$

где $\Delta P_{\text{к}}$ и $\Delta P_{\text{п}}$ – избыточное давление в кровле и подошве изолируемого интервала, МПа.

При $\delta \geq 0,7$ значение ΔP определяют по его максимальному значению по индикаторной кривой. Оно должно быть не менее 3 МПа, а расход Q снимают с индикаторной кривой по значению, соответствующему ΔP .

При $\delta < 0,7$ значение перепада давления рассчитывают по формуле

$$\Delta P = (\Delta P_{\text{к}} + 10^{-6} h_{\text{ин}} \Delta P g) / \delta,$$

где $h_{\text{ин}}$ – величина интервала зоны поглощения; ΔP – разность плотностей тампонажного раствора и пластовой жидкости кг/м^3 , $\delta = 0,7$.

Уточненное значение расхода смеси можно найти по формуле

$$Q = K \Delta P,$$

где K – коэффициент приемистости. Допустимый предел зависит от горных пород. Для Сибирской платформы $\Delta P = 5\text{--}10$ МПа.

Тогда время нагнетания смеси составит

$$T_{\text{н}} = \frac{\pi R^2 h_{\text{ин}} m}{Q},$$

где m – трещиноватость, %; R – радиус тампонирования, м

По полученным значениям легко найти объем тампонажного раствора:

$$V = Q T_{\text{п}}.$$

Технология тампонирования сильнотрещиноватых пород сухими смесями

Сильнотрещиноватые породы, расположенные на большой глубине и высокой скорости циркуляции подземных вод тампонирование скважин производят сухими смесями. Для тампонирования используют водонепроницаемые (полиэтиленовые) контейнеры с БСС, высотой 30–40 см и диаметром, близким внутреннему диаметру колонковой трубы, в которой их транспортируют в зону поглощения. Предварительно колонковую трубу очищают от заусенец, смазывают мылом, в нижней части трубы закрепляют деревянную пробку. После заполнения колонковой в верхней части трубы устанавливают пыж, снаряд спускают в скважину, и контейнеры выдавливаются промывочной жидкостью в интервале проницаемого пласта или выше его кровли на 2–3 м.

После спуска контейнеров производят их разбуривание шарошечными долотами со шнековым отражателем и затирочным элементом.

Рекомендуют следующие режимы разбуривания контейнеров с БСС при диаметре 59–76 мм: осевая нагрузка 6–10 кН, частота вращения 240–400 об/мин, расход промывочной жидкости 15–25 л/мин.

После перебуривания контейнеров насос выключают, снаряд медленно поднимают.

Через 1,5–2 ч затампонированный интервал перебуривают.

Технология тампонирования кавернозной зоны

Каверны значительных размеров изолируют следующими методами:

- 1) заполнение каверны щебнем или другим материалом с последующим тампонированием быстросхватывающимися смесями;
- 2) тампонирование сухими смесями в водопроницаемых мешочках;
- 3) перекрытие специальной упругой сеткой УПП с последующим тампонированием скважины;
- 4) установка обсадных труб «впотай» с последующим тампонированием затрубного пространства.

Тампонирование каверн производят только после перебуривания всей кавернозной зоны, тщательного изучения кавернограммы и при незначительных размерах каверн после разбуривания скважины гидравлическим расширителем с таким расчетом, чтобы цементный стакан имел толщину стенки 30–40 мм. При меньшей толщине стакан легко разрушается. В качестве расширителя можно рекомендовать гидравлический расширитель РСГ-162 Гордиенко и Корсакова.

Заполнение каверн щебнем, песком и другими материалами производится при значительных размерах каверны. Заполнитель доставляется в колонковых трубах с запыженным нижним концом. После заполнения каверны щебнем в скважину спускают колонну бурильных труб с перфорированной нижней трубой и коронкой. Заполнитель перебуривают до подошвы каверны и в него закачивают быстросхватывающую смесь.

При значительных размерах каверны их перекрытие можно производить с помощью водопроницаемых мешочков с БСС. Высоту мешочков принимают равной 200 мм, диаметр должен соответствовать диаметру колонковой трубы. Разбуривание мешочков производится пикобурами. При разбуривании мешочки заталкиваются в крупные трещины, утрамбовываются, в результате пропитывания их водой БСС твердеет. После перебуривания мешочков с БСС в скважину дополнительно закачивается цементный раствор плотностью 17–18 г/см³.

Наиболее надежным и эффективным способом тампонирования каверн является тампонирование с использованием УПП. Существует целый ряд конструкций таких устройств. Наиболее известным из них является УПП-4М, разработанное ВНИИБТ.

УПП-4М представляет собой две концентрически установленные на переходнике трубы, закрытые, снизу башмаком и сетчатой оболочкой в чехле, закрепленной между трубами. В башмаке имеется канал для прохода жидкости. Применяют сетчатые оболочки различных размеров диаметром до 2 000 мм, длиной до 25 м. Размеры ячеек сетки 6–7 мм.

УПП-4М спускают в каверну, скважину тщательно промывают и через трубы в УПП сбрасывают шарик. Шарик перекрывает канал в башмаке. Под давлением жидкости башмак выдавливается вниз. УПП поднимают над забоем на длину сетчатой оболочки и закачивают порцию тампонажного раствора без наполнителя. Сетка расправляется, а раствор выдавливается через сетку в каверну. Затем закачивают раствор с наполнителем (3–4 % отходов кожи, кордное волокно и т. д.) и продавочную жидкость. Окончив продавку порции раствора, трубы поднимают на некоторую высоту. После затвердения раствора производится перебуривание затампонированной зоны.

Сетчатые оболочки из синтетических волокон дороги и дефицитны, поэтому часто вместо УПП-4М применяют местные конструкции УПП с брезентовым мешком (вместо сетки) без башмака.

Выдавливание перфорированной трубы с мешком из кожуха в этих устройствах производят при помощи поршня с пустотелым штоком. При неудаче тампонирующей УПП мощных каверн, кавернозную зону перекрывают обсадной колонной «впотай». Затрубное пространство тампонируют глиноцементным раствором с наполнителем. Длина колонны обсадных труб над кровлей кавернозной зоны должна быть 40–50 м.

При наличии воды в скважине нагнетаемые в скважину тампонажный раствор внутрь обсадной колонны не поступает, поэтому ее тампонирующее часто ведут через устье скважины.

Для снижения потерь тампонажной смеси при тампонирующей обсадной колонны ее верх перекрывают специальной деревянной пробкой, соединенной с бурильными трубами, а тампонирующее ведут при помощи скважинного смесителя БСС.

В ряде случаев для перекрытия крупных каверн используют взрыв. Обрушенный интервал затем тампонируют быстросхватывающими смесями.

В практике бурения нефтяных скважин прошли испытания специальные устройства для перекрытия зон поглощения – металлические каскеты. Для их установки скважину предварительно разбуривают.

Кассетный переключатель представляет собой свернутый металлический рулон, надетый на трубу с поршнем, установленным в дюралюминиевый кожух. При подъеме устройства вверх под давлением жидкости срезаются стопора поршня, кассета вместе с трубой и поршнем выходит

из кожуха и под действием упругих сил расправляется в разбуренной пасти скважины. После установки кассеты интервал тампонируют.

Существуют и другие типы перекрывателей осложненных зон.

Технология тампонирувания гидромониторными струями и гидроимпульсным методом

При бурении глубоких скважин находит применение тампонирувание гидромониторными струями. Сущность метода заключается в кольматации трещин стенок скважин под воздействием высокоскоростных струй тампонажного раствора.

Для создания скоростного напора тампонажная смесь поступает в переходник с гидромониторными насадками, устанавливаемый над долотом. Под воздействием высокой скорости удара струи о стенки скважины происходит тонкое диспергирование цементных частиц, повышается давление в трещинах, способствующее полному заполнению каналов поглощения и качественной кольматации трещин.

Все большее применение при бурении глубоких скважин находит и гидроимпульсный способ. Сущность его заключается в периодическом повышении и снижении давления тампонажной смеси на поглощающий пласт.

В последнее время В. А. Прасоловым и его учениками разработана технология гидроимпульсной кольматации с поэтапным повышением давления: по несколько импульсов в каждом этапе. Технология опробована в производственных условиях. Так при гидроимпульсной кольматации зон поглощений в Мактаконской скважине (Туруханская ГРЭ) проведено три этапа повышения давления. На первом этапе авторы создали четыре импульса по 2 МПа, на втором – три импульса по 3 МПа и на третьем – два импульса по 3,7 МПа.

Согласно исследованиям В. А. Прасолова это наиболее действенный метод кольматации трещин. Его эффективность в 3–4 раза выше всех остальных методов (нетвердеющими, твердеющими смесями, в том числе с наполнителями; гидромониторными струями и т. д.). Особенно продуктивен (75–100 %) он при изоляции трещин с интенсивным, полным и катастрофическим поглощением промывочной жидкости.

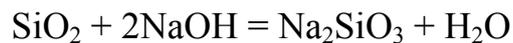
УПРОЧНЕНИЕ И КОЛЬМАТАЦИИ РАЗДЕЛЬНОЗЕРНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

7.1. Упрочнение пород силикатными растворами

Способы силикатизации

Силикатными растворами называют водные растворы силиката натрия (Na_2SiO_3 – жидкое стекло). Они представляют собой коллоидные растворы кремниевой кислоты (золи) с коллоидными частицами $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, размером 0,03–0,2 мкм.

Силикат натрия получают при сплавлении порошка диоксида кремния с щелочами:



В воде силикат натрия гидролизуется:



поэтому силикатные растворы, имеют щелочную, реакцию. Благодаря щелочной среде коллоидный раствор достаточно стабилен.

Силикатные растворы имеют одну природу с глинистыми растворами. Как в тех, так и в других растворах дисперсная фаза представлена силикатами. Но активность твердой фазы силикатных растворов значительно выше фазы глинистых растворов.

Силикатные растворы применяют, как для упрочнения раздельнозернистых пород (преимущественно), так и для кольматации трещин в скальных породах с целью ликвидации промывочной жидкости.

Следует отметить, что силикатные растворы не твердеют и не образуют тампонажного камня, поэтому в него вводят кальциевые соли.

В настоящее время развиваются два направления упрочнения раздельнозернистых пород: одно – и двухрастворная силикатизация.

При двухрастворной силикатизации используют два раствора: кислотный коллоидный раствор жидкого стекла ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и раствор хлористого кальция, в растворе образующий щелочной коллоид ($\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Эти коллоиды активно взаимодействуют друг с другом и образуют комплексное соединение



которое медленно гидратируется и кристаллизуются



При однорастворной силикатизации применяют один силикатный раствор с добавкой фосфорной кислоты или с добавкой серной кислоты и силиката алюминия.

Кислота, как известно, является замедлителем «схватывания» тампонажного раствора, т. е. понижает скорость гидратации (гелеобразования) коллоидных частиц. Но, с другой стороны, с понижением скорости гидратации повышаются прочность тампонажного камня.

Коагуляция коллоидных частиц раствора солями поливалентных металлов, в частности хлористым кальцием, происходит почти мгновенно, поэтому растворы жидкого стекла и хлористого кальция перемешиваются непосредственно в скважине в интервале осложненной зоны. В этом случае в скважину поочередно нагнетают сначала растворы силиката натрия и потом раствор хлористого кальция.

В результате нейтрализации поверхности коллоидных частиц силикатного раствора и их сшивания катионами кальция Ca^{2+} образуется рыхлая масса скоагулированных коллоидных частиц, а после образования комплексов медленно гидратируется и «твердеет». Так, в пленке толщиной до 1,0 мм процесс твердения длится более 10 суток. Прочность песков, закрепленных этими растворами, составляет 15–60 кгс/см².

Однако двухрастворный способ обладает рядом недостатков: 1) неоднородность закрепления песков по глубине; 2) невозможность закрепления мелкозернистых песков с коэффициентом фильтрации 0,5–5 м/сут; 3) сложность технологии.

Неоднородность упрочнения горных пород по глубине объясняется тем, что мгновенно образованная в контакте двух растворов пленка закупоривает поры и затрудняет продвижение раствора вглубь породы. Особенно часто это наблюдается при закреплении мелкозернистых песков.

При двухрастворной силикатизации водоносных горных пород в зависимости от коэффициента фильтрации рекомендуется принимать плотность раствора жидкого стекла, приведенную в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Плотность раствора при коэффициенте фильтрации

Коэффициент фильтрации горных пород, м/сут	Плотность раствора жидкого стекла при $t = 18^\circ\text{C}$, г/см ³
2–10	1,35–1,38
10–20	1,38–1,41
20–80	1,41–1,44

Раствор хлористого кальция должен иметь плотность в пределах 1,26–1,28 г/см³ и рН не менее 5,5.

Более эффективен однорастворный способ. Сущность его заключается в нагнетании в скважину силикатного раствора с добавкой кислот (H₂SO₄, H₃PO₄) или смеси кислот и солей поливалентных металлов (например, H₂SO₄ + Al₂(SO₄)₃). Процессы твердения силикатного раствора с кислотой значительно медленнее, чем процессы твердения с хлористым кальцием. Время гелеобразования зависит от активности и концентрации кислоты и концентрации жидкого стекла Na₂SiO₃ в силикатном растворе. Чем выше концентрация и активность кислоты, тем сильнее сокращается время гелеобразования. С повышением температуры в скважине и раствора время гелеобразования понижается.

Так как эти растворы коагулируют очень медленно, длительное время они представляют собой маловязкую жидкость, поэтому способны проникать в тонкие трещины и поры на значительную глубину.

При однорастворной силикатизации водоносных горных пород рекомендуются составы силикатных растворов, приведенные в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Составы силикатных растворов

Растворы	Компоненты	Плотность, г/см ³	Объемное содержание в смеси	Время гелеобразования, ч
1	Жидкое стекло Фосфорная кислота	1,190 1,025	1 часть 3–4 части	4–10
2	Жидкое стекло Серная кислота Сернокислый алюминий	1,19 1,06 1,06	1,5–1,8 части 1,3 части 0,7 части	10–16

Приготовление однорастворных силикатных растворов производят перед их нагнетанием.

Способы однорастворной силикатизации

Существует несколько способов однорастворной силикатизации:

- обычная силикатизация;
- силикатизация с добавкой цемента;
- силикатизация с нагнетанием сжатого воздуха компрессором;
- газосиликатизация с нагнетанием углекислого газа;
- электросиликатизация (с анодом);
- электросиликатизация (с катодом);

Углекислый газ нагнетается из баллонов до и после нагнетания жидкого стекла.

При закреплении тонкозернистых песков, лессовидных суглинков и супесей рекомендуется следующая технология тампонирования.

Расход жидкого стекла при радиусе закрепления 0,6 м и длине перфорированной части тампонажной трубы 1 м – 350 л/м. Давление насоса от 1,5–2,5 до 3–4 кгс/см². Масса углекислого газа при газосиликатизации 2,0–2,3 кг/м³, давление насоса – 0,5–1,4 кгс/см², давление сжатого воздуха (при силикатизации с нагнетанием воздуха) составляет 5–6 кгс/см². Размеры зон – 0,45–0,71 м по радиусу и 1,35–1,45 м по высоте.

Прочность указанных выше пород на сжатие при различной плотности раствора силиката натрия для различных способов силикатизации показана в табл. 7.3.

Максимальная прочность закрепленных грунтов и 100%-ая водостойкость (табл. 7.3.) достигается при газосиликатизации углекислым газом, затем идет силикатизация с нагнетанием сжатого воздуха и обычная силикатизация.

Таблица 7.3

Прочность закрепленной горной породы при размерной плотности

Способ закрепления пород	Прочность закрепленной горной породы на сжатие кг/м ² / водостойкость, %, при плотности раствора Na ₂ SiO ₃ , г/см ³		
	1,1	1,13	1,15
Обычная силикатизация	8,5/100	4,5/100	4/100
Силикатизация с цементом	4,2/83	5,3/92	4,7/100
Силикатизация с нагнетанием воздуха	7,4/95	9,2/100	9,5/100
Газосиликатизация	11/100	12,5/100	7/100
Электросиликатизация (анод)	3,6/82	6,3/100	8,0/100
Электросиликатизация (катод)	2,3/76	4.1/100	4,5/100

По технологии наиболее простой является газосиликатизация, при которой расход силиката натрия снижается на 18–20 % по сравнению с обычной силикатизацией. При обычной силикатизации в рассматриваемых условиях и при плотности растворов 1,1, 1,13 и 1,15 г/см³ расход силиката натрия составляет, 81,3, 106 и 122 кг/м³ соответственно.

Однорастворная силикатизация силикатно-кремнефтористо-водородными растворами

Механическая прочность «затвердевшего» геля под воздействием серной, фосфорной и других кислот, не содержащих кремний, невысока. Более высокую прочность на сжатие (до 10–40 кгс/см²) приобретают пески,

закрепленные силикатными растворами, скоагулированными кремнефтористоводородной кислотой.

Кремнефтористоводородная кислота весьма активна, содержит в своем составе кремний, повышающий концентрацию кремнекислоты в структуре геля и способствующий повышению ее прочности.

Рецептура силикатного раствора с добавками кремнефтористоводородной кислоты, по сравнению с другими однорастворными рецептурами, имеет ряд преимуществ: более высокую прочность закрепления пород; более надежные качества геля; эффективное упрочнение карбонатных песков.

Недостаток рецептуры – необходимость охлаждения раствора с целью получения технологически приемлемого времени гелеобразования, а значит, приемлемого радиуса закрепления пород.

На основе этой рецептуры созданы различные тампонажные растворы.

На прочность геля существенное влияние оказывает концентрация жидкого стекла и электролита, а также их соотношение (табл. 7.4).

Увеличение количества кислоты в растворе силиката натрия способствует образованию микроструктуры силикагеля с тенденцией к уменьшению размеров агрегатов частиц, увеличению, прочности и сокращению выщелачивания Na_2O и SiO_2 с течением времени. Однако при этом сокращается время гелеобразования и глубина проникновения геля в поры и трещины.

Таблиц 7.4

Прочность геля при различном соотношении силиката натрия и кислоты

Объемное соотношение силиката натрия и кислоты	Время гелеобразования, $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$	Прочность при хранении в воде, через 2 месяца, $\text{кгс/см}^2 \cdot \text{мин}$	Вымывание Na_2O и SiO_2 в течение суток, %			
			1		120	
			Na_2O	SiO_2	Na_2O	SiO_2
100:30	24	12–13,5	0,1	0,1	0,2	0,05
100:25	42	6,0–7,5	1,0	0,1	0,2	0,15
100:20	65	3,0–3,5	1,5	2,5	1,2	1,0

При соотношении 100:30 наблюдается значительная прочность геля, но мало время гелеобразования поэтому этот раствор пригоден только для закрепления горных пород при температуре не выше $15\text{ }^\circ\text{C}$ в неглубоких скважинах.

Более приемлемым является силикатный раствор, разбавленный 10 %-м раствором NaOH , с плотностью $1,3\text{ г/см}^3$ и кремнефтористоводородной кислотой плотностью $1,2\text{ г/см}^3$ при соотношении 100:25.

Раствор при соотношении 100:30 не рекомендуется к использованию, так как он характеризуется малым временем гелеобразования высо-

кой степенью выщелачивания геля, снижением прочности и увеличением водопроницаемости с течением времени.

Прочность песков, закрепленных, силикатными растворами с кремнефтористоводородной кислотой, зависит не только от соотношения силиката натрия и кислоты, но и от типа песка (табл. 7.5).

Таблица 7.5

Прочность песков закрепленных силикатных растворов

Песок	Состав раствора			Вид сохранения образцов	Прочность на раздавливание, кг/см ² , в течение		Прочность, %	
	Na ₂ SiO ₃ плотностью	Кислоты плотностью	Объемное соотношение		1 сутки		28 суток	1 сутки
Эоловый	1,27	1,1	100:20	На воздухе В воде	12,0–17,0 7,2–16	24–6 2,5–11,4	28–14 26–4	28 36–32
Морской	— —	— —	— —	В воздухе В воде	6–10,4 48–14,6	14–29 5,4–16,6	32–3 24–5	18–2,8
Аллювиальный	— —	— —	— —	В воздухе В воде	3–8,3 2,8–5,6	3,3–9,2 4,8–7,4	33–5 4,5–3,7	36–30 20–3 37–15,4

Таблица 7.6

Прочность образцов песка

Песок	Вид хранения образцов	Прочность образцов на раздавливание, кгс/см в течение			
		1 суток	7 суток	14 суток	28 суток
Эоловый	Воздушное	27,8	29,4	32,4	39,4
	Воздушно-влажное	19,55	22,4	23,6	25,0
	Водное	19,0	18,3	17,5	17,0
Морской	Воздушное	14,0	16,0	17,8	18,0
	Воздушно-влажное	8,5	8,7	9,2	12,9
	Водное	8,0	7,6	6,5	6,0
Аллювиальный	Воздушное	9,0	9,5	11,0	14,0
	Воздушно-влажное	8,0	8,5	8,8	12,0
	Водное	6,8	6,5	5,5	5,2

Прочность образцов песков, закрепленных силикатнокремнефтористоводородными растворами (табл. 7.6), является максимальной при газосиликатном упрочнении.

Взаимодействие силикатных растворов с горными породами

Жесткость связей в упрочненном песке обусловлена главным образом характером сцепления раствора с породой. Все процессы, происходящие на границе с горной породой, зависят от минерального и гранулометрического состава горных пород, наличия аутогенных пленок на минеральных зернах. В контакте с жидким стеклом в щелочной среде кальцит преобразуется в гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который, как известно, в присутствии кремнезема способен кристаллизоваться в виде минерала портландита. Вследствие этого в контакте силикатного раствора с известняком прочность тампонажного камня значительно, выше; чем в контакте с другими горными породами. Проведенные Э. А. Бочко исследования позволяют констатировать, что чем больше кальцита в песке, тем лучше его взаимодействие с силикатом натрия, тем выше прочность образцов.

Другим фактором, влияющим на формирование структурных связей в закрепляемом песке, является гранулометрический состав песка. При повышении дисперсности песка общая поверхность всех частиц на единицу объема возрастает, возрастает объемная энергия горной породы, уменьшается толщина и увеличивается прочность пленок раствора между частицами, повышается прочность закрепленной породы в целом.

Однако прочность закрепленной породы зависит от степени заполнения пор песка раствором, а значит оттоку части раствора. Текучесть раствора, в свою очередь, зависит от концентрации компонентов в растворе.

По данным электронной микроскопии при заполнении 50 % порового пространства песка силикатным раствором образуется контактный тип цемента, при 75 % – пленочный, а при 90 % – поровый тип цемента.

Установлено, что при одном и том же составе компонентов прочность горной породы выше при увеличении электролитов в растворе или в контакте с минеральными зернами. Так, при наличии на минеральных зернах пленок из гидроокислов или солей железа прочность взаимодействия силикатных растворов возрастает.

7.2. Упрочнение пород смесями на основе синтетических смол

Постоянное совершенствование рецептур тампонажных смесей повлекло за собой разработку ряда новых тампонажных составов с технологическими характеристиками, удовлетворяющими более широкой совокупности геолого-технических условий. Особое место среди новых тампонажных составов следует отвести для тампонажных смесей на основе синтетических смол.

Затвердевшая синтетическая смола обладает высокой прочностью, поэтому тампонажные смеси на основе этих смол могут применяться как для кольматации трещин, в борьбе с поглощениями промывочной жидкости, так и для крепления раздробленной горной породы стенок скважин.

Достоинствами этих тампонажных смесей являются малая плотность (1,1–1,2 г/см³) и вязкость, легкость управления, сроками схватывания раствора, короткий промежуток времени между началом и концом загустевания, высокая коррозионная стойкость и долговечность тампонажного камня.

К недостаткам тампонажных смесей на основе синтетических смол следует отнести высокую себестоимость, слабое взаимодействие смолы с бентонитовыми корками и карбонатными породами, плохую смываемость с инструмента. Ряд смол и отвердителей токсичны.

Преобладающая часть синтетических смол – олигомеры (продукт поли- конденсации бифункциональных органических мономеров). Процесс твердения происходит за счет введения в раствор смолы-отвердителя. В качестве отвердителя применяют: 1) полифункциональные соединения, которые реагируют с функциональными группами олигомера и входят в структуру образующейся сетчатого полимера (например, гликоль НОСН₂–СН₂ОН); 2) инициаторы, вызывающие активацию связей между молекулами олигомеров; 3) катализаторы ускоряющие взаимодействие функциональных групп олигомера между собой или полифункциональными соединениями (кислоты, основания и др.).

В настоящее время для тампонирувания скважин применяют следующие смолы:

- 1) карбамидные (мочевиноформальдегидные);
- 2) фенолформальдегидные;
- 3) фурановые;
- 4) прочие смолы.

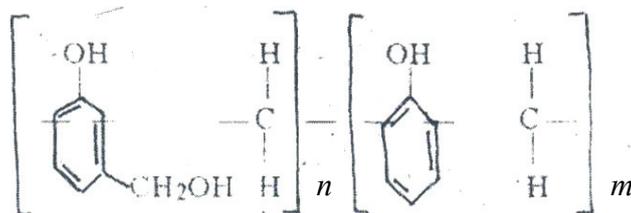
Наиболее простые, дешевые и широко распространенные – карбамидные смолы – продукт поликонденсации мочевины и формальдегида (МФ-17, МФ-270, М-19-72)

Эти смолы недефицитны и выпускаются химическими и деревообрабатывающими предприятиями. Они представляют собой жидкости от белого до темно-коричневого цвета плотностью 1.1.7–1,5 г/см малочувствительны к разбавлению (до 50 %), отверждаются растворами кислот (щавелевой, лимонной, соляной, фосфорной), а также, солей (хлорного железа, хлорного цинка, хлористого аммония). Чаще используют 10 %-е растворы соляной и щавелевой кислоты.

Прочность затвердевшего камня довольно высока: при сжатии до 250 МПа, при разрыве до 100 МПа, при изгибе до 120 МПа.

При длительном хранении смолы снижается ее качество. Наиболее стабильна меламино-мочевино-формальдегидная смола ММФ-50.

Фенолформальдегидные смолы более универсальны, но весьма дороги, что ограничивает их использование. Это продукт поликонденсации фенолов с формальдегидом



Они отверждаются как в кислой, так и в щелочной среде в зависимости от соотношения фенола и формалина и величины рН среды. При $p = 2-5$ они могут быть терморезактивными, а при $p = 0$ – термопластичными.

Резорцин – разновидность фенола с двумя гидроксильными группами. Фенолспирт в отличие от фенола имеет оксиметильную группу CH_2OH .

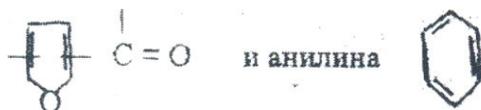
В практике тампонирувания осложненных зон применяют резорцино-формальдегидную смолу ФР-12. Структура резорцина в результате взаимодействия его с формальдегидом в щелочной среде становится разветвленной. Полимерный каркас такой смолы в отличие от каркаса фенолформальдегидных смол способен удерживать 70 % воды.

С экономической точки зрения для тампонажных смесей целесообразней использовать природные вещества, обогащенные фенолами. К таким веществам относят сланцевые алкилрезорцины, получаемые из горючих сланцев эстонского месторождения: смесь суммарных сланцевых фенолов ТС-10, смесь сланцевых фенолов, водорастворимых фенолов, этилового спирта, раствора едкого натра и пластификатора (диэтиленгликоля) – ТДС-9.

Резольная (фенолальдегидная) смола ФРВ-1А может одержать 1 % алюминиевого порошка, который реагирует с кислотой с выделением водорода, в результате чего объем смеси увеличивается в 10–15 раз.

Фенолформальдегидные смолы имеют высокие физикомеханические показатели, хорошую водостойкость, способность затвердевать при низких температурах: в щелочной среде, поэтому могут применяться для крепления неустойчивых как кислых, так и карбонатных пород. В качестве добавок к смолам используют гипс.

Из фурановых смол наибольшее распространение получили фурфуроланилиновые, фурфуроацетатные, фурфуrolовый спирт, фурфурилофурфураль. Фурфуроланилиновые смолы – продукт поликонденсации фурфуrolа NH_2



Использование фурфуроанилиновых смол (ФАС) для приготовления растворов затруднено вследствие резкого роста их вязкости. ФАС эффективна при упрочнении пород кислого состава или нейтральных пород при обработке их кислотами.

Фурфуриловый спирт получают путем гидрирования фурфурола при 7,5–10 МПа.

Фурфурилацетатные смолы – продукт поликонденсации фурфурилового спирта с уксусным ангидридом $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$: HCH_2OH

Фурфурилфурфураль продукт взаимодействий фурфурола с фурфуриловым спиртом в молярном соотношении 1:2. Катализатор CaCl_2 .

Фурановые смолы жидкие или твердые вещества от темно-коричневого до черного цвета плотностью – 1,1–1,2 г/см³ отверждаются в присутствии катализаторов (минеральных кислот или сульфокислот), бензосульфокислоты и сульфосалициловой кислоты вводимой в растворы в количестве примерно 10%.

Пески, упрочненные фурановыми смолами, обладают химической и коррозионной стойкостью.

Предел прочности на одноосное сжатие упрочненных образцов песка $\sigma = 220\text{--}230 \text{ кг/см}^2$.

Составы на основе фурфурола хорошо совмещаются с глинистыми добавками, которые могут быть доведены до 50 % от массы раствора. Прочность камня таких затвердевших растворов около 170 кгс/см². Он имеет высокую коррозионную стойкость в средах, агрессивных к бетону.

Недостатки: взрывоопасность фурфурола, токсичность анилин, высокая стоимость, сложность технологии производства смол. Поэтому, несмотря на наличие в стране обширной сырьевой базы для производства фурфурола, применение фурановых смол для тампонирования скважин весьма ограничено.

Для приготовления тампонажных смесей широко используют эпоксидные смолы, в частности диановые (ЭД-5 и ЭД-6), которые получают путем поликонденсации эпихлоргидрина $\text{CH}_2\text{--CHCH}_2\text{Cl}$ и дифенолов (типа резорцина). Эпоксидные смолы – олигомеры содержащие не менее двухэпоксидных групп

Эти жидкие или твердые вещества отверждаются полиаминами, многоосновными (карбоновыми) кислотами и их ангидридами (фталиевым, маленовым), фенолформальдегидными смолами, олигомерами или полимерами с активными атомами Н, а также с помощью катализаторов BF_3 , третичных аминов, диаминов и аминофенолов. Продукты отверждения характеризуются высокой адгезией к металлу, стеклу, бетону, химической и коррозионной стойкостью, хорошими электроизоляционными и физико-механическими свойствами, не дают усадки, не выделяют летучих компонентов.

Тампонажные смеси на основе карбамидных смол

Карбамидные смолы, как отмечено выше, представляют собой олигомеры (продукт поликонденсации мочевины и формальдегида), по своей формуле сходные с полимерами аминокислот (например, белками). Поэтому и структуры карбамидных гелей близки к белковым структурам. Подобно белкам они имеют первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуру.

Первичная структура представляет собой образование длинных макромолекул олигомеров. Вторичная – образование спиралевидных макромолекул («первичных элементов» из «спиралевидных волокон» [7]). Такая структура образуется – благодаря водородным связям между группами – CO^- и NH_2 , расположенными на соседних витках спирали. При закручивании спирали амидные группы оказываются снаружи спирали. Третичные структуры – это структуры в виде глобул, которые образуются из закрученных в спираль макромолекул.

Четвертичные структуры представляют собой надмолекулярные структуры, образованные в результате взаимодействия глобул друг с другом при их коагуляции за счет гидрофобизации гидрофильных функциональных групп отвердителями (кислотами, гидрофобными жидкостями, катионоактивными электролитами).

В обычном состоянии смола представляет собой коллоидный раствор с глобулами диаметром $-0,02-0,05$ мкм. При добавлении отвердителя (чаще всего щавелевой кислоты) в результате понижения электрокинетического потенциала глобул наблюдается их коагуляция, образование коллоидных

агрегатов и пространственной структуры. Через некоторое время происходит интенсивное нарастание прочности смолы за счет межмолекулярного и электростатического взаимодействия глобул.

Время твердения можно менять в широких пределах от нескольких часов до нескольких минут, в зависимости от концентрации смолы и отвердителя, а также температуры раствора.

Вследствие гидрофобизации глобул часть воды удаляется из пространственной решетки, и образец сокращается в объеме.

Усадка смолы резко снижает качество тампонажных работ, в затвердевшей смоле образуются трещины. Для понижения усадки в смолу добавляют различные пластификаторы: битум, полимеры, акриламид, метилен-бисакриламид и др.

Рецептура карбамидной смолы с пластификаторами может быть такой: ММФ 50–100 акриламид-10, метилен-бисакриламид-0,4, соляная кислота-5, гидросульфат натрия – 0,014 частей.

Водопроницаемость карбамидных смол с пластификаторами при малом давлении практически отсутствует, при больших давлениях весьма незначительна.

Вязкость и растекаемость тампонажных растворов регулируют путем добавления воды и понизителей вязкости.

Сцепляемость карбамидных смол с горными породами зависит от составляющих их минералов, в первую очередь, от их полярности.

Наиболее полярными являются кварцесодержащие минералы, поверхность которых представлена весьма полярными атомами кислорода. Поверхностный потенциал понижается при наличии катионов: чем выше заряд катионов, тем интенсивнее нейтрализуется поверхностный потенциал минерала. Так, например, полярность плагиоклазов, содержащих ионы кальция, ниже, чем полярность калиевых шпатов. Кальцит – минерал почти нейтральный.

В соответствии с правилом Ребиндера вещество может адсорбироваться на поверхности раздела фаз, если его присутствие в межфазном слое уменьшает разность полярностей этих, фаз в зоне их контакта. Из правила Ребиндера следует, что молекулы полимера должны ориентироваться в адсорбционном слое так, чтобы их полярные (функциональные) группы были обращены к полярной фазе, причем полярные функциональные группы активно взаимодействуют только с полярными минералами. Чем выше их полярность, тем прочнее связь. Поэтому карбамидные смолы-полимеры с высоко-полярными функциональными группами имеют высокую сцепляемость с кварцсодержащими породами, более низкую – с микроклином, еще ниже – с плагиоклазами, а с кальцитом могут совсем не сцепляться.

Для сцепления карбамидной смолы с кальцитом необходимо нейтрализовать полярность смолы в контакте с породой. Для этого поверхность кальцитсодержащей породы (контакт кальцита со смолой) обрабатывают соляной кислотой.

Можно обрабатывать контакт и электролитами. Так, например, наличие железистых пленок на минералах повышает активность взаимодействия минеральных поверхностей с карбамидными смолами.

Добавление фурфуролового спирта также улучшает сцепляемость смолы с горной породой (в 8–10 раз).

Образцы из карбамидной смолы в течение времени упрочняются неравномерно. Наиболее интенсивное упрочнение структуры смолы происходит в первые трое суток. Через 13 суток прочность образцов на сжатие в воздушно-влажной и водной средах достигает, соответственно, 149 и 134 кгс/см², нарастая с течением времени.

Прочность смолобитумных образцов в 1,5–2 раза ниже.

Прочность образцов песка, пропитанных карбамидными смолами, с уменьшением размеров зерен возрастает вследствие увеличения поверхности контакта. При 50 % смолы МФ-17 прочность образцов в атмосфере 55, в воде – 41 кг/см².

Большим недостатком растворов на основе синтетических смол является, как отмечено, слабое взаимодействие их с бентонитовой коркой, однако его, можно увеличить при со ответствующем подборе катализаторов (например, комплексного соединения анилина).

Слабое взаимодействие смол с бентонитовой коркой можно объяснить трудностью пропитывания ее смолой.

Для повышения закупоривающей способности тампонажных растворов на основе синтетических смол вводят 5–8 % наполнителей.

Тампонажные смеси на основе сланцевых смол

Для тампонирувания скважин, с экономической точки зрения, как отмечено выше, целесообразно использовать не синтетические соединения, а природные вещества, обогащенные фенолами, например, сланцевые смолы на основе эстонских сланцев ТС-10, ТСД-9, ФРЭС.

При термической переработке эстонских сланцев в качестве побочного продукта образуется надсмольная вода, содержащая достаточно большое количество органических веществ, преимущественно фенолов, содержание которых в воде достигает 10 г/л. В ПО «Сланцехим» действует система очистки надсмольных вод, позволяющая выделить сланцевые фенолы, до 80 % которых представляют собой производные резорцина, в основном 5-алкилрезорцина, Сланцевофенольные композиции (ФРЭС, ТСД-9, ТС-10) находят применение в различных тампонажных смесях.

Тампонажные смеси на основе смол ТС-9 и ГСД-10 имеют замедленные сроки твердения (до 4,5 часов). Для ускорения твердения добавляют ускорители схватывания, в первую очередь кальцинированную соду. Сроки твердения смеси зависят от концентрации ускорителей схватывания. Так, при содержании соды 2 % начало схватывания – 1 ч 50 мин, конец – 2,5 ч, при повышении содержания соды до 10 % начало схватывания сокращается до 15 мин, а конец схватывания – до 22 мин.

Рабочий раствор готовят на содовой воде следующего состава: смолы ТСД-9 – две части (по массе), формалин – одна часть, содовая вода – две части.

Смологлинистые растворы

Большую группу тампонажных смесей составляют смологлинистые растворы. Они делятся на твердеющие и нетвердеющие смеси. К твердею-

щим смесям относятся смологлинистые растворы, к нетвердеющим – полимерглинистые пасты.

Для приготовления смологлинистых тампонажных смесей могут использоваться практически все синтетические смолы, но наиболее дешевыми являются природные сланцевые смолы-алкилрезорцины.

Во ВНИИКрНефти на основе этих композиций созданы рецептуры тампонажных смесей под названием отверждаемых глинистых растворов (ОГР).

ОГР получают введением в глинистый раствор плотностью 1,2 г/см³ и СНС = 4–6 Па сланцевых смол ТСД-9 или ТС-10, формалина и отвердителя. В качестве отвердителей применяют минеральные кислоты.

В процессе перемешивания смеси в глинистом растворе в результате поликонденсации формируется полимерная пространственная сетка, в ячейках которой остается глинистый раствор. После отверждения кислотами смесь дает довольно прочный камень.

Соотношение компонентов в тампонажной смеси: глинистый раствор 50–70 %, смола ТС-9 или ТСД-10 20–30 % формалин 10–20 %.

В начальный период смесь имеет вязкость, близкую вязкости глинистого раствора, затем через некоторое время (индукционный период) вязкость быстро возрастает, и раствор переходит в твердое состояние.

С увеличением плотности глинистого раствора прочность камня возрастает. Скорость отверждения смеси зависит от концентрации составляющих ее компонентов, температуры и рН.

Применяют ОГР (вследствие недостаточно высокой прочности) преимущественно для кольматации трещин при борьбе с поглощением промывочной жидкости.

Достоинства ОГР: 1) высокая коррозионная стойкость к термосолевой агрессии; 2) высокая водогазонепроницаемость; 3) высокая сцепляемость с глинистой коркой с одновременным ее твердением; 4) низкая плотность; 5) возможность перевода промывочной жидкости при необходимости в тампонажную смесь; 6) невысокая себестоимость смеси; 7) невысокая материалоемкость.

Недостатки: 1) токсичность фенолов и отвердителей, 2) значительная усадка (до 70 %) в растворах солей поливалентных металлов.

Для устранения токсичности смесей ее дезинфицируют. Тампонажную смесь на основе строительной смолы ФРВ-1А и глины применяют при бурении глубоких скважин в Восточной Сибири. Она состоит из смолы (60–70 %) отвердителя ВАГ-3 (15–20 %) и глинистого раствора (15–25 %). Особенностью этой смеси является увеличение объема с течением времени в 1,5–2 раза. Плотность камня 1 100–1 115 кг/м³, прочность – 0,2–0,4 МПа, камень устойчив к агрессивным средам. Применяют его для изоляции трещин.

Подобные растворы готовят и из смеси с полиакриламидом: ПАА (2%-и раствор) – 50 %, смола ФР-1А 38–40 %, отвердитель ВАГЗ 12–10 % и на основе смолы и дизтоплива (ФРВ-1А 20 %, солярка 60 %, отвердитель ВАГЗ 10 % и глинистый раствор 10 %.

7.3. Упрочнение пород битумными смесями

Битумы

Все выше перечисленные тампонажные смеси преимущественно применяют для кольматации трещин и крепления дробленых пород. Они практически неспособны стабилизировать стенки скважин в неустойчивых горных породах, таких, как пески и глина.

Битумные и глинисто-битумные растворы в результате сорбционных процессов придают породам устойчивость. Эти растворы образуют на стенках скважин тонкие непроницаемые эластичные пленки, в результате чего промывочная жидкость не насыщает горную породу водой, не снижает ее прочности, не нарушает устойчивости стенок скважины, связывает мелкие частицы песка или глины. Таким образом, тампонажные растворы на основе битума могут применяться не только для тампонирувания трещиноватых пород, но и для стабилизации стенок скважин, представленных пористыми породами.

Для кольматации пор и трещин с большим успехом используют как битумные эмульсии, так и смеси битумной эмульсии с цементом, глиной или песком (в зависимости от размеров каналов поглощения).

Битумом называют твердую, плавкую или вязкотекучую смесь углеводородов с различными примесями. Они не растворимы в воде, водонепроницаемы, эластичны, обладают вязущей способностью. Удельная масса битумов колеблется от 0,73 до 1,3 г/см³, температура плавления от 27 до 110 °С.

По химическому составу битумы представляют собой смесь метановых ($C_n \cdot H_{2n+n}$) и нафтеновых ($C_n H_{2n}$) углеводородов и отличаются от нефти повышенным содержанием кислорода (4–8 %) и серы (0,5–5 %).

Физико-химический состав: асфальтены, смолы, масла, карбены, карбоиды, асфальтогеновые кислоты.

Асфальтены–высокомолекулярные кристаллические вещества бурового или черного цвета с относительной молекулярной массой 1 000–5 500 и отношением С:Н = 0,95–0,75. Они обуславливают вязкость битума. Концентрация асфальтенов в битуме от 3 до 30 %.

Смолы – полутвердые вещества с относительной молекулярной массой 600–800 и отношением $C:H = 0,62-0,75$, плотностью $1-1,1 \text{ г/см}^3$, $pH = 7$, температура плавления $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Они придают битуму пластичность и вяжущие свойства. Концентрация смолы в битуме от 15 до 30 %.

Масла (вязкие вещества коричневого цвета с относительной молекулярной массой менее 600 г и плотностью $0,9-0,92 \text{ г/см}^3$) являются растворителями асфальтенов и смол. Содержание масел в битуме от 45 до 60 %.

Карбены и карбоиды (твердые и хрупкие вещества) обуславливают жесткость битумов. Их содержание несколько выше 0,5 %.

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды-ПАВ с плотностью более $1,0 \text{ г/см}^2$ – твердые, полутвердые или вязкие вещества, содержащиеся в битуме (до 3–5 %). При температуре выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$ они разлагаются с выделением газа и воска.

Избыток асфальтогеновой кислоты вызывает хрупкость и жесткость битума.

Битумы разделяют по маркам: дорожные: БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200, БНД 200/300 (здесь цифры означают глубину проникновения иглы пенетromетра при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 с под нагрузкой 100 гс, измеряемую в градусах пенетрации – $^\circ\text{П}$: $1 \text{ }^\circ\text{П} = 0,1 \text{ мм}$);

строительные: БН IV (21–40 $^\circ\text{П}$), БН-V (5–20 $^\circ\text{П}$);

изоляционные: БНИ IV (25–40 $^\circ\text{П}$), БНИ V (20 $^\circ\text{П}$);

нефтяные: БН-0, БН-I, БН-II, БН-III.

Водопоглощение битумов весьма незначительно, так, для БНД-90/130 через пять лет пребывания в воде оно достигает 15 % а для битумов БН-IV – только 2 %.

Коэффициент линейного расширения больше, чем у бетонов, что снижает стойкость тампонажного материала.

При твердении битумов парафины кристаллизуются в виде дендритов, иногда в виде пространственных сеток. Смолы и асфальтены представлены в виде мицелл размером от 65 \AA до нескольких микрометров. В битумах с низкой температурой размягчения асфальтены образуют складчатые структуры.

Битумные тампонажные смеси получают как из битума, так и из его эмульсий.

Битумные эмульсии

Концентрированные эмульсии с органическими и порошкообразными эмульгаторами готовят на нефтяных битумах БН-0, БН-II и БН-III.

В зависимости от концентрации битума эмульсии делят на разбавленные (до 0,1 % битума), концентрированные (до 74 %) и высококонцентрированные (свыше 74 %).

Битум представляет собой полидисперсную систему с коллоидным размером до 0,1 мкм и грубодисперсными частицами.

Для получения эмульсий битум растворяют в горячей воде с добавлением эмульгаторов (ССБ, щелочные вытравки, газойлевый контакт, древесные и сланцевая смолы, крахмал, глина, кальцинированная и каустическая сода и др.).

Пленка в насыщенном поверхностном слое горной породы, образованная адсорбированными молекулами битума обладает большой прочностью.

При малой концентрации битума эмульсия расслаивается. С увеличением концентрации расслаивание эмульсии понижается. При концентрации битума 60 % и более эмульсия не расслаивается. Свойства битумных эмульсий улучшаются при введении небольшого количества одновалентных катионов.

Многовалентные катионы и цемент приводят к коагуляции и распаду эмульсий. Получающаяся при распаде пленка представляет собой деформированные сросшиеся глобулы различных размеров, непроницаемые для воздуха и пара, устойчивые к воде, кислотам, щелочам. Битумные пленки распавшихся эмульсий, покрывающие цементный камень, слабо пропускают воду.

Более устойчивы к коагуляции щелочные битумные эмульсии при $pH = 11-12$, но в этом случае они неоднородны и пленка на горных породах образуется значительно медленнее

Оценка качества битумных эмульсий производится по следующим показателям:

- 1) окраске;
- 2) дисперсности, чем свежее эмульсия, тем тоньше дисперсная фаза. Более точно дисперсность эмульсий определяют под микроскопом по шероховатости тонких пленок;
- 3) вязкости;
- 4) скорости глобулизации при смешивании с цементом или двухвалентными катионами (обычно с $CaCl_2$);
- 5) однородности; остаток на сите с ячейками 0,15 мм не должен превышать 0,5 % от массы эмульсии;
- 6) стабильности при центрифугировании в течение 15 мин;
- 7) устойчивости при хранении при различных температурах.

Обычно эмульсии устойчивы при $t = +3; +40$ °С не менее одного года, при отрицательных температурах происходит разрушение эмульсий с выделением вяжущего.

Взаимодействие битумов с горными породами

С горными породами битумы взаимодействуют по-разному в зависимости от поверхностного электрического потенциала составляющих ее минералов.

Битумы представлены неполярными макромолекулами, поэтому они в соответствии с правилом Ребиндера наиболее эффективно взаимодействуют с гидрофобными минералами типа кальцита, менее эффективно – с полярными минералами типа кварца.

Исследователем Э. А. Бочко установлено, что при взаимодействии битума с различными горными породами известь содержала 84 % адсорбционного битума, портландцемент – 79 %, глина 50 % и кварцевый песок всего 29 %.

Добавки к битумам (для тампонирувания трещиноватых горных пород)

Битумы (при наличии сырья) весьма эффективны при борьбе с поглощениями промывочной жидкости. Однако они обладают низкой технологичностью, трудно разбуриваются, плохо смываются с бурового оборудования и инструмента, требуют осторожного обращения. Поэтому при тампонирувании трещиноватых пород битумы чаще используют с различного рода добавками и наполнителями. Введение в битум наполнителей (песка, глины, цемента) уменьшает растекаемость смеси по поглощающим каналам, улучшает разбуривание битумной пробки, сокращает расход битума.

Количество добавок наполнителя подбирается в зависимости от раскрытия каналов поглощения. При наличии в зоне поглощения крупных трещин и каверн следует вводить до 50 % наполнителей. Увеличение наполнителей более 50 % приводит к тому, что смесь может не выдавиться из тампонажного снаряда.

При введении в битум эмульгаторов и пластификаторов массу наполнителей можно увеличить до 100 % от массы битума. В качестве эмульгатора рекомендуется применять кальцинированную или каустическую соду, а в качестве пластификатора – соляровое масло или керосин. Масса эмульгатора должна составлять 2 %, а пластификатора – 5 % от массы битума.

Цементно-битумные смеси

Как отмечено выше, цемент обладает высокой сорбционной способностью по отношению к битуму.

Цементный камень интенсивно поглощает воду из окружающей среды вследствие осмотического впитывания ее микропорами. В результате сорбции цементными частицами битума сильно понижается их смачиваемость водой. Добавка даже небольшого количества битума резко снижает подсос воды и влагосмкость цемента. Так, при добавке в цементный раствор 1 % битума (в виде эмульсии) водопроницаемость камня на десятки

сутки твердения понижается более чем в пять раз, а при добавке 15 % он вообще не пропускает воду. Битум в данном случае выполняет роль уплотняющей добавки, способствующей уменьшению общего объема пор и созданию системы с замкнутой пористостью.

Сорбционные явления зависят от суммарной поверхности частиц (тонкости помола цемента и дисперсности битума).

При определенном количестве битума в растворе, соответствующем количеству полностью адсорбированного цементными частицами битума, механическая прочность цементно-битумного камня мало отличается от прочности цементного камня без добавок.

При увеличении количества битума в смеси выше этой величины механическая прочность несколько понижается, увеличивается время начала и конца схватывания. Например, начало твердения портландцементного раствора 330 мин, а конец – 525 мин; при добавке 5 % битума (в эмульсии на мыле) время начала схватывания увеличилось до 420 мин, а конец схватывания до 1280 мин.

При введении дисперсного битума уменьшается и усадка цементного камня. Введение в цементный раствор 5% битума снижает величину усадки в 2 раза, а 15% – почти в 3 раза. Битумные эмульсии снижают усадку меньше, чем битумы.

Практический интерес для кольматации пористых пород в скважинах представляют глинисто-битумные растворы с добавкой цемента. Для этих целей применяют быстротвердеющие портландцементы, иногда с добавкой силиката натрия.

При добавлении 15 % цемента в глинисто-битумный раствор (глина – 10–15 %, битумная эмульсия на основе ССБ – 20–40 %, силиката натрия 2–7 %) созданная на стенках скважины пленка имеет предел прочности на раздавливание не ниже 10 кгс/см². Такая пленка обладает высокой водостойкостью и низкой проницаемостью. Глубокое внедрение раствора в поры и пустоты стенок скважины и образование на их поверхности прочной и плотной пленки обеспечивает надежное крепление пористых горных пород. При повреждении битумной пленки бурильной колонной она быстро восстанавливается.

Обработка глинисто-битумным раствором глинистых пород понижает их способность к размоканию и осыпанию, резко повышает их устойчивость на длительное время.

Битумы и битумные смеси - весьма эффективный тампонажный материал. Однако необходимость дополнительного оборудования для разогрева битумных составов, сложная операция разогрева, пожароопасность, создание антисанитарных условий, токсичность и высокая стоимость битумов, низкая технологичность ограничивают область применения битумных составов.

Влияние солей на свойства цементного раствора

Значительная часть месторождений связана с солевыми отложениями. Солевые отложения подвержены интенсивному растворению и кавернообразованию. Повышенная концентрация солей в тампонажных растворах изменяет их свойства. Для того чтобы предотвратить солевую агрессию применяют специальные добавки.

Подбор добавок определяется интенсивностью растворения перебуриваемой соли, температурой и давлением в скважине.

Чаще всего для снижения растворимости перебуриваемой соли в тампонажный раствор вводят соли галита, карналлита, бишофита.

При температуре 22 градуса добавки 5% галита способствуют ускорению структурообразования. Повышенное содержание галита приводит к замедлению структурообразования. Увеличение соли более 20 % способствует снижению прочности тампонажного камня. Добавки карналлита до 30% повышает прочность цементного камня. Для предотвращения интенсивного загустевания тампонажного раствора при повышенных температурах в скважине в раствор вводят замедлители твердения: виннокаменную или борную кислоту, а для снижения водоотдачи реагенты КССБ и КМЦ.

ОРГАНИЧЕСКИЕ И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ ТАМПОНАЖНЫЕ СМЕСИ

8.1. Полимерные тампонажные смеси

Водонаполненные тампонажные смеси

Особое место среди полимерных растворов занимают водонаполненные полимерные тампонажные смеси. При использовании снарядов со съемными керноприемниками (ССК) зазоры между бурильной колонной и керноприемником весьма незначительны. Прокачивание жидкости через такую колонну требует большого давления как внутри бурильной колонны, так и в затрубном пространстве, где также невелик зазор. Повышенное давление раствора приводит к гидроразрыву пласта и снижению устойчивости стенок скважин.

Для снижения давления раствора при закачивании его в зону осложнения созданы низкоструктурные тампонирующие смеси малой плотности на основе полимеров. Плотность таких растворов может быть доведена до $1\ 050\ \text{кг/м}^3$, а вязкость приближена к вязкости воды. Наряду с высокой проникающей способностью растворы обладают рядом других положительных свойств: способностью фильтрата отверждаться совместно с глинистой коркой и породой, легкостью управления сроками загустевания, высокой коррозионной стойкостью и долговечностью тампонажного камня; примечательной особенностью водонаполненных полимерных растворов является то, что тампонажный камень может быть сформирован из промывочной жидкости.

Принцип твердения полимерных растворов основан на сшивании полимеров (чаще всего линейного строения) ионами электролитов в виде пространственных сеток. В качестве таких электролитов обычно используют комплексообразователи типа хроматов и бихроматов с добавками восстановителя: сульфида, бисульфита, гипосульфита натрия, многоатомных спиртов, гидрохинона и др.

Процесс сшивания происходит в результате инициирования (восстановления) макромолекул полимера ($\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}$), восстановления хромат-иона ($\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) восстановителем ($\text{S}_2^{2+}\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}^{6+}\text{O}_4^{2-}$) и последующего взаимодействия инициированных макромолекул с хромат-ионом.

Время сшивания (загустевания) растворов регулируют концентрацией компонентов и рН раствора.

К числу таких растворов можно отнести рецептуру хромлигно-сульфонатной тампонирующей смеси, разработанную Днепропетровским ИМР. Она представляет собой смесь глинистого раствора сульфит-спиртовой барды (ССБ) и раствора бихромата натрия. При твердении таких смесей образуется масса, подобная твердой резине с прочностью на сжатие от 0,4 до 3 МПа. Содержание компонентов: 40–50 частей глинистого раствора плотностью 1,7–1,8 г/см³, 20–30 частей 30 %-го раствора бихромата натрия плотностью 1,25 г/см³ 25–30 частей ССБ, плотностью 1,25 г/см³. Плотность тампонажной смеси – 1,5–1,6 г/см³, растекаемость – 25 см и более, сроки схватывания от 6 до 20 часов.

В производственном геологическом отделе «Южгеология» разработаны несколько рецептов водонаполненных тампонажных смесей на основе полиакриламида, гипана и других полимеров.

Состав тампонажной смеси на основе ПАА: 0,75–1,0 % ПАА (по массе), 0,75–1 % бихромата натрия, 60–70 % гипосульфита натрия от содержания бихромата натрия. Управлять сроками загустевания можно при помощи щавелевой кислоты (0,1–0,3 %).

Состав тампонажной смеси на основе гипана: 1 часть – гипана, 0,7–1,0 частей бихромата аммония, 0,5–0,7 частей гипосульфита натрия, 0,4–0,45 частей едкого натра (от массы полимера). Прочность полученного камня на сдвиг 7 % гелей – 1,4 МПа.

Существует много других рецептов полимерных смесей, сшитых катионами электролитов. Наиболее распространены следующие рецептуры:

1. Раствор ПАА 1,5–3%-й концентрации (70–90 %) плюс раствор $Al_2(SO_4)_3$ 20–40 %-й концентрации (10–30 %).

2. Раствор ПАА 1,5–3%-й концентрации (70–80 %) плюс раствор $FeCl_3$ 5–10%-й концентрации (20–30 %).

3. Раствор ПАА 1,5–3%-й концентрации (70–80 %) плюс раствор $Fe_2(SO_4)_3$ 10–20%-й концентрации (20–30 %).

4. Раствор КМЦ 2–4%-й концентрации (97–98 %) плюс раствор $CuSO_4$ 30–40%-й концентрации (1,0–1,5 %) плюс раствор $NaOH$ 30–40%-й концентрации (0,5–1,5 %).

5. Товарный раствор гипана (25–60 %) плюс раствор $CaCl_2$ 20–40%-й концентрации (5–30 %) плюс раствор $Al_2(SO_4)_3$ 20–40 %-й концентрации (5–20 %) и т. д.

Тампонажные смеси на основе латексов

Латексы – водные дисперсии каучукосодержащих полимеров. В Красноярске на заводе "СК" выпускают бутадион-нитрильные латексы типа СКН-18, СКН-20 и СКН-40.

Латексные растворы получают при смешивании латекса с 3–5 %-м водным раствором хлористого, кальция примерно в равных объемах

Процесс коагуляции сопровождается резким повышением вязкости, поэтому латексные растворы лучше коагулируют в скважине, в зоне поглощения промывочной жидкости.

Для регулирования свойств тампонажных растворов на основе латекса используют различные добавки. Так, для повышения прочности тампона из латекса в раствор добавляют 10–15 % лигнина. Для повышения прочности структуры раствора добавляют КМЦ (0,5–1 % от массы латекса). Для повышения закупоривающей способности в раствор вводят наполнители (10–12 % глины-песка).

Часто латексные смеси готовят на глинистом растворе в соотношении 1:1.

Каогулом латекса невысокой прочности, поэтому применяют латексные растворы в основном для кольматации трещин как при частичных, так и катастрофических поглощениях промывочных жидкостей. При невысокой плотности латексного раствора его закачивают в осложненную зону с помощью пакера.

При раскрытии трещин более 3–5 мм для их кольматации в скважину через смесительное устройство закачивают одновременно из одной, емкости латекс, из другой водный раствор электролита. Скоагулированный латекс через бурильные трубы продавливается в зону поглощения промывочной жидкостью.

После закачивания раствора латекса в скважину для более надежной кольматации трещин закачивают цементный раствор.

Смоло-полимерные смеси

Нетвердеющие смеси на основе синтетических смол и других полимеров получили название вязкоупругих смесей (ВУС). В основу получения ВУС положен принцип сшивки водорастворимых линейных полимеров с карбоксидными и амидными функциональными группами синтетических смол. ПАА, гипана КМЦ в водной среде полуфункциональными соединениями (формалином, уротропином).

Применяют эти смеси для кольматации трещин в борьбе с потерями жидкости. Один из таких составов представляет собой водную смесь синтетических смол (гексарезорциновой, ФР-12, Ф-50), формалина и полиакриламида.

Соотношение компонентов в смеси: раствора смолы 1–2%-й концентрации – 10–15 %, водного раствора формалина 40%-й концентрации 1–2 %, раствора полиакриламида 0,5–1%-й концентрации – 80–90 %:

После перемешивания растворов смолы, полиакриламида и формалина смесь оставляют в покое на 18–20 часов. По истечении этого времени получается резиноподобный гель плотностью 1 г/см³.

Подобные смеси получают и из полимеров без смолы.

Вязкая масса образуется всего за 3–4 мин, поэтому получают ее на забое в зоне поглощения путем параллельного закачивания компонентов смеси.

8.2. Полимерцементные тампонажные смеси

Общие сведения

Исследования ВНИИКР нефти позволили получить новые тампонажные материалы с использованием метода макроаналогичных превращений. Вулканизуемый поливинилхлорид (ПВХ) – наиболее интересный и изученный материал этого класса. Тампонирующий материал на его основе обладает всеми преимуществами полимерных материалов, лишен недостатков портландцементных и шлаковых камней. В его состав входят: 0-оксиол, каолин и безводный хлористый цинк. Анализ показал, что наиболее рациональной является следующая рецептура:

а) объемная доля ПАХ 5–8 % соответствует максимуму прочности удовлетворенному времени загустевания, которое уменьшается при росте концентрации ПВХ.

б) объемная доля хлористого цинка в пределах 0,7–1,1 % соответствует среднему времени загустевания прочность от концентрации хлористого цинка зависит слабо;

в) объемная доля каолинита 18–20 % дает удовлетворительную растекаемость состава по конусу АзНИИ;

г) объемная доля ДБФ 18 % соответствует максимальной прочности и максимальному времени загустевания;

д) максимальная прочность при достаточно длительных сроках загустевания отмечается при температурах 80–35 °С;

Тампонажный раствор на основе поливинилхлорида можно успешно использовать при креплении скважин, температура в которых не превышает 135 °С. Наряду с указанными свойствами, разработанный способ имеет важную особенность. В результате хранения камня в различных средах установлена способность его к набуханию. В одной среде на 15–20 %, а в углеводородной среде давать усадку на 20–28 %. С учетом описанных преимуществ тампонажный раствор на основе поливинилхлорида может быть использован при креплении скважин и для борьбы с поглощениями, а также для ремонтных работ в эксплуатационных скважинах с целью селективной изоляции пластов.

Аналогично получены тампонирующие составы на основе гипана, поливинилового спирта, карбоксиметилцеллюлозы, полиакриломида.

Полимерные тампонажные материалы имеют ряд преимуществ перед растворами минеральных вяжущих веществ:

- 1) низкая плотность и возможность регулирования ее в широких пределах;
- 2) регулируемое время загустевания;
- 3) способность фильтрующихся жидких фаз твердеть, что при проникновении их в глинистую или битумную корку, а также в проницаемую породу обеспечивает сплошность тампонажного камня, глинистой корки и породы;
- 4) возможность обеспечить адгезию тампонажного камня к металлу колонн и горным породам;
- 5) высокая седиментационная устойчивость;
- 6) отсутствие контракционных процессов в период твердения;
- 7) практически полная непроницаемость камня во всех случаях;
- 8) инертность шлама пластмассового камня к глинистым растворам;
- 9) высокая инертность пластмасс к флюидам скважины.

Полиолефин-цементные композиции

Здесь рассматривается главным образом полиэтилен. Этот полимер термопластичен, температура стеклованная его 115 °С, плавленная 137 °С, предел прочности при разрыве 24,5 МПа, модуль упругости 210 МПа, разрывное удлинение 500 %. При температурах выше 130 °С при действии сильных окислений связь С-Н способна диссоциировать, и полиэтилен в этих условиях может превращаться в трехмерную структуру.

Присутствие коллоидного полиэтилена улучшает свойства цементного камня и иногда весьма значительно: повышаются пластичность камня, его деформационная способность увеличивается прочность на изгиб и на разрыв; возрастает химическая стойкость; резко снижается водопроницаемость.

Полиэтилен вводят в полиолефин-цементные композиции в виде твердых частиц или в виде дисперсии порошка полимера в воде или в другой жидкости. Цементный камень, армированный полиэтиленовыми волокнами, имеет повышенную устойчивость к ударным нагрузкам. Дисперсию полиэтилена в воде можно с успехом применять для модификации свойств шлакового камня. Полиэтилен-шлаковые композиции могут быть рекомендованы для испытаний в «горячих» нефтяных и газовых скважин.

Поливинилхлорид-цементные композиции

Поливинилхлорид – белый аморфный полимер с высокой поверхностной твердостью (НВ 15–16). Макромолекулы ПВХ представляют собой полиуглеродные цепи длины, в которых 75 % свободных валентностей

замещено атомами водорода и 25% – атомами хлора. Температура стеклования его 81 °С, температура плавления 212 °С, но уже при 120 °С Г1ВХ начинает разлагаться, выделяя хлористый водород.

При использовании сополимеров с винилацетатом был получен безусадочный цементный камень с большой влагоустойчивостью.

Значительный интерес представляет использование латексов сополимеров ПВХ с полиакрилатами. Эти латексы не коагулируют под действием поливалентных катионов, и их с успехом можно применять для модификации цементных растворов. Введение латексов в цементные растворы повышает подвижность последних, улучшает их прокачиваемость и снижает проницаемость камня в десятки раз. Использование сополимера винилхлорида и ненасыщенной кислоты, ее ангидрида или амида повышает эластичность цементного камня и его однородность, снижает модуль упругости.

Приведенные данные указывают на то, что цементные композиции, содержащие поливинилхлоридные сополимеры, можно рекомендовать для крепления скважин с невысокой забойной температурой (до 50–60 °С) в условиях агрессии кислых вод.

Поливинилацетат-цементные композиции

При температуре ниже +80 °С поливинилацетат (ПВА) представляет собой стекловидный материал; выше этой температуры он размягчается и приобретает эластичные свойства. Последние сохраняются до 120–130 °С; выше 130 °С ПВА начинает разлагаться с выделением уксусной кислоты.

Поливинилацетат немного набухает в воде, нерастворим в бензине, керосине, хорошо растворим в полярных органических жидкостях и ароматических углеводородах, обладает высокой адгезией к силикатным материалам. Малая гидролитическая устойчивость его в щелочной среде цементного раствора не дает возможности сохранять длительно новые свойства камня. Процесс гидролиза резко ускоряется во влажной горячей среде.

В процессе гидролиза ПВА постепенно превращается в поливиниловый спирт. При степени превращения 60 % и выше поливиниловый спирт становится растворимым в воде и при перепаде гидростатического давления или в результате осмотических перетоков вымывается из цементного камня.

Твердение композиций представляет собой комбинированный процесс гидратационного твердения цементного клинкера и высыхания дисперсии полимера. На формирование структуры цементного камня с ПВА благоприятно влияет добавка хлористого кальция. Количество добавки ПВА к цементу может изменяться от долей процента до 20–30 %, а для изготовления цементного клея можно добавлять до 50 % ПВА.

С введением полимера в цементный раствор удлиняется начало схватывания, причем при конденсации полимера до 30 % это удлинение пропорционально содержанию полимера.

Поливинилацетатцементные композиции обладают хорошими тампонажными свойствами, однако вследствие низкой гидролитической устойчивости ПВА и снижения прочности композиций во влажной среде их применение ограничивается. Композиции можно использовать для временной изоляции пластов при борьбе с поглощением бурового раствора и капитальном ремонте скважин.

Поливинилалкоголь-цементные композиции

Из синтетических полимеров алифатического ряда, содержащих в макромолекулах гидроксильные группы, в настоящее время промышленность выпускает в значительных количествах только поливиниловый спирт (ПВС). Это один из немногих полимеров, хорошо растворимых в воде, что облегчает его введение в цементный раствор.

Высокая степень полимеризации ПВС (молекулярная масса 10^6 и более) и развернутая форма макромолекул в водной среде позволяют эффективно снижать водоотдачу цементного раствора. Добавка 0,4 % ПВС снижает водоотдачу с 40 до 20 см³ за 30 мин, а добавка 0,8 % ПВС – до 5 см³.

Если 1–2 % ПВС вводить в цементно-песчаную смесь (1:2), то прочность камня при сжатии возрастает. Увеличение содержания ПВС до 10 % придает цементному раствору повышенную клейкость – он хорошо соединяется со старым цементным раствором.

Цементный камень в определенных условиях эксплуатации может быть улучшен добавлением ПВС, так как последний легко образует водонерастворимые комплексы со многими веществами, в частности с соединениями бора. Введение комплекссообразователей в цементный раствор позволит удерживать ПВС в цементном камне. ПВС вводят в те цементы, которые должны эксплуатироваться при температуре выше 100 °С. При этой и более высокой температуре, особенно в щелочной среде, ПВС превращается в трехмерную структуру, образуя очень прочный каркас. Исследования, проведенные во ВНИИКРнефти, показали, что ПВС может превратиться в трехмерную структуру в разбавленных растворах при температуре 30–100 °С обработкой полимера окислительно-восстановительной системой, содержащей бихромат аммония и тиосульфат натрия.

Полиакрил-цементные композиции

В эту группу веществ включены композиции на основе цемента с добавкой полиакриловой кислоты, ее солей или поли-акриламида. Они хорошо растворимы в воде. В то же время перечисленные мономеры легко

вступают в реакции сополимеризации со многими полифункциональными мономерами, образуя трехмерные, водонерастворимые продукты. Реакции полимеризации и сополимеризации, а также реакции функциональных групп с компонентами цементного клинкера идут при невысоких температурах с достаточно большой скоростью.

Органический компонент может быть введен в цемент в виде мономера с последующей полимеризацией его при гидратации цемента или сразу в виде раствора полимера. Первый путь более распространен и применяется в горной и нефтедобывающей промышленности для крепления горных пород и цементирования скважин. Наряду с акриламидом для сополимеризации могут быть использованы акриловая, метакриловая кислоты и их водорастворимые соли (щелочных и щелочноземельных металлов). Эти добавки позволяют получить цементный камень с высокой ранней прочностью.

Второй путь использований в органо-цементных композициях производных акриловой кислоты – введение в цементный раствор полимера – также реализован промышленностью. Добавка в портландцемент небольшого количества полиакриламида способствует повышению начальной механической прочности камня.

Водные растворы полиакриловой кислоты (К-4) можно применять для получения быстросхватывающегося тампонажного материала в присутствии раствора хлористого кальция. Последний вводят для образования избытка ионов кальция, так как в противном случае полимер, выводя из реакции кристаллизации ионы кальция, входящие в цементный клинкер, вызовет ухудшение технологических и механических свойств цементного раствора и камня. Эти тампонажные смеси имеют небольшую плотность, схватываются и твердеют независимо от агрессивности пластовых вод.

Однако чаще водные растворы полиакриловой кислоты и полиакриламида используют в виде небольших добавок для предупреждения схватывания цементных растворов при цементировании нефтяных и газовых скважин, при проведении работ в условиях повышенных температур, для снижения водоотдачи цементных растворов, а также в качестве коагулятора высокоструктурных гелецементов.

Добавление 0,015–0,025 % полиакрилонитрила (гипана) также замедляет гидратацию цемента и уменьшает водопотребность его, а в дальнейшем сокращает сроки схватывания.

Полистирол-цементные композиции

Полистирол – прозрачный твердый полимер, очень прочный и устойчивый в химическом отношении против действия минеральных реагентов. Он нерастворим в воде, а в предельных углеводородах, в ароматических и высокополярных органических жидкостях растворяется медленно,

К числу преимуществ следует отнести высокую износостойкость полистирола, приближающуюся при трении к металлической сетке и при качении к износостойкости баббита.

Полистирол проявляет очень слабую тенденцию к кристаллизации, что обусловлено структурной нерегулярностью макроцепей. Ниже 100 °С – это стеклообразное тело, в интервале 100–150 °С – каучукоподобный полимер, выше 150 °С он начинает плавиться. Полистирол был применен для модификации свойств цементного камня тремя способами: затворением цемента на водополистирольной суспензии; затворением цемента на водополистирольной эмульсии; введением в цементный раствор кусочков полистирола.

При добавлении 5–25 % сополимера в цементный раствор снижается водопотребность и повышается механическая прочность цементного камня. Композиции на основе цемента и дивинилстирольного латекса СКЗ-65ГП обладают высокой стойкостью к атмосферным осадкам.

Введение в воду затворения стирола – по существу, видоизменение первого способа. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с первым способом (более равномерное распределение полимера в массе цементного камня, более высокое качество получаемой композиции и др.), однако имеет и существенные недостатки, основной из которых – необходимость проведения дополнительной полимеризации стирола.

Вместо стирола применяют и другие его производные. Например, добавка 1–5 % стиролакрилата позволяет значительно удлинить сроки схватывания цементного раствора. Цементное кольцо может быть пропитано стиролом при изоляции зон поглощения путем установки стирольной ванны в зоне, разбуренного цементного моста в том случае, если цементный экран негерметичен. Перед закачкой в скважину в стирол необходимо вводить инициатор полимеризации. Выбор последнего зависит от температуры ствола скважины в зоне установки экрана. При 70–90 °С целесообразно использовать перекись бензоила, при 90–120 °С – перекись третбутилбензоила, при 120–140 °С – перекись дитребутила.

Фенол-цементные композиции

Фенолоальдегидные поликонденсаты (ФАС) относятся к числу наиболее распространенных и доступных синтетических материалов. Поэтому широко проводятся исследования их совместимости с цементом. Существуют фенолоальдегидные ФАС кислотного и щелочного отверждения. Естественно, что первая группа не способна образовывать в среде цементного камня трехмерную пространственную структуру.

Рассмотрение механизма взаимодействия фенолов с компонентами цементного клинкера показало, что фенолы реагируют с ионами кальция. Чем более многоатомным является фенол, тем длиннее и разветвленнее

образуются цепочки и тем выше начальная консистенция цементного раствора. Чем больше фенола вводят в цементный раствор, тем больше выводится из реакции затворения ионов кальция и тем больше замедляются сроки схватывания. Однако при определенной концентрации фенола в присутствии формальдегида реакция поликонденсации протекает быстрее реакции гидратации и скорость схватывания цементного теста возрастает. Начиная с концентрации фенола 10–12 % в смеси, фенолоальдегидный поликонденсат способен образовывать самостоятельную трехмерную структуру, отличающуюся высокой механической прочностью. Прочность цементных кристаллообразований снижается вследствие инактивации ионов кальция гидросильными группами фенолов.

Добавка 25 % резорциноформальдегидного полимера в полимерцементную композицию приводит к увеличению в 2–3 раза прочности цементного камня и снижению до нуля его проницаемости. При замене моноальдегидов (формальдегида, ацетальдегида) полиальдегидами (глиоксалем, полиоксиметиленом) прочность камня также возрастает. При выделении из раствора способны отверждаться как чистый фильтрат, так и наполненный различными инертными наполнителями. Если фильтрат выделяется в скважине, то, попадая в глинистую корку, он упрочняет ее и увеличивает адгезию к цементному камню, что значительно повышает качество крепления скважины.

Введение ФАС в цементный раствор увеличивает химическую стойкость цементного камня, что подтверждается лабораторными исследованиями, и снижает его проницаемость, позволяет увеличить количество инертных недорогих добавок в цементный раствор, повышает морозостойкость камня, увеличивает его пластичность и т. д.

Полиамин-цементные композиции

В группу полимеров входят макромолекулярные соединения, содержащие минный азот или в боковой, или в основной цепи. Эти соединения, как правило, хорошо растворимы в воде, имеют высокую степень полимеризации и способны к химическому взаимодействию с компонентами цементного клинкера, особенно с ионами кальция. Прочность образующейся связи С–N невысока: можно ожидать, что связь легко разрушится при повышении температуры цементного раствора в процессе гидратации. Появление свободных ионов кальция в прогидратировавших зернах клинкера должно вызывать увеличение прочности кристаллизационной структуры цементного камня.

И сами полиамины, и продукты их гидролиза или термического разложения имеют щелочную реакцию, что очень важно при совмещении полиаминов с высокощелочными цементными растворами.

Полиалкиленамины и полиалкиленполиамины, добавленные в количестве 0,05–0,08 масс. ч. на 100 масс. ч. сухого цемента, значительно снижают водоотдачу, что позволяет рекомендовать их для цементирования скважин. Вместе с тем полиамины незначительно влияют на сроки схватывания цементного раствора. Полиэтиленполиамин (ПЭПА) вызывает ускорение схватывания обычных портландцементов.

Полиэпоксид-цементные композиции

В последние 15–20 лет большое распространение получили продукты реакции этилхлоргидрина с многоатомными спиртами. Полиэпоксидные соединения широко применяются во многих отраслях техники. Это обусловлено рядом их ценных свойств. Высокая механическая прочность, изотропность, коррозионная устойчивость полиэпоксидов привлекли внимание в связи с необходимостью придания таких же свойств цементам.

Полиэпоксиды хорошо совмещаются с цементом независимо от того, растворимы они в воде или нет. Свойства цементного камня при их добавлении, как правило, улучшаются.

Модифицируя облегченные цементные растворы триэтиленгликолем и полиэтиленполиамином, можно получить облегченный (плотностью 1 500 кг/м³) цементный камень высокой механической прочности. Основная причина, препятствующая широкому внедрению полиэпоксидцементных композиций в практику крепления нефтяных скважин – их высокая стоимость.

Полиэфир-цементные композиции

В эту группу веществ входят композиции, содержащие в качестве макромолекулярного компонента насыщенные или ненасыщенные сложные полиэфиры. В том случае, когда для модификации цемента используют ненасыщенный полиэфир, он образует собственную пространственную сетку, что приводит к значительному улучшению свойств цементного камня.

Выпускаемые в настоящее время полиэфиры сравнительно дешевы, хорошо совмещаются с цементным раствором и камнем. Композиции, содержащие в качестве полимерного компонента полиэфиры на основе природных глицеринов, имеют очень низкую газопроницаемость. Сложные насыщенные полиэфиры, образованные взаимодействием триметилпропана с адипиновой кислотой, придают камню из портландцемента повышенную прочность при растяжении, однако в условиях повышенной влажности в щелочной среде этот полиэфир частично гидролизуетеся и не наблюдается увеличения прочности. Водостойкость полиэфиры передают также и полиэфир-цементным композициям. В кислой среде композиции разрушаются, например, в нефтях с большим содержанием, серы.

Введение больших количеств полиэфира (до 20 % от общей массы смеси цемента, заполнителя, воды и полимера) позволяет получить высокие скорости отверждения при температуре 10–20 °С.

К недостаткам полиэфир-цементных композиций следует отнести их значительную усадку, связанную с большой усадкой полиэфиров в процессе полимеризации и поликонденсации (объемная Б–8 %, линейная 1,5–2,5 %).

Разработаны композиции, содержащие 20–80 % цемента, ненасыщенный полиэфир, а также сополимер для полиэфира (например, стирол). Эти композиции имеют повышенную текучесть. При смешении с водой они быстро затвердевают, образуя прочный непроницаемый камень. Такие составы можно использовать для перекрытия водопроявляющих горизонтов и закрепления набухающих глин, склонных к обвалообразованиям.

Фурило-цементные композиции

Одновременное введение в цементный раствор фурилового форполиконденсата с катализатором отверждения (солянокислый анилин) и интенсификатором твердения цемента позволяет получить цементный камень, отличающийся повышенными показателями прочности при растяжении и изгибе, более высокой морозостойкостью и солемаслобензостойкостью. Вместе с тем снижаются деформации усадки, увеличивается трещиностойкость и уменьшается примерно на два порядка проницаемость портландцемента.

Силикон-цементные композиции

Кремний-органические соединения применяют для модификации цемента. К ним принадлежит большое число веществ, очень разных по составу и свойствам, но объединенных тем, что главные цепи макромолекул содержат атомы кремния. Присутствие последних придает макромолекулярным соединениям высокую термостойкость, химическую инертность, гидрофобность, высокую совместимость с минеральными наполнителями, клейкость и др. Эти свойства резко повышают качество цементного камня.

В настоящее время предложен ряд рецептур органо-цементных композиций, в которых органическими компонентами служат кремнийорганические соединения.

Кремнийорганические жидкости (например, ГКЖ-94) вводят в цемент при помоле в количестве до 0,15 %, что повышает удельную поверхность на 40–90 м²/кг, т. е. на 20–25 %. Прочность цементного камня от этой добавки возрастает на 10–20 %, процесс помола клинкера ускоряется.

Твердые кремнийорганические соединения, например алкиполисилоксаны, могут быть добавлены в клинкер в тонкодисперсном виде (размер зерен 1 мкм) в количестве 0,1–4%.

Водорастворимые кремнийорганические соединения добавляют и в цементный раствор. Количество добавок при этом может колебаться от 0,025 до 10 %, но в некоторых случаях достигает и 100 % (по отношению к сухому цементу). Небольшие добавки кремнийорганических соединений повышают пластичность смесей, уменьшают водоотдачу и водопотребность. Некоторые добавки, например этиловый эфир ортокремниевой кислоты, приводят к увеличению прочности цементного камня в среднем на 15–20 %.

Полисахарид-цементные композиции

Наибольшее распространение получила целлюлоза, которая представляет собой реакционноспособное вещество. Она легко взаимодействует с некоторыми химическими реагентами и дает производные с различными замедлителями. На основе целлюлозы в последнее время были синтезированы натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, оксиэтилцеллюлозы, сульфэтилцеллюлозы и др. Во всех этих веществах функциональные группы содержат кислотные группировки, так что по характеру действия на цемент целлюлозные производные очень напоминают органические кислоты.

Смоло-цементные композиции

В этой группе композиций роль полимерного компонента выполняют природные смолы, к которым относят деготь различного происхождения, пеки, асфальты, кумароноинденовые смолы, парафины, лигнин, битум и др. Эти вещества обладают различными свойствами, и их применяют для самых различных целей.

Нефтяные смолы, получаемые путем каталитической полимеризации веществ, остающихся при нефтепереработке, вводят в цементный раствор в виде эмульсии. Они, так же как полиэтилен, улучшают прокачиваемость цементной массы, снижают проницаемость цементного камня и немного повышают его эластичность. Несмотря на сравнительно небольшую стоимость, природные смолы ограниченно применяются для приготовления тампонирующих составов.

Отверждаемые буровые растворы для тампонажных работ в скважинах

Модификация цементов добавками макромолекулярных соединений улучшает качество цементного раствора и камня, однако основные их недостатки сохраняются. В литературе и среди специалистов-нефтяников давно дебатруется вопрос о возможности использования в качестве тампонажных материалов обработанных соответствующим образом глини-

стых растворов. Однако техническое решение этой проблемы сопряжено со значительными трудностями.

Для отверждения глинистых растворов в них необходимо ввести такие вещества, которые были бы способны в результате физических и химических превращений образовать пространственную надмолекулярную структуру, в ячейках которой заключался бы глинистый раствор. Анализ возможных путей отверждения глинистых растворов приводит к тому, что самым реальным способом является способ формирования сетки. Трехмерный полимер может быть получен за счет реакций полимеризации, поликонденсации или вулканизации.

В настоящее время у нас в стране ведутся работы по отверждению глинистых растворов макромолекулярными соединениями. Результаты выполненных исследований позволяют считать, что эта проблема в принципе решена, т. е. можно превратить глинистый раствор в тампонажный камень в условиях затрубного пространства скважин.

При поликонденсации фенолов и альдегидов в присутствии катализаторов образуются макромолекулярные продукты линейного или разветвленного строения. Для отверждения глинистых растворов представляют интерес те случаи, когда образуются трехмерные продукты, так называемые резиты. Характер образования последних обусловлен особенностями строения фенолов и альдегидов, механизмом действия катализаторов и физическими процессами, сопровождающими химическую реакцию.

Тампонажные составы ТСД-9 и ФРЭС первоначально предназначались для закрепления призабойной зоны скважины. Работы ВНИИКРнефти показали, что эти составы можно применять для всех видов изоляционных работ в скважинах в качестве отверждающих агентов для буровых растворов. Эти составы содержат сланцевые суммарные алкилрезорцины, подщелоченные водным раствором едкого натра и стабилизированные спиртами и гликолями. Для образования твердого тела на основе воды смесь должна содержать 20–30 % ТС-10 или 30–40 % ТСД-9, 25–70 % формалина (к фенолам), остальное – вода.

Измерение времени загустевания растворов на консистографах КЦ-5 и КЦ-4 показывает, что их консистенция в течение определенного времени остается неизменной, а затем жидкая система быстро переходит в твердое тело. Время загустевания растворов зависит от состава и температуры, прочность образующегося камня – также от этих факторов и колеблется в пределах: $\sigma_{сж} = 0,5–1,2$ МПа, $\sigma_{изг} = 1–2$ МПа.

Ввод в глинистый раствор, обработанный УЩР, состава ТСД-9 приводит к образованию малоподвижной массы. Лишь при смешении примерно равных объемов ТСД-9 и глинистого раствора плотностью $1\ 180\ \text{кг/м}^3$ удается получить легкопрокачиваемую смесь.

Состав ТС-10 не вызывает загустевания глинистого раствора, вследствие чего удается подобрать рецептуры с содержанием глинистого раствора до 70 % общего объема его смеси с ТС-10. Предварительные опыты, выполненные с ТС-10, показали, что рецептуры тампонажных растворов характеризуются хорошими технологическими, физико-механическими и химическими свойствами.

Во многих районах страны вода, на которой затворяют глинистые растворы, содержит значительное количество поливалентных солей. В некоторых случаях карбонатная жесткость доходит до $(80-00) \cdot 10^3$ моль/л. Результаты исследований свидетельствуют о том, что составы, содержащие ТС-10, формалин и глинистый раствор, не могут быть использованы при температуре выше 40 °С. В связи с этим представляло интерес испытать вместо формальдегида в свободном виде связанный формальдегид-уротропин (продукт взаимодействия формальдегида с аммиаком), а также менее реакционноспособный альдегид – фурфурол, дающий термостойкие поликонденсаты.

При определенном соотношении ТС-10, глинистого раствора, формалина, уротропина или фурфурола можно подобрать технологически приемлемые составы для температуры 40–80 °С. В качестве наполнителя применяли глинистый раствор плотностью 1180–1200 кг/м³, вязкостью 35 с по СПВ-5, водоотдачей 5,3–6 см³ за 30 мин по ВМ-6, СНС = 5,8/10 Па, Предел прочности пластмассовых образцов при изгибе через 2 суток составлял 1–2 МПа.

Исследования глинистых растворов другой плотности показали, что с ее повышением прочность образцов увеличивается. Фильтрато – отделение составов превышает водоотдачу исходного бурового раствора на 30–60 %, однако фильтрат поликонденсируется в твердую пластмассу. Проницаемость образцов, полученных из растворов любых составов при различных режимах, во всех случаях оставалась низкой и не превышала $(0,14-0,2) \cdot 10^3$ мкм². Вследствие небольшой плотности формалина (1 070–1 100 кг/м³) и ТС-10 (1160 кг/м³) плотность отвержденного глинистого раствора оказывается несколько меньше его исходной плотности.

В пресной воде наблюдалось незначительное набухание образцов, а в высокоагрессивном по отношению к цементному камню растворе сернокислого натрия размеры образцов практически не изменились. Размеры образцов резко уменьшались в растворе хлористого магния в первые недели их хранения. Это подтверждается сравнительно высокой прочностью образцов, хранившихся в этом растворе. Прочность образцов, хранящихся в дистиллированной воде практически не менялась.

По имеющимся данным можно заключить, что разработанные составы с успехом можно применять при изоляционных работах в интервалах,

не содержащих отложений поливалентных солей. Если в отверждаемый глинистый раствор ввести 3–5 % натриевых солей высших жирных кислот, то влияние поливалентных катионов подавляется. Образцы, содержащие такую добавку, сохранялись в кипящих насыщенных растворах хлористого магния и хлористого кальция в течении 48 ч, линейные размеры их не изменились, прочность образцов при этом увеличилась на 30–50 %.

В результате изучения процессов отверждения глинистых растворов алкилрезорцинами и альдегидами установлены следующие закономерности.

1. Плотность отверждаемого глинистого раствора (ОГР) равна или несколько ниже плотности исходного глинистого раствора, что обеспечивает подъем тампонажного раствора практически на любую высоту от башмака колонны.

2. Фильтроотдача ОГР близка к водоотдаче исходного глинистого раствора, при этом фильтрат способен поликонденсироваться с образованием твердого тела, что при его проникновении в глинистую корку и породу обеспечивает монолитную связь тампонирующего состава со стенками скважины.

3. Время загустевания регулируется подбором соответствующих соотношений компонентов.

4. ОГР характеризуется высокой седиментационной устойчивостью и отсутствием контракционных процессов в период твердения.

5. Прочность тампонажного камня зависит от плотности глинистого раствора и растет с ней, достигая предела прочности при изгибе $\sigma = 5\text{--}7$ МПа для раствора плотностью 1 600–1 800 кг/м³

6. Водогазопроницаемость камня менее 10^{-6} м².

7. Шлам камня инертен к глинистому раствору.

8.3. Нефтеэмульсионные тампонажные растворы

Внедрение буровых растворов на углеводородной основе вызвало практическую необходимость разработки тампонажных растворов для цементирования обсадных колонн в скважинах, которые пробурены с промывкой забоя известково-битумными или другими аналогичными растворами. В качестве исходной предпосылки для обеспечения качественного крепления таких скважин принято считать, что природа буровых и тампонажных растворов должна быть примерно одинаковой.

В МИНГ им. И. М. Губкина разработаны рецептуры обращенных нефтеэмульсионных цементных растворов (ОНЭЦР), применение которых в значительной мере позволяет сохранить коллекторские свойства вскрываемых продуктивных пластов, а также предотвратить осложнения, свя-

занные с возможным смешиванием углеводородных буровых растворов с обычными цементными.

Жидкая фаза ОНЭЦР (дисперсионная среда) представлена дизельным топливом, которое загущают высокоокисленным битумом; внутренней (дисперсной) фазой служат частицы цементного порошка, смоченные водой, и эмульгированные капельки воды.

В качестве реагента-эмульгатора и гидрофобизатора в ОНЭЦР добавляют 1,5–2 % сульфонола, который стабилизирует систему. Добавка его более 2 % увеличивает сроки схватывания раствора и несколько снижает прочность цементного камня, которая во всех случаях характеризуется величиной, значительно меньшей по сравнению с прочностью камня из цементных растворов на водной основе.

К числу преимуществ ОНЭЦР следует отнести отсутствие фильтраций воды из него, а также повышенную адгезию камня к поверхности металла и горных пород, покрытых углеводородной пленкой, что позволяет цементировать обсадные колонны в скважинах без применения специальных буферных жидкостей. Высокая степень седиментационной устойчивости и отсутствие расслоения столба ОНЭЦР по высоте скважины предопределяет вероятность сохранения гидростатического давления на продуктивные пласты в течение всего периода ОЗЦ.

В качестве примера может быть рекомендована следующая рецептура ОНЭЦР из числа разработанных в МИНГ им. И. М. Губкина (приводится количество компонентов для приготовления 1 м³ раствора).

Портландцемент, кг.....	940
Вода, дм ⁸	565
Дизельное топливо или раствор битума в нем, дм ³	378
Сульфонол, дм ⁸	19
Каустическая сода, кг.....	7

Параметры этого тампонажного раствора и камня из него:

Плотность раствора, кг/м ⁸	1 650
Растекаемость по конусу АзНИИ, см.....	18
Водоотделение, дм ⁸ /м ⁸	200
Начало загустевания при $T = 90$ °С, ч-мин.....	3–00
Начало схватывания, ч-мин.....	8–00
Температурный интервал цементирования, °С.....	40–90
Прочность камня, МПа, через 3 сут на:	
изгиб.....	1
сжатие.....	3

Для промысловых условий рекомендован следующий порядок приготовления ОНЭЦР. Доставленный на буровую в автоцистернах раствор окисленного в дизельном топливе битума перекачивают в мерники цемен-

тировочных агрегатов; после введения в битумный раствор 75 % расчетного количества ПАВ смесь тщательно перемешивают цементировочными насосами по схеме замкнутой циркуляции: мерная емкость – насос – мерная емкость. В циркулирующий раствор дизельного топлива с помощью цементировочного насоса одного агрегата на первой скорости вводят цементный раствор соответствующей плотности, затворенный по общепринятой схеме (на воде) с применением цементосмесителя и цементировочных агрегатов.

При смешивании водного цементного раствора с битумным концентратом в присутствии ПАВ образуется обратная эмульсия. После прекращения эмульгирования с поверхности ОНЭЦР насосами удаляют выделившуюся из раствора избыточную воду в количестве 50–60 % от первоначального объема, использованного для затворения цемента. Затем ОНЭЦР обрабатывают оставшимся количеством ПАВ и перемешивают до однородного состояния. Приготовленный ОНЭЦР перекачивают в специальные емкости, где его можно хранить до момента закачивания в скважину (в течение нескольких суток).

Наличие межфазных пленок по границе раздела фаз блокирует центры кристаллизации и сдерживает рост кристаллов новообразований, благодаря чему приготовленный заранее ОНЭЦР в течение длительного времени сохраняет свои технологические параметры, подобранные первоначально в соответствии с условиями цементирования.

К числу технологических особенностей спуска и цементирования обсадных колонн в скважинах, пробуренных с использованием растворов на углеводородной основе, следует отнести возможность значительного роста гидродинамических давлений в скважинах как в процессе спуска колонн, так и при цементировании. Это обусловлено увеличением предельных напряжений сдвига буровых растворов в скважине, которые могут достигать 100 Па и более и способны вызывать гидроразрыв пластов.

8.4. Нефтецементные тампонажные растворы

Особое место среди тампонажных растворов занимают нефтецементные, состоящие из цемента и нефти или дизельного топлива. Основные преимущества таких растворов – несхватываемость при отсутствии воды и высокая прочность камня вследствие взаимодействия с незначительным количеством воды (20–25 %). В процессе проникновения в водопроводящие каналы раствор быстро густеет и, выделяя нефть (или другую основу – дизельное топливо, керосин и др.), вступает во взаимодействие с водой, образуя прочный камень.

При смешении нефцецементного раствора с водой масса очень быстро теряет подвижность, превращается в комки и камень с выделением почти всего количества нефтепродукта. Для увеличения подвижности раствора и лучшего отмыва нефтепродукта применяют высокодействующие поверхностно-активные вещества; кубовый остаток этилового эфира ортокремниевой кислоты, крезол, димеру, асидол, нафтенат кальция. Менее дефицитен крезол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, используемый нефтяной промышленностью в качестве селективного растворителя.

Повышенное содержание нефтепродукта и ПАВ делает смесь более подвижной, длительное хранение нефцецементного раствора с дизельным топливом в присутствии кубового остатка (КОС) снижает растекаемость смеси. Количество нефтепродукта принимают обычно равным 40–50 % от массы цемента.

Крезол по воздействию на нефцецементные растворы несколько отличается от кубового остатка, хотя во многом их свойства совпадают. При добавлении до 1 % крезола подвижность нефцецементного раствора возрастает, при больших количествах – снижается. В течение 1–8 ч хранения крезол способствует некоторому увеличению подвижности раствора. В процессе продолжительного хранения раствора (до 5 мес.) наблюдается незначительное расслоение раствора и выделение нефтепродукта. В присутствии крезола подвижность нефцецементных растворов с увеличением температуры увеличивается. При смешении с горячей водой эти растворы быстро густеют до нетекучего состояния и по мере соединения с водой интенсивно выделяют нефтепродукт. При соединении с 30–35 % воды смесь освобождается от 90–95 % нефтепродукта, превращаясь в густую массу и затем в камень.

Нефцецементные растворы (без воды) не схватываются при температурах выше 200 °С и давлении 70 МПа. Однако замещение 20 % нефтепродукта водой приводит к тому, что растворы быстро густеют уже при температуре 120 °С и давлении 30 МПа и схватываются за 20–30 мин.

На основе нефцецементных растворов введением в них ускорителя могут быть приготовлены быстросхватывающиеся смеси для ликвидации поглощения в скважинах. Эти растворы при отсутствии воды не схватываются. Вода способствует быстрому их загустеванию, а ускоритель – схватыванию. Ускорителями сроков схватывания могут быть кальцинированная сода, гипс и др. В отдельных случаях в нефцецементные растворы можно вводить наполнители (песок, глину), улучшающие тампонажные и механические свойства раствора.

Как обычные (водные), так и нефцецементные растворы проникают в пласты только по трещинам и практически не проникают в поры пластов.

Частично схватывающаяся нефцецементная масса интенсивно разрушается при действии на нее серной кислоты. Последняя, реагируя с нефте-

продуктом, вытесняет его и, получив доступ к цементным частицам, вступает с ними во взаимодействие. В результате происходит сильный саморазогрев с выделением газа, образуются двухводный гипс, сульфоалюминат кальция и другие сульфаты. Возникновение этих соединений сопровождается значительным увеличением объема цементной массы и способствует ее быстрому разрушению.

Нефтецементные образцы быстро разрушаются от действия серной кислоты 10–25 %-ной концентрации. Интенсивность разрушения их зависит от количества воды, прореагировавшей с цементом, концентрации кислоты и условий прохождения реакции.

Солянокислотные обработки могут быть применены в скважинах, где водяные пропластки близко расположены к нефтяным. У последних разрушение частично схватившегося камня из нефтецементного раствора произойдет интенсивно; у водяных пластов, где повышено количество воды, должен образоваться качественный тампон.

Глава 9

ТАМПОНАЖНЫЕ ПАСТЫ

9.1. Глинистые пасты

Тампонажные пасты готовят на глинистой основе или на основе неорганических вяжущих веществ. Пасты на глинистой основе представляют собой высоковязкие тампоны, которые применяют для проведения тампонажных работ по снижению интенсивности поглощения с последующим закачиванием БСС или как самостоятельные изолирующие смеси при низкой интенсивности поглощения. Пасты на основе неорганических вяжущих веществ являются твердеющими и со временем превращаются в тампонажный камень достаточной прочности. Ниже описаны пасты, наиболее широко применяющиеся при изоляционных работах.

Вязкая тампонажная паста (ВТП)

ВТП обладает повышенной пластической прочностью приготавливается с помощью цементировочного агрегата (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Свойства вязкой тампонажной пасты

Массовые доли, %				Плотность, кг/м ³	Условия вязкости, с	СНС _{1/10} , Па	Водоотдача за 30 мин, см ³	Толщина глинистой корки, мм
Бентонит	Вода	Добавка						
13	87	CaCl ₂	0,5	1 080	40	6–7,5	30	4
60	40	CaCl ₂	1,5	1 280	46	7,5/9	30	7
60	40	цемент	0,5	1 280	125	6,9/6,9	44	1

ВТП применяется для изоляции мелких поглощающих каналов, для оценки поглощающей способности скважины и выбора последующего направления ведения изоляционных работ и для определения возможности перехода на промывку скважин глинистым раствором.

Гипаноглинистая паста (ГГП)

ГГП получается при смешивании глинистого раствора, приготовленного на 15–20%-ном растворе хлорида кальция, с раствором гипана 8–10 %-ной концентрации. В раствор добавляют наполнитель из расчета 20–30 кг на 1 м³ раствора. На буровой смесь готовят с применением двух ЦА. В емкости

первого агрегата готовят минерализованный буровой раствор с наполнителем, а в емкости второго заливают гипан. Агрегат с буровым раствором начинает закачивание первым, а затем оба агрегата одновременно закачивают равные объемы компонентов смеси в скважину через тройник. Смесь продавливается в зону поглощения при закрытом превенторе, при этом в стволе оставляется столб смеси, превышающий мощность пласта не менее чем на 10 м. На 4–6 м³ гипана расходуется 5–6 м³ бурового раствора и 100–150 кг наполнителя. Термостойкость смеси до 180 °С.

Полиакриламидглинистая паста (ПГП)

ПГП образуется при смешивании 1%-ого раствора полиакриламида с минерализованным глинистым раствором в соотношении 1:3. Вязкость глинистого раствора должна быть не более 45 с по СПВ-5. Компоненты смеси с помощью двух ЦА подаются в тройник, а затем по колонне бурильных труб нагнетаются в зону поглощения.

Соляроцементная паста (ПТЦ)

ПТЦ получается при смешивании в тройнике-смесителе цементного раствора на водной основе плотностью 1800 кг/м³ и соляроцементного раствора плотностью 1 200–1 450 кг/м³. При смешивании указанных растворов в соотношении 0,6:1,3 получают пасты с пластической прочностью 1,8–2 кПа, а при смешивании в соотношении 0,5:0,9 пластическая прочность достигает 5 кПа. Сроки схватывания смеси регулируются добавками хлористого кальция. Соотношение объемов исходных растворов контролируется по их одновременному расходу.

Цементоглинистая паста (ПТЦГ)

Паста ПТЦГ готовится путем смешивания в тройнике-смесителе цементного раствора на водной основе и соляроглинистого раствора. Плотность цементного раствора 1840 кг/м³, а растекаемость 18–20 см, плотность соляроглинистого раствора 1240–1260 кг/м³. Сроки схватывания ПТЦГ регулируются добавлением ускорителей схватывания:

Количество CaCl ₂ , % от Массы цемента.....	–	3	5	7	10
Сроки схватывания, ч-мин:					
Начало.....	5–20	3–40	2–30	2–00	1–30
Конец.....	8–30	5–20	3–20	3–10	3–00

Начальная пластическая прочность тампонажной пасты зависит от соотношения объемов перемешиваемых растворов и плотности солярогли-

нистого раствора, как и рост его плотности. Хорошую прокачиваемость по бурильным трубам и высокую эффективность при тампонировании зон интенсивных поглощений имеют пасты с начальной пластической прочностью 1,8–2,5 кПа.

Глиноцементная паста с сернокислым глиноземом (ГЦПСГ)

Эта паста представляет собой нерастекающуюся массу, которая при перемешивании приобретает пластическую прочность 0,8–8,3 кПа. После прекращения перемешивания прочность структуры интенсивно растет. Смесь рекомендуется при поглощениях свыше 20–30 м³/ч. при большой интенсивности поглощения рекомендуется периодически прекращать закачивание продачной жидкости на 10–15 мин. После начала поступления смеси в пласт.

Таблица 9.2

Свойства глиноцементной пасты с сернокислым глиноцементом

Добавки на 100 кг цемента			Плотность кг/м ³	Пластическая прочность че- рез 60 мин перемешива- ния, кПа	Скорость вос- становления структуры, кПа/мин	Прочность на сжатие через 1 сутки, МПа
бентонит, кг	сульфат алюминия, кг	вода, м ³				
200	30	0,75	1 760	3,8	0,35	2
300	30	0,9	1 670	2,2	0,27	3
400	30	1,05	1 650	1,4	0,18	2,3
500	30	1,2	1 680	1,6	0,22	1,4
200	60	0,85	1 700	1,8	0,15	2,1
300	60	0,95	1 670	4,8	0,14	2,5
400	60	1,1	1 640	6,3	0,7	1,4
500	60	1,25	1 620	3,6	0,11	1,7

Для начала операции цемент и глинопорошок затаривают равномерно в бункер цементосмесительной машины, а сернокислотный глинозем растворяется в воде затворения, концентрации последнего контролируют по плотности раствора. После затворения тампонажную пасту закачивают в зону поглощения непосредственно по стволу скважины до глубины 2 000 м. Рецептуры этих паст и соответствующие им свойства приведены в табл. 9.2.

Глиноцементная паста с полиакриламидом (ГЦПАА)

Эта паста представляет собой высокоструктурированную нерастекаемую тампонажную смесь плотностью 1 330–1 400 кг/м³ с высокой пластической прочностью. Смесь получают непосредственно в скважине при одновременной подаче в соотношении 1:1 цементного раствора плотно-

стью 1 500 кг/м³, затворенного на водном растворе полиакриламида концентрации 0,25–0,3 %, и глинистого раствора с условной вязкостью 45 с по СПВ-5. Цементный раствор подается в бурильные трубы, а глинистый раствор – в затрубное пространство.

9.2. Полимерцементные пасты

Метасоцементная паста (МЦП). Паста МЦП получается путем ввода водно-щелочного раствора метаса концентрации 10–15 % в цементную суспензию приготовленного на водном растворе хлористого кальция. Состав и свойства метасоцементных паст приведены в табл. 9.3

Таблица 9.3

Свойства метасоцементной пасты

Массовые доли в смеси с		В/Ц	Густота, мм (ГОСТ 310.3–76)	Сроки схватывания, ч- мин
0,4	5	33	2–50	4–05
0,25	5	6	3–00	6–10
0,5	10	9	2–50	3–50
0,76	10	12	1–20	3–20

При растекаемости цементного раствора более 19 см по конусу АЗНИИ в смесь следует вводить 2 % глинопорошка от массы сухого цемента или наполнителя. Приготавливают МЦП следующим образом. В емкость первого ЦА наливают воду и растворяют в ней кальцинированную соду, после чего засыпают туда метас и растворяют его посредством круговой циркуляции, периодически измеряя вязкость водно-щелочного раствора. По достижении необходимой вязкости циркуляцию прекращают.

Цементный раствор затворяют на водном растворе хлористого кальция во втором ЦА и закачивают его в бурильные трубы одновременно с закачиванием щелочного раствора метаса.

Гипаноцементная паста (ГЦП)

ГЦП образуется путем смешивания цементного раствора, приготовленного на водном растворе хлористого кальция, с цементным раствором, содержащим раствор гипана 10%-ной концентрации, при следующем соотношении компонентов в масс, ч.: портландцемент 100, гипан 0,7–1, хлорид кальция 3–5, вода 50–60. Состав и свойства ГЦП приведены в табл. 9.4.

Свойства гипсоцементной пасты

Массовые доли в смеси с цементом,		В/Ц	Пластическая прочность, кПа	Сроки загустевания, ч-мин	Сроки схватывания, ч-мин	
10 %-ный раствор гипана	хлористый кальций				начало	конец
0,9	3,5	0,5	4,5	0–40	2–35	3–45
1	3,5	0,6	2,5	1–20	3–30	4–45
1	3,5	0,6	4	1–00	2–50	4–20
1	5	0,6	2,2	0–40	2–45	3–45

Следует учитывать, что при введении гипана в цементный раствор, содержащий более 2 % хлористого кальция, могут возникнуть затруднения вследствие образования в растворе отдельных полимерных сгустков,

Полиакриламидцементная паста (ПАЛЦП)

Эта паста готовится путем смешивания цементной суспензии на водном растворе полиакриламида и цементной суспензии на основе водного раствора хлористого кальция при следующем соотношении компонентов в масс, ч: портландцемент 100, ПАА (основное вещество) 0,14–0,2, хлористый кальций 3,5–5, вода 55–60. Состав и свойства ПААЦП с содержанием ПАА ОД 5 % от массы цемента приведены в табл. 9.4.

ПААЦП можно также приготовить на основе гидролизованного полиакриламида путем впрыскивания водно-щелочного раствора ПАА 2,5–3 %-ной концентрации в цементную суспензию на водном растворе хлористого кальция при следующем соотношении компонентов в масс, ч: портландцемент 100, ПАА (основное вещество) 0,05–0,2, сода кальцинированная 0,012–0,05, хлористый кальций 3,5–5, вода 45–50.

Состав и свойства ГЦПААЦП приведены в табл. 9.4.

Содовый компонент повышает активность ПАА и закупоривающие свойства пасты. При необходимости в пасты ПААЦП и ГЦПААЦП можно добавить до 1–2 % наполнителей.

9.3. Ликвидационное тампонирование

Ликвидационное тампонирование предназначено: для герметизации водоносных пластов от вредных примесей промывочных и других жидкостей или перетока вод из одного пласта в другой; для герметизации пластов полезных ископаемых от грунтовых вод и газа. Нередки случаи, когда в результате перетока подземных вод из водоносных горизонтов или по-

верхностных водоемов через незатампонируемые скважины происходит затопление горных выработок вместе с оборудованием. Такие затопления иногда заканчиваются обрушениями, человеческими жертвами. Поэтому в соответствии с инструкцией Мингео СССР для предотвращения загрязнения и истощения подземных вод, предотвращения затопления будущих горных выработок все геологоразведочные скважины должны быть после окончания бурения обязательно затампонируемы.

Существует три вида ликвидационного тампонирувания:

- 1) упрощенное;
- 2) обычным способом;
- 3) специальным способом.

Упрощенный способ тампонирувания применяют в том случае, когда в скважине отсутствуют водоносные пласты. Тампонирувания по этому способу производят только на небольшом участке скважины (устанавливается мост) в интервале пласта полезного ископаемого, его кровли и подошвы. Остальная часть скважины заполняется густым глинистым раствором.

Для тампонирувания интервала пласта полезного ископаемого используют обычно тампонажную смесь следующего состава: 60 % цемента, 10 % жидкого стекла, 30 % глинистого раствора.

Обычный способ применяют при наличии в скважине горизонтов со слабыми водопроявлениями или водопоглощениями. При этом способе всю скважину заполняют тампонажной смесью через бурительные трубы. Состав тампонажной смеси: цемент, песок, жидкое стекло, глинистый раствор. При ликвидации мелких скважин участки скальных пород забутовывают щебнем, галькой, битым керном и затем заливают цементным раствором. Глинистые породы (аргиллиты, алевролиты, глинистые сланцы и т. д.) тампонируют глинистыми шариками, приготавливаемыми на поверхности вручную, диаметром на 40 мм меньше диаметра скважины. Шарики забрасывают в скважину на высоту 1–1,5 м, затем их утрамбовывают и снова забрасывают шариками. Такие операции производят до перекрытия всего тампонируемого интервала.

Вместо тампонирувания глинистыми шариками можно тампонирувать глинистыми цилиндрами, приготовленными на специальных прессах и доставленными в скважину в колонковых трубах.

Специальный способ тампонирувания применяют при наличии скважин, пересекающих горные выработки, а также скважин с сильными водопроявлениями и водопоглощениями. Тампонирувание этим способом осуществляют обычно при помощи разделительных мостов, устанавливаемых в подошве и кровле горной выработки или горизонтах с интенсивными водопроявлениями или водопоглощениями. Интервал между разделительными мостами заполняют тампонажной смесью.

Большое внимание при установке мостов следует обратить на выбор тампонажного материала, способного прочно схватываться с горной породой скважины, и места установки моста (обычно на расстоянии 10–15 м от подошвы или кровли пласта).

Перед установкой моста со стенок скважин должна быть удалена глинистая корочка.

Установка моста может приводиться за один и два спуска. В практике разведочного бурения применяют обычно второй способ. Вначале ствол скважины перекрывают специальными пробками или пакерами (деревянными, резиновыми, металлическими), а затем в колонковой трубе в зону тампонирувания доставляется щебень, песок, цемент в соотношении 3,2:1, 7:1 и производят тампонирувание. Этот способ весьма трудоемок.

Способы установки мостов за один спуск менее трудоемким, но их применяют для скважин большого диаметра. К этим способам можно отнести установку металлических пробок для создания искусственных забоев, рассмотренных в курсе «Направленное бурение».

В СКВ ВПО «Союзгеотехника» разработано тампонажное устройство ТУ-1, предназначенное для создания мостов за один спуск. Это устройство представляет собой смеситель, в нижней части которого установлена саморасклинивающаяся деревянная пробка.

С помощью этого устройства установка разделительного моста производится следующим образом. Под давлением продавочной жидкости тампонажная смесь и ускоритель схватывания после перемешивания их в смесителе выдавливают установочную пробку с распорными пружинами и БСС в скважину. После выдавливания пробка расклинивается в скважине, а БСС образует разделительный мост.

При наличии в скважине напорных (фонтанирующих) водоносных горизонтов скважину тампонируют с герметизатором или вначале нагнетают утяжеленный глинистый раствор, а затем приступают к тампонируванию.

В качестве тампонажной смеси в некоторых партиях применяют, отверждаемы глинисты раствор (ОГР).

Глава 10

ЦЕМЕНТИРОВОЧНЫЕ АГРЕГАТЫ И ЦЕМЕНТНОСМЕСИТЕЛЬНЫЕ МАШИНЫ

(по материалам А. И. Булатова)

Ежегодно в России проводится более 20 тыс. цементирований нефтяных и газовых скважин. Этот процесс осуществляется комплексом специального оборудования, которое расставляют в соответствии с заранее разработанной схемой. Одна из таких схем расстановки и обвязки оборудования для случая, когда для приготовления необходимого для цементирования раствора требуется 40–60 т сухого тампонажного материала, показана на рис. 10.1.

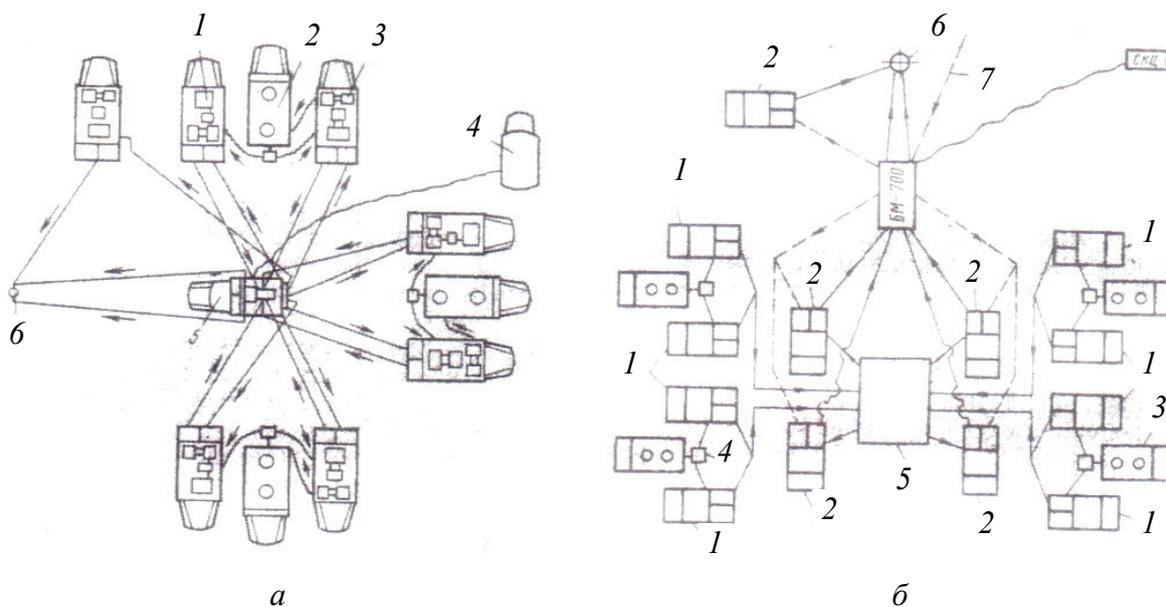


Рис. 10.1 Схемы расстановки и обвязки оборудования при цементировании скважин: *а*: 1 – цементировочные агрегаты ЗЦА-400А; 2 – цементно-смесительные машины 2СМН-2Г; 3 – цементировочные агрегаты ЦА-320М; 4 – станция контроля цементирования СПЦ-2М; 5 – блок манифольда 1БМ-700; 6 – цементировочная головка; *б*: 1 – цементировочный агрегат ЦА-320; 2 – цементировочный агрегат ЗЦА-400А; 3 – цементно-смесительная машина СМН-20; 4 – бак для затворения цемента; 5 – усреднительная емкость; 6 – цементировочная головка; 7 – линия подачи продавочной жидкости к ЦА

Схема расстановки оборудования с использованием усреднительной (для «усреднения» параметров тампонажного раствора) емкости приведена на рис 10.1, б.

10.1. Цементировочные агрегаты

Цементировочные агрегаты предназначены для нагнетания тампонажного раствора и продавочной жидкости в скважину, а также для подачи затворяющей жидкости в смесительное устройство при приготовлении раствора. Кроме того, они используются для промывки и продавки песчаных пробок, опрессовки труб, колонны, манифольдов, гидравлического

Цементировочные агрегаты, как правило, выполняются самоходными и монтируются на шасси грузовых автомобилей; однако имеются агрегаты в специальном исполнении (на санях, гусеничном ходу, в блочном исполнении) для использования в различных условиях.

Рассмотрим конструкции и технические характеристики некоторых цементировочных агрегатов.

Техническая характеристика цементировочного агрегата ЦА-320М

Тип агрегата: передвижной на шасси автомобиля	
Максимальное давление при подаче 29 л/с, МПа.....	32
Максимальная подача при давлении 4МПа, л/с.....	23
Габаритные размеры агрегата, мм:	
длина.....	10 425
ширина.....	2 650
высота.....	3 225
Общая масса агрегата, включая снаряжение (заправку), кг.....	1 7500
Наибольшая мощность, кВт.....	177
Цементировочный насос 9Т	
Тип горизонтальный, двухпоршневой, двустороннего действия	
Гидравлическая мощность, кВт.....	93
Передаточное число глобоидальной передачи.....	20,5
Ход поршня, мм.....	250
Вспомогательный двигатель	
Модель ГАЗ-51А	
Максимальная мощность, кВт.....	52
частота вращения вала двигателя, об/мин.....	280
Водоподающий насос 1В	
Вертикальный, трехплунжерный, одностороннего действия	
Диаметр плунжера, мм.....	125
Ход плунжера, мм.....	170
Частота вращения коленчатого вала, об/мин.....	140
Подача насоса, л/с.....	13
Давление, МПа.....	1,5
Включенная передача.....	II
Вместимость:	
мерного бака м ³	6,4 (две полости по 3,2 м ³)
цементного бачка.....	0,25
Условный диаметр проходного сечения приемных трубопроводов насосов 9Т и 1В, мм.....	100

Цементировочный агрегат ЦА-32.0М (рис.10.2). Оборудование агрегата смонтировано на шасси КрАЗ-257 подъемностью 10–12 т, оснащенного четырехтактным двигателем внутреннего сгорания. На шасси автомобиля устанавливаются рамы, на которых монтируется оборудование: двухпоршневой насос 9Т, вертикальный трехплунжерный насос 1В и двигатель ГАЗ-51А, с коробкой передач для его привода, защитный кожух насоса 9Т, мерный бак, трубопроводы и арматура и т. д. Режим работы агрегата приведен в табл.10.1

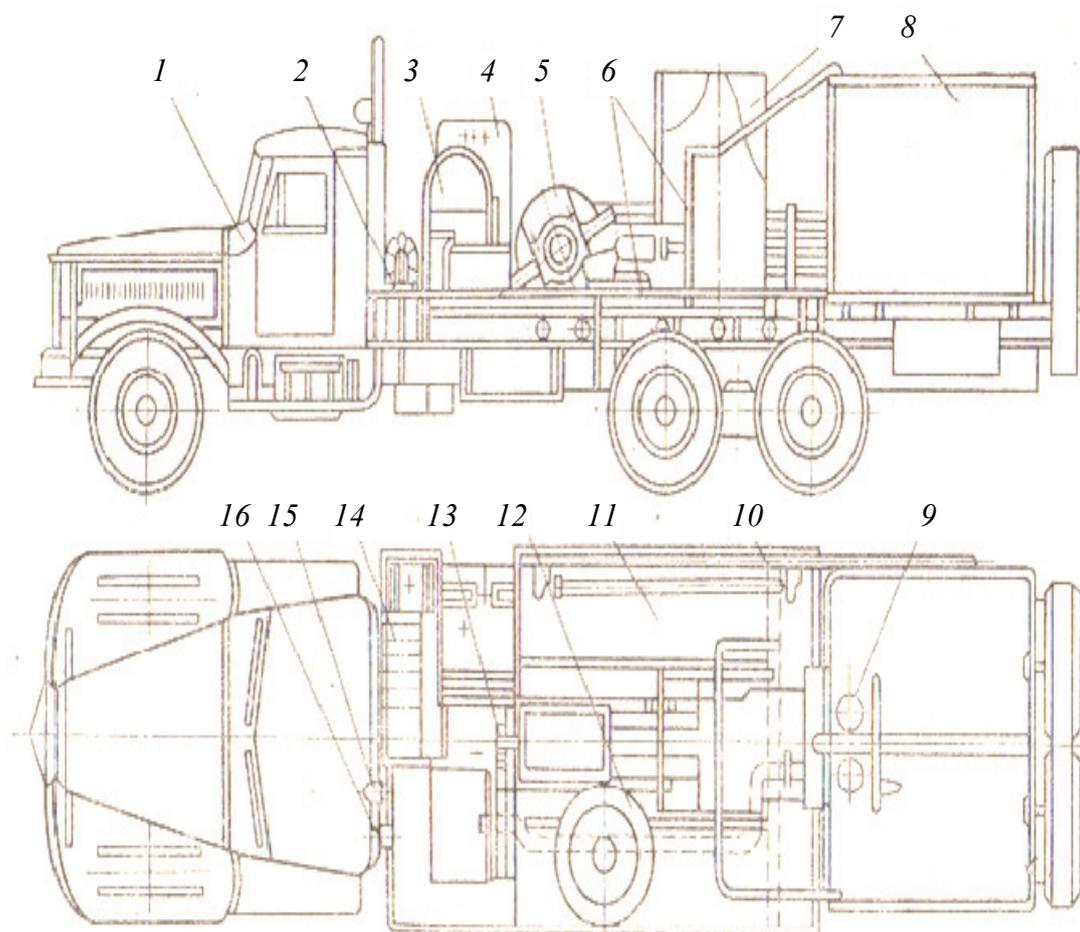


Рис. 10.2. Цементировочный агрегат ЦА-320М: 1 – кабина; 2 – коробка отбора мощности; 3 – насос Ш; 4 – двигатель ГАЗ-51; 5 – двухпоршневой насос 9Т; 6 – обвязка агрегата; 7 – защитный кожух насоса 9Т; 8 – мерный бак; 9 – донные клапаны; 10 – гибкий металлический шланг; 11 – платформа агрегата; 12 – цементомешалка; 13 – карданный вал; 14 – шарнирные колена; 15 – фара и электрооборудование; 16 – выхлопная труба

На нагнетательных трубопроводах насосов 9Т и 1В установлены манометры, а у насоса 9Т, кроме того, предохранительный клапан.

Режим работы агрегата ЦА-320М

Режим работы агрегата	Частота вращения вала двигателя об/мин	Включенная передача	Частота вращения коренного вала насоса, об/мин	Давление (МПа) при диаметре втулки, ММ			Подача (л/с) при диаметре втулки, мм		
				100	115	127	100	115	127
На максимальную подачу	1 700	II	28	30,5	22,5	18,2	3,0	4,1	5,1
	1 700	III	54	15,9	11,7		5,8	7,9	9,8
	1 700	IV	83	10,26	7,6 1		9,0	12,2	15,1
	1 700	V	125	6,9	5,0	4,0	13,5	18,3	23,0
На максимальное давление	1 600	II	27	32,0	23,0	18,5 10,7	2,9	4,0 7,0	4,9
	1 500	III	48	18,0	13,4 8,7		5,2		8,7
	1 500	IV	73	11,7		7,0	7,9	10,7	13,3
	1 500	V		7,8	5,8	4,7	11,9	16,1	20,0

Приемная линия насоса 9Т с помощью установленного на ней трехходового крана позволяет забирать жидкость из мерного бака и цементного бачка, устанавливаемого, как правило, на земле. В нижней части мерного бака установлены донные клапаны, которые позволяют соединить одну или другую половину бака с небольшой дополнительной камерой, соединенной с приемными трубопроводами обоих насосов. Мерные баки оснащены замерными рейками с ценой деления 0,1 м³.

Основным узлом агрегата является цементирувочный насос 9Т (рис. 10.3). Это горизонтальный, поршневой, двухцилиндровый насос двустороннего действия. Он предназначен для закачки и продавки тампонажного и бурового растворов в скважину.

Водоподающий насос 1В вертикальный, трехплунжерный, предназначен для подачи жидкости в гидровакуумное смешительное устройство при приготовлении раствора.

Трансмиссионный вал насоса (рис. 10.4) приводится во вращение от двигателя ГАЗ-51А через цепную муфту, а с трансмиссионного вала на коленчатый вал насоса вращение передается цилиндрическими зубчатыми колесами.

Гидравлическая часть насоса состоит из чугунной клапанной коробки с установленными в ней тремя всасывающими и тремя нагнетательными клапанами.

Для соединения нагнетательной линии агрегата с устьем скважины служит разборный трубопровод, состоящий из труб высокого давления и шарнирных колен.

Вода поступает из водопровода в одну из половин мерного бака, из которого она подается в цементосмеситель, где смешивается с цементом и

образует цементный раствор, который поступает в цементный бачок и оттуда насосом 9Т в скважину.

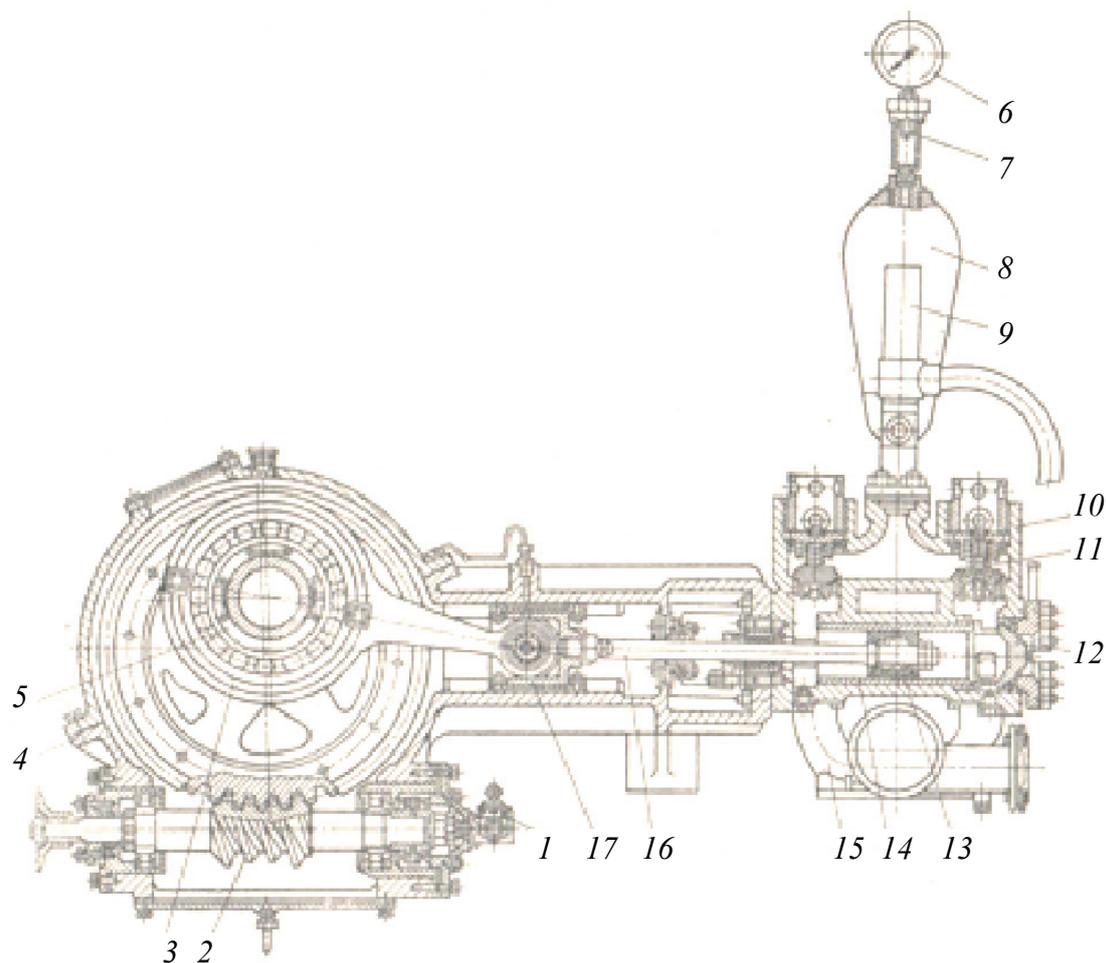


Рис. 10.3. Цементирующий насос 9Т: 1 – коловратный насос; 2 – глобоидный червяк; 3 – шатун; 4 – станина; 5 – разъемный вкладыш; 6 – манометр; 7 – разделитель; 8 – коллектор нагнетательный; 9 – предохранительный клапан; 10 – клапанная коробка; 11 – клапан; 12 – коронка нажимная; 13 – поршень; 14 – втулка цилиндра; 15 – коллектор всасывающий; 16 – шток; 17 – крейцкопф

По окончании закачки цементного раствора водоподающий насос останавливают, мерный бак быстро отключают от промышленного водопровода, подключают к заранее подготовленному трубопроводу бурового раствора и заполняют раствором с помощью бурового насоса.

Буровой раствор закачивают буровым насосом в одну из половин мерного бака. В это время из второй половины мерного бака буровой раствор забирают насосом 9Т и подают в скважину. Для обеспечения нормальной работы агрегата необходимо, чтобы наполнение мерного бака проводилось быстрее, чем выкачивание жидкости при работе.

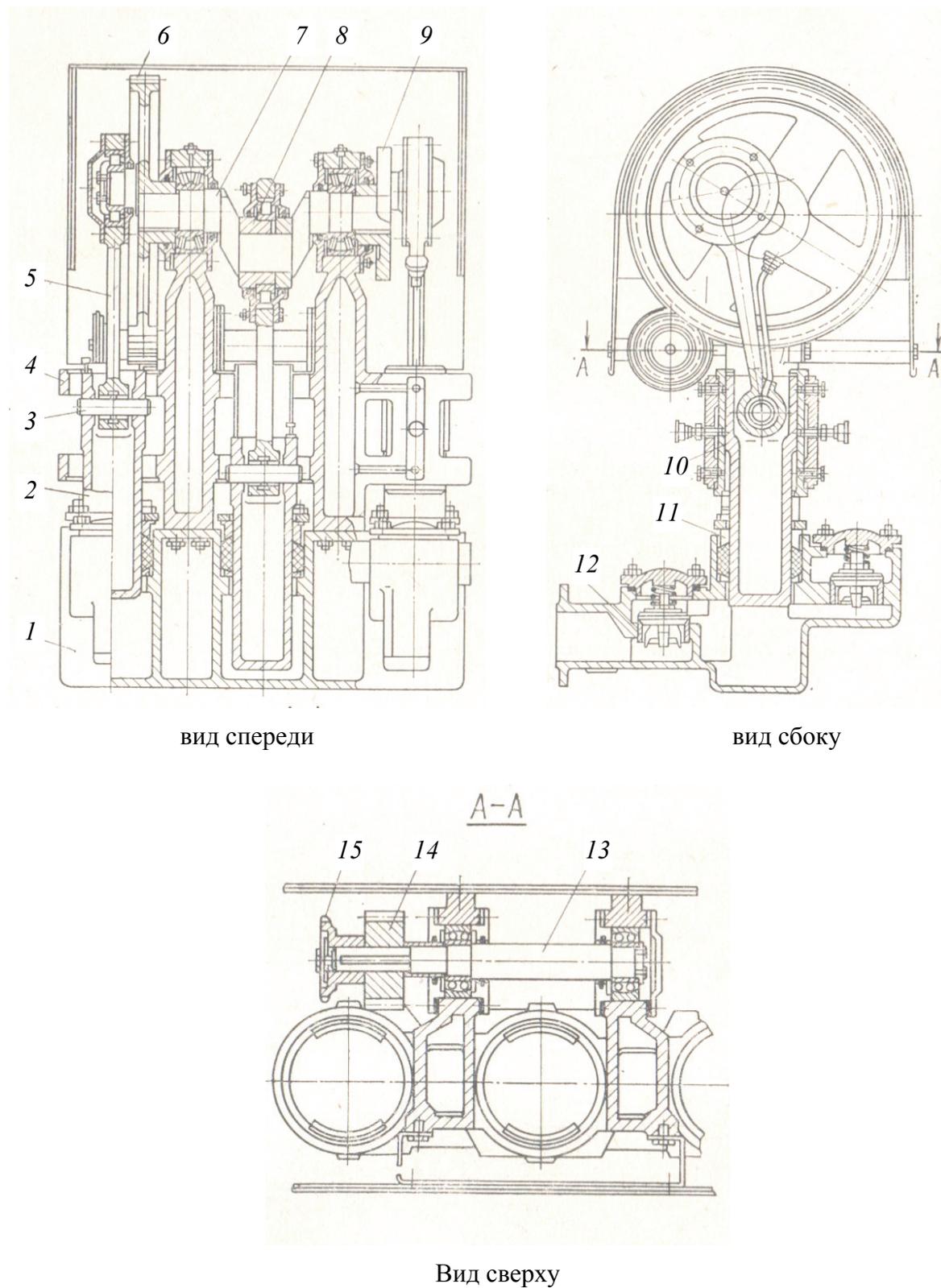


Рис. 10.4. Водоподающий насос 1В: 1 – клапанная коробка; 2 – плунжер; 3 – палец крейцкопфа; 4 – станина; 5 – шатун; 6 – зубчатое колесо; 7 – коленчатый вал; 8 – разрезной вкладыш; 9 – кривошип; 10 – накладка; 11 – сальник; 12 – клапан; 13 – трансмиссионный вал; 14 – шестерня; 15 – полумуфта цепная

Цементировочный агрегат ЗЦА-400А (рис. 10.5) имеет специальный двигатель и четырехскоростную коробку передач для привода трехцилиндрового цементировочного насоса 11Т, расположенные на платформе агрегата, и предназначен для нагнетания в скважину жидкой смеси при цементировании, гидроразрыве пластов и других работах (табл. 10.2). Агрегат ЗЦА-400А состоит из следующих основных узлов, смонтированных на общей раме: трехпоршневого насоса двойного действия, силовой установки, коробки передач, промежуточного вала, редуктора, манифольда, мерного бака. Он не оснащен водоподающим насосом.

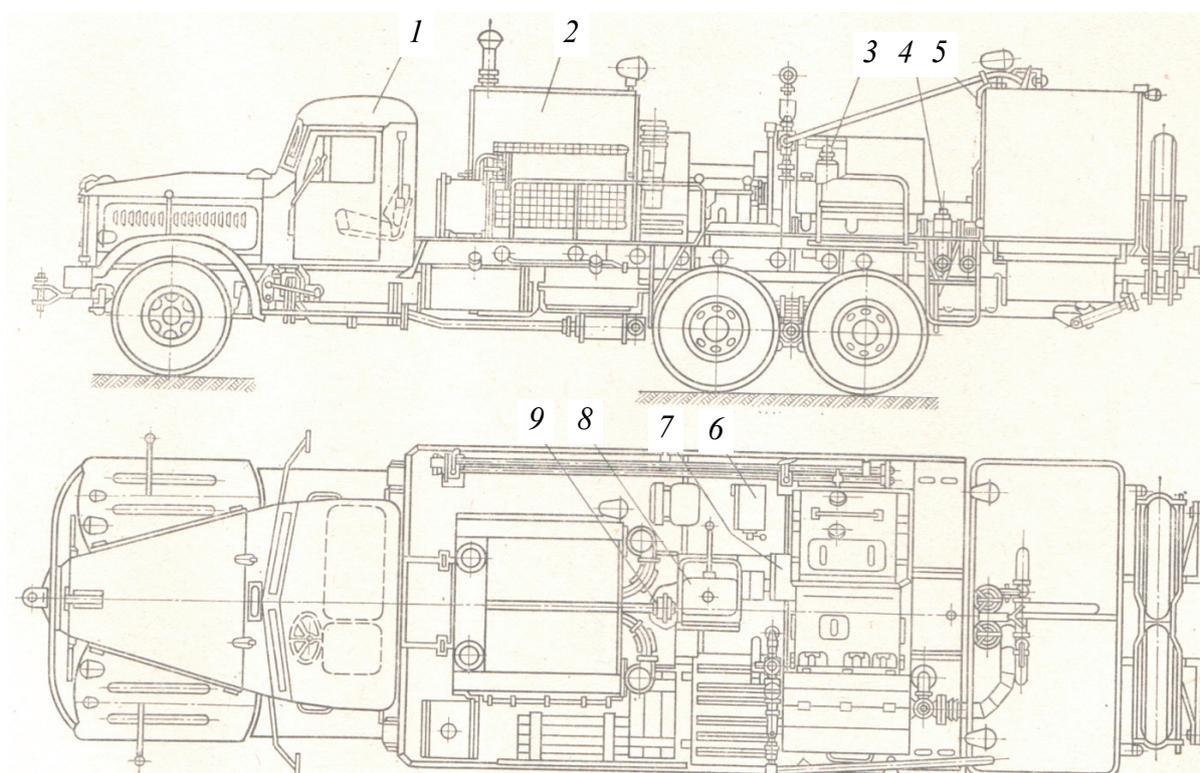


Рис. 10.5. Цементировочный агрегат ЗЦА-400А: 1 – кабина; 2 – силовая установка; 3 – насос; 4 – манифольд; 5 – мерный бак; 6 – пост управления; 7 – редуктор с муфтой; 8 – коробка передач; 9 – промежуточный вал

Таблица 10.2

Режим работы агрегата ЗЦА-400А

Включенная передача	Частота вращения ко- ренного вала насоса, об/мин	Давление (МПа) при диа- метре втулки, мм			Подача (л/с) при диаметре втулки, мм		
		110	125	140	110	125	140
1	43,2	40	30	23,5	6,6	8,8	11,2
2	62	27,5	21	16,2	9,5	12,6	16,1
3	91,8	18,5	14	11	14,1	18,6	23,8
4	127	13,5	10	8	19,5	25,8	33,0

Манифольд агрегата состоит из приемных и нагнетательных линий с установленными на них пробковыми кранами диаметрами 25,4; 50,8; 101,6 и 127 мм, предохранительным клапаном гвоздевого типа, компенсатора и манометра на давление 60 МПа с масляным разделителем.

Мерный бак вместимостью 6 м³ разделен на две равные части и имеет донные клапаны.

Цементировочный насос 11Т, установленный на агрегате, имеет три горизонтальных цилиндра, в которых работают поршни (рис. 10.6).

Основные технические данные цементировочного агрегата ЗЦА-400А

Тип агрегата.....	Передвижной, и шасси автомобиля
Максимальное давление при подаче 2,9 л/с, МПа.....	40
Максимальная подача при давлении 4 МПа, л/с.....	33
Габаритные размеры агрегата, мм:	
длина.....	10 770
ширина.....	2 900
высота.....	3 270
Общая масса агрегата, включая снаряжение (заправку), кг.....	22 500
Монтажная база	
Трехосный грузовой автомобиль.....	КрАЗ-257
Грузоподъемность автомобиля, т.....	10–12
Двигатель автомобиля:	
модель.....	ЯМЗ-238
максимальная частота вращения вала двигателя, об/мин.....	2 100
наибольшая мощность, кВт.....	177
Цементировочный насос 11Т Трехцилиндровый, горизонтальный, двойного действия гидравлическая мощность, кВт.....	
ход поршня, мм.....	220
наибольшее число двойных ходов в 1 мин.....	127
Манифольд и прочее оборудование	
Вместимость мерного бака, м ³	6
Условный диаметр проходного сечения трубопровода, м:	
приемного.....	125
раздаточного.....	100
нагнетательного.....	50
Общая длина разборного трубопровода, мм.....	22 000
Номинальная мощность двигателя В2-500А-С2 при 1800 об/мин, кВт.....	368
Наибольший крутящий момент при 1 100–1 200 об/мин, Н м.....	2 250
Эксплуатационная мощность при 1 600 об/мин, кВт.....	344
Устойчивая частота вращения вала двигателя на холостом ходу, об/мин.....	600
Коройт передач 4КПм	
Наибольшая передаваемая мощность при 1 800 об/мин, кВт.....	368
Число ступеней.....	4
Передаточные числа для передач:	
I.....	4,66
II.....	3,26
III.....	2,2

Основной гидравлической частью насоса являются три клапанные коробки, крепящиеся к станине.

Поршни насосов и втулки предусмотрены сменными с диаметрами 110, 125, 140 мм, в результате обеспечивается работа при давлениях соответственно 40, 30 и 23,5 МН/м².

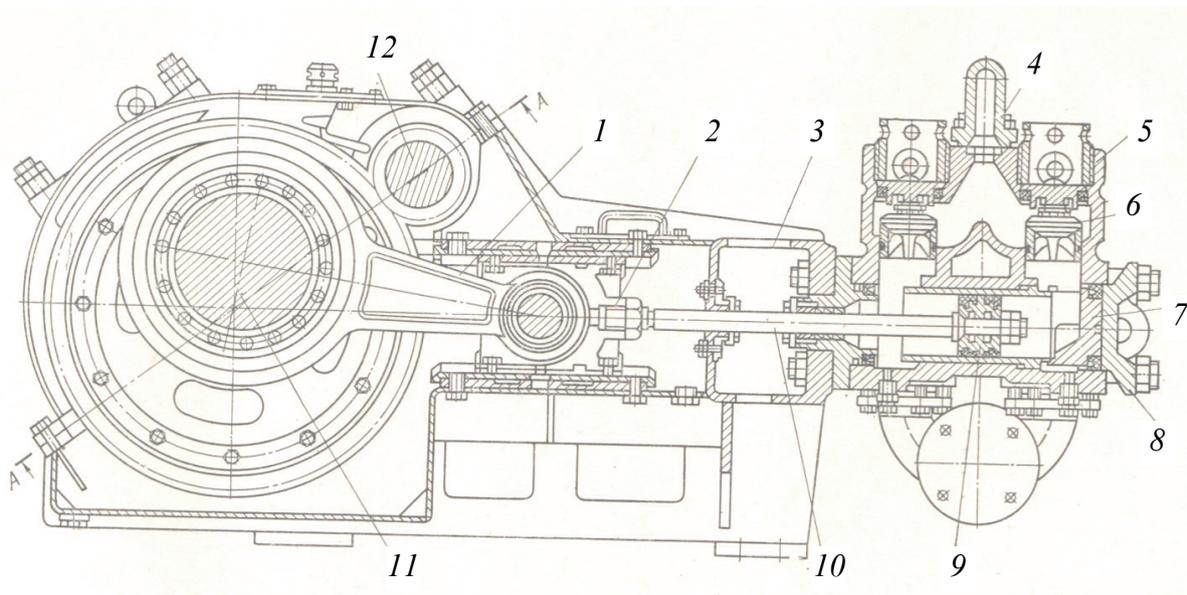


Рис. 10.6. Насос 11Т: 1 – шатун; 2 – крейцкопф; 3 – станина; 4 – коллектор; 5 – клапанная коробка; 6 – клапан; 7 – нажимная коробка; 8 – цилиндрическая крышка; 9 – поршень; 10 – шток; 11 – коренной вал; 12 – трансмиссионный вал

В манифольд агрегата входят приемный, нагнетательный и раздающий трубопроводы. Приемный трубопровод насоса ИТ оборудован трехходовым краном и позволяет принимать жидкость из мерной емкости агрегата и цементного бачка, расположенного на земле. Раздающий трубопровод также имеет трехходовой кран. Нагнетательный трубопровод оборудован воздушным колпаком, предохранительным клапаном, манометром с разделителем и проходными кранами высокого давления.

Для набора затворяющей и продавочной жидкостей в задней части агрегата устанавливают мерный бак сварной конструкции, разделенный перегородкой; вместимость бака 6 м³. Внутри каждого отсека (рис 10.7) имеются вертикальные рейки с делениями, цена которых 0,1 м³.

Отсеки первого бака наполняются по трубопроводу, проходящему через днище емкости. На конце каждого из ответвлений установлен проходной кран 2 с коленом 3.

Жидкость можно отбирать насосом отдельно из каждого отсека при открытии клапанов 4. Отстой и промывочная вода сливаются из бака при открытии сливной конусной пробки.

Пульт управления агрегата расположен на его платформе со стороны приводной части насоса и включает в себя рабочее кресло машиниста, рычаги, педали и приборный щиток.

Цементировочный агрегат 4ЦА-100 (рис.10.8).

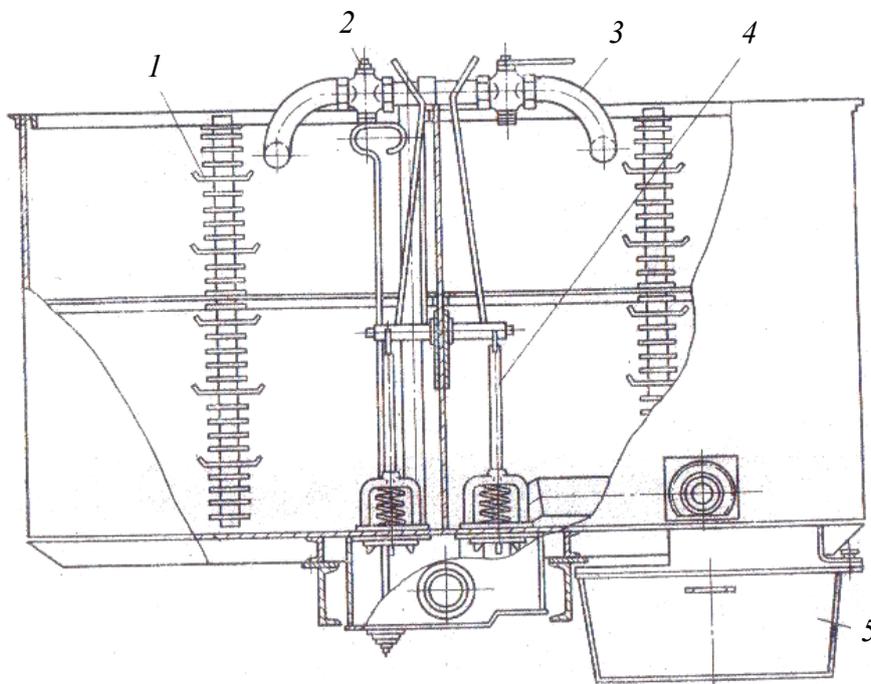


Рис. 10.7. Мерный бак с донными клапанами

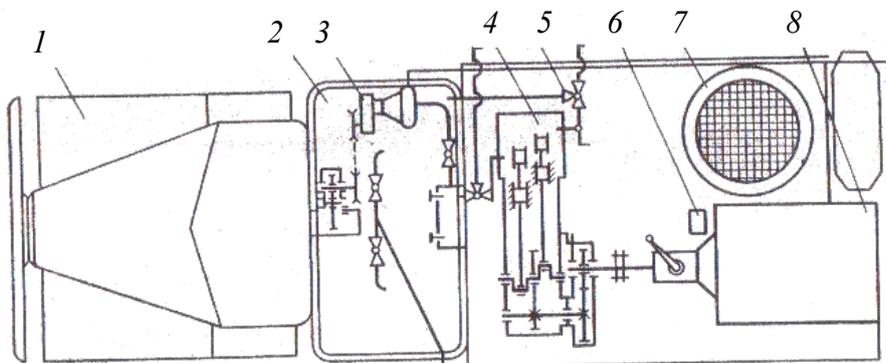


Рис. 10.8. Цементировочный агрегат 4 ЦА – 100

Оборудование смонтировано на шасси трехосного грузового автомобиля. Привод цементировочного насоса осуществляется от силовой установки, расположенной на платформе агрегата, включающей пятискоростную коробку передач и фрикционную муфту. Двигатели силовой установки и автомобиля карбюраторные. На агрегате установлен горизонтальный двухпоршневой цементировочный насос 11ГрЦ и водоподающий насос ЗК-6 с приводом от тягового двигателя автомобиля.

Цементировочные агрегаты в специальном исполнении

Для цементирования скважин в труднодоступных районах разработан комплекс оборудования, состоящий из цементировочного агрегата, цементовозов и смесительного блока. Каждый агрегат представляет единый блок, который можно использовать не только при цементировании скважин, но и для проведения ряда других работ. Смесительный блок может быть использован при цементировании обсадных колонн с помощью буровых насосов, для подачи воды и т. д. (табл. 10.3).

Таблица 10.3

Характеристика агрегатов типа 5ЦА-320

Режим	Частота вращения вала двигателя, об/мин	Включенная передача	Частота вращения вала насоса, об/мин	Диаметр цилиндрической втулки» мм					
				200		115		127	
				Подача насоса, л/с	Давление, МПа	Подача насоса, л/с	Давление, МПа	Подача насоса, л/с	Давление, МПа
Кратковременный (10 % от времени цикла) N – 112,2 кВт N – 105,6 кВт	2 000	II	33,6	3,56	32,0*	4,75	23,0*		
		III	64,2	6,80	16,8	9,08	12,6	11,36	10,0
	1 800	IV	97,5	10,30	11,1	13,79	8,3	17,25	6,6
		V	147 J	15,65	7,3	20,90	5,4	26,16	4,4
		II	30,2	3,20	32,0*	4,27	2,3*	5,34	18,5*
Нормальный N 94,7 кВт	1 500	III	57,7	6,11	17,6	8Д6	13,2	10,21	10,5
		IV	87,8	9,30	11,6	12,42	8,6	18,04	6,9
		V	133,0	14,08	7,6	18,81	5,7		4,6
		II	25,2	2,67	32,0*	3,56	23,0*	4,46	18,5*
		III	48,1	5,09	18,9	6,80	14,2	8,51	11,3
		IV	73,2	7,75	12,4	10,35	9,3	12,96	
		V	110,9	11,75	8,2	15,69	6,1	19,63	4,9

*При этих значениях давления допустима кратковременная работа

Цементированные агрегаты этого типа отличаются друг от друга транспортными базами и способами их доставки к месту проведения работ. Они могут быть смонтированы на раме (5ЦА-320) для транспортирования на внешней подвеске вертолета, на санях (5ЦА-320С), транспортируются тягачом, а также на прицепе с болотными гусеницами (5ЦА-3201) и буксируются болотным трактором СИООБ.

Цементировочные агрегаты типа 5ЦА-320 состоят из силовой установки, включающей двигатель внутреннего сгорания, и пятискоростной коробки передач, цементировочного насоса 9Т, мерного бака емкостью 4 м³, вспомогательного оборудования и пульта управления, смонтированных на транспортной базе; На раме предусмотрены 4 пальца, к которым крепятся тросы для транспортировки агрегата на внешней подвеске вертолета МИ-6.

Цементировочный агрегат 5ЦА-320С отличается от базовой модели агрегата наличием специальных саней, к которым крепится весь агрегат.

Агрегат ЦА-320А (рис. 10.9) отличается от агрегата ЦА-320М наличием водоподающего блока, в который входит центробежный насос, вместо плунжерного насоса 1В. Режимы работы агрегата ЦА-320А приведены в табл.10.4.

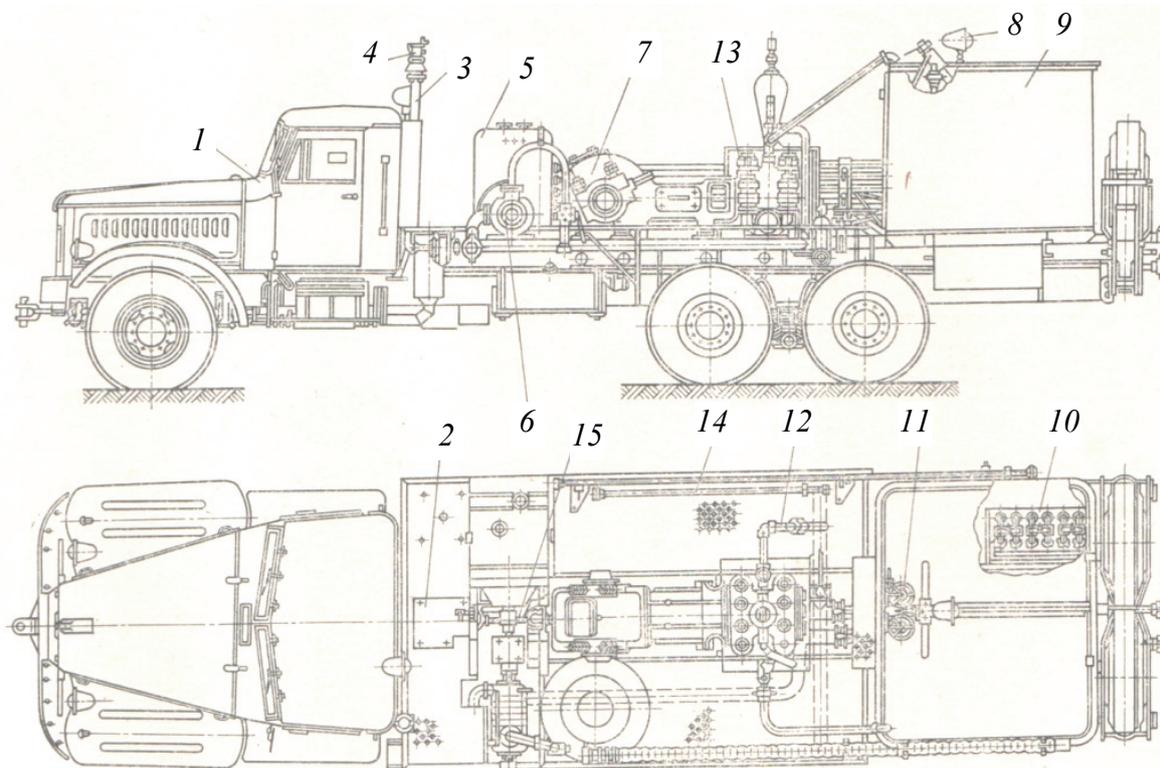


Рис. 10.9. Цементировочный агрегат ЦА-А 320А: 1 – шасси автомобиля; 2 – коробка отбора мощности; 3 – выхлопная труба; 4 – искрогаситель; 5 – двигатель ГАЗ-51А; 6 – центробежный водоподающий насос; 7 –цементировочный насос 9Т; 8 – фара; 9 – мерный бак; 10 – колено гибкого металлического шланга; 11 – донные клапаны; 12 – нагнетательный трубопровод; 13 – кожух ограждения насоса; 14 – труба гибкого металлического шланга; 15 – карданный вал

Таблица 10.4

Режимы работы цементировочного агрегата ЦА-320

Режим	Частота вращения вала двигателя, об/мин	Включенная передача	Число двойных ходов насоса в I мин	Диаметр сменной втулки» мм					
				100		115		127	
				Подача, л/с	Давление, МПа	Подача, л/с	Давление, МПа	Подача, л/с	Давление, МПа
Кратковременный, 10 % от времени цикла (N = 112,2 кВт)	2 000	II	33,6	3,56	32,0*	4,75	23,0*	5,95	18,5*
			84,2	6,80	16,8	9,08	12,6	11,36	10,0
			97,5	10,30	11,1	13,79	8,3	17,25	6,6
			147,8	15,65	7,3	20,90	5,5	26,16	4,4

Режим	Частота вращения вала двигателя, об/мин	Включенная передача	Число двойных ходов насоса в I мин	Диаметр сменной втулки» мм					
				100		115		127	
				Подача, л/с	Давление, МПа	Подача, л/с	Давление, МПа	Подача, л/с	Давление, МПа
При цементировании скважин и других кратковременных операциях ($N = 105,6$ кВт)	1 800	II	30,2	3,20	32,0*	4,27	23,0*	5,34	18,5*
		III	57,7	6,11	17,6	8,16	13,2	10,21	10,5
		IV	87,8	9,30	11,6	12,42	8,6	15,54	6,9
		V	133,0	14,08	7,6	18,81	5,7	23,54	4,5
Длительный ($N = 94,7$ кВт)	1 500	II	25,2	2,67	32,0*	3,56	23,0*	4,46	18,5*
		III	48,1	5,09	18,9	6,80	14,2	8,51	11,3
		IV	73,2	7,75	12,4	10,35	9,3	12,96	7,4
		V	110,9	11,75	8,2	15,69	6,1	19,63	4,9

Пр и м е ч а н и я: 1. Коэффициент подачи 0,9. 2. Категорически запрещается использование первой передачи для привода цементировочного насоса 9Т. 3. При значениях давления, отмечен звездочками, допустима кратковременная работа

Совершенствование цементировочных агрегатов

К основным недостаткам существующих цементировочных агрегатов следует отнести следующее; недостаточную гидравлическую мощность, невысокую работоспособность отдельных узлов (клапанов, поршней и цилиндрических втулок, уплотнений и т. д.), высокую неравномерность давления, ненадежную работу запорной арматуры и гибкого металлического шланга, непригодность к работе при низких температурах, невысокую проходимость шасси автомобиля и некоторые другие.

В настоящее время создан размерный ряд цементировочных агрегатов и цементно-смесительных машин. Введен в действие ГОСТ 20725–75 на типы и основные параметры нефтепромысловых передвижных насосных установок (так будут называться цементировочные и насосные агрегаты). Этим ГОСТом предусмотрено создание трех типов насосных установок: с мерным баком (УНБ), с цистерной для транспортирования рабочей жидкости (УНЦ) и без специального оборудования (УН). Установки насосные с мерным баком (цементировочные агрегаты) будут выпускаться пяти типов, каждая на определенную гидравлическую мощность (73,6; 117,8; 294,4; 463,7 и 910 кВт).

Чтобы получить различные технические характеристики установок одной и той же полезной мощности предусматривается применение в: насосах различных гидравлических блоков. Разработаны и испытаны несколько модификаций установок насосных на 117,8; 294,4 и 463,7 кВт. Основные технические данные установок типа УНБ приведены в табл. 10.5

Техническая характеристика УНБ2-630

Полезная мощность, кВт	434,2
Наибольшее давление, МПа.....	70
Подача при наибольшем давлении, л/с.....	4,8
Наибольшая подача, л/с.....	36
Давление при наибольшей подаче, МПа.....	12
Цементирувочный насос	
горизонтальный,	
трехплунжерный,	
одинарного действия с двумя сменными гидравлическими частями	
на давление 32 и 70 МПа	
диаметры сменных плунжеров, мм.....	80 (для $p = 100$ МПа), 90,110,115,140
Ход плунжера, мм.....	160
Наибольшая частота ходов, об/мин.....	283
Водоподающий блок с центробежным водоподающим насосом ЦНС60-198:	
подача, л/с.....	16,6
наибольшее давление, МПа.....	1,98
подпорный блок с грунтовым центробежным насосом 5ГруЛ-12:	
подача, л/с.....	41,6
наибольшее давление, МПа.....	0,165
Габаритные размеры установки УНБ» - 630, мм	
длина.....	10 420
ширина.....	2 900
высота.....	3 500
Масса, кг.....	22 160

10.2. Цементносмесительные машины

Специальные цементно-смесительные машины предназначены для приготовления цементных растворов при цементировании скважин, различных тампонирующих смесей; они могут быть использованы для приготовления из глинопорошков нормальных и утяжеленных буровых растворов.

С применением этих машин механизмируются трудоемкие работы, повышается качество и стабильность приготовляемых растворов, снижаются потери цемента и улучшаются условия труда обслуживающего персонала.

В соответствии с назначением и характером работы смесительные машины монтируются на автомобилях или автоприцепах.

Основными узлами смесительной машины являются бункер, погрузочно-разгрузочный механизм и смесительное устройство для приготовления растворов.

Машина 2СМН-20 рассчитана на перевозку 9 т сухого цемента. По прибытии на место и после установки на откидные домкраты ее догружают до полной грузоподъемности при помощи съемного вертикального загрузочного шнека (рис. 10.10).

Количество подаваемого цемента регулируется изменением частоты вращения горизонтальных шнеков-дозаторов. Догрузка на месте проведения работ осуществляется специальным загрузочным шнеком при подаче от 12 до 15 т/ч или автоцементовозами с пневматической разгрузкой при подаче 1 т/мин.

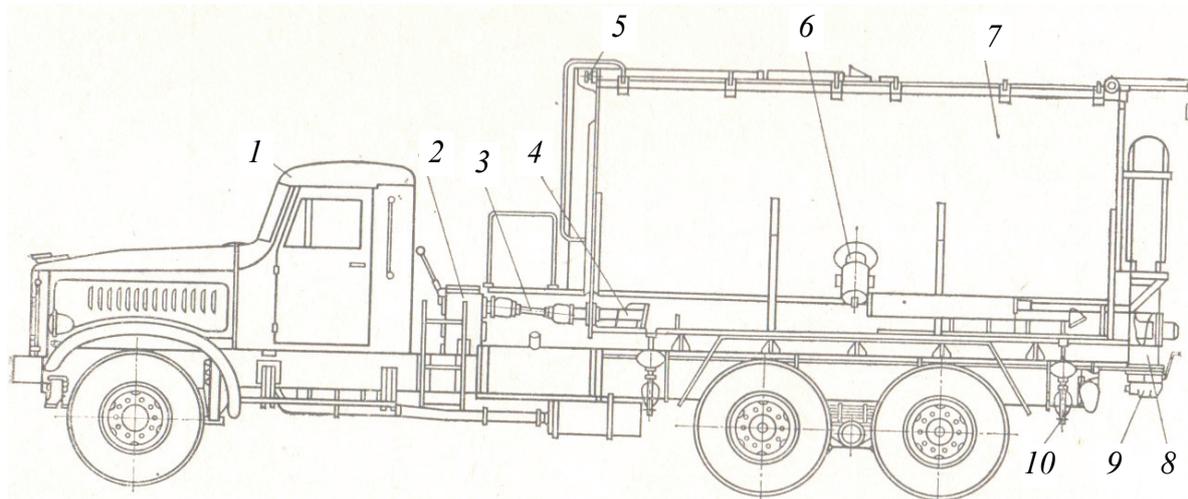


Рис. 10.10. Цементно-смесительная машина 2СМН-20: 1 – кабина автомобиля; 2 – коробка отбора мощности; 3 – карданный вал; 4 – разгрузочные (дозировочные) шнеки; 5 – привод погрузочного шнека; 6 – погрузочный шнек; 7 – бункер; 8 – приемная камера; 9 – гидровакуумное смесительное устройство; 10 – домкраты

Техническая характеристика 2СМН-20

Транспортная грузоподъемность, т	8–9
Вместимость бункера, м ³	14,5
Производительность при изготовлении цементного раствора, л/с	20
Плотность приготавливаемого раствора, г/см ³ :	
цементного	1,7–2,1
цементно-песчаного	1,9–2,3
цементно-бентонитового	1,4–1,6
глинистого	1,02–1,4
утяжеленного глинистого	1,35–2,3
давление жидкости в линии к смесителю, МПа	0,8–1,5
Смесительное устройство	Вакуумно-гидравлическое
Максимальная потребляемая мощность, кВт	29,4
Подача загрузочного шнека, т/ч	12–15
Масса, кг	13 500
Габаритные размеры, мм:	
длина	9 580
высота с грузом	3 510
высота без груза	3 550
Ширина в транспортном положении	2 700
Ширина в рабочем положении	4 000

Приемная воронка предназначена для приема цемента, подаваемого двумя шнековыми транспортерами, и для направления его в смешительное устройство. Разрежение создается струей жидкости, вследствие чего подаваемый шнеками порошкообразный материал всасывается в смеситель приемной воронки и интенсивно перемешивается в турбулентном потоке жидкости в напорной трубе.

Смесительное устройство (рис. 10.11) состоит из приемного горшка с диффузором, переходящим в напорную трубу и штуцерную камеру со сменной насадкой. Приемный горшок изготавливается из легкого сплава и своим фланцем крепится к приемной воронке.

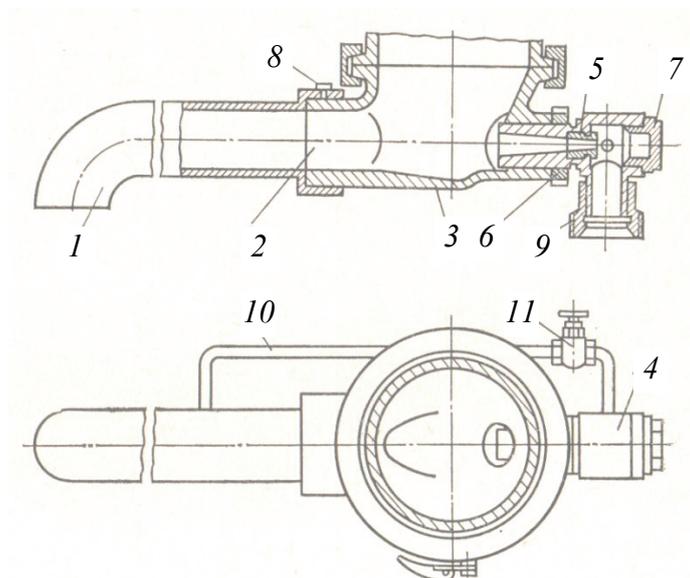


Рис. 10.11. Смесительное устройство вакуумно-гидравлического типа: 1 – напорная труба; 2 – диффузор; 3 – приемный горшок; 4 – штуцерная камера; 5 – сменная насадка; 6 – гайка; 7 – пробка; 8 – стопорный болт; 9 – гайка с уплотнительным конусом; 10 – отводная труба; 11 – кран

Для догрузки 2СМН-2G тампонажными материалами на месте проведения работ применяют загрузочный шнек, подача которого составляет 12–15 т/ч.

Режим работы цементосмесительного оборудования представлены в табл. 10.6.

Смесительная машина 1СМ-10 (рис. 10.12) имеет бункер для тампонажного материала меньшей вместимости, чем на 2СМН-20.

Конструкция 1СМ-10 также проще: здесь нет загрузочного устройства, а также опорных домкратов. Грузоподъемность ее составляет 10 т.

Таблица 10.6

**Режим работы цементосмесительного оборудования
при приготовлении тампонажных растворов из различных сухих материалов**

Тампонажный материал	Плотность, г/см ³		Водосмесовое отношение	Диаметр насадки в смесительном устройстве, мм	Давление нагнетания жидкости заворения, МПа	Включенная передача	Теоретическая производительность цементно-осмесительной машины СМ-20, л/с
	Сухого материала	Приготовляемого раствора					
Облегченный портландцемент для «холодных» скважин	2,65–2,73	1,42–1,5	0,9–1,05	14–16	1,0–1,2	II	17–20
То же, для «горячих» скважин	2,73–2,81	1,50–1,60	0,9–1,05	14–16	1,0–1,2	II	16–20
Портландцемент для «холодных» и «горячих» скважин	3,12–3,15	1,82–1,85	0,45–0,5	12–14	1,0–1,5	II–III	10–13
Песчаный портландцемент для «холодных» скважин	2,99–3,02	1,82–1,85	0,45–0,5	12	1,0–1,5	II–III	9,5–11,5
То же, для «горячих» скважин	2,89–2,90	1,82–1,85	0,45–0,5	12	1,0–1,5	II–III	9,5–11,5
Утяжеляющий цемент УЦГ-1	3,45–3,55	2,05–2,15	0,35	10	2,5–3,0	III	8,5–10,5
Утяжеляющий цемент УЦГ-2	3,55–3,65	2,16–2,25	0,32	10	2,5–3,0	III	8,5–10
Утяжеленный шлаковый цемент							
УЩЦ1-120	3,45–3,55	2,05–2,15	0,35	10	2,5–3,0	III	8,5–10,5
УЩЦ2-120	3,55–3,65	2,16–2,25	0,32	10	2,5–3,0	III	8,0–10
УЩЦ1-200	3,45–3,55	2,05–2,15	0,35	10	2,5–3,0	III	8,5–10,5
УЩЦ2-200	3,55–3,60	2,16–2,25	0,32	10	2,5–3,0	III	8,0–10
Шлакопесчаный цемент совместного помола ШПЦС-120	280	1,78–1,82	0,45	12–14	1,0–1,5	II–III	10–13,5
Шлаковый цемент совместного помола ШПЦС-200...	280	1,78–1,83	0,42	12–14	1,0–1,5	II–III	10–13,5

Машину загружают на механизированном складе через люки, расположенные в верхней части бункера.

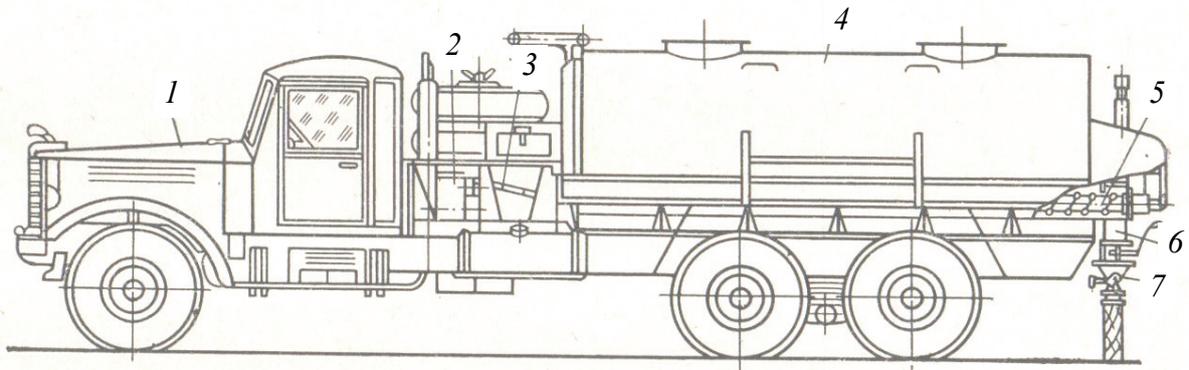


Рис.10.12. Смесительная машина 1СМ-10: 1 – шасси; 2 – коробка отбора мощности; 3 – карданный вал; 4 – бункер; 5 – дозирующий шеек; 6 – приемная воронка; 7 – смесительное устройство

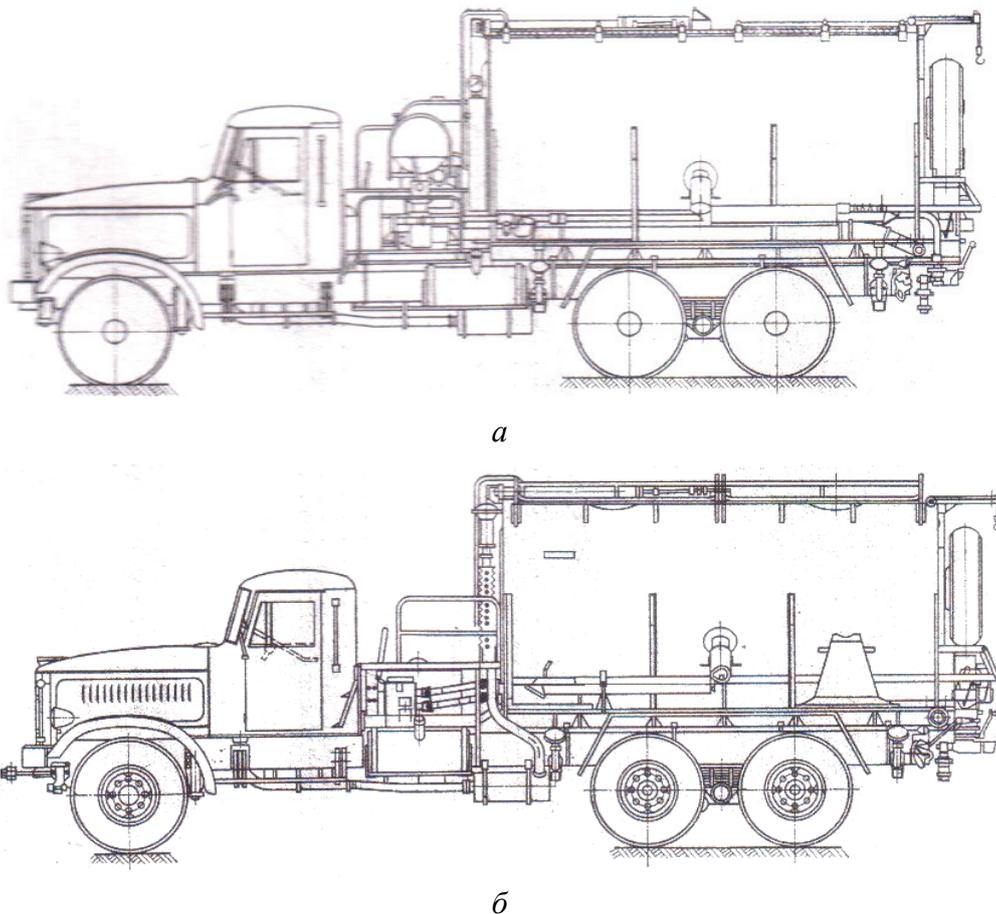


Рис.10.13. Цементносмесительные агрегаты: а – 1 АС 20; б – 2 АС 20

Цементно-смесительный агрегат 1АС-20 (рис. 10.13) предназначен для аккумуляции и транспортирования сухого материала и автономного

(без цементировочного агрегата) приготовления тампонажного раствора. Агрегат 1АС-20 по своей конструкции и технической характеристике блока, включающего трехплунжерный насос 1В, имеет приводной двигатель ГАЗ-51А с коробкой скоростей и манифольд для подачи затворяющей жидкости в гидровакуумное смесительное устройство. Водоподающий блок аналогичен водоподающему блоку цементировочного агрегата ЦА-320М.

Основные технические данные смесительного агрегата 1АС-20

Транспортная грузоподъемность, т	8
Масса аккумулируемого цемента,	20
Производительность при приготовлении раствора	20
Плотность приготовляемого раствора, г/см ³	1,7–2,0
Габаритные размеры, мм:	
длина	9 580
высота с грузом	3 510
без груза	3 550
Ширина в транспортном положении	2 800
В рабочем положении	4 000
Масса агрегата, кг:	
без заправки	15 070
с заправкой и массой двух человек	15 235
Распределение массы без нагрузки, кг:	
на переднюю ось	4 825
заднюю тележку	10 410
Распределение массы с нагрузкой 80 кН, кг:	
на переднюю ось	4 825
на заднюю тележку	18 410
Управление агрегатом	централизованное из кабины
Насос 1В	трехплунжерный
Тип	вертикальный, одинарного действия
Диаметр плунжера, мм	125
Ход плунжера, мм	170
Передаточное число зубчатой передачи	3,88
Максимальная частота вращения коленчатого вала, об/мин	140
Подача, л/с	13
Давление, МПа	1,5
Потребляемая мощность, кВт	25,8
Манифольд	
Диаметр приемного трубопровода, мм	100
Нагнетательной линии, мм	50

Цементно-смесительный агрегат 2АС-20 (рис. 10.13) осуществляет транспортирование и аккумулирование сухого материала, автономное приготовление тампонажного и глинистого растворов, а также песчано-жидкостных смесей.

Отличительной особенностью 2АС-2G является наличие центробежного водоподающего насоса 4К-6 вместо трехплунжерного насоса 1В,

установленного на агрегате 1АС-20. Привод насоса 4К-6 осуществляется от тягового двигателя автомобиля через коробку мощности и карданный вал.

Оборудование цементно-смесительной машины СМП-20 (рис. 10.14) смонтировано на автомобильном полуприцепе грузоподъемностью 20 т. Бункер смесительной машины СМП-20 имеет более жесткую раму, чем у машины 2СМН-20. Разгрузочные шнеки отличаются от шнеков машин 2СМН-20 и СМ-10 большей длиной, а также разным направлением лопастей: левый шнек имеет левые витки, а правый шнек – правые. Во время работы шнеки вращаются в противоположные стороны, что улучшает транспортировку цемента вдоль днища бункера.

Техническая характеристика СМП-20 аналогична 2СМН-20.

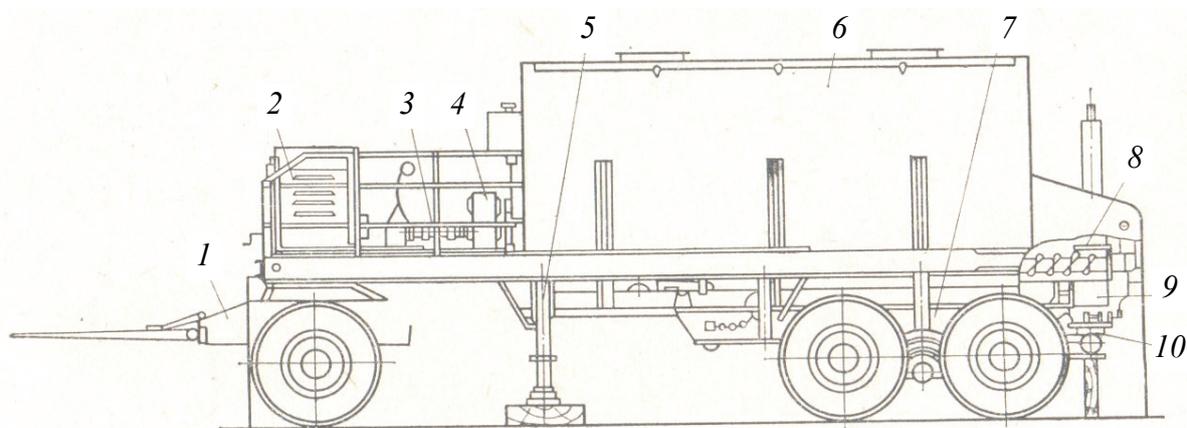


Рис. 10.14. Цементно-смесительная машина СМП-20: 1 – прицеп; 2 – двигатель; 3 – вал; 4 – коробка передач; 5 – опора; 6 – бункер; 7 – рама; 8 – разгрузочный шнек; 9 – приемная камера; 10 – смесительное устройство

Цементно-смесительная машина СМ-4М предназначена для транспортирования сухого цемента и механизированного приготовления цементного раствора. Она представляет собой сочетание ряда узлов бункера дозирующего шнека, привода шнека, смесительного устройства и контрольно-измерительных приборов (рис. 10.15).

Рекомендуемые режимы машины СМ-4М приведены в табл. 10.7.

Бункер представляет собой емкость с наклонными боковыми стенками и днищем, выполненным в виде корыта для шнека.

На внутренних частях передней и задней стенок бункера имеются три метки. Нижняя метка соответствует объему бункера 1 м^3 , средняя – 2 м^3 и верхняя – 3 м^3 , бункер крепится к раме автомобиля с помощью стремянок и кронштейнов.

При погрузочных работах применяются шнековые погрузчики ПШ (рис. 10.16).

В нижней части погрузчика имеется приемная воронка. В верхней – поворотный патрубок, к которому присоединяется рукав.

Смесительный агрегат ЗАС-30 (рис. 10.17) предназначен для транспортирования и аккумуляции цемента, а также для приготовления цементного раствора. Основное его отличие от других отечественных цементно-смесительных машин и агрегатов заключается в использовании пневматического способа транспортирования сухого материала вместо механического. Агрегат ЗАС-30 состоит из цистерны, установленной на шасси автомобиля повышенной проходимости КраЗ-255Б; компрессора и водоподающего насоса, приводимых в действие от двигателя автомобиля через коробку отбора мощности; трансмиссии, манифольда, системы разгрузки и поста управления.

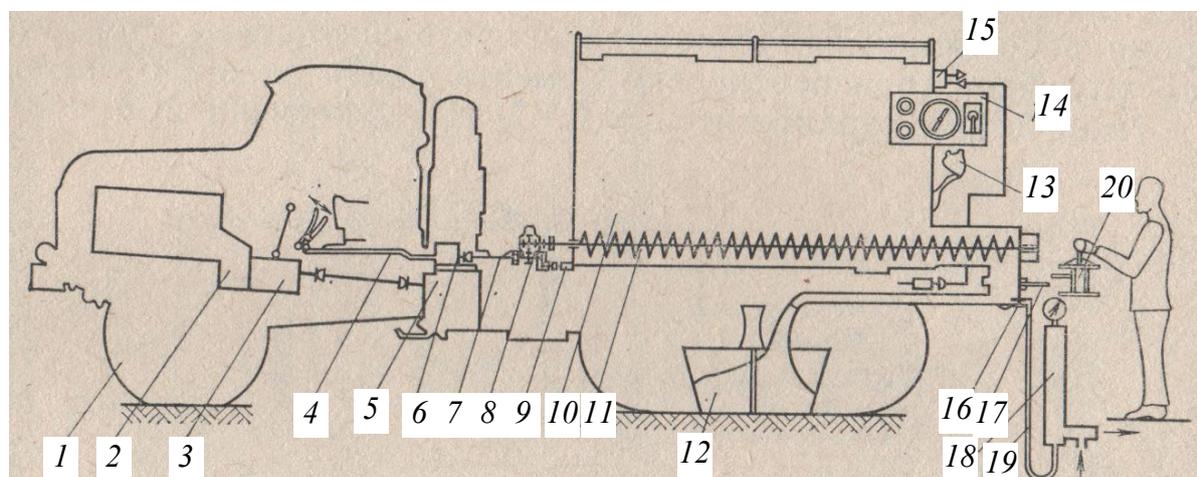


Рис. 10.15. Схема управления цементосмесительной машиной СМ4М: 1 – шасси автомобиля ЗИЛ131А; 2 – двигатель автомобиля; 3 – коробка передач; 4 – управление коробкой отбора мощности; 5 – шпрота раздаточная; 6 – коробка отбора мощности; 7 – вал карданный; 8 – редуктор; 9 – датчик тахометра; 10 – бункер; 11 – шнек; 12 – бачок цементирующего агрегата; 13 – фара поворотная с выключателем; 14 – щиток приборов с тахометром, включением зажигания а двумя контрольными лампами; 15 – вибратор пневматический С80; 16 – штуцер сменный; 17 – шибер приемной воронки; 18 – регулятор давления; 19 – труба обводная; 20 – рычаг дублирующего управления с педалью

Таблица 10.7

Режимы работы машины СМ-4М для получения раствора плотностью 1,85 г/см³

Производительность, л/с	Частота вращения об/мин	Давление перед смесительным устройством (МПа) при диаметре отверстия штуцера, мм					Расход воды, л/с
		11,0	12,35	13,50	14,60	15,60	
6,75 8,25 10,00	61 76 91	1,0	0,65 0,7 1,0	0,45 0,7 1,0	0,52 0,74	0,54	5, 15 6,25

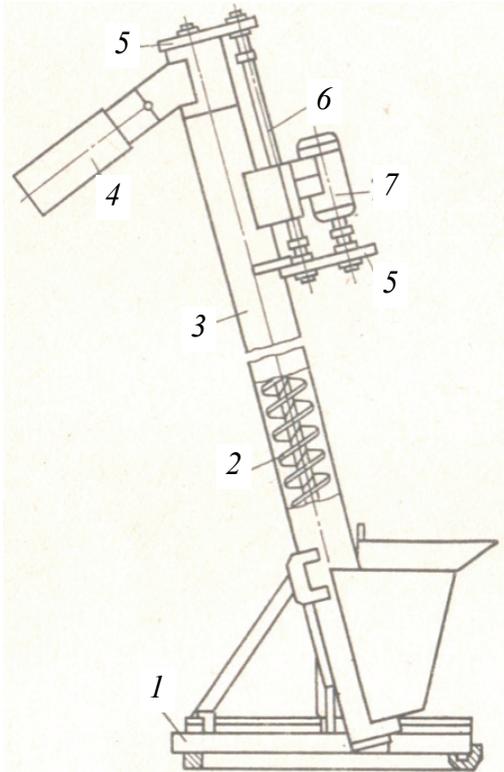


Рис. 10.16. Шнековый погрузчик ПШ:
 1 – основание; 2 – шнек; 3 – труба;
 4 – поворотный патрубок; 5 – редуктор;
 6 – карданный вал; 7 – электродвигатель

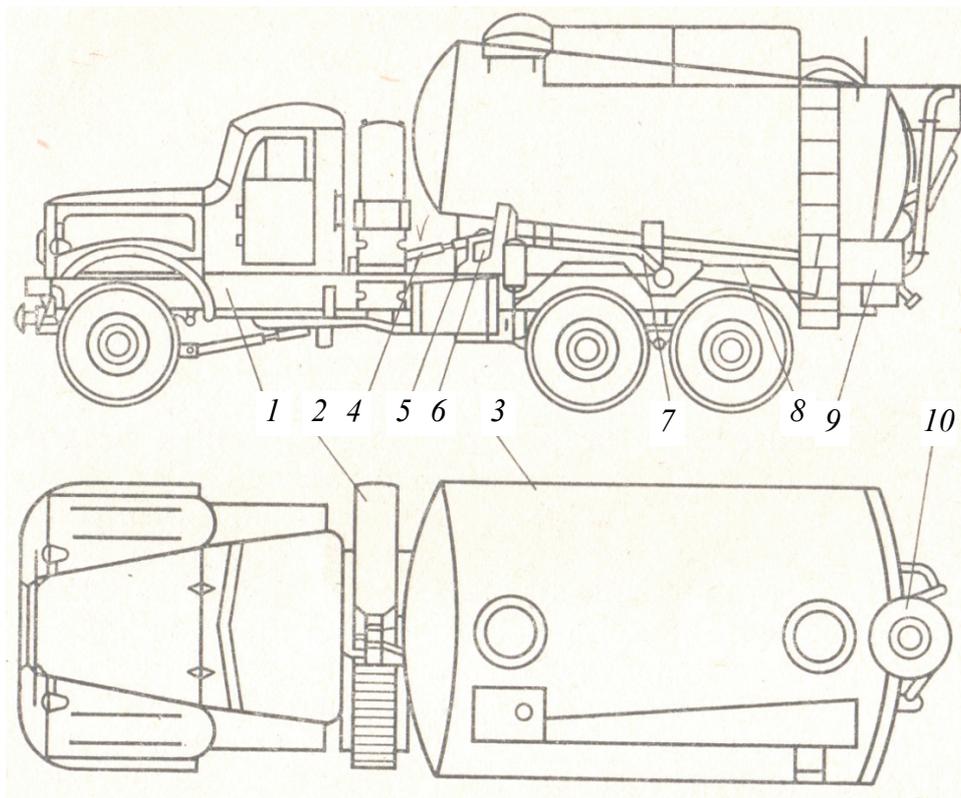


Рис. 10.17. Агрегат смесительный ЗАС-30: 1 – кабина; 2 – коробка отбора мощности; 3 – цистерна; 4 – трансмиссия; 5 – ротационный компрессор; 6 – шестеренчатый насос; 7 – манифольд; 8 – система пневморазгрузки; 9 – пост управления; 10 – сепаратор

Техническая характеристика цементно-смесительного агрегата ЗАС-30

Транспортная грузоподъемность, т.....	6–7
Масса цемента, т.....	20
Производительность, л/с.....	30
Плотность приготавливаемого раствора, г/см ³	1,3–2,4
Система разгрузки.....	Пневматическая
Подача, т/мин.....	2,2
Подача ротационного компрессора РК-6/1 м ³ /мин.....	6,0
Максимальное давление, МПа.....	0,25
Давление в цистерне, МПа.....	0,06
Подача насоса 4К-6 (при давлении 2,0 МПа), л/с.....	2,5
Потребляемая мощность, кВт.....	45,2–55,2
Габаритные размеры» мм:	
длина.....	9 200
ширина.....	2 850
высота.....	3 680
Масса агрегата (с полной нагрузкой), кг.....	19 675

ТАМПОНАЖНЫЕ СНАРЯДЫ

11.1. Тампонажный снаряд ТУ-7

Тампонируемые осложненные зоны обычно производят по четырем схемам.

1. Беструбным способом – путем закачивания тампонажной смеси через устье скважины. Для создания напора при тампонировании сверху на тампонажную смесь закачивают продавочную жидкость. Для предупреждения перемешивания тампонажной смеси с промывочной жидкостью под объемом тампонажной смеси и над ней устанавливают разделительные пробки.

В случае необходимости (при продавливании тампонажной смеси в трещины под давлением) на верхний конец обсадных труб устанавливают герметизатор.

2. Наиболее распространено тампонируемое по второй схеме – путем закачивания тампонажной смеси через буровые трубы как с герметизатором, устанавливаемом в устье скважины, так и без него.

3. В слабопроницаемых поглощающих горизонтах при тампонировании однорастворными смесями получил распространение третий способ тампонирования – с помощью пакеров: одного – при тампонировании призабойной зоны поглощения и двух – при тампонировании зоны поглощения в средней части скважины. При тампонировании макротрещиноватых пород пастообразными БСС над пакером устанавливается смеситель.

4. Четвертый способ предназначен для тампонирования зон осложнений дефицитными смесями. Для тампонирования БСС в этом случае применяют контейнер, а ускоритель нагнетают через затрубье.

СКБ ВПО «Союзгеотехника» для тампонирования скважин диаметром 59 и 76 мм по второй и третьей схеме разработало комплект тампонажного инструмента ТУ-79 (рис. 11.1), состоящего из герметизатора (для тампонирования по второй схеме), пакера и смесителя (для тампонирования по третьей схеме).

Герметизатор устья скважины предназначен для герметизации устья скважины при тампонировании. Герметизация достигается манжетой 3, установленной на штоке 1 и находящейся в обсадной трубе 6. В процессе тампонирования хвостовик герметизатора 4 присоединяют к буровым трубам. Перемещением рукоятки 5 вентиля 2 поток жидкости, нагнетаемой

насосом в скважину, можно направлять как во внутреннюю полость бурильных труб (поток тампонажной смеси), так и в межтрубное пространство (поток промывочной жидкости для принудительного вдавливания тампонирующей смеси в трещины поглощающего горизонта. Если в зону поглощения вместо продавочной жидкости нагнетать ускоритель схватывания, образуется пастообразная БСС.

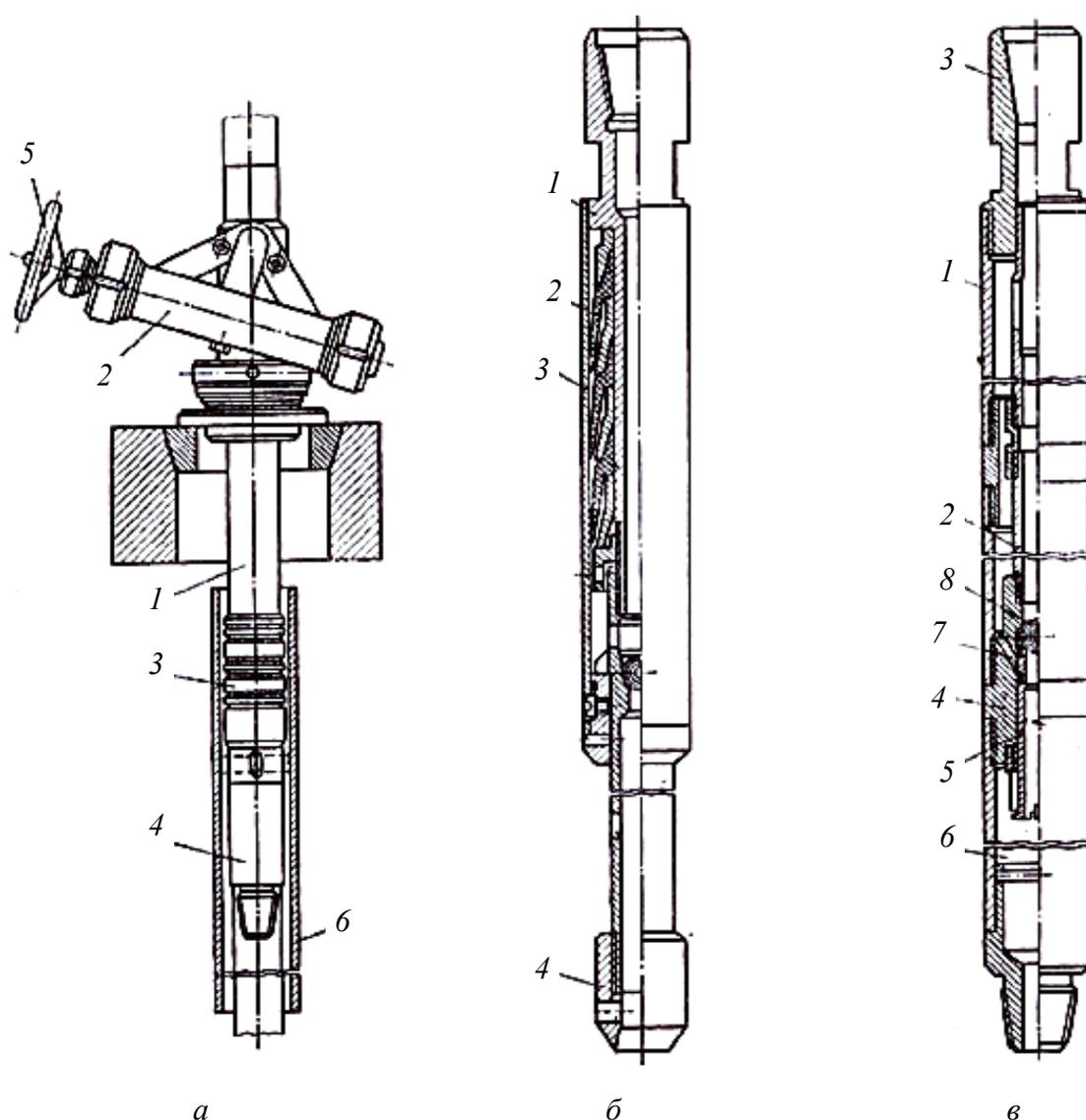


Рис. 11.1. Тампонажный снаряд ТУ-7: *а* – герметизатор устья скважины; *б* – пакер; *в* – скважинный контейнер

Пакерами герметизируется ствол скважины при разработке по диаметру до 10 мм. Пакеры опускают в скважину на бурильных трубах и устанавливают на заданной глубине.

На штоке пакера закреплены три самоуплотняющиеся манжеты, закрытые при спуске пакера кожухом. Во время нагнетания жидкости

по бурильной колонне во внутреннюю полость пакера кожух смещается в нижнее положение до упора в головку. Манжеты при этом расправляются и перекрывают ствол скважины.

По окончании тампонирувания пакер поднимают без каких-либо дополнительных операций, что существенно упрощает его эксплуатацию.

Скважинный смеситель служит для спуска жидкого ускорителя схватывания в зону поглощения и приготовления пастообразного БСС в зоне поглощения. Он состоит из двух концентрично расположенных труб 1 и 2, соединенных между собой переходником 3. Перед спуском в скважину межтрубное пространство контейнера заполняют жидким ускорителем схватывания смеси, удерживаемым от преждевременного истечения ниппелем 4 с втулкой 5.

Образование БСС происходит при обогащении основного компонента смеси, нагнетаемого с поверхности, жидким ускорителем, выдавливаемым из межтрубного пространства в смесительную полость через отверстия 7, которые открываются при смещении втулки 5 в нижнее положение до упора 6, за счет давления на нее фиксаторного шарика 8.

11.2. Тампонажный снаряд КСТ

Часто в зонах водопоглощений и в зонах водопроявлений наблюдается неравномерная разработка ствола скважины по диаметру от нескольких мм до 35 мм и более. При значительной разработке ствола в скважине (более 10 мм) тампонажный комплект ТУ-7 становится непригодным. Для этих условий предлагается комплект средств тампонирувания (КСТ).

Помимо смесителей, в комплект входят два типа пакеров: пакер гидравлический с комбинированным элементом (ПГК) для герметизации скважин диаметром 76 мм, с разработкой ствола до 12 мм и пакер гидравлический с эластичным элементом (ПГЭ) для скважин диаметром 76 мм, с разработкой ствола до 34 мм.

Смеситель ТУ-8 по конструкции аналогичен смесителю ТУ-7.

Пакер ПГК также схож с пакером ТУ-7. Отличается тем, что вместо трех самоуплотняющихся манжет в нем имеется одна самоуплотняющаяся 7 и одна эластичная (цилиндрическая) 5 манжета.

Несколько усовершенствован и нижний узел пакера: добавлены фиксатор 13 в кожухе 10 и запорная втулка 9, перекрывающая окно II в штоке 4 (в стволе пакера).

Принцип действия. Работает пакер следующим образом. После промывки скважины от шлама через бурильную колонну сбрасывают шарик 8 и нагнетают тампонажную смесь. Под давлением тампонажной смеси

втулка 9 опускается вниз (срезая штифт), фиксаторный шарик 13, перекачиваясь в кольцевую проточку втулки 9, освобождает кожух. Кожух смещается вниз до упора в наконечник 16. Самоуплотняющаяся манжета 6 перекрывает ствол скважины и под давлением тампонажной смеси сжимает эластичную манжету 5, надежно герметизируя таким образом зазор между пакером и стенками скважины. Тампонажную смесь продавливают в трещины ниже пакера.

При тампонировании скважины быстросхватывающейся смесью сверху к пакеру подсоединяют смеситель.

Пакер ПГЭпредставляет собой трубу (ствол) 14 с одетым на него эластичным рукавом (элементом) 16, способным под давлением жидкости растягиваться на значительную величину.

Ствол с помощью переходника 6 и штока 2 с одной стороны соединен с головкой (муфтой замка) 1, с другой – через обойму 18 с наконечником 22. Внутри обоймы при помощи штифта 21 зафиксирована втулка 20. Наружной резьбой переходник 6 сверху соединен с опорой 3, а снизу – с кожухом 11. Эластичный элемент 16 закреплен сверху при помощи муфты 15 на штуцере 13, соединенным резьбой с кожухом 11. В нижней части эластичный элемент 16 муфтой 15 закреплен на ползуне 17, способном перемещаться вдоль ствола 14. В верхней части ствола 14 просверлены три отверстия III для направления жидкости при ее нагнетании в кольцевую полость между стволом 14 и эластичным элементом 16. Отверстия изолированы от зазора седлом 7 и подпружиненным запорным клапаном 10. Внутри переходника 6 просверлен канал 1, связывающий кольцевую полость V эластичного элемента 16 с затрубным пространством. Канал перекрыт пробкой 4, зафиксированной буртиком штока 2 (с левой резьбой).

Принцип действия пакера. После спуска пакера (поз. I) и промывки скважины от шлама через бурильную колонну в ствол пакера сбрасывается шар 3 (поз. II). Под давлением жидкости запорный клапан 1 открывается, жидкость поступает в кольцевую полость, эластичный элемент 2 перекрывает зазор между пакером и стенками скважины.

Давление жидкости увеличивают (поз. III) до тех пор, пока втулка не срежет штифт 5 и не опустится вниз до упора. В крайнем нижнем положении втулки боковые окна наконечника окажутся открытыми, давление жидкости в стволе упадет и под действием пружины запорный клапан изолирует связь между полостями ствола и эластичного элемента, что позволит сохранить давление жидкости в полости эластичного элемента.

После перекрытия ствола скважины под пакер закачивают тампонажную смесь. При необходимости под пакером устанавливается смеситель.

Для извлечения пакера достаточно (вращая бурильную колонну вправо) вывернуть шток до упора (поз. IV). Вследствие перемещения бур-

тика штока вверх пробка под давлением жидкости будет вытолкнута из гнезда, давление в полости эластичного элемента упадет и пакер примет первоначальное положение.

11.3. Тампонажный комплект СС и ПМ

Для тампонирувания скважин диаметром 89 и 108 мм может быть использован тампонажный комплект, разработанный ВИТР, состоящий из скважинного смесителя СС-89 и механических пакеров ПМ-89 и ПМ-108.

Смеситель состоит из контейнера, дозатора и смесительного устройства.

Контейнер включает верхний переходник 21 с обратным клапаном, две колонковые трубы 1 диаметром 89 мм, соединительный ниппель 5, две внутренние трубы 2 и 6 диаметром 35 мм, соединительную муфту 7 и центратор 3. Обратные клапаны, состоящие из шарика 20, пружины 19 и заглушки 18, служат для предотвращения создания вакуума в инструменте.

Дозирующее и смесительное устройство состоит из переходника 11 со сменными штуцерами 10, штока 12, гильзы 14, пружины 13, кожуха (труба 15), шарика 8 и переходника 17.

Шарик 8 служит для перекрытия отверстия в штоке, благодаря чему создается перепад давлений, сдвигающий шток и открывающий отверстия, через которые ускоритель схватывания цемента поступает в камеру смешения. Диаметр отверстия подбирают в зависимости от необходимой скорости поступления ускорителя.

Гильза 14 состоит из штока 12 с уплотнительными кольцами 9, пружины 13 и переходника 17 с центральным проходным отверстием для поступления БСС под пакер.

Механический пакер с разъемным стволом типа ПМ-89 и ПМ-108 состоит из следующих частей: корпуса пакера, выполненного патрубками 6 и 10 с соединительными муфтой 7 и ниппелем 8, имеющими левую резьбу с крупным шагом, с направляющими ребрами 9; фиксирующего узла, включающего цангу 5, упорные плашки 12 и конус 13; резинового уплотняющего элемента 14 с нажимным фланцем 15.

Интервал для установки пакера должен быть представлен монолитными породами, не имеющими каверн. Для пакера ПМ-89 и ПМ-108 диаметр скважины в месте их установки не должен превышать, соответственно, 116 и 134 мм.

Перед спуском смесителя СС-89 в скважину в свинченные колонковые вставляют центральные трубы 2 и 6, соединенные ниппелем 4 с центратором 3. Переходник 11 при помощи внутренней резьбы соединяют с центральной трубой, а наружной резьбой – с колонковой.

В гильзу 14 вставляют пружину 13 с трубчатым штоком 12, верхний конец которого входит в осевой канал переходника 11. Последний с помощью трубы 15 жестко соединяют с переходником 17.

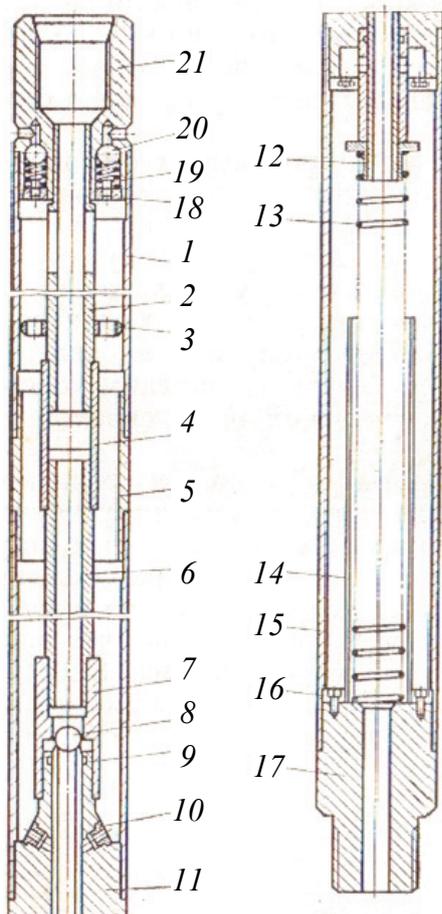


Рис. 11.2. Скважинный смеситель типа СС-89: 1, 2, 6, 15 – труба; 3 – центратор; 4, 5 – nipple; 7 – муфта; 8, 20 – шарик; 9 – уплотнительное кольцо; 10 – штуцер; 11, 17, 21 – переходник; 12 – шток; 13, 19 – пружина; 14 – гильза; 16 – винт; 18 – заглушка

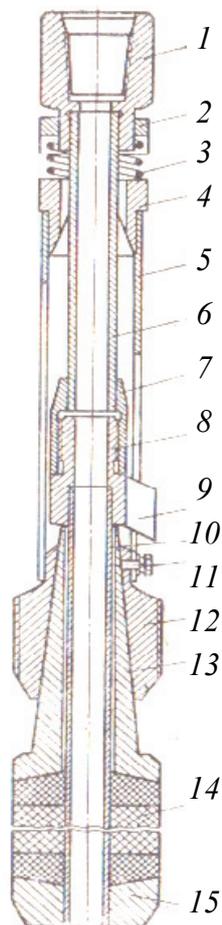


Рис. 11.3. Механический пакер с разъемным стволом типа ПМ-89 и ПМ-108: 1 – переходник; 2 – поджимная гайка; 3 – пружина; 4 – втулка; 5 – цанга; 6, 10 – патрубки; 7 – муфта; 8 – nipple; 9 – направляющие ребра; 11 – винт; 12 – упорные плашки; 13 – конус; 14 – уплотняющий элемент; 15 – нажимной фланец

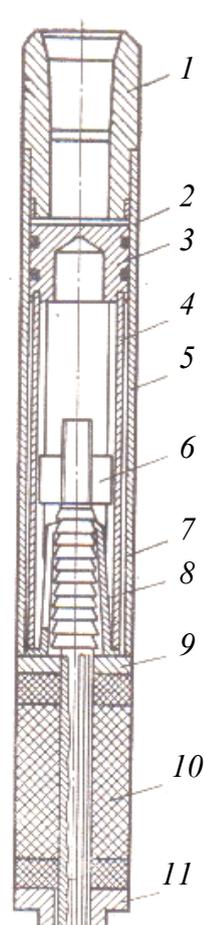


Рис. 11.4. Механизм постановки пакерного уплотнения (МПУ)

С помощью этого переходника смеситель соединяют с пакером и в межтрубное пространство тампонажного устройства заливают жидкое стекло, сверх которого добавляют около двух литров вязкого глинистого раствора. В процессе цементирования скважины раствор служит раздели-

телем между жидким стеклом и цементным раствором, поступающим в межтрубное пространство.

После навинчивания переходника 21 смеситель, соединенный с пакером (тампонажное устройство), опускают в скважину на 10–20 м выше поглощающего интервала пород. Приподниманием колонны бурильных труб пакер фиксируется в скважине и происходит сжатие уплотняющего элемента 14, который перекрывает ствол скважины. Величина осевого усилия, прикладываемого к уплотняющему элементу, зависит от диаметра скважины и не должна превышать 200 МПа для ПМ-89 и 300 МПа для ПМ-108.

После закачивания и выдерживания БСС под давлением тампонажное устройство поднимают на поверхность.

Для снятия и извлечения механического пакера натяг бурильной колонны уменьшают, пакер смещают вниз по стволу скважины с тем, чтобы упорные плашки заняли новое положение. Затем вновь увеличивают натяг колонны до 500–600 кгс и при ее правом вращении отвинчивают пакер, что сопровождается снятием натяга.

Опуская колонны бурильных труб смещают конус вниз, после чего упорные плашки устанавливают в положение, не препятствующее извлечению устройства из скважины.

Если в процессе углубки скважины зона поглощения вскрылась на значительном удалении от забоя, необходимо на 15–20 м ниже поглощающего горизонта установить разделительный мост. Это позволяет избежать цементирования интервала скважины от поглощающего горизонта до забоя и тем самым сократить время на последующее разбуривание цементного камня.

Существуют различные способы и технические средства установки разделительных мостов (для этой цели могут быть использованы приспособления для создания искусственных забоев).

В ВИТР ВПО «Союзгеотехника» разработан механизм постановки пакерного уплотнения МПУ-89, МПУ-108.

Приспособление МПУ состоит из двух основных узлов извлекаемого и неизвлекаемого. Извлекаемый узел имеет переходник 1, цилиндр 2, поршень 3, упор 4 и гайку 6. Разбираемая часть представлена цанговым фиксатором 8, сердечником 7, нажимным фланцем 9 и упорным 11 и резиновыми уплотнителями 10.

Приспособление МПУ без вращения опускают в скважину на заданную глубину. По индикатору веса станка определяют массу инструмента, и в колонну бурильных труб закачивают насосом промывочную жидкость до создания давления 25–30 кгс/см², благодаря чему поршень 3 перемещается в крайнее нижнее положение и передает усилие фланцу 9. Резиновый элемент сжимается и перекрывает ствол скважины. При этом фиксатор 8 надежно удерживает элемент в сжатом состоянии.

Для поднятия из скважины извлекаемого узла снижают гидравлическое давление внутри колонны бурильных труб, прикладывая к ней натягивающее усилие 800–1 200 кгс/с правым вращением на 1-й скорости бурового станка. После разъединения узлов верхний узел поднимают из скважины на колонне бурильных труб.

Разделительный мост, созданный с помощью МПУ, обеспечивает герметичное перекрытие ствола скважины при перепаде давления до 100 кгс/см^2 .

11.4. Тампонажное устройство ТУ-2

После ликвидации поглощения промывочной жидкости разделительный мост разбуривают и продолжают углубку скважины. Вместо комплектов смесителя и пакера для тампонирования скважины диаметра 59–132 мм по третьей схеме могут быть использованы снаряды ТУ-2 (рис. 11.5), состоящие из двух concentрично расположенных ниппельных труб. Межтрубная полость служит для размещения жидкого ускорителя схватывания БСС.

Заполненное ускорителем схватывания и цементной смесью устройство опускается в скважину на бурильных трубах, присоединяемых к переходнику, и устанавливается выше кровли поглощающего горизонта. При этом возможность преждевременного истечения ускорителя из полости контейнера исключается вследствие наличия в конструкции подпружиненного ползуна, перекрывающего выходные отверстия контейнера.

Закачиваемая цементная смесь, оказывая давление на заброшенный в устройство шарик, смещает подпружиненный ползун в нижнее положение, после чего смесь, обогащенная ускорителем, сдвигает кожух с уплотнительной манжетой и наливается в скважину.

В снаряде эжекция ускорителя осуществляется за счет разделения потока основного компонента БСС (цементной смеси) в верхней части контейнера. Большая часть смеси направляется по центральному каналу в скважину, в то время как некоторое количество жидкости через отверстие нагнетается в полость контейнера и способствует принудительному выдавливанию ускорителя в смесительную камеру. Для уменьшения возможности смешения компонентов в устройство выше ускорителя

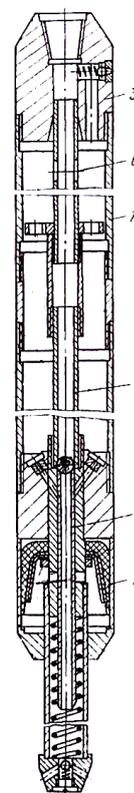


Рис. 11.5. Тампонажное устройство ТУ-2: 1 – наружная труба; 2 – внутренняя труба; 3 – переходник; 4 – подпружиненный ползун; 5 – уплотнительная манжета; 6 – отверстие

заливается разделительная порция высоковязкого глинистого раствора. Устройство обеспечивает образование в скважине и задавливание БСС при значительных перепадах давления, что повышает надежность тампонирувания.

11.5. Тампонажный снаряд при бурении комплексами ССК

При использовании комплексов ССК важным условием успешного бурения является сохранение диаметра скважины, обеспечение бесперебойного выхода промывочной жидкости на поверхность и оперативное устранение возникающих в процессе бурения ее потерь. Эффективным способом закрепления неустойчивых или трещиноватых горизонтов, а также ликвидации поглощений промывочной жидкости является применение быстросхватывающихся смесей (БСС), получаемых на поверхности или непосредственно в обрабатываемом интервале. С этой целью в ВИТР на базе комплекса ССК-59 разработаны снаряды для оперативного тампонирувания СОТ-59 и СОТ-59М, которые относятся к технологическому инструменту.

СОТ-59 предназначен для проведения изоляционных работ в процессе бурения скважин снарядами со съемными керноприемниками (ССК) глубиной до 1200 м без подъема бурильной колонны на дневную поверхность и без применения дополнительного наземного оборудования. Область применения СОТ-59 – крепление горных пород VI–IX категорий по буримости ($\rho_m = 6,4\text{--}34$ по ОСТ 41-89–74), характеризующихся неустойчивостью в стенках скважины, а также крепление трещиноватых горизонтов, поглощающих промывочную жидкость. СОТ-59 спроектирован и изготовлен в соответствии с требованиями параметрического ряда СЭВ на базе серийно выпускаемого комплекса ССК-59 и относится к технологическому инструменту, в котором контейнерными трубами являются трубы по ГОСТ 8734–75.

Снаряд оперативного тампонирувания СОТ-59 (рис. 11.3) состоит из корпуса (наружной части), деталей, расположенных внутри него, сменных частей и комплекта вспомогательного инструмента. Корпус состоит из узла захвата, контейнерных труб, шарнирно-эластичного соединения и пакерно-смесительного узла.

Узел захвата предназначен для транспортировке снаряда по бурильной колонне и состоит из захватного грибка 1 и направляющей 5. Внутри направляющей 5 расположены подпружиненный клапан 8 с рычагами 3, седло 9 и перепускной клапан 10 с уплотнением 11. Контейнерные трубы 12 предназначены для размещения в них тампонирующей смеси или составных ее компонентов.

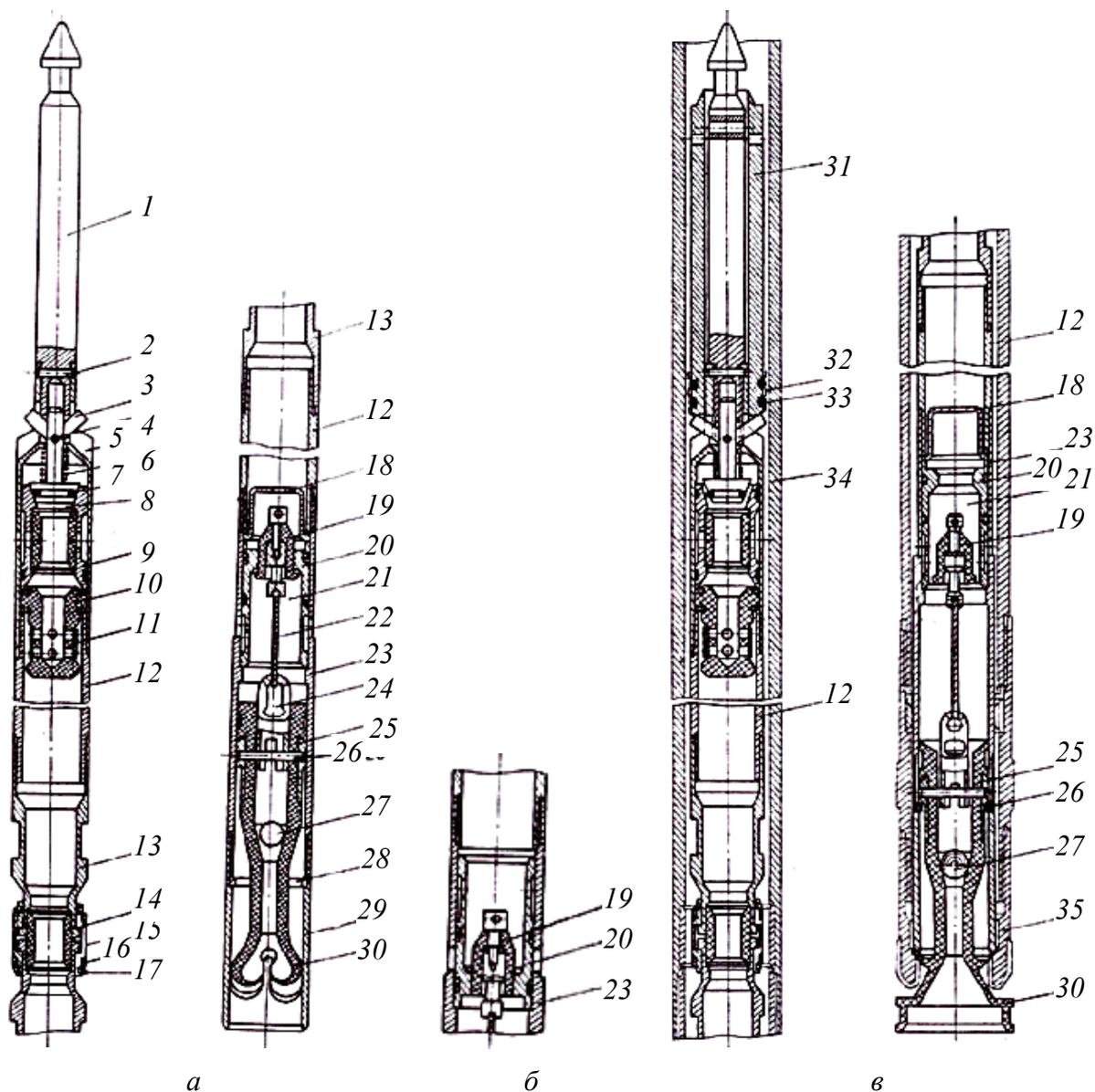


Рис. 11.6. Снаряд оперативного тампонирования СОТ-59: *а* – общий вид по II варианту сборки; *б* – I вариант сборки; *в* – снаряд в рабочем положении: 1 – захватный грибок; 2, 4 и 26 штифты; 3 – рычаги; 5 – направляющая; 6 – пружина; 7 – уплотнительное кольцо; 8, 10 – клапаны; 9 – седло; 11 – уплотнение; 12 – контейнерные трубы; 13 – полумуфта; 14 – герметизатор; 15 – хомут; 16, 28 – кольца; 17 – пружинное кольцо; 18 – жиклер; 19 – пробка; 20 – втулка; 21 – смешительная камера; 22 – тросик; 23 – переходник; 24 – тяга; 25 – поршень; 27 – шарик; 29 – цилиндр; 30 – уплотнитель; 31 – груз; 32 – полиэтиленовая пленка; 33 – резиновые кольца; 34 – бурильная труба; 35 – коронка

Шарнирно-эластичное соединение предназначено для сращивания контейнерных труб и обеспечения беспрепятственного их прохождения по бурильной колонне и состоит из двух полумуфт 13, герметизатора 14, хомута 15, колец 16 и колец пружинных 17.

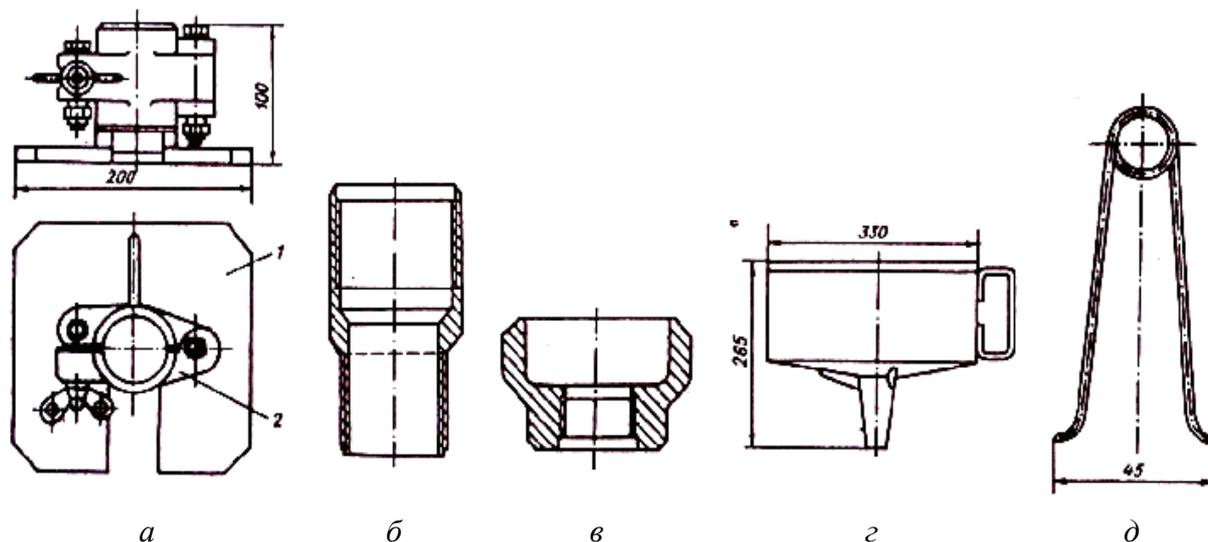


Рис. 11.7. Комплект вспомогательного инструмента к СОТ-59: *а* – хомут (*1* – основание, *2* – проушина); *б* – переходник; *в* – пробка-муфта; *г* – воронка; *д* – пружинный ключ

Пакерно-смесительный узел предназначен для гидроизоляции затрубного пространства от проникновения закачиваемой под давлением тампонирующей смеси выше обрабатываемого интервала и смешения составляющих ее компонентов. Наружная часть его состоит из переходника 23 и цилиндра 29. Внутри переходника 23 расположены жиклер 18, втулка 20 со смесительной камерой 21 и пробка 19. Внутри цилиндра 29 уложены уплотнитель 30, запрессованный вместе с поршнем 25, и тяга 24. Внутри уплотнителя 30 помещается шарик 27. Пробка 19 соединена с тягой 24 с помощью тросика 22.

Сменные части включают в себя жиклер 18 и пробку 19, позволяющие выполнить два варианта сборки СОТ-59, применение которых обеспечивает возможность проведения изоляционных работ в зонах с различной мощностью и интенсивностью поглощения.

I вариант – снаряд без жиклера 18 и пробки 19 (см. рис. 11.6) – при изоляции небольших по мощности зон с малой интенсивностью поглощения ($1-5 \text{ м}^3/\text{ч}$);

II вариант – снаряд с жиклером 18 и пробкой 19 (см. рис. 11.6, *а*) – при изоляции мощных зон с большой интенсивностью поглощения.

Каждый из вариантов (модификаций) сборки может быть использован, а при необходимости заменен в зависимости от геологических усло-

вий в скважине (путем перестановки – втулки 20) на другой без подъема бурильной колонны на поверхность.

В комплект вспомогательного инструмента входят переходник, хомут, пробка-муфта, воронка и пружинный ключ. Переходник (рис. 11.7, б) используется с керноприемными трубами ССК-59, которые могут применяться в качестве контейнерных (в комплект поставки СОТ-59 не входят). Хомут (рис. 11.7, а) предназначен для удержания контейнерных труб на устье скважины во время спуско-подъемных операций. Пробка-муфта (рис. 11.7, в) используется при проведении спуско-подъемных операций с контейнерными трубами. Воронка (рис. 11.7, г) используется при заливке контейнерных (бурильных) труб тампонажными материалами. Пружинный ключ (рис. 11.5, д) предназначен для извлечения седла 9 и втулки 20 (см. рис. 11.6) во время разборки СОТ-59. Эффективность использования СОТ-59 зависит от наличия специальных устройств и конструктивных особенностей отдельных узлов, позволяющих увеличить объем доставки быстросхватывающихся смесей (БСС) в зону осложнения в результате:

- использования шарнирно-эластичных соединений для наращивания контейнерных труб при доставке готовой БСС (I вариант сборки);
- применения жиклера и пробки при приготовлении БСС в смесительной камере непосредственно в зоне осложнения (II вариант сборки);
- наличие уплотнителя, позволяющего герметично перекрывать затрубное пространство от проникновения БСС выше обрабатываемого интервала, а также разобщающего устройства, устанавливаемого в стволе скважины ниже обрабатываемого интервала.

При подготовке нового снаряда СОТ-59 к работе и перед каждым последующим спуском его в скважину необходимо посредством полной или частичной разборки, а также специальных проверок убедиться в нормальной работе узлов так, необходимо проверить (см. рис. 11.5):

- 1) правильную укладку уплотнителя 30 в цилиндр 29 (рис. 11.5);
- 2) регулировку клапана 8 (клапан должен быть закрыт);
- 3) состояние тросика 22 и его заделку;
- 4) состояние всех резинотехнических деталей;
- 5) состояние полиэтиленовой пленки 32 на грузе 31 (пленка не должна быть порвана на торце груза и плотно обжата резиновыми кольцами 33);
- 6) наличие шарика 27 в уплотнителе 30.

При работе со снарядом по I варианту сборки необходимо (см. рис. 11.6, б):

- удалить жиклер 18;
- закрыть в переходнике 23 отверстия путем переворота – перестановки втулки 20;
- открыть у втулки 20 центральное отверстие, удалив пробку 19.

В случае применения снаряда по II варианту сборки необходимо (см. рис. 11.6, *a*):

- открыть отверстия в переходнике 23 путем переворота – перестановки втулки 20;
- установить жиклер 18 и пробку 19.

Перед спуском рекомендуется произвести проверку кривизны контейнерных труб: кривизна не должна превышать 1,5 мм/м.

Перед спуском снаряда в скважину необходимо заполнить контейнерные трубы тампонирующей смесью, для чего необходимо:

- установить на устье скважины хомут (см. рис. 11.7, *a*);
- соединить пробку-муфту (см. рис. 11.7, *в*) с контейнерной трубой и поднять ее на элеваторе;
- направить контейнерную трубу в отверстие хомута и зафиксировать ее хомутом в положении, удобном для наполнения тампонирующей смесью;
- наполнить контейнерную трубу тампонирующей смесью, используя воронку (см. рис. 11.7, *з*).

Число контейнерных труб регулируется количеством тампонирующей смеси, необходимой для изоляции зоны осложнения. сращивание контейнерных труб производится с помощью шарнирно-эластичных соединений.

После наполнения контейнерных труб к последней из них присоединяется узел захвата.

Спуск СОТ-59 в сухих скважинах осуществляется на овершоте (см. рис. 11.5), при этом груз 31 надевается на захватный грибок 1 на поверхности. В остальных случаях спуск СОТ-59 осуществляется под собственным весом, а груз 31 не надевается на захватный грибок.

Время установки СОТ-59 на коронку при спуске под собственным весом намного меньше времени дохождения керноприемника ССК-59 при аналогичных глубинах скважины; при транспортировке СОТ-59 потоком промывочной жидкости моментом остановки является возрастание давления на манометре насоса.

Технология проведения тампонажных работ

При обнаружении поглощения промывочной жидкости бурение приостанавливают, бурильную колонну приподнимают над зоной осложнения, а съемный керноприемник извлекают на поверхность.

Как указывалось выше, при тампонировании зон с малой интенсивностью поглощения СОТ-59 применяется по первому варианту сборки.

После установки снаряда (см. рис. 11.6) в рабочее положение сбрасывается груз 31, который находит на захватный грибок 1, заставляя пружину 6 сжаться, а клапан 8 – открыться. Затем по колонне бурильных труб подается продавочная (промывочная) жидкость, которая, попадая в снаряд

через открытый клапан 8, вытесняет БСС из контейнерных труб. Расход и время подачи продавочной жидкости должны быть такими, чтобы полностью вытеснить БСС, находящуюся в контейнерных трубах, с расчетным перемещением ее по стволу скважины.

Вытесняемая из контейнерных труб БСС воздействует на уплотнитель 30 с поршнем 25 (ввиду перекрытия центрального отверстия уплотнителя 30 шариком 27), заставляя их переместиться вниз до упора поршня 25 в кольцо 28, после чего уплотнитель 30 выталкивается в скважину, а при последующем возрастании давления в скважину выталкивается шарик 27 (давление при этом падает), освобождая центральное отверстие уплотнителя 30 для прохода БСС в зону осложнения.

При проведении тампонирувания в скважинах с мощными зонами поглощения применяется снаряд по II варианту сборки; при этом операции по установке СОТ-59 в рабочее положение аналогичны описанным выше.

Контейнерные трубы 12 наполняются отвердителем схватывания, а основной компонент закачивается в скважину по колонне бурильных труб и в смесительной камере 21 происходит их смешение.

Вытесняемый из контейнерных труб отвердитель схватывания оказывает воздействие на пробку 19, заставляя ее вытолкнуться в смесительную камеру 21, куда через отверстия переходника 23 и втулку 20 попадает основной компонент. Количество отвердителя регулируется жиклером 18. Полученная в смесительной камере БСС попадает в зону осложнения путем выдавливания промывочной жидкостью.

Подъем СОТ-59 осуществляют в следующем порядке:

- 1) приподнимают бурильную колонну 34 на 0,3–0,5 м;
- 2) создают предварительное натяжение троса лебедки ЛГ-2000 (Л-5) с усилием 30–50 кгс в течение 1–2 мин;
- 3) извлекают снаряд на поверхность, пользуясь при этом хомутом (см. рис. 11.7, а) и пробкой-муфтой (см. рис. 11.6, в).

Параметры режима изоляционных работ рекомендуется выбирать таким образом, чтобы ускорить процесс тампонирувания зон осложнения и сократить затраты времени на спуск и подъем снаряда СОТ-59. Рекомендуемые пределы параметров изоляционных работ:

- вязкость продавочной жидкости по прибору СПВ-5 не более 25 с;
- расход продавочной жидкости 12–60 дм³/мин;
- давление на манометре насоса не более 40 кгс/см²;
- частота вращения бурильной колонны при разбурировании цементной пробки 300–420 об/мин;
- осевая нагрузка не более 300 кгс.

В качестве продавочной жидкости может быть использован буровой раствор любого типа. тампонажными материалами для приготовления БСС

могут служить цементы, фосфогипс, синтетические смолы, а в качестве ускорителя схватывания – щавелевая кислота или жидкое стекло.

Эффективность работы СОТ-59 во многом зависит от своевременного выявления неисправностей его деталей и узлов, возникающих в процессе изоляционных работ, которые при несвоевременном их устранении могут привести к выводу из строя всего снаряда.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ПРИРОДООХРАННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПРИ РАБОТЕ С ТАМПОНАЖНЫМИ СМЕСЯМИ

12.1. Техника безопасности при работе с тампонажными смесями

Рабочие, занятые на погрузке и разгрузке цементов и других тампонажных материалов, должны быть обеспечены противопыльной спецодеждой, фартуками из плотной прорезиненной ткани, специальными масками с очками или респираторами, а также сапогами.

Работы по тампонированию необходимо организовать таким образом, чтобы рабочие как можно меньше контактировали с токсичными тампонажными растворами или их компонентами как во время приготовления, так и в процессе закачивания в скважину. При приготовлении тампонажных растворов обязательно соблюдать правила обращения с токсичными компонентами, основные из которых сводятся к следующему.

На месте работы с кислотами и щелочами должны постоянно находиться нейтрализующие растворы. В случае попадания кислоты или щелочи на тело работающего пораженное место необходимо тут же промыть нейтрализующим раствором, а затем водой с мылом. В качестве нейтрализатора для кислот применяется 10%-ной раствор двууглекислой соды, для щелочей 10%-ной раствор уксусной кислоты.

При попадании химических веществ в глаза рекомендуется немедленное промывание глаз струей воды в течение 15–20 мин, затем следует обратиться к врачу. При попадании кислоты и ее паров в глаза или полость рта промывать (или полоскать) их 5%-ном раствором двууглекислой соды, а при попадании кислоты в дыхательные пути – дышать распыленным при помощи пульверизатора 5%-ном раствором двууглекислой соды. При попадании раствора хромпика на тело необходимо смазать пораженное место 5 %-ном раствором гипосульфита.

При работе со смолами и отвердителями требуется аккуратность, и строгое соблюдение правил безопасности. Необходимо тщательно мыть руки сразу же после случайного загрязнения их смолой или отвердителями. Удалять прилипшую к коже смолу рекомендуется мягкими бумажными салфетками или ватным тампоном с последующей обработкой кожи горя-

чей водой с мылом и жесткими щетками. После мытья руки следует осушить полотенцем одноразового пользования, а затем смазать мягкой жирной мазью на основе ланолина, вазелина или касторового масла. При значительном загрязнении рук смолой разрешается минимальное количество ацетона или 5%-ный раствор нашатырного спирта.

При отравлении парами формалина пострадавшего следует вынести на свежий воздух, слизистые оболочки носа, рта и глаз промыть 2%-ным раствором двууглекислой соды и закапать вазелиновое или персиковое масло. После чего надо провести ингаляцию раствором двууглекислой соды или водяных паров с добавкой нескольких капель нашатырного спирта. При попадании формалина на кожу пораженное место очищается ватным тампоном и немедленно обмывается 5%-ным раствором нашатырного спирта и водой с мылом.

Пролитый в помещении формалин нейтрализуется аммиачной водой. Место пролива следует вытереть досуха, а помещение проветрить. Все работы со смолами и формалином проводит бригада в составе не менее двух человек.

Перед работой с сухими солями и их растворами высоких концентраций (10–20 %) кожу рук следует смазать гидрофильными мазями или пастами. При приготовлении раствора из сухой хромовой соли работающие обязательно должны пользоваться респираторами. Не разрешается допускать к работе с сухими солями хроматов и бихроматов людей с заболеванием полости носа, хроническим ларингитом, туберкулезом, хроническим бронхитом, бронхиальной астмой и любой формы экземы.

При переливании кислоты из бутылки в другие емкости на горлышко емкости следует надевать специальную насадку, предотвращающую разбрызгивание кислоты; при этом надо применять приспособление для постепенного наклона бутылки. Разрешается переливание кислоты сифоном. Засасывать ее в сифон можно только специальными приспособлениями.

Для приготовления раствора неразбавленную кислоту следует вливать в воду, а не наоборот.

Вводить в раствор порошкообразные материалы необходимо аккуратно с минимальным пылеобразованием, используя при этом лотки, если уровень раствора в емкости низкий. Выливать реагенты в раствор надо плавно, чтобы не было всплесков (брызг), которые могут попасть в глаза.

Приготавливать тампонажный раствор следует на открытом воздухе, вне бурового здания. Емкость для смешивания компонентов надо устанавливать непосредственно у скважины с наветренной стороны, чтобы избежать попадания брызг и паров токсичных компонентов на обслуживающий персонал. Вскрывать мешки с цементом и другими порошкообразными компонентами следует непосредственно перед приготовлением раствора. При вскрытии мешка движение ножа надо направлять от себя.

12.2. Природоохранные мероприятия

Загрязнение окружающей среды при использовании тампонажных растворов происходит при потерях растворов и составляющих компонентов на поверхности и при загрязнении проницаемых горизонтов в результате несхватывания раствора или выщелачивания тампонажного камня. Это устраняется комплексом предупредительных мероприятий и в меньшей степени мерами, связанными с ликвидацией излишних объемов заготовленных тампонажных составов.

Комплекс предупредительных мероприятий, уменьшающих загрязнение поверхности земли включает:

- 1) надлежащую организацию транспортировки исходных компонентов, особенно реагентов, синтетических смол, отвердителей;
- 2) правильную организацию хранения и использования всех компонентов тампонажных составов;
- 3) выбор и применение безвредных тампонажных составов;
- 4) организации приготовления и использования тампонажных составов, которые бы исключали потери компонентов;
- 5) организацию сбора, вывозки, хранения и последующей нейтрализации сточных вод продуктов промывки бурового и тампонажного инструмента и оборудования после использования тампонажных составов.

Загрязнение проницаемых горизонтов можно предупредить главным образом использованием безвредных тампонажных составов и уменьшением их расхода. Неиспользованные тампонажные растворы необходимо тщательно собрать и захоронить. Тампонажный раствор, выходящий из затрубного пространства при тампонировании обсадных колонн, должен быть обязательно собран, отвержден и также захоронен или утилизирован.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важнейшей задачей технологов геологоразведочных организаций является предупреждение и ликвидация осложнений при бурении скважин в процессе бурения неустойчивых и трещиноватых пород.

Своевременное предупреждение осложнений возможно лишь при постоянном контроле состояния скважин, хорошо продуманной диагностики установления характера и причин осложнений. Еще на стадии проектирования технолог должен хорошо ознакомиться с геологическим разрезом, возможными осложнениями и подготовить план мероприятий по профилактике осложнений, подготовить необходимые материалы.

При выявлении осложнений в процессе бурения нужно тщательно определить характер и причины осложнения подобрать или модифицировать рецептуру тампонажной смеси в соответствии с геологическими условиями и характером осложнения.

Технологические параметры тампонажной смеси следует подбирать не в отрыве от реальных условий, а во взаимодействии с осложненной породой. Несоблюдение этого требования может привести к совершенно неверным результатам.

Несмотря на большое количество рецептов тампонажных смесей и технических средств для борьбы с осложнениями в целом эффективность их оставляет желать лучшего. В практике встречаются все новые и новые типы осложнений, поэтому продолжают работы по совершенствованию имеющихся и разработке новых методов и средств предупреждения и ликвидации осложнений.

В настоящее время ведутся работы по следующим направлениям:

1. Совершенствование имеющихся и разработка новых тампонажных составов, связанных с появлением новых эффективных материалов.

2. Разработка новых технических средств по доставке тампонажных смесей к осложненной зоне и приготовления смесей непосредственно в осложненной зоне.

3. Разработка физических и физикохимических путей воздействия на процессы «течения» и твердения тампонажных составов.

Здесь следует отметить: а) разработку методы воздействия на процессы схватывания тампонажных смесей взрывом, б) введение в тампонажные растворы магнитоактивной фазы и регулирования процессов «течения» таких растворов воздействием магнитного поля.

4. Развитие и внедрение расчетных методов определения оптимальных размеров изоляционных завес и количества тампонажного материала на их создание.

5. Разрабатываются и совершенствуются технические средства и методы бурения в условиях поглощения промывочной жидкости с использованием призабойной ее циркуляции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивачев Л. М. Промывочные жидкости и тампонажные смеси : учебник для вузов. – М. : Недра, 1987. – 242 с.
2. Ивачев Л. М. Борьба с поглощениями промывочной жидкости при бурении геологоразведочных скважин. – М. : Недра, 1982. – 293 с.
3. Ивачев Л. М. Промывка и тампонирование геологоразведочных скважин : справ. пособие. – М. : Недра, 1989. – 247 с.: ил.
4. Ивачев Л. М. Промывочные жидкости в разведочном бурении. – М. : Недра, 1975.
5. Булатов А. И. Тампонажные материалы и технология тампонирования скважин : учебник для техникумов. – 3-е изд. перераб. и доп. – М. : Недра, 1982. – 285 с.
6. Булатов А. И. Новохатский Д. Ф. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования глубоких скважин. – М. : Недра, 1975.
7. Булатов А. И. Управление физико-механическими свойствами тампонажных систем. М., Недра, 1976.
8. Булатов А. И., Измайлов Л. П., Крылов В. И. [и др.] : Справочник по креплению нефтяных и газовых скважин. – М. : Недра, 1981.
9. Липатов Н. К., Жабрев В. Ф., Афанасьев И. С. Сухое тампонирование скважин // Разведка и охрана недр. – 1982. – № 7.
10. Данюшевский В. С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов. – М. : Недра, 1978.
11. Данюшевский В. С., Толстых И. Ф., Мильштейн В. М. Справочное руководство по тампонажным материалам. – М. : Недра, 1973.
12. Данюшевский В. С., Алиев Р. М., Толстых И. Ф. Справочное руководство по тампонажным материалам. – М. : Недра, 1978.
13. Булатов А. И., Данюшевский В. С. Тампонажные материалы : учеб. пособие для вузов. – М. : Недра, 1987. – 280 с.
14. Рафиенко И. И. Синтетические смолы в разведочном бурении. – М. : Недра, 1975.
15. Мельник Э. Д., Волков А. С. Исследование механизма тампонирования скважин с применением погружных смесителей // Известия вузов. Геология и разведка. – 1977. – № 1.
16. Тампонажные материалы с закупоривающими свойствами для цементирования нефтяных и газовых скважин. – М. ОНТИ, ВИЭМС, 1982.

17. Волков А. С., Тевзадзе Р. Н. Тампонирование геологоразведочных скважин. – М. : Недра, 1986.
18. Технология бурения, заканчивания и оптимизация гидравлических процессов строительства глубоких поисково-разведочных скважин в Восточной Сибири : сб. науч. тр. – Новосибирск : СНИИГиМС, 1990. – 132 с.
19. Временная инструкция по ликвидации поглощений при бурении глубоких скважин в Восточной Сибири и Якутии г. Иркутск тип. «Восточно-Сибирская правда». – 1983. – 70 с.
20. Епшанский А. С. Тампонирование скважин в осложненных условиях // Разведка и охрана недр. – 1983. – № 8.
21. Каримов Н. Х., Запорожец Л. С. Тампонажные материалы с повышенной сероводородной стойкостью. – М. : ОНТИ ВИЗМИС, 1983.
22. Методы, технология и организация буровых работ с использованием съемного инструмента / В. П. Онищин, Г. А. Блинов, В. Г. Вартыкян, Д. Н. Плавский. – Л. : Недра, 1990. – 268 с.
23. Зварыгин В. И. Тампонажные смеси : учеб. пособие. – Красноярск : ГАЦМ, 1998.
24. Зварыгин В. И. Крепление скважин тампонажными смесями. Методические указания по выполнению лабораторных работ. – Красноярск : ГАЦМ, 1987.
25. Зварыгин В. И. Бурение и тампонирование горных пород при сооружении вертикальных стволов : учеб. пособие. – Красноярск : КИЦМ, 1996.
26. Зварыгин В. И. Опытные-методические работы по изоляции зон поглощения промывочной жидкости и повышение качества цементирования обсадных колонн. Отчет по хоздоговорной работе ГТР 82-2. – Красноярск, 1985.
27. Зварыгин В. И. Разработка и совершенствование промывочных жидкостей и тампонажных смесей для осложненных условий бурения. Отчет по хоздоговорной теме ГТР 863 – 6. Красноярск 1989.
28. Зварыгин В. И. Разработка эффективных наполнителей для кольматации трещиноватых зон // сб. науч. тр. по материалам международной научно-практической конференции 9-11 июля 1996 г. – Красноярск, 1996.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Г л а в а 1. ТАМПОНАЖНЫЕ СМЕСИ: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.....	5
1.1. Функции тампонажных смесей	5
1.2. Требования к тампонажным смесям	6
1.3. Способы тампонирувания.....	7
Г л а в а 2. СОСТАВ ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ	11
2.1. Цементы	11
2.2. Разновидности цементов	15
2.3. Жидкости затворения. Добавки. Буферные жидкости.....	16
2.4. Расчет количества компонентов цементного раствора.....	18
Г л а в а 3. СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ РАСТВОРОВ.....	21
3.1. Свойства цементных растворов: общие сведения.....	21
3.2. Регулирование параметров цементных растворов	27
Г л а в а 4. СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ.....	33
4.1. Механизм твердения цементных растворов	33
4.2. Кинематика и термодинамика изменения свойств.....	36
4.3. Подготовка образцов	39
4.4. Прочность цементного камня	40
4.5. Сцепляемость цементного камня с горной породой.....	42
4.6. Объемные изменения цементного камня	43
4.7. Неконтролируемое расширение камня.....	45
4.8. Проницаемость камня.....	46
4.9. Коррозия цементного камня	48
Г л а в а 5. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЫ.....	53
5.1. Коррозионностойкие тампонажные цементы.....	53
5.2. Термостойкие тампонажные цементы.....	63
5.3. Расширяющиеся тампонажные цементы.....	67
5.4. Облегченные тампонажные цементы	78
5.5. Утяжеленные тампонажные цементы.....	94
5.6. Быстрохватывающиеся тампонажные цементы	105
Г л а в а 6. ТЕХНОЛОГИЯ ТАМПОНИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТНЫМИ РАСТВОРАМИ.....	113
6.1. Общие сведения	113
6.2. Технология тампонирувания	113

Г л а в а 7. УПРОЧНЕНИЕ И КОЛЬМАТАЦИИ	
РАЗДЕЛЬНОЗЕРНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД	122
7.1. Упрочнение пород силикатными растворами	122
7.2. Упрочнение пород смесями	
на основе синтетических смол	128
7.3. Упрочнение пород битумными смесями	136
Г л а в а 8. ОРГАНИЧЕСКИЕ И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ	
ТАМПОНАЖНЫЕ СМЕСИ.....	142
8.1. Полимерные тампонажные смеси	142
8.2. Полимерцементные тампонажные смеси.....	145
8.3. Нефтеэмульсионные тампонажные растворы	157
8.4. Нефтецементные тампонажные растворы	159
Г л а в а 9. ТАМПОНАЖНЫЕ ПАСТЫ.....	162
9.1. Глинистые пасты.....	162
9.2. Полимерцементные пасты	165
9.3. Ликвидационное тампонирование	166
Г л а в а 10. ЦЕМЕНТИРОВОЧНЫЕ АГРЕГАТЫ	
И ЦЕМЕНТНОСМЕСИТЕЛЬНЫЕ МАШИНЫ.....	169
10.1. Цементирувочные агрегаты	170
10.2. Цементносмесительные машины	182
Г л а в а 11. ТАМПОНАЖНЫЕ СНАРЯДЫ.....	192
11.1. Тампонажный снаряд ТУ-7.....	192
11.2. Тампонажный снаряд КСТ.....	194
11.3. Тампонажный комплект СС и ПМ.....	196
11.4. Тампонажное устройство ТУ-2	199
11.5. Тампонажный снаряд СОТ	200
Г л а в а 12. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	
И ПРИРОДООХРАННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ	
ПРИ РАБОТЕ С ТАМПОНАЖНЫМИ СМЕСЯМИ	207
12.1. Техника безопасности	
при работе с тампонажными смесями	207
12.2. Природоохранные мероприятия.....	209
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	210
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	212

Учебное издание

Зварыгин Виталий Ильич

**ТАМПОНАЖНЫЕ
СМЕСИ**

Редактор *Э. А. Королькова*

Корректор *О. А. Лубкина*

Компьютерная верстка *Н. Г. Дербенёвой*

Подписано в печать 04.07.2014. Печать плоская. Формат 60×84/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 13,5. Тираж 500 экз. Заказ № 810

Издательский центр

Библиотечно-издательского комплекса
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
Тел./факс (391) 206-21-49, e-mail: rio@lan.kras.ru

Отпечатано Полиграфическим центром
Библиотечно-издательского комплекса
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел./факс (391) 206-26-49, тел. 206-26-67
E-mail: print_sfu@mail.ru; [http:// lib.sfu-kras.ru](http://lib.sfu-kras.ru)