

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

На правах рукописи



ЕЛИСЕЕВА АЛИСА ВАСИЛЬЕВНА

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ
ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА КРЕПЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ
СКВАЖИН**

Специальность: 25.00.15 – Технология бурения и освоения скважин

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук
Г.М. Толкачев

Пермь – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Анализ особенностей реологического поведения магнезиальных тампонажных растворов	15
1.1. Обзор исследований по изучению процессов начального структурообразования магнезиальных цементных растворов	17
1.2. Исходные компоненты для приготовления магнезиальных тампонажных материалов	22
1.3. Особенности реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов	30
1.4. Выводы по главе	41
2. Методика исследований	43
2.1. Разработка методики исследования реологического поведения магнезиальных тампонажных растворов	43
2.1.1. Методика измерения значений показателей реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов для использования в гидравлических расчетах процесса цементирования обсадных колонн в скважинах	44
2.1.2. Оценка возможности использования вискозиметра ВП-5 для определения реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов	51
2.2. Методика исследования влияния различных факторов на изменение реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов	57
2.3. Методика определения значений технологических свойств магнезиальных тампонажных материалов (раствора-камня)	60
2.4. Планирование исследований и обработка результатов	63
2.5. Выводы по главе	64

3.	Изучение и оценка роли факторов, влияющих на изменение реологических свойств магниезальных тампонажных растворов	66
3.1.	Термобарические условия	68
3.2.	Инертные наполнители и химические реагенты в составе магниезальных тампонажных материалов	76
3.3.	Изучение и оценка использования факторов влияния в качестве средств методов регулирования реологических свойств магниезальных тампонажных растворов	95
3.3.1.	Содержание хлорида магния в жидкости затворения	95
3.3.2.	Жидкость-твердое отношение	98
3.3.3.	Дисперсность порошка вяжущего	101
3.3.4.	Доля и дисперсность инертного наполнителя в составе сухой смеси тампонажного материала	105
3.3.5.	Ввод добавок пластификаторов и структурообразователей	110
3.3.6.	Интенсивность и продолжительность перемешивания реакционной массы при приготовлении тампонажного раствора	125
3.4.	Выводы по главе	129
4.	Разработка состава магниезального тампонажного материала с регулируемыми значениями реологических характеристик для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах	130
4.1.	Особенности условий и технологии крепления боковых стволов в нефтяных скважинах	130
4.2.	Требования к тампонажному материалу для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах	133
4.3.	Обзор составов тампонажных материалов для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах	136

4.4.	Обоснование выбора компонентов тампонажного материала	141
4.5.	Оптимизация состава магниезального тампонажного материала МТМ-БС с регулируемыми реологическими свойствами для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах	145
4.6.	Гидравлические расчеты цементирования	153
4.7.	Выводы по главе	155
	Основные выводы и рекомендации	157
	Список литературы	159

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Среди стратегических направлений развития сырьевой базы углеводородов России, обозначенных Федеральным агентством по недропользованию как средства устойчивого энергообеспечения экономики страны и надежного функционирования ее финансовой системы, является освоение новых регионов добычи нефти, газа и газоконденсата, в том числе Восточной Сибири [90].

Мощным стимулом к освоению ресурсной базы и развитию добычи нефти в Восточной Сибири стало строительство транспортной инфраструктуры: нефтепровода «Восточная Сибирь – Тихий океан» (ВСТО), подводных и соединительных нефтепроводов, спецморнефтепорта «Козьмино». Это позволило нарастить добычу нефти в регионе с 4,7 млн т в 2005 г. до 44,2 млн т в 2014 г., что составило 8,4 % добычи нефти в России [141, 142].

Но в настоящее время добыча нефти в Восточной Сибири практически достигла пика в связи с выходом на проектную мощность основных разрабатываемых месторождений региона – Ванкорского (Красноярский край), Верхнечонского (Иркутская область) и Талаканского (Республика Саха-Якутия), и в ближайшие годы на них ожидается либо стабилизация, либо планомерное сокращение добычи нефти. Дальнейшее поддержание добычи нефти в регионе на текущем уровне планируется обеспечивать вводом в эксплуатацию новых месторождений, а также реконструкцией скважин старого фонда и повышением производительности малодебитных скважин путем строительства из них боковых стволов, спуском эксплуатационной колонны меньшего диаметра и проведением различного рода ремонтно-изоляционных работ.

Общей проблемой при строительстве скважин на месторождениях в Восточной Сибири является сложность обеспечения герметичности их крепи, что приводит к потере запасов углеводородов и экологическим проблемам [94, 117]. Во многом это связано с наличием в геологическом разрезе большинства месторождений отложений водорастворимых солей (в т. ч. хлормagneиевых),

суммарная толщина которых во вскрываемом разрезе достигает 1000 м. Цементный камень используемых практически повсеместно при цементировании обсадных колонн тампонажных материалов на основе портландцемента (ПЦТМ) обычно не обеспечивает формирование плотного контакта с водорастворимыми солями, и, как следствие, не способствует созданию герметичной и долговечной крепи в скважине [4, 18, 57, 68]. Это особенно важно, когда залежь солей является естественным флюидоупором, исключая миграцию углеводородов к устью скважин по заколонному пространству.

Высококачественное восстановление герметичности разобщения флюидоупора (водорастворимой соли) между солесодержащими и углеводородсодержащими горизонтами геологического разреза может быть получено только при использовании нетрадиционных для нефтяной и газовой промышленности магнезиальных тампонажных материалов. Эти материалы не растворяют соли разреза и обеспечивают формирование герметичной связки «цементный камень-соль» на кристаллохимическом уровне [57, 92, 101, 111, 126]. Такая задача ранее была успешно решена при поисках, разведке и освоении нефтяных залежей в подсолевых отложениях Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей в Пермском крае [127, 131]. В Восточной Сибири применение специальных составов магнезиальных тампонажных материалов позволило:

- существенно повысить качество цементирования эксплуатационных колонн в солесодержащем разрезе скважин на Талаканском, Ярактинском, Алинском, Восточно-Алинском нефтегазоконденсатных месторождениях (НГКМ);

- успешно провести опытно-промышленные работы по цементированию эксплуатационных колонн на Верхнечонском НГКМ;

- высококачественно ликвидировать более 250 поисковых и разведочных скважин на Непском месторождении калийных солей.

Об этом свидетельствуют результаты гидравлической опрессовки скважин, выполненных геофизических исследований качества тампонажных работ и

изучение состояния натуральных образцов связки «цементный камень - горная порода» [125, 126, 117, 131] (рис. 1.1).

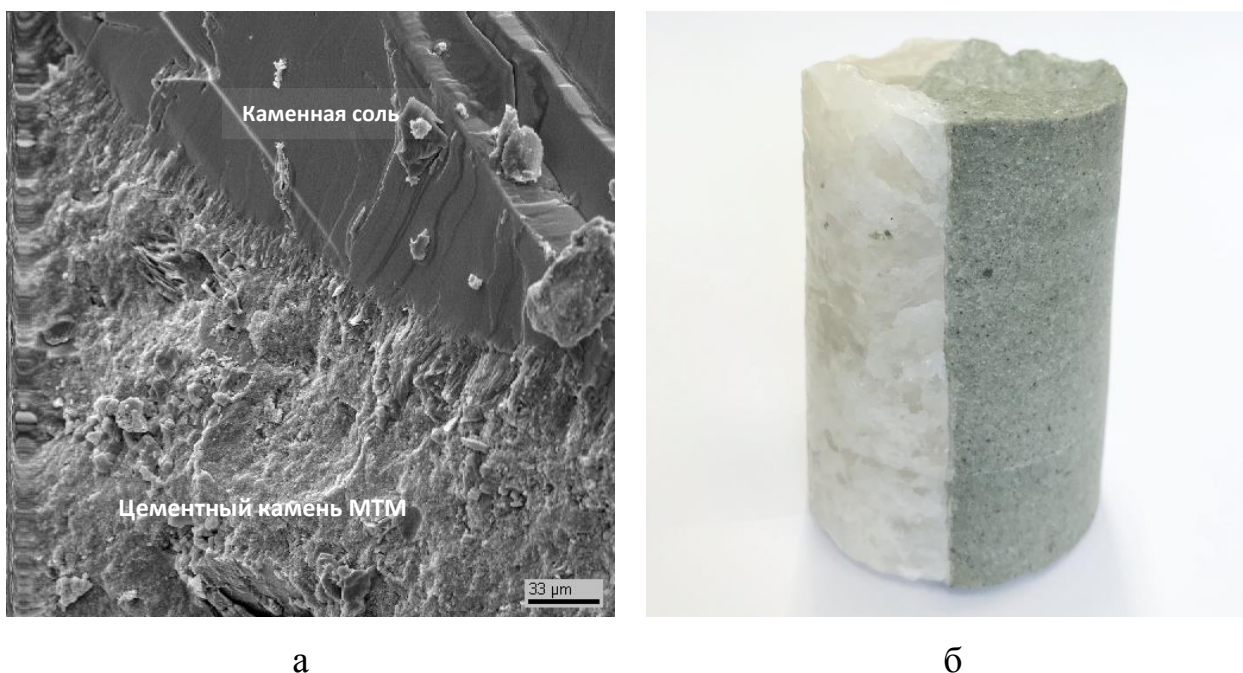


Рисунок 1.1 – Контакт цементного камня магниезиального тампонажного материала с каменной солью

(а – микроскопический снимок натурального образца, отобранного с использованием сверлящего керноотборника СКМ-8-9 в скважине 29-ОГН на глубине 318 м, б – образец керна, полученного при оценке качества работ по ликвидации скважин на Непском месторождении калийных солей)

Стоит отметить, что в мировой практике нет ни одной нефтегазоносной провинции, где бы месторождения углеводородов так сильно отличались по горно-геологическим условиям (состав углеводородов, глубина залегания и толщина продуктивных пластов, тип ловушек, коллекторов, флюидоупоров, наличие или отсутствие выше залежей углеводородов водорастворимых солей различного состава и толщины, температура и давление по разрезу и т.д.), как в Восточной Сибири [114]. Поэтому в этом регионе известные составы магниезиальных тампонажных материалов не могут быть эффективно использованы без необходимой корректировки, учитывающей особенности горно-геологических и термобарических условий вскрываемого разреза при освоении новых месторождений углеводородов.

При реконструкции нефтяных скважин на разрабатываемых месторождениях путем строительства из них боковых стволов, спуском эксплуатационной колонны меньшего диаметра или проведением ремонтно-изоляционных работ подбор состава тампонажного материала должен выполняться не только с учетом горно-геологических условий, но и с учетом особенностей их конструкции, заключающихся в наличии зазоров малого поперечного размера значительной протяженности в цементируемом кольцевом пространстве. Например, в боковых стволах кольцевые зазоры между обсадной колонной (хвостовиком) и стенками скважины в 2–3 раза меньше, чем в основных стволах скважин. Для обеспечения высокого качества тампонажных работ в таких условиях требуется использовать тампонажные растворы с приданными им минимально необходимыми значениями реологических характеристик, позволяющих в заданные технологическим процессом сроки разместить раствор в цементируемом пространстве без существенного роста гидродинамической составляющей давления продавки до давления гидроразрыва пласта и загрязнения его при турбулентном режиме течения, обеспечивающим наибольшую полноту вытеснения находящихся в кольцевом пространстве технологических жидкостей [14, 28, 78, 83].

Подбор оптимального состава магниезиального тампонажного материала для конкретных условий его размещения подразумевает выбор типа вяжущей основы, модифицирующих добавок, регулирование жидкость-твердого отношения и параметров жидкости затворения [12, 27, 28, 33, 83, 100, 111]. Все перечисленные действия в различном направлении неизбежно оказывают влияние на изменение значений реологических характеристик раствора. Применение на разных месторождениях технологических жидкостей (буровые растворы, буферные пакки) в широком диапазоне значений показателей их свойств также требует оперативного регулирования реологических характеристик тампонажного раствора для достижения эффекта равномерного заполнения им заколонного кольцевого пространства до проектной высоты в каждой скважине.

Все вышеуказанное свидетельствует о том, что при многообразии горно-геологических, термобарических и технико-технологических условий строительства, капитального ремонта и реконструкции нефтяных и газовых скважин в Восточной Сибири для повышения качества их крепи необходимо использовать магнезиальные тампонажные растворы с регулируемыми в широком диапазоне значениями реологических характеристик.

Однако известные составы магнезиальных тампонажных материалов используются в основном в солесодержащем геологическом разрезе при цементировании обсадных колонн в основных стволах нефтяных и газовых скважин, где зазоры между муфтами обсадной колонны и стенками скважины составляют не менее 25 мм. Для этих материалов основным из требований является способность обеспечивать плотный контакт формирующегося цементного камня с водорастворимыми солями разреза [131]. Специальных требований к реологическим свойствам растворов не предъявляется ввиду отсутствия сложности в их размещении в кольцевом пространстве. Поэтому острой необходимости в исследовании методов регулирования реологических свойств растворов магнезиальных тампонажных материалов ранее не возникало. Очевидно, поэтому информация об управлении ими практически отсутствует. При этом использование традиционных методов управления реологическими свойствами тампонажных материалов на основе портландцементов могут оказаться малоэффективными, а иногда и дающими обратный эффект для магнезиальных цементов по причине высокой минерализации их жидкости затвердения и иной природы процессов структурообразования, протекающих при формировании цементного камня.

Таким образом, задача разработки методов регулирования реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов является актуальной.

Цель диссертационной работы – разработка методов регулирования реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов для повышения

качества крепления нефтяных и газовых скважин в условиях нормальных температур, характерных для месторождений Восточной Сибири.

Основные задачи работы

1. Литературный обзор исследований по изучению особенностей реологического поведения магниезиальных растворов.

2. Разработка методики исследования реологических свойств магниезиальных тампонажных растворов.

3. Оценка влияния термобарических условий на реологические свойства магниезиальных тампонажных растворов.

4. Оценка влияния химических реагентов и наполнителей на реологические свойства магниезиальных тампонажных растворов.

5. Разработка методов регулирования реологических свойств магниезиальных тампонажных растворов.

6. Разработка состава магниезиального тампонажного материала с заданными реологическими свойствами для крепления боковых стволов в нефтяных и газовых скважинах с малыми кольцевыми зазорами в интервалах цементируемого затрубного пространства, в том числе в отложениях водорастворимых солей, в температурном диапазоне 15–35 °С.

Методы исследований

Решение поставленных задач основано на общих положениях методологии научных исследований, и включало проведение теоретических (анализ и обобщение источников научной литературы) и эмпирических (лабораторный эксперимент) исследований. Лабораторные исследования по определению технологических свойств тампонажных материалов проводились с использованием приборной базы научно-исследовательской лаборатории «Технологические жидкости для бурения и крепления скважин» ПНИПУ. Обработка данных пассивного и активного (поиск оптимальных значений) экспериментов выполнялась с использованием специализированного программного обеспечения STATISTICA методами математической статистики.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Реологическая модель тампонажных растворов на основе товарных порошков магнезиального вяжущего (оксида магния), отличительными особенностями которых являются низкие значения динамического напряжения сдвига и длительный индукционный период.

2. Зависимости значений реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов от изменения термобарических условий в интервалах цементирования.

3. Зависимости изменения реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов от вида и содержания химических реагентов и наполнителей в составе реакционной массы тампонажных материалов.

4. Экспериментально подтвержденные эффективные физико-химические методы регулирования реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов, включающие изменение жидкость-твёрдого отношения, содержания хлорида магния в жидкости затворения, дисперсности порошка магнезиального вяжущего, доли и дисперсности инертного наполнителя, содержания структурообразователей, интенсивности и продолжительности перемешивания реакционной массы при приготовлении раствора.

5. Состав магнезиального тампонажного материала для цементирования обсадной колонны в боковых стволах нефтяных и газовых скважин с малыми размерами кольцевых зазоров в затрубном пространстве, в том числе в отложениях водорастворимых солей, в температурном диапазоне 15–35 °С, и зависимости значений реологических свойств раствора разработанного состава от изменения факторов влияния, позволяющие оперативно регулировать реологические свойства тампонажного раствора в процессе его приготовления на буровой.

Научная новизна результатов работы

1. Установлены особенности реологической модели тампонажных растворов на основе товарных порошков магнезиального вяжущего (оксида магния), отличающие её от реологической модели портландцементных

тампонажных растворов низкими значениями динамического напряжения сдвига и наличием длительного индукционного периода.

2. Получены зависимости значений показателей реологических свойств магниезальных тампонажных растворов от термобарических условий их использования при цементировании обсадных колонн (хвостовиков).

3. Установлены роль и характер влияния на реологические свойства магниезальных тампонажных растворов химических реагентов и наполнителей, вводимых в их состав для направленного изменения технологических свойств раствора-камня.

4. Обоснованно предложены эффективные физико-химические методы регулирования реологических свойств растворов магниезальных тампонажных материалов, включающие изменение жидкость-твердого отношения, содержания хлорида магния в жидкости затворения, дисперсности порошка магниезального вяжущего, доли и дисперсности инертного наполнителя, содержания структурообразователей, а также изменение интенсивности и продолжительности перемешивания реакционной массы при приготовлении раствора.

6. Разработан и предлагается к использованию магниезальный тампонажный материал, который позволит повысить качество цементирования обсадных колонн в боковых стволах нефтяных и газовых скважин с малыми кольцевыми зазорами, в том числе в отложениях водорастворимых солей, в температурном диапазоне 15–35 °С. Получены зависимости значений показателей реологических свойств раствора разработанного состава от изменения факторов влияния, позволяющие оперативно регулировать реологические свойства тампонажного раствора в процессе его приготовления на буровой.

Практическая значимость работы

Разработка предложенных методов управления реологическими свойствами магниезальных тампонажных растворов и применение разработанного магниезального тампонажного материала с заданными реологическими свойствами позволит обеспечить высокое качество строительства, капитального

ремонта и реконструкции нефтяных и газовых скважин в сложных горно-геологических и технико-технологических условиях в температурном диапазоне 15–35 °С на месторождениях, в том числе в разрезе которых присутствуют отложения водорастворимых солей, и где для цементирования обсадных колонн использование ПЦТМ, как правило, приводит к неудовлетворительному качеству выполненных тампонажных работ.

Высокое качество тампонажных работ будет достигаться за счет равномерного размещения тампонажного раствора во всём объёме цементируемого кольцевого пространства и формирования плотного контакта цементного камня со всеми породами разреза и обсадной колонной, в том числе и в межколонном пространстве.

Достоверность и обоснованность научных выводов и рекомендаций выполненной работы основаны на использовании современных методов и средств экспериментальных исследований, применении статистических методов обработки результатов исследований, подтверждением теоретических положений результатами экспериментальных исследований, сходимостью и воспроизводимостью полученных результатов.

Апробация работы

Основные положения, результаты теоретических и экспериментальных исследований, выводы и рекомендации докладывались на Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных ископаемых» в рамках всероссийского молодежного форума «Нефтегазовое и горное дело» (Пермь, 2010, 2012, 2014, 2017), на XV международном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2011), на Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Геонаука-60. Актуальные проблемы геологии, планетологии и геоэкологии» (Иркутск, 2012), на II международной научной конференции «Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности» (Пермь, 2013), на Конференции и выставке SPE

по разработке месторождений в осложненных условиях и Арктике АЕЕ (Москва, 2013), на I международной (IX Всероссийской) конференции «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2014), на 3-ей международной научно-практической конференции «ГеоБайкал 2014: Разведка и разработка недр Восточной Сибири» (Иркутск, 2014), на международной конференции «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» (Бишкек, 2015), на международной молодежной научной конференции «Нефть и газ» (Москва, 2016, 2018), на XIII конкурсе молодых работников на лучшую научно-техническую разработку (Пермь, 2017), на региональном конкурсе инновационных проектов по программе УМНИК (Пермь, 2017).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, в том числе 5 статей опубликованы в журналах, входящих в перечень ведущих журналов и изданий, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России, 3 статьи опубликованы в изданиях, входящих в реферативную и аналитическую базу научных публикаций и цитирований Scopus.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов и рекомендаций, списка литературы, включающего 158 наименований. Материал диссертации изложен на 175 страницах, включает 40 таблиц, 55 рисунков.

Автор искренне благодарит научного руководителя профессора Г.М. Толкачева. Свою признательность за всестороннюю помощь и поддержку автор выражает коллективу НИЛ ТЖБКС ПНИПУ: заведующему НИЛ А.С. Козлову, старшему научному сотруднику А.М. Шилову, а также всем сотрудникам, кто способствовал выполнению работы.

1. Анализ особенностей реологического поведения магнезиальных тампонажных растворов

Магнезиальное вяжущее, известное также как «цемент Сореля», предложенное французским инженером С. Сорелем в 1867 году, представляет собой продукт химической реакции между активным оксидом магния (MgO) и, как правило, водными растворами солей магния ($MgCl_2$, $MgSO_4$) [39, 139, 157].

На заре применения, обладая рядом таких достоинств как ускоренное загустевание и схватывание раствора с быстрым набором высокой прочности формирующегося цементного камня, хорошая смачиваемость заполнителей, бактерицидность, негорючесть, защита от радиации, стойкость к агрессивным средам, износостойкость, отсутствие пыления, магнезиальные вяжущие нашли широкое применение в строительной индустрии для изготовления ксилолитовых полов, фибролита, стекломagneзиальных листов, а также в абразивной промышленности при производстве наждачных кругов, жерновов и др. [131].

Имеется значительное количество работ, посвященных изучению свойств магнезиальных цементных растворов «жестких» консистенций, используемых в строительстве, в т. ч. особенностям их структурообразования [3, 25, 26, 38, 41-44, 75, 82, 73, 95, 96, 97, 98, 101, 109, 110, 116, 118, 120, 148-150, 152, 155-157].

Однако по ряду причин известные составы магнезиальных вяжущих композиций не могут быть использованы для проведения цементировочных работ в нефтяных и газовых скважинах.

1. Как правило, строительные вяжущие композиции характеризуются высокой консистенцией. Однако для успешного размещения магнезиального тампонажного раствора в заколонном пространстве скважины в технологически необходимые сроки требуется, чтобы такой раствор имел невысокие значения реологических характеристик в течение всего времени его транспортирования по заколонному пространству. Увеличение жидкость-твердого отношения составов магнезиальных цементов, разработанных для нужд строительной индустрии, с целью размещения их в заколонном пространстве скважин может являться причиной седиментационной неустойчивости растворов. Использование таких

материалов может привести в процессе формирования цементного камня к негерметичности затрубного пространства, обусловленной образованием в цементном камне сообщающихся между собой каналов и каналов как вдоль стенок скважины, так и вдоль обсадной колонны.

2. Строительные магнезиальные цементы затворяют ненасыщенными водными растворами хлорида магния низкой плотности (в большинстве случаев плотность растворов составляет не более 1200 кг/м^3). Сформированный при этом цементный камень не способен образовывать плотный флюидонепроницаемый контакт с магниевыми солями вскрываемого геологического разреза, наличие которого крайне важно для формирования герметичной крепи в скважине и, как следствие, долговременной сохранности всей соляной толщи. Для приготовления магнезиальных тампонажных материалов, планируемых к размещению в интервалах водорастворимых солей, необходимо использовать водные растворы хлорида магния высокой концентрации (например, для формирования кристаллохимической связи цементного камня с карналлитом ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) при креплении скважин магнезиальным вяжущим плотность водного раствора хлорида магния должна быть не менее 1240 кг/м^3) [132].

3. Магнезиальный цементный камень известных строительных составов характеризуется склонностью к усадочным деформациям. Размещаемый же в заколонном пространстве скважины цементный камень должен быть не только безусадочным, но и расширяющимся в регламентируемых пределах. Только в этом случае может быть сформирован плотный, герметичный контакт цементного камня с горной породой (солью).

Несмотря на вышеуказанные причины, не позволяющие использовать составы строительных материалов на основе магнезиальных цементов для крепления нефтяных и газовых скважин, важно иметь в виду, что процессы структурообразования в магнезиальных тампонажных растворах и магнезиальных суспензиях, применяемых в строительстве, характеризуются схожей природой.

Принимая во внимание то, что эти процессы оказывают большое влияние на значения реологических свойств цементных растворов и их изменение во времени

и предопределяют физико-химические свойства формирующегося цементного камня, необходимо выполнить обзор ранее полученных результатов исследований, проведенных другими исследователями при изучении процесса структурообразования магнезиальных цементных растворов.

1.1. Обзор исследований по изучению процессов начального структурообразования магнезиальных цементных растворов

Впервые попытка обобщить представления о схватывании и твердении вяжущих была сделана Ле-Шателье в 1887 году [153]. Он выдвинул кристаллизационную (сквозьрастворную) теорию твердения вяжущих, согласно которой цемент растворяется в воде с образованием последовательно насыщенного и пересыщенного по отношению к продукту реакции раствора, из пересыщенных растворов кристаллизуются гидраты, имеющие меньшую растворимость по сравнению с полугидратами. Прочность затвердевшего теста зависит от взаимного сплетения кристаллогидратов.

В 1898 году Михаэлис [154] выдвинул альтернативную коллоидную (топохимическую) теорию твердения вяжущих. Его теория основывалась на предположении, что все порошкообразные вяжущие материалы при взаимодействии с водой образуют коллоидные системы. Образующийся гель заполняет все свободное пространство между непрореагировавшими частицами вяжущего и связывает их. Постепенно вода из геля вступает в реакцию и с этими частицами вяжущего, в результате чего раствор уплотняется и превращается в твердое аморфное тело, обладающее определенной прочностью. Михаэлис не отрицал наличия в твердеющем тесте кристаллогидратов, но отводил им второстепенную роль в процессе набора механической прочности.

Однако, по мнению В.Н. Юнга [143], ни теория Ле-Шателье, ни теория Михаэлиса, в отдельности не объясняли в полной мере процесса твердения всех вяжущих веществ. В 1924 г. А.А. Байков обобщил эти две теории, выдвинув предположение о том, что твердение цемента представляет собой комплекс коллоидно-кристаллизационных процессов, рассматривающее коллоидальное

состояние как промежуточную стадию, с последующим появлением кристаллогидратов [17]. При смешивании цемента с затворителем на поверхности зерен вяжущего в результате топохимических реакций образуются продукты реакции. Дальнейший процесс рассматривается как последовательность следующих трех периодов: образования насыщенного раствора (растворения), коллоидации (схватывания) и перекристаллизации (твердения).

Современная (гидратационная) теория твердения вяжущих материалов, о которой можно судить по работам отечественных, а также зарубежных исследователей Бернала [145], Богга [146], В.И. Бабушкина [16], Е.И. Ведь [38], И.П. Выродова [41-44], И.В. Волженского [41], И.Ф. Ефремова [59], В.Ф. Журавлева [61], О.П. Мчедлова-Петросяна [88], А.Ф. Полака Б.В. [101], В.Б. Ратинова [107], П.А. Ребиндера [109], Е.Е. Сегаловой [116], М.И. Стрелкова [118], И.М. Сычева [120], Л.Я. Крамар [74, 75], В. В. Зуева [64], которой подчиняются и магнезиальные цементы, является представлением о совокупности ряда физико-химических процессов, в основе которых лежит реакция перехода термодинамически устойчивых продуктов в более стабильные соединения типа гидратов. Основные процессы могут быть выделены в виде трех накладывающихся друг на друга во времени этапов:

1) взаимодействие исходных зерен вяжущего с затворителем: растворение, диспергирование, пересыщение, образование гидратов и т. д.;

2) агрегатирование продуктов первичных и вторичных реакций в пространственный каркас коагуляционно-кристаллизационной структуры (коллоидация);

3) развитие коагуляционно-кристаллизационной структуры с образованием конгломерата из новообразований, непрореагировавшего вяжущего, пор и т.д. (кристаллизация).

Гидратационная теория твердения магнезиального цемента была поддержана В.Ф. Журавлевым [61], А.А. Пироговым [98], И.П. Выродовым [41-44], М.М. Сычевым [120].

Наибольший интерес с позиции объяснения особенностей реологических характеристик магнезиальных тампонажных растворов представляет период начального структурообразования.

Внимания заслуживают работы по изучению механизма и кинетики структурообразования магнезиальных цементов, выполненные под руководством П.А. Ребиндера [109]. Как и для вяжущих гидратационного твердения, для магнезиальных цементов выделяется два этапа структурообразования – индукционный и кристаллизационный. Для индукционного периода характерно наличие коагуляционной структуры раствора, образования кристаллогидратов не происходит. Второй период связан с интенсивным образованием в суспензии кристаллогидратов, в результате чего даже при малом количестве новообразований формируется сплошной каркас кристаллизационной структуры.

Также коллективом П.А. Ребиндера была исследована кинетика структурообразования магнезиальных вяжущих в зависимости от концентрации водного раствора хлорида магния и дисперсности порошка оксида магния. Выявлено, что по мере увеличения концентрации водного раствора наблюдается рост продолжительности индукционного периода структурообразования магнезиальных вяжущих. При увеличении дисперсности порошка оксида магния наблюдалось сокращение индукционного периода структурообразования.

Процессы раннего структурообразования растворов магнезиальных вяжущих, предназначенных для строительных нужд, были подробно изучены Рогачевой Н.И. [110]. По изменению таких параметров, как пластическая прочность, интенсивность поглощения ультразвуковых колебаний, рН, плотность, электропроводность отфильтрованного раствора, скорость тепловыделения, электропроводность, а также с использованием электронной микроскопии в системе $MgO-MgCl_2-H_2O$ были выделены и подробно рассмотрены три этапа раннего структурообразования раствора на основе каустического доломита Орджоникидзевского и Докучаевского месторождений Украины.

Первый этап – это период нарастания пластической прочности (0-50 минут). Этап представлен двумя участками – едва заметным повышением пластической

прочности в первые 10 минут и ее интенсивным нарастанием в следующие 10-50 минут. Это объясняется возникновением в системе «сухого» трения с переходом последнего при сольватации частиц в «жидкостное». «Сухое» трение связано с действием электростатических сил отталкивания и вандерваальсовых сил притяжения между частицами дисперсионной среды. В первый период еще не происходит коаллоидации системы. Второй участок первого этапа характеризуется образованием каркаса коагуляционной структуры, система проявляет тиксотропные свойства.

На втором этапе – снижения пластической прочности происходит разрушение каркаса первоначальной структуры и изменение характера коагуляционной структуры. Если во время первого этапа сложились только предпосылки для создания «стесненных» условий, которые необходимы для проявления вяжущих свойств, то на этой стадии имеются все их характерные признаки. При механическом воздействии структура не разрушается, а наоборот упрочняется, что характерно для дисперсий, испытывающих дилатансию и реопексию. В отличие от структуры, которая образовывалась на первом этапе в период снижения структурной прочности и увеличения, отмечается появление игольчатых новообразований. Вначале они представлены множеством зародышей, затем превращаются в иглы.

Третий этап - период быстрого нарастания структурной прочности. Такой характер структурных изменений связан с переходом конденсационных контактов в кристаллизационные. Возникновение кристаллизационного каркаса взаимосвязано с повышением вязкости системы. Кинетика роста кристаллов имеет следующий характер: интенсивный рост отдельных игл и относительная стабилизация этого процесса. Вначале рост кристаллов осуществляется за счет перекристаллизации первоначально возникших новообразований, в дальнейшем рост кристаллов, очевидно, осуществляется за счет подводов ионов из среды. Синтез прочности на этом этапе обусловлен образованием и развитием войлокообразной структуры со множеством контактов.

Основываясь на вышесказанном можно заключить, что на начальной стадии структурообразования магниезальные цементные растворы подчиняются гидратационной теории твердения, следовательно, каждому этапу структурообразования будет соответствовать определенная структура (коагуляционная, конденсационно-кристаллизационная, кристаллизационная), определяющая реологическое поведение раствора во времени.

Характер процессов взаимодействия порошка магниезального вяжущего с затворителем – водными растворами солей магния являлся спорным вопросом. Ряд ученых придерживается представлений о сквозьрастворной природе процесса [109, 116, 118], другие – о топохимической [41-44]. Современная теория представляет собой компромиссное мнение, учитывающее вид вяжущего, этап и условия твердения, дисперсность продуктов и т. д. [100].

Согласно теории А.А. Байкова [17] на основании результатов исследований термических явлений в магниезальных растворах принимается, что основным процессом при взаимодействии порошка оксида магния с водным раствором хлорида магния является гидратация «активной» окиси магния. Действие хлорида магния сводится, по его мнению, к увеличению растворимости MgO и $Mg(OH)_2$.

М.М. Сычев [120] считает, что при слабой растворимости порошка оксида магния в воде его растворению предшествует топохимическая реакция с водой или с растворенной в ней солью. В этом случае перевод твердой фазы в раствор связан с поверхностной химической реакцией перехода нерастворимого вещества в растворимое в воде. Эти новообразования представляют собой промежуточные продукты, конвертируемые в последующем в новые продукты твердения.

По мнению Вурназос [158] растворимая соль также является коллоидообразующим компонентом в гидратационных процессах.

Хайек Е. и Шнель Е. [148] считают, что функция магниезальных солей заключается в том, что они в результате растворения MgO образуют $Mg(OH)_2$ или оксихлорид, которые находятся в очень высокодисперсном состоянии и способствуют склеиванию массы вяжущего. Упрочнение этой массы происходит в результате удаления несвязанной воды, которая фиксируется при гидратации, а

также путем образования мостиков между мельчайшими частицами. В начальной стадии гидратации эти частицы состоят преимущественно из оксида, но в процессе дальнейшей реакции преобразуются через промежуточные и некомплексные соединения в $Mg(OH)_2$ или в оксихлорид магния $n \cdot MgO \cdot MgCl_2 \cdot qH_2O$.

Помимо определения природы механизма взаимодействия порошка оксида магния с затворителем еще одним направлением в исследовании процессов структурообразования магнезиальных цементов было изучение химического состава продуктов реакции, образующихся в цементном растворе и камне [3, 24, 38, 41-44, 97, 109, 116, 139].

Было выявлено, что в процессе твердения системы $MgO-MgCl_2-H_2O$ при концентрации соли-электролита ($MgCl_2$) менее 1,5 г/моль, что соответствует плотности раствора 1170 кг/м³, в системе происходит лишь образование $Mg(OH)_2$. При более высоких концентрациях хлорида магния помимо гидроксида магния в системе образуются оксихлориды магния различного состава [3, 24, 38, 41-44, 56, 64, 74, 75, 97, 131, 139, 147, 151, 155, 157].

В ранних работах исследователи придерживались мнения, что в первую очередь образуется метастабильная форма – пентаоксихлорид магния $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot nH_2O$, а далее это соединение переходит в более стабильную форму триоксихлорид магния $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot nH_2O$ [41-44, 116, 118, 139], в настоящее время современными методами анализа (рентгенофазовый, метод инфракрасной спектроскопии, дифференциально-термический, термогравиметрический, петрографический и др.) выявлено, что в продуктах реакции преимущественно содержится пентаоксихлорид магния $5MgO \cdot MgCl_2 \cdot nH_2O$ с подчиненным количеством фазы $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot nH_2O$ [64, 74, 75, 131].

1.2. Исходные компоненты для приготовления магнезиальных тампонажных материалов

Технологические свойства тампонажного раствора напрямую связаны со свойствами используемых исходных компонентов: химическим составом,

дисперсностью, степенью обжига, влажностью порошка вяжущего и химическим составом жидкости затворения.

В качестве жидкости затворения строительных магниальных цементов используют водные растворы солей магния ($MgCl_2$, $MgSO_4$) $FeSO_4$, $CuSO_4$, $FeCl_3$, а также кислоты HCl [138]. При использовании водных растворов на основе хлорида магния формирующийся цементный камень характеризуется высокой начальной и длительной прочностью. Преимуществом строительных магниальных материалов, для затворения которых используется водный раствор сульфата магния, является низкая гигроскопичность и повышенная водостойкость формирующегося цементного камня, которая объясняется образованием труднорастворимых продуктов реакции.

При выборе состава жидкости затворения для приготовления тампонажных материалов, планируемых к размещению в интервалах водорастворимых солей, необходимо учитывать помимо стандартных, еще и особые требования: тампонажный раствор не должен оказывать негативного влияния на солевые породы, слагающие стенки скважины (в первую очередь – не растворять их), а при его твердении цементный камень должен формировать контакт с солесодержащими породами.

В большей степени предъявляемым требованиям соответствует МТМ, затворяемый водным раствором хлорида магния, так как формируемый цементный камень образует плотный на кристаллохимическом уровне контакт с солесодержащими породами, в том числе карналлитом [57].

Для приготовления водного раствора хлорида магния необходимой концентрации могут быть использованы производимые АО «Каустик» и ОАО «Никомаг» (г. Волгоград) бишофит (магниевый хлористый), выпускаемый в виде гранул или чешуек, и раствор хлористого магния марки А.

В качестве базовых порошков вяжущего для получения магниальных тампонажных растворов могут быть рассмотрены следующие порошки оксида магния, являющиеся продуктом обжига магниесодержащих горных пород (магнезит, доломит, брусит):

1. порошок магнезитовый:
 - 1.1. каустический – пылеунос при производстве металлургического (спеченного) магнезита;
 - 1.2. кальцинированный, полученный путем низкотемпературного обжига и последующего помола;
2. порошок доломитовый каустический;
3. порошок бруситовый каустический.

Химическая активность этих магнийсодержащих порошков обусловлена используемым сырьем, различной степенью его обжига, дисперсностью и количеством оксида магния и примесей в порошке.

Химически активный магнезит получают при температуре обжига сырья выше температуры разложения карбоната магния, но ниже температуры спекания.

В России с 1910 года промышленное производство каустического магнезита организовано на мощностях Комбината «Магнезит», ныне входящего в ООО "Группа Магнезит" (г. Сатка, Челябинская обл.). В настоящее время выпускаемый согласно СТО 72664728-003-2008 товарный продукт порошка магнезитового каустического (ПМК) является пылевидным отходом при производстве металлургического порошка, получаемого обжигом кристаллического магнезита Саткинского месторождения во вращающихся печах [93]. Пылеобразование при обжиге природного магнезита происходит по всей длине печи, но особенно интенсивно в зонах подогрева и декарбонизации природного магнезита, составляющих более 70 % длины печи в интервале температуры 500-1200 °С. Образующаяся во время обжига пыль улавливается с помощью улавливающих установок газоочистки.

Химический и минералогический состав пылеуноса зависит от состава обжигаемого сырья, конструкции печей и пылеулавливающих устройств, топлива, применяемого для обжига, и подвержен значительным колебаниям [122]. По химическому составу пыль представлена преимущественно MgO с небольшой примесью CaO, SiO₂ и полуторных окислов. Минеральный состав пылеуноса определяется в основном соотношением частиц неизменного магнезита,

каустического продукта и явно кристаллического высокообожженного периклаза. Помимо главных фаз некоторые исследователи в пробах пыли выделяют частицы каустического магнезита и низкообожженного периклаза [96]. По предельным данным пылеунос из вращающихся печей содержит 30-50 % неизменного магнезита ("недожога"), 20-50 % каустического магнезита, 0-20 % периклаза ("пережога") и примеси. Данным минералогическим составом пылеуноса обуславливается сильное колебание потерь массы при прокаливании (ППП) – от 2 до 12 %.

Этот материал, имея в своем составе 20-50 % химически активного оксида магния, является перспективным материалом для получения магнезиальных тампонажных растворов, применяемых для производства цементировочных работ в скважинах в условиях низких и нормальных температур (ниже 50 °С).

В ЗАО «Литосфера» (г. Новотроицк, Оренбургская обл.) с 1992 года организовано производство порошка кальцинированного каустического магнезита, выпускаемого в настоящее время согласно ТУ 1500-002-23860774-99 и являющегося молотым продуктом обожженного природного аморфного магнезита Халиловского месторождения во вращающейся печи малой длины при температуре 700-800 °С. Его основным недостатком является нестабильность значений показателей физико-механических свойств получаемого продукта в пределах даже одной партии.

Каустический доломит представляет собой продукт обжига природного доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) при температуре 735-850 °С:



Массовая доля MgO в каустическом доломите варьируется и составляет 15-28 % [66]. Несмотря на значительные запасы исходного сырья, каустический доломит не нашел широкого применения в качестве вяжущей основы магнезиальных цементов. Основной причиной этого является высокое содержание в получаемом продукте примеси CaO. Свободная известь повышает вероятность коррозии выщелачивания, так как при затворении цемента в растворе MgCl_2 образуется большое количество легкорастворимого CaCl_2 , также

приводящего к резкому падению прочности цементного камня в водных средах [36]. По указанным причинам каустический доломит нельзя считать перспективным материалом для приготовления магнезиальных тампонажных материалов.

Помимо магнезита и доломита исходным сырьем для получения оксида магния может служить брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [74, 130]. В процессе его обжига образуется исключительно активная форма оксида магния.



Это связано с тем, что дегидратация брусита происходит при более низкой температуре (420-505 °С), чем декарбонизация магнезита и доломита. Получаемый продукт называется каустическим бруситом.

Промышленное производство порошка бруситового каустического (ПБК) организовано ООО «Тагильский огнеупорный завод» (г. Нижний Тагил, Свердловская обл.). Выпускаемый по СТО 59074732-01-2009 продукт (БМО и БСО) - брусит мягко- и среднеобожженный соответственно является результатом обжига природного брусита Кульдурского месторождения.

Преимуществами каустического брусита производства ООО «ТОЗ» в сравнении с каустическим магнезитом и доломитом являются:

- высокая химическая активность вяжущего;
- отсутствие в вяжущем продуктов высокотемпературного обжига - периклаза, оказывающего негативное влияние на технологические свойства тампонажных растворов и долговечность формирующегося цементного камня.

Эти преимущества, а также возможность производства порошка с необходимой химической активностью путем изменения длительности и температуры обжига природного брусита и измельчением обожженного продукта до необходимой дисперсности делают его перспективным для использования в составах магнезиальных тампонажных материалов, применяемых в интервалах низких и нормальных температур при креплении нефтяных и газовых скважин.

Альтернативным обжигу магнийсодержащих пород вариантом получения оксида магния может быть термогидролиз – выпаривание его из кристаллического бишофита с образованием в продуктах реакции соляной кислоты:



По результатам лабораторных исследований пробы опытной партии оксида магния синтетического (ОМС), выпущенной компанией ОАО «Каустик», был сделан вывод о принципиальной возможности использования ОМС в качестве вяжущей основы при приготовлении МТМ, предназначенных для применения в условиях низких температур, а также о целесообразности включения высокоактивного ОМС в магнезиальные тампонажные составы, получаемые на основе низкоактивного вяжущего, и предназначенного для крепления скважин в условиях нормальных температур.

Существенным недостатком является себестоимость получаемого порошка, являющегося химически чистым продуктом, которая значительно выше себестоимости порошков оксида магния, полученных термическим разложением магнийсодержащих пород.

На российском рынке в последнее время появились и магнезиальные вяжущие продукты зарубежных производителей.

Оксид магния производства «Grecian Magnesite SA» (г. Халкидики, Греция) – молотый продукт обжига природного магнезита месторождения Геракини во вращающихся печах при $T=900-1100$ °С. Производитель предлагает ПМК различной активности со стабильными физико-химическими свойствами. Использование этого продукта является весьма перспективным для получения магнезиальных тампонажных материалов с заданными технологическими свойствами. Однако его стоимость в 1,5-2 раза выше стоимости порошков оксида магния, предлагаемых на российском рынке.

Производители Китая, являющегося лидером мирового рынка по разведанным запасам магнезита (составляют порядка 1200 млн т), предлагает каустический магнезит различного помола и различной степени обжига. Но на

сегодняшний день предлагаемые порошки оксида магния не могут считаться перспективными для приготовления МТМ ввиду невозможности поставки значительных объемов продукта со стабильными физико-химическими свойствами, а также в связи с внутренними таможенными ограничениями.

На основании вышеизложенного следует, что для приготовления магнезиальных тампонажных растворов, предназначенных для массового использования при проведении тампонажных работ в интервалах соляных толщ разрабатываемых месторождений (низкие и нормальные температуры), необходимо ориентироваться на ПМК производства ООО «Группа Магnezит» и брусит мягко- и среднеобожженный, выпускаемый ООО "ТОЗ". Эти материалы обладают необходимой физико-химической активностью и являются доступными для приобретения. Перспективными для использования в качестве вяжущей основы МТМ или замены ее части с целью получения материала с необходимыми свойствами являются ПМК производства ЗАО «Литосфера», «Grecian Magnesite SA» и ОМС производства ЗАО «Каустик». В настоящее время по описанным выше причинам их применение ограничено, но изучение их в составе МТМ также необходимо ввиду нестабильности рынка магнезиального сырья и развития технологий их производства, что может привести к востребованности этих продуктов для широкого использования в составах МТМ.

В таблице 1.1 приведены полученные при лабораторных исследованиях значения показателей физико-химических свойств порошков оксида магния, пригодных для приготовления МТМ.

Таблица 1.1 – Фактические значения показателей физико-химических свойств исследованных порошков оксида магния, пригодных для приготовления магнезиальных тампонажных материалов

№ п/п	Показатели свойств	ПМК-83, ООО «Группа Магнезит»	ПМК-75, ЗАО «Литосфера»	БМО-3, ООО «ТОЗ»	ОМС, ЗАО «Каустик»	ПМК-83, «Grecian Magnesite SA»
1	Количество исследованных партий	150	15	86	5	4
Химический состав						
2	Содержание MgO, %	83,1-91,9	>75,0	77,3-89,1	99,0	85,13-85,69
3	Содержание CaO, %	0,82-2,46	<4,0	2,94-6,59	0,35	2,45-2,84
4	Содержание SiO ₂ , %	0,64-2,48	<15	1,74-8,48	0,05	6,87-10,34
5	Содержание Fe ₂ O ₃ , %	-		0,27-1,13	0,05	0,07-0,37
6	Содержание Al ₂ O ₃ , %	-		-	-	0,17-0,25
7	Содержание SO ₄ , %	0,30-3,60	-	-	0,2	0,12-0,18
8	Относительная влажность, %	0,1-1,0	0,1-0,7	0-1,1	1,2-1,9	0-0,7
9	Потери при прокаливании, %	3,5-11,15	1,45-7,6	2,15-10,1	1,2-6,8	0,95-4,57
10	Удельная поверхность, м ² /кг	500-600	500-600	1300-1900	5000-6500	750-1800
Зерновой состав						
11	Остаток на сите 02, %	0-5,3	0,28-5,86	0-4,8	0-3,85	0
12	Проход через сито 009, %	77,34-99,46	75,28-94,64	85,1-100,0	91,25-100,0	97,86-100,0
Химическая активность						
13	Лимонное число, с.	17-40	30-120	13-45	20-30	11-35

1.3. Особенности реологических свойств магниальных тампонажных растворов

Отличия между структурно-механическими свойствами магниальных цементных растворов, предназначенных для проведения тампонажных работ в нефтяных и газовых скважинах, и растворов, используемых в строительстве, во многом обусловлены предъявляемыми к ним требованиями.

С позиции придания раствору необходимых структурно-механических свойств для строительных магниальных цементов одним из основных требований является их удобоукладываемость, которая оценивается по показателю пластической прочности. К тампонажным растворам с этой же позиции предъявляется целый ряд требований:

1. Обеспечение безопасного проведения процесса цементирования (приготовление тампонажного раствора, его закачка и продавка до проектной высоты в технологически необходимые сроки без возникновения поглощений).

2. Эффективное замещение бурового раствора тампонажным, что достигается обеспечением необходимого режима движения тампонажного раствора в заколонном пространстве;

3. Обеспечение седиментационной стабильности раствора как в процессе продавки, так и после получения момента «СТОП» до момента загустевания его и начала схватывания.

Оценка структурно-механических свойств магниальных тампонажных растворов, отвечающих перечисленным требованиям, и определение особенностей их реологических свойств не предоставляются возможным только на знании показателя пластической прочности. Показателями реологических свойств, характеризующими подвижность тампонажных растворов, являются растекаемость, пластическая вязкость и динамическое напряжение сдвига (или индекс консистенции и показатель

степени, если реологическая модель раствора степенная), статическое напряжение сдвига (СНС) и консистенция.

Поэтому для оценки особенностей начального структурообразования магниезальных растворов в первую очередь следует определить значения этих реологических характеристик для тампонажных растворов, полученных на основе рассмотренных ранее порошков магниезальных вяжущих (без химических добавок).

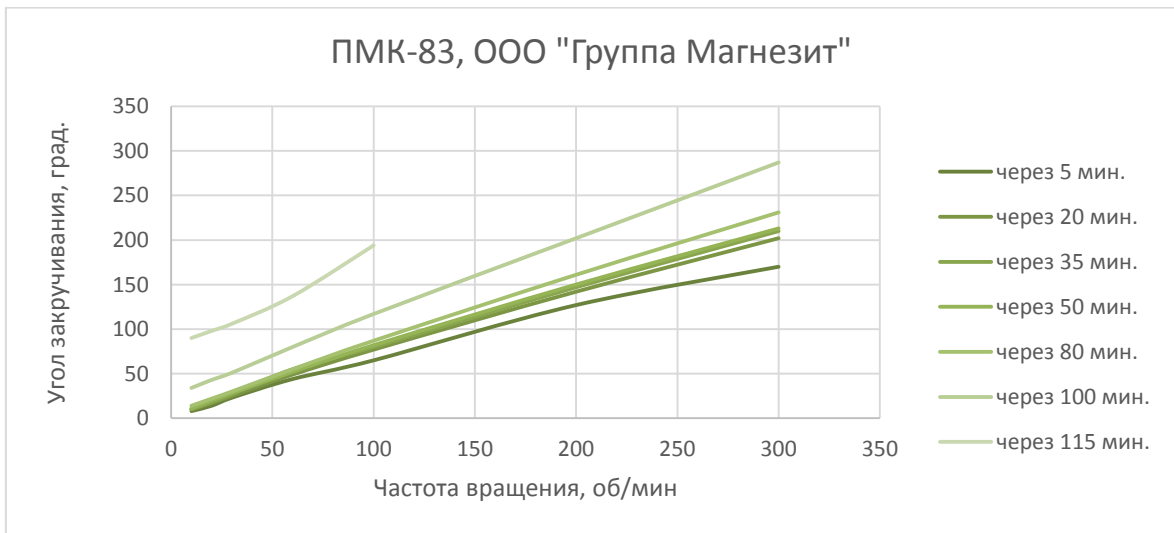
Параллельно с исследованиями реологических свойств магниезальных тампонажных растворов определены их значения для раствора на основе традиционного для крепления скважин портландцемента тампонажного марки ПЦТ I-50 производства ОАО «Горнозаводскцемент».

Для приготовления магниезальных тампонажных растворов в качестве жидкости затворения использован водный раствор хлорида магния плотностью 1280 кг/м^3 , для затворения раствора на основе ПЦТ – вода водопроводная.

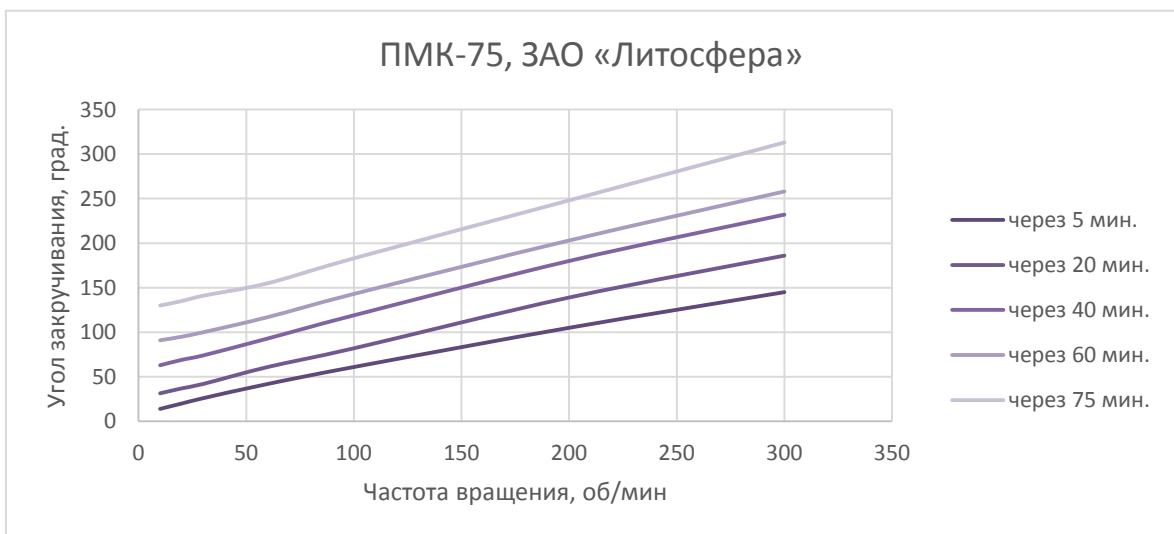
Жидкость-твердое отношение принято, исходя из получения начальной подвижности растворов, необходимой и достаточной для проведения тампонажных работ.

Определение растекаемости растворов выполнено в соответствии с ГОСТ 26798.1-96. Определение значений показателей реологических свойств, используемых в гидравлических расчетах, СНС и η – в соответствии с международным стандартом ISO 10426-2. Температура окружающего воздуха и жидкости термостатирования растворов принята равной $20 \text{ }^\circ\text{C}$, давление – атмосферное.

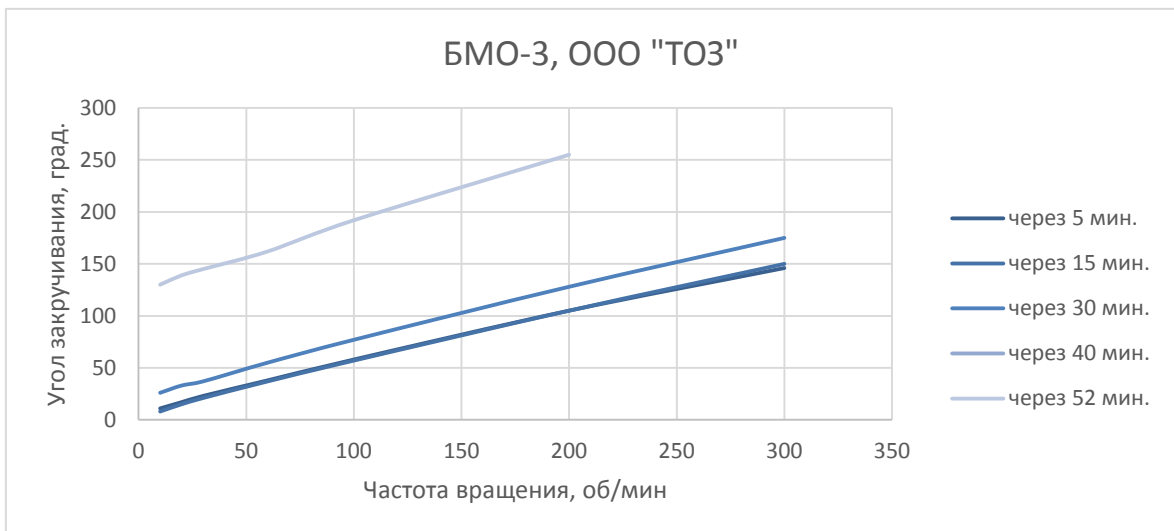
Для определения показателей реологических свойств, которые будут использованы в гидравлических расчетах, необходимо определить реологическую модель, описывающую поведение тампонажного раствора. С использованием ротационного вискозиметра Chandler Engineering модели 3500 были получены реологические кривые для тампонажных растворов на основе рассматриваемых порошков оксида магния (рис. 1.2).



а



б



в

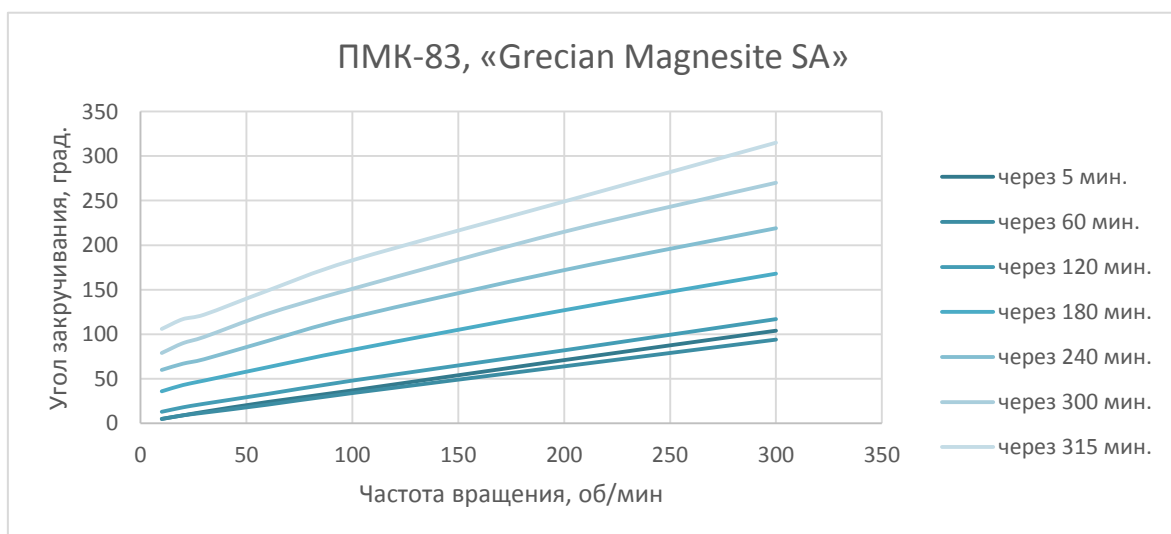
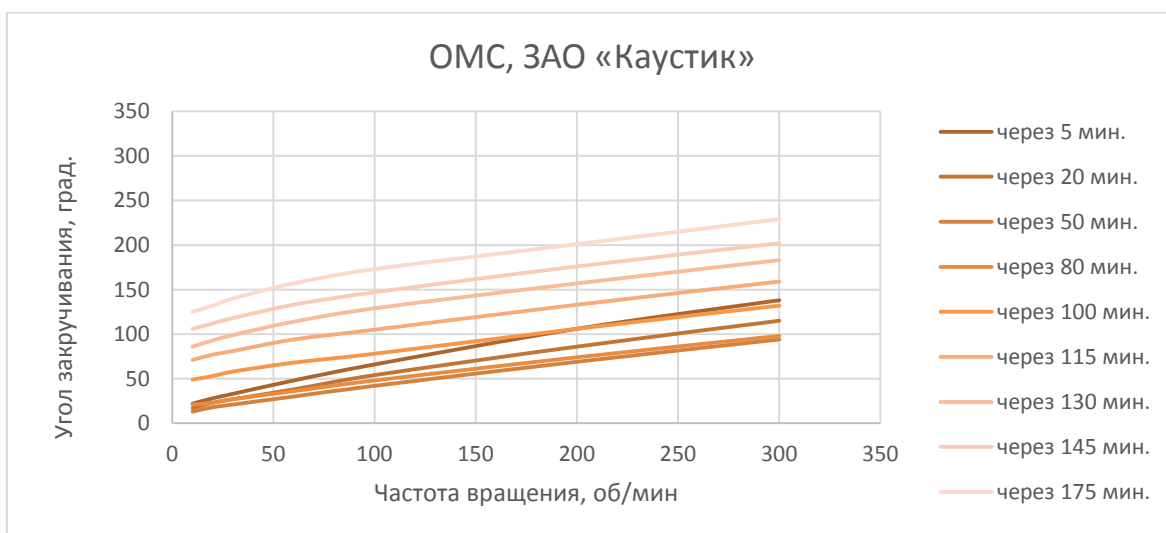


Рисунок 1.2 – Изменение во времени значений реологических свойств тампонажных растворов на основе ПМК-83 ООО «Группа Магнезит» (а), ПМК-75 ЗАО «Литосфера» (б), БМО-3 ООО «ТОЗ» (в), ОМС ОАО «Каустик» (г), ПМК-83 «Grecian Magnesite SA» (д).

В настоящее время для интерпретации экспериментальных данных используются несколько основных моделей, описывающих реологическое поведение тампонажных растворов [36, 83, 89]:

- 1) Бингама-Шведова – для вязкопластичных жидкостей:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{nl} \cdot \dot{\gamma} \quad (1.4)$$

где τ – напряжение сдвига, τ_0 – динамическое напряжение сдвига, η_{nl} – пластическая вязкость, $\dot{\gamma}$ – скорость деформации.

- 2) Освальда-де Ваале – для псевдопластичных жидкостей:

$$\tau = k \cdot \gamma^n \quad (1.5)$$

где k – индекс консистенции (чем меньше текучесть системы, тем больше коэффициент k);

n – характеризует степень неньютоновского поведения жидкости.

3) Шульмана-Кессона – для жидкостей любого типа:

$$\tau^{\frac{1}{n}} = \tau_0^{\frac{1}{n}} + (\eta_{nl} \cdot \gamma)^{\frac{1}{m}} \quad (1.6)$$

где m – эмпирическая постоянная.

Эта модель получена комбинированием вязкопластичной модели с моделью Оствальда-де Ваале. Введение в уравнение Бингама-Шведова параметров n и m делает модель Шульмана-Кессона достаточно гибкой, что позволяет использовать ее для аппроксимации весьма широкого класса кривых течения.

Частным случаем модели Шульмана Кессона является модель Гершеля-Балкли при $n=1$. Она используется для поведения некоторых растворов с низким содержанием твердой фазы, обработанных полимерными реагентами.

Однако на практике оперирование тремя параметрами этих моделей весьма затруднительно, а выполнение гидравлических расчетов невозможно [45].

Анализ полученных графиков (рис. 1.2) свидетельствует, что реологическое поведение всех магнизиальных тампонажных растворов в течение всего периода структурообразования описывается моделью Бингама-Шведова, о чем можно судить по значению рассчитанного коэффициента детерминации R^2 – более 0,98.

Поэтому показателями, необходимыми для выполнения гидравлических расчетов, являются пластическая вязкость (ПВ) и динамическое напряжение сдвига (ДНС).

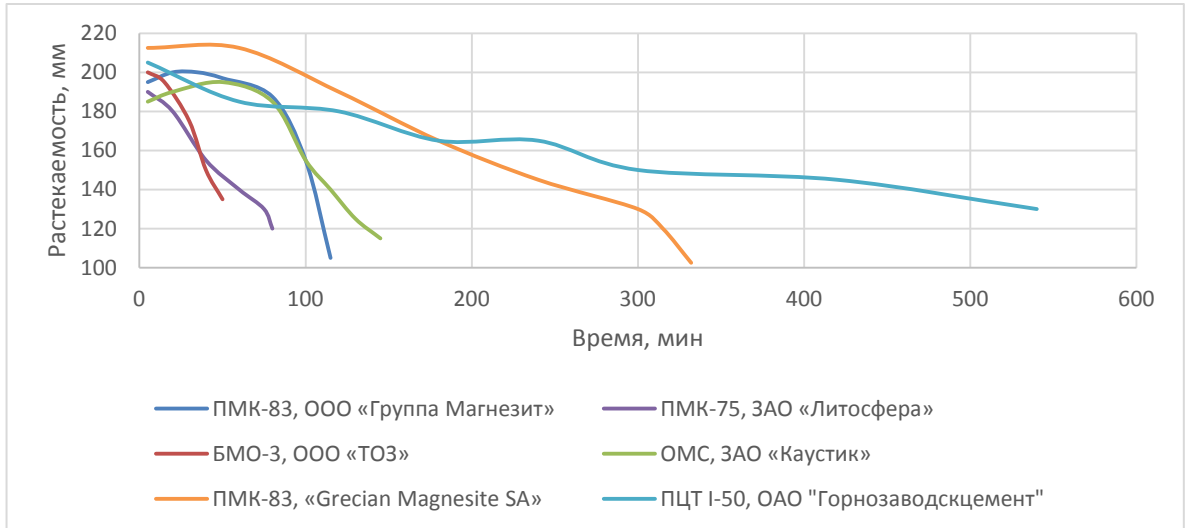
Дополнительно к указанному перечню реологических параметров выполнено определение агрегативной устойчивости тампонажных растворов.

Расолоотделение (водоотделение) определяли по ГОСТ 26798.1-96. Но, принимая во внимание, что растворы МТМ характеризуются весьма низким водоотделением (рассолотделением), также выполняли определение показателя седиментационной стабильности по следующей методике: приготовленный тампонажный раствор после кондиционирования в течение 20 минут при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ размещали в цилиндре стабильности ЦС-2 и через 20 минут нахождения его в покое измеряли плотность раствора в нижней и верхней частях цилиндра. О седиментационной стабильности судили по разности полученных значений плотности обеих порций раствора. Определение величины этого показателя позволило установить его зависимость от значений показателей реологических свойств тампонажных растворов.

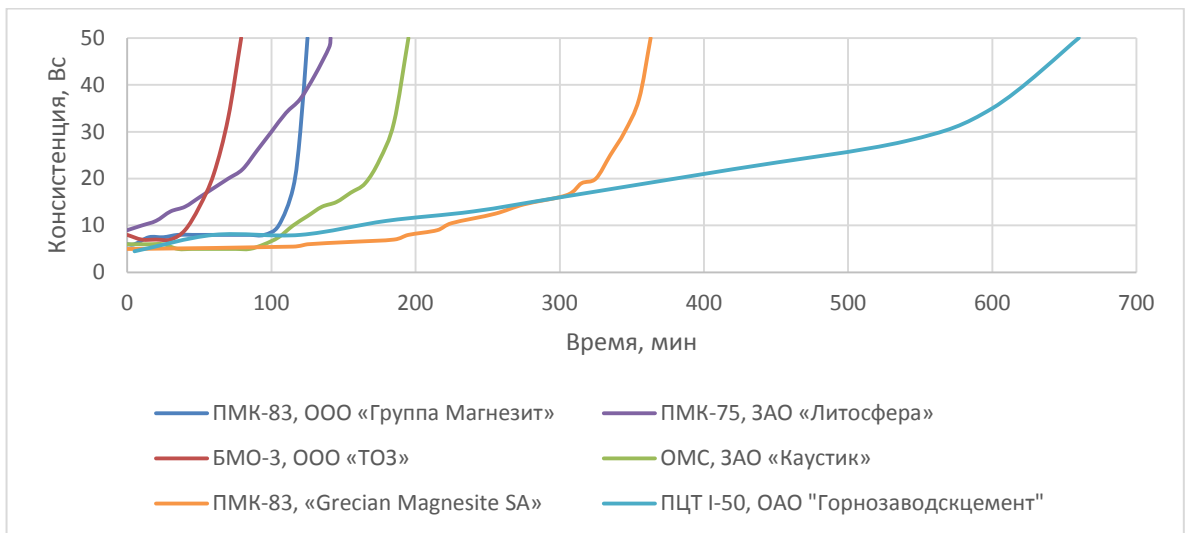
Результаты выполненных исследований по определению технологических свойств и реологических характеристик тампонажных растворов, имеющих различную вяжущую основу, оформлены в графическом (рис. 1.3) и табличном вариантах (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Свойства тампонажных растворов на основе порошков магниезальных вяжущих и раствора на основе ПЦТ

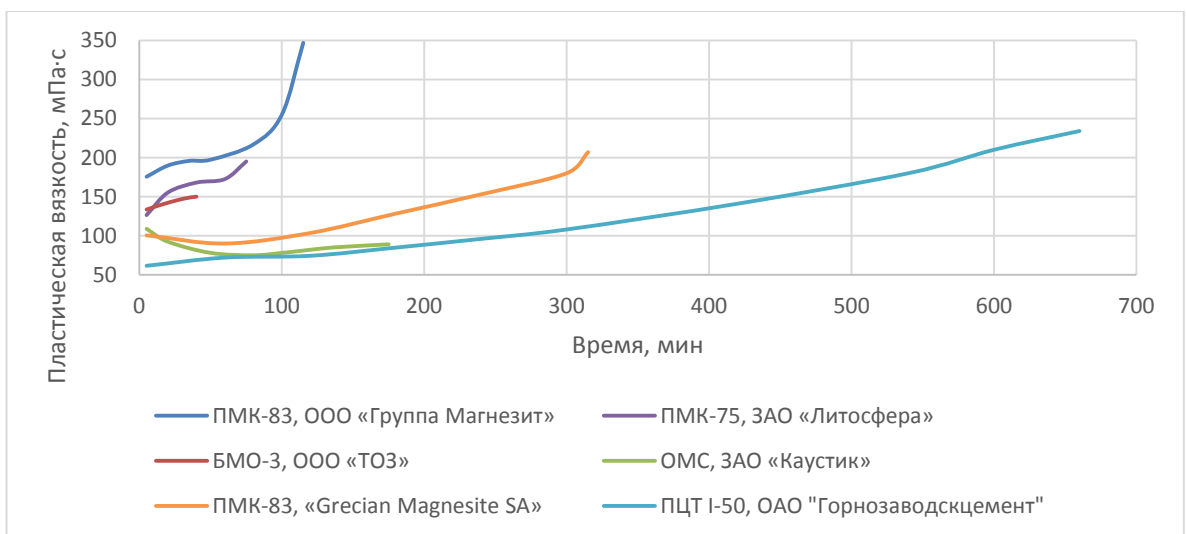
№ п/п	Параметр	Тип и производитель порошка вяжущего					
		ПМК-83, ООО «Группа Магнезит»	ПМК-75, ЗАО «Литосфера»	БМО-3, ООО «ТОЗ»	ОМС, ЗАО «Каустик»	ПМК-83, «Grecian Magnesite SA»	ПЦТ I-50, ОАО «Горнозаводскцемент»
1	Жидкость-твердое отношение (Ж:Т)	0,85	0,85	0,85	1,4	0,85	0,45
2	Плотность, кг/м^3	1800	1765	1775	1635	1810	1890
3	Время загустевания до 50 Вс, мин	125	141	79	195	363	610
4	Расолоотделение (водоотделение), %	0	0	0	0	0	1,5
5	Седиментационная стабильность С, кг/м^3	47	1	12	2	17	20



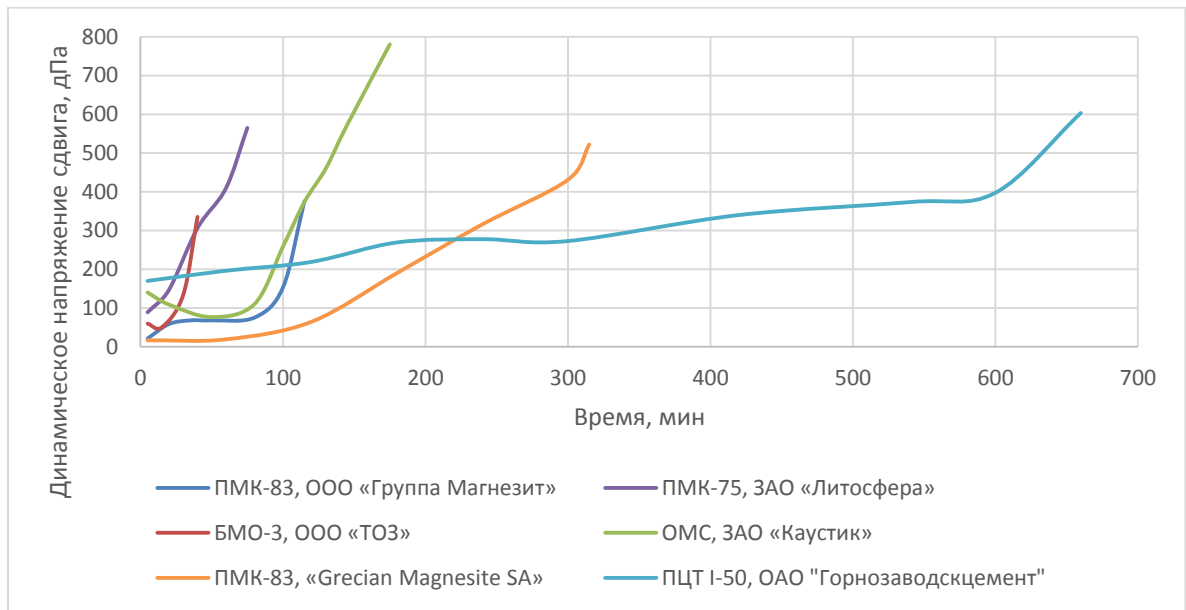
а



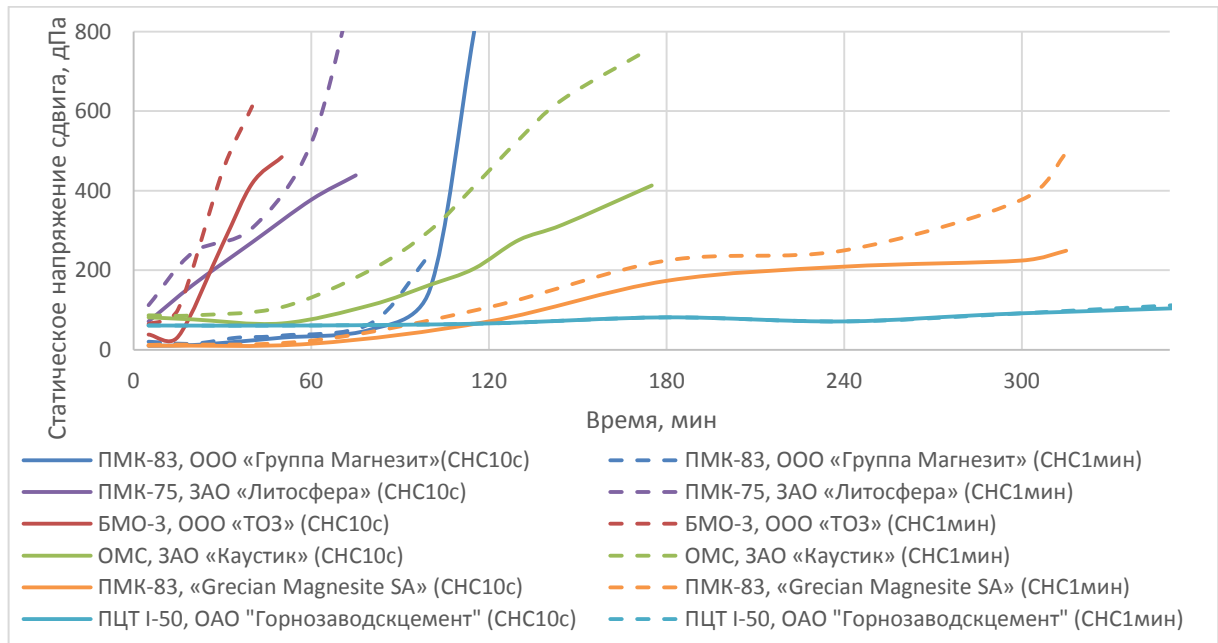
б



в



Г



Д

Рисунок 1.3 – Изменение во времени реологических характеристик тампонажных растворов на основе порошков магнизиальных вяжущих, пригодных для приготовления МТМ, и раствора на основе ПЦТ: растекаемость (а), консистенция (б), пластическая вязкость (в), динамическое (г) и статическое (д) напряжение сдвига.

В процессе исследований отмечено, что при замере растекаемости длительность расплыва магнизиальных тампонажных растворов значительно дольше (более 60 секунд), чем портландцементного тампонажного раствора

(практически «мгновенно»), что, по-видимому, связано с особенностями их реологических моделей. Кроме того, значения этого показателя в начальный период структурообразования (первые 10 минут) для исследованных магниезальных тампонажных растворов практически не отличаются, в то время как остальные показатели имеют весьма существенную разницу в значениях. Это свидетельствует о непригодности показателя растекаемости для оценки начальной подвижности магниезальных тампонажных растворов.

Из полученных результатов можно сделать выводы:

1. Растворы, приготовленные на основе всех исследованных порошков магниезального вяжущего, в отличие от раствора ПЦТ, характеризующегося ярко выраженным поведением пластичного тела и наличием тиксотропии, являются вязко-пластичными слаботиксотропными системами (низкие значения динамического напряжения сдвига и высокие значения пластической вязкости), обладающими индукционным периодом (рис. 1.2, 1.3).

Перечисленные особенности реологических свойств магниезальных тампонажных растворов находятся в тесной взаимосвязи со свойствами используемой жидкости затворения. Высокие значения пластической вязкости являются следствием использования для приготовления растворов магниезальных тампонажных растворов концентрированного водного раствора $MgCl_2$, обладающего высокой кинематической вязкостью (в 4-8 раз выше вязкости воды). Низкие значения ДНС на протяжении индукционного периода можно объяснить следующими причинами: высокой смазывающей способностью растворов $MgCl_2$, сравнительно низкой концентрацией частиц магниезального вяжущего в единице объема жидкости затворения, что ослабляет силы взаимодействия частиц магниезального вяжущего в концентрированных растворах $MgCl_2$.

Такие особенности реологической модели магниезальных тампонажных растворов делают их перспективными для выполнения цементировочных работ в газовых скважинах, где одним из основных требований, предъявляемых к

тампонажному материалу является сохранение низких значений статического напряжения сдвига раствора до момента его схватывания. В этом случае столб тампонажного раствора, находящегося в затрубном пространстве, создаёт противодействие на продуктивный пласт, что позволяет предотвратить миграцию газа на поверхность.

Отсутствие индукционного периода у раствора на основе ПМК производства ЗАО «Литосфера», вероятнее всего, обусловлено наличием в его составе чрезвычайно активного MgO, приводящего к реактивной гидратации и раннему загустеванию и «ложному схватыванию» раствора.

Также наблюдаются некоторые отличия реологической модели от вышеописанной для магниезальных тампонажных растворов на основе ОМС: после затворения наблюдаются повышенные реологические характеристики, а далее отмечается значительное снижение их значений, что объясняется интенсивной гидратацией в начальный период структурообразования и дальнейшей переориентацией частиц раствора при его перемешивании. При этом при низких значениях пластической вязкости, динамическое и статическое напряжение сдвига имеют высокие значения. Это связано с тем, что для затворения порошка ОМС, имеющего высокую удельную поверхность (более $6000 \text{ м}^2/\text{кг}$), требуется большое количество жидкой фазы для получения раствора необходимой подвижности (увеличение Ж:Т с 0,85 до 1,4). Известно, что в таких растворах (с малым объемным содержанием твердой фазы) образуется коагуляционная структура, возникающая под действием молекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил сцепления коллоидных частиц. Этим системам присущи тиксотропные свойства – наличие статического и динамического напряжения сдвига [76].

2. Седиментационная стабильность исследованных растворов на основе магниезальных порошков напрямую связана с их реологическими характеристиками: чем выше статическое и динамическое напряжение сдвига, тем стабильнее раствор.

3. Из результатов проведенных исследований для рассмотренных магниальных тампонажных растворов (за исключением ПМК производства ЗАО «Литосфера») от затворения до их загустевания следует выделить характерные периоды, согласующиеся с результатами исследований Ребиндера П.А. [109] и Рогачевой И.Н. [110]:

1) индукционный – в это время значения реологических свойств практически не изменяются, т.к. еще не происходит образование оксихлоридов магния. Для этой стадии характерен коагуляционный механизм структурообразования.

2) конденсационно-кристаллизационный (лавинообразного загустевания) – на этом этапе значения реологических свойств резко возрастают, образуется конденсационно-кристаллизационная структура, характеризующаяся накоплением новообразований в виде оксихлоридов магния.

3) кристаллизационный (схватывания) – во время этой стадии происходит активный рост числа контактов оксихлоридов магния, приводящий к схватыванию тампонажного раствора.

Эти представления о структурообразовании магниальных тампонажных растворов подтверждены исследованиями на примере процесса взаимодействия ПМК производства ООО «Группа Магнезит» с водным раствором хлорида магния плотностью 1280 кг/м^3 , выполненными с использованием микроскопа Olympus BX51. На представленных снимках (рис. 1.3) можно четко выделить ход накладывающихся друг на друга физико-химических процессов [96].

В индукционный период – растворение частиц порошка в воде: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2$ (рис. 1.4 а, б); протекание топохимической реакции на границе раздела фаз – образования на их поверхности $\text{Mg}(\text{OH})_2$, и к концу периода – образование первых зародышей кристаллогидратов (оксихлоридов магния) (рис. 1.4 б). В период лавинообразного загустевания – уплотнение сети зародышей кристаллогидратов (оксихлоридов магния) (рис. 1.4 в). В кристаллизационный период происходит упрочнение структуры за счет взаимного сплетения оксихлоридов магния и их прорастания (рис. 1.4 г).

Результаты проведенных исследований и выявленные особенности магниальных тампонажных растворов позволят перейти к разработке специальной методики определения показателей их реологических свойств, что в дальнейшем позволит установить перечень надежных средств их регулирования и оптимизировать составы для различных условий их применения.

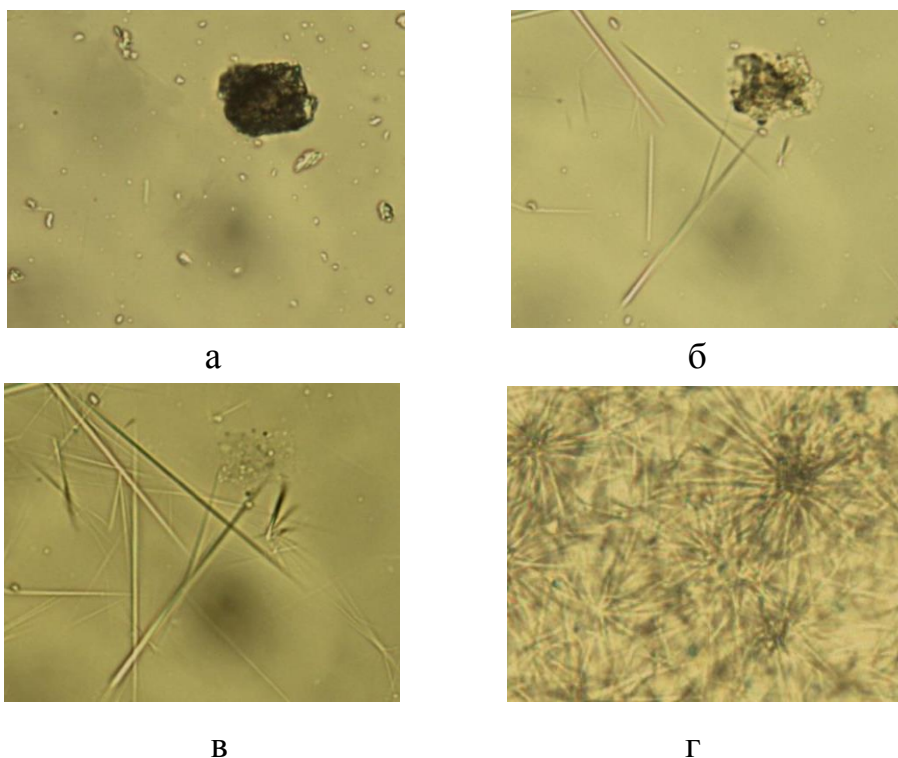


Рисунок 1.4 – Микроскопические снимки процесса взаимодействия ПМК производства ООО «Группа Магнезит» с водным раствором хлорида магния через 5 минут (а), через 30 минут (б), через 3 часа (в), через 24 часа (г).

1.4. Выводы по главе

Анализом особенностей реологического поведения тампонажных растворов выявлено:

- при структурообразовании в магниальных цементах протекают химические реакции, отличные от реакций в портландцементных тампонажных материалах, поэтому известные методы регулирования реологических свойств растворов ПЦТ могут оказаться малоэффективными или дающими обратный эффект.

- магниальные тампонажные растворы, как правило, являются вязкопластичными слаботиксотропными системами с длительным индукционным периодом.

Для достижения цели диссертационных исследований сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методики исследования реологических свойств магниальных тампонажных растворов.

2. Оценка влияния различных факторов на реологические свойства магниальных тампонажных растворов.

3. Разработка методов регулирования реологических свойств магниальных тампонажных растворов.

2. Методика исследований

2.1. Разработка методики исследования реологического поведения магнезиальных тампонажных растворов

Достаточно сложный с позиции физико-химической механики дисперсных систем ход процесса структурообразования в магнезиальных тампонажных растворах, обуславливающий особенности изменения их реологических свойств во времени, свидетельствует о необходимости разработки специальной методики определения и оценки характера изменения значений показателей их реологических свойств с момента затворения тампонажного раствора до момента загустевания его до технологически допустимых величин.

Требуется установить необходимый перечень показателей свойств, который позволит наиболее полно характеризовать реологическое поведение тампонажного раствора в процессе закачки и продавки при размещении его в затрубном пространстве и в период ОЗЦ до момента начала схватывания.

Для оценки подвижности магнезиальных тампонажных растворов в период всей его «жизни» (от затворения до загустевания) рекомендуется пользоваться показателем консистенции, который может быть определен с использованием любого консистометра, предназначенного для исследований тампонажных растворов [104, 151].

Для того чтобы выполнить требуемые гидравлические расчеты необходимо определить значения пластической вязкости и динамического напряжения сдвига раствора.

Однако при проведении цементировочных работ в полевых условиях измерение этих показателей затруднительно, поэтому целесообразно выбрать способ экспресс-оценки подвижности магнезиального тампонажного раствора на буровой в процессе его приготовления и закачки.

Для характеристики тиксотропных свойств раствора может быть использован показатель статического напряжения сдвига, определяемый через различные промежутки времени [151].

Методики определения показателей реологических свойств, используемых в гидравлических расчетах, и выбор показателя, позволяющего оперативно характеризовать начальную подвижность магниальных тампонажных растворов, требуют более детального рассмотрения.

2.1.1. Методика измерения значений показателей реологических свойств магниальных тампонажных растворов для использования в гидравлических расчетах процесса цементирования обсадных колонн в скважинах

Исследованиями в области совершенствования методики определения реологических свойств тампонажных растворов посвящены работы ряда отечественных и зарубежных авторов [28, 29, 50, 60, 71, 78, 79, 80, 83, 107, 108, 140], которыми основное внимание уделялось решению следующих вопросов:

- 1) определение времени и интенсивности предварительного перемешивания перед замером показателей;
- 2) выбор типа и конструкции прибора, позволяющего получать более достоверные данные.

Основной сложностью при определении показателей реологических свойств всех тампонажных растворов является то, что они изменяются во времени [140]. Такие изменения могут быть необратимыми, т.е. связанными с расслоением тампонажного раствора (водоотделение, выпадение крупных частиц в осадок), либо с протеканием процессов структурообразования (формированием конденсационно-кристаллизационной структуры), и обратимыми, при которых после физического воздействия значения показателей реологических свойств могут изменяться, но после

восстановления условий физического воздействия значения показателей свойств также восстанавливаются (тиксотропия).

Определение реологических характеристик тампонажного раствора следует проводить только для стабилизированных растворов, т.е. изменяющих значения показателей свойств в процессе замеров обратимо. Для получения стабильных значений показателей реологических свойств изучаемой системы, необходимо предварительно довести систему до равновесного состояния, подвергнув ее перемешиванию определенной интенсивности и продолжительности. Величина градиента скорости во время предварительного перемешивания должна определяться исходя из условия соответствия значению градиента скорости в условиях, для которых производится гидравлический расчет, чтобы образующиеся в тампонажном растворе коагуляционные связи не исказили результаты замеров.

Значительная часть исследований [28, 9, 78, 80, 108] связана с выбором типа прибора, позволяющего получать достоверные значения их реологических свойств, которые можно было бы использовать для проведения гидравлических расчетов.

К наиболее распространенным приборам, позволяющим получать реологические кривые, относятся ротационные и капиллярные вискозиметры.

Ряд авторов [28, 50, 80] отдает предпочтение капиллярным вискозиметрам, считая использование результатов исследований вязкопластичных свойств структурированных дисперсных сред для решения задач, связанных с движением их по трубопроводу или в кольцевом пространстве, более корректным. К преимуществам капиллярных вискозиметров можно отнести возможность реализации широкого диапазона скоростей сдвига, практически полное отсутствие саморазогрева жидкости ввиду кратковременности пребывания в капилляре вискозиметра. Основные недостатки этого типа вискозиметров: сложность определения расхода и давления во время замера; необходимость приготовления большего объема раствора, чем для ротационного вискозиметра; более сложная система

термостатирования жидкости; трудоемкость измерений и чистки прибора, а также обработки данных.

Другие исследователи [71, 107, 108] доказывают преимущества ротационных вискозиметров, моделирующих скорость течения и градиенты с достаточной степенью приближения к реальным условиям. К их преимуществам можно отнести возможность создания в рабочем объеме равномерного градиента скорости сдвига в течение продолжительного времени, легкость осуществления контроля температуры исследуемого образца, малый объем жидкости для замера, возможность одновременного определения ряда реологических параметров, точность и воспроизводимость измерений. Их недостатком является седиментационное расслоение раствора под действием центробежных сил при высоких скоростях сдвига.

Различными исследователями предложены, изготовлены и испытаны разнообразные конструкции обоих типов вискозиметров, разработаны методики и приемы измерения реологических свойств тампонажных растворов с учетом погрешностей, обусловленных конструктивными особенностями приборов [28, 29, 35, 50, 71, 78, 80, 83, 107, 108, 140].

Установлено, что при корректном выполнении реометрических измерений тампонажных растворов, расхождения кривых течения, полученных на ротационном и капиллярном вискозиметрах, представленных с доверительными интервалами несущественно, т.е. в пределах точности проведенного эксперимента, зависимости напряжения сдвига - скорости сдвига инвариантны и не зависят от типа прибора [35].

Учитывая уже имеющиеся рекомендации по определению реологических свойств тампонажных растворов, были проведены исследования, направленные на установление возможности и целесообразности использования вискозиметров различных типов для определения реологических свойств магниезальных тампонажных растворов.

С целью оценки пригодности капиллярных вискозиметров была собрана установка, состоящая из вакуумного насоса, компенсатора,

моновакуумметра и вискозиметра. Для исследований были использованы стеклянные капиллярные вискозиметры типов ВНЖ-1 и ВПЖ-2 различных диаметров (от 1,73 до 4,66 мм). В ходе эксперимента определяли время истечения раствора по трубке при различных перепадах давления, создаваемых вакуумным насосом и фиксируемых на моновакууметре. Уже при первых опытах возникли сложности, связанные с определением момента прохождения раствора через риску на приборе. Дальнейшие опыты подтвердили непригодность капиллярных вискозиметров для определения реологических характеристик магниезальных тампонажных растворов по следующим причинам:

1) определение времени истечения тампонажного раствора по капилляру практически не осуществимо из-за невозможности зафиксировать момент прохождения раствора через риску, т.к. он налипает на стенки и осаждается в нижней части резервуаров;

2) процессы замера времени истечения раствора по капилляру, значения перепада давления и чистки вискозиметра достаточно трудоемки;

3) прибор является очень хрупким.

Также была рассмотрена возможность использования ротационных вискозиметров, среди которых широкое распространение получил прибор фирмы Chandler Engineering модели 3500, позволяющий проводить исследования по методике ISO 10426-2.

К его применению имеется ряд предпосылок. По мнению многих исследователей, изучение реологических свойств вязко-пластичных слаботиксотропных систем, какими являются магниезальные тампонажные растворы, на высокоскоростных ротационных вискозиметрах не вызывает значительных затруднений, т.к. полная стабилизация касательных напряжений, возникающих на границе исследуемой системы и неподвижного цилиндра, наступает практически мгновенно, и при этом мало зависит от скорости и времени предварительного перемешивания [28, 60, 71]. Указанные системы позволяют получать стабильные реологические кривые

посредством быстрого изменения частоты вращения без выдерживания по ступеням после достижения стабильного угла закручивания неподвижного цилиндра (боба) прибора [60]. Это является весьма важным обстоятельством, обуславливающим возможность квазистационарного подхода к исследованиям реологических свойств тампонажных систем.

Установлено, что критическая частота вращения ($w_{кр}$), при которой происходит расслоение находящегося в зазоре ротационного вискозиметра магниезиального тампонажного раствора, имеет более высокие значения, чем при исследованиях портландцементных растворов, что объясняется особенностями магниезиальных растворов: низкими значениями расслоотделения и более высокой вязкостью жидкости затворения.

Для определения критической частоты вращения были проведены замеры значений углов закручивания внутреннего цилиндра (боба) для свежеприготовленных порций магниезиальных тампонажных растворов, исследованных ранее в разделе 1.3, при выдерживании на различных частотах вращения (табл. 2.1).

Снижение значений касательных напряжений на границе боб-раствор свидетельствуют о наличии центробежного расслоения магниезиального тампонажного раствора в кольцевом зазоре вискозиметра при частоте вращения 600 об/мин. Также этот факт был установлен визуально - на дне стакана образовывался осадок толщиной 5 мм. Загустевания, связанного с водоотделением и характерного для растворов ПЦТМ, при проведении опытов с магниезиальными тампонажными растворами обнаружено не было.

При вращении ротора с частотой 300 об/мин расслоение магниезиального раствора от действия центробежных сил практически отсутствует, о чем свидетельствует незначительный рост касательных напряжений, обусловленный тиксотропным упрочнением магниезиального тампонажного раствора в ходе структурообразования. Поэтому при проведении исследований рекомендуется проводить измерения при частоте, не превышающей 300 об/мин.

Таблица 2.1 – Изменение значений углов закручивания внутреннего цилиндра (боба) при длительном выдерживании по ступеням

№ п/п	Тип порошка MgO	W, об/мин	Время от начала замера, с														
			10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
1	ПМК-83, ООО «Группа Магнезит»	600	199	198	197	197	196	194	193	192	190	189	188	187	187	187	186
		300	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	103	104	104	104	104
2	БМО-3, ООО «ТОЗ»	600	145	145	145	144	144	144	144	143	143	143	142	142	142	141	141
		300	74	74	74	74	74	74	74	75	75	75	75	76	76	76	76
3	ПМК-75, ЗАО «Литосфера»	600	177	177	176	176	176	175	175	175	174	174	173	173	172	171	171
		300	90	90	90	90	90	91	91	91	91	91	91	92	92	92	92
4	ПМК-83, «Grecian Magnesite SA»	600	101	101	100	100	100	99	99	98	98	98	98	97	97	97	96
		300	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	52	52	52	52
5	ОМС, ОАО «Каустик»	600	102	102	102	102	101	101	101	100	100	100	99	99	98	98	97
		300	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54

Примечание: для исследований использовалась конфигурация ротора/боба R1B1 и пружина F1

Стабильные значения при изменении частоты вращения наружного цилиндра (ротора) при испытании магниального раствора могут быть получены сразу же после достижения ротором частоты вращения, в отличие от портландцементных тампонажных растворов, для которых стабильные значения устанавливаются через 3-10 секунд.

Кроме того, на результаты измерений, получаемых с использованием ротационного вискозиметра, значительное влияние оказывает величина зазора между внутренним и внешним цилиндрами. Установлено [108], что при малых зазорах реализуются условия «чистого сдвига», для рассматриваемого прибора – это конфигурация ротор/боб R1B1 с величиной зазора 1,17 мм.

С учетом имеющихся рекомендаций и проведенных исследований принимается следующая методика определения реологических свойств магниальных тампонажных растворов с использованием ротационного вискозиметра Chandler Engineering модели 3500:

1) перед заполнением кольцевого пространства измерительной части прибора необходимо кондиционировать исследуемый раствор с использованием лабораторного перемешивающего устройства в течение времени при скорости и температуре, моделирующих условия его приготовления на буровой;

2) заполнить стакан вискозиметра раствором и перемешать его в течение 30 секунд при частоте вращения 300 об/мин для приведения раствора в равновесное состояние;

3) после стабилизации значений выполнить последовательные замеры углов закручивания боба при понижении скорости сдвига при частоте вращения от 300 об/мин до 10 об/мин и в обратную сторону на повышение;

4) перемешать раствор в течение 10 секунд сдвига при частоте вращения 300 об/мин, после чего оставить раствор в покое на 10 секунд и измерить угол закручивания боба сдвига при частоте вращения 3 об/мин.

5) перемешать раствор в течение 10 секунд сдвига при частоте вращения 300 об/мин, после чего оставить раствор в покое на одну минуту (либо 10 минут) и замерить угол закручивания боба сдвига при частоте вращения 3 об/мин.

б) построить графики зависимостей частота вращения - напряжение сдвига и провести расчет коэффициентов уравнения – показателей реологических свойств, рассчитать значения статического напряжения сдвига, оценить адекватность полученной модели статистическими методами

Полученные по предложенной методике значения реологических характеристик будут характеризовать реологическое поведение тампонажного раствора на протяжении всего индукционного периода. В случае его отсутствия при гидравлических расчетах необходимо учитывать факт того, что значения реологических характеристик будут увеличиваться с течением времени, что будет влиять на рост гидродинамической составляющей давления на стенки скважины.

2.1.2. Оценка возможности использования вискозиметра полевого ВП-5 для определения реологических свойств магниезальных тампонажных растворов

В настоящее время определение показателей реологических характеристик, участвующих в гидравлических расчетах цементирования, на буровой практически никогда не выполняется по причине отсутствия дорогостоящих ротационных вискозиметров. В связи с этим, практический интерес представляет оценка возможности использования вискозиметра полевого ВП-5 для определения этих показателей в полевых условиях. Принимая во внимание специфику реологических свойств магниезальных тампонажных растворов и учитывая рекомендации [113], начальная подвижность в лабораторных условиях и на буровой может быть оценена значением «малой» условной вязкости ($УВ_{100}$) по прибору ВП-5 (время

истечения 100 см^3 раствора из прибора, заполненного 200 см^3 раствора), имеющегося в комплекте переносной лаборатории ЛГР-3 [6].

Результаты исследований по определению показателя $УВ_{100}$ для растворов рассмотренных ранее составов представлены на рисунке 2.1.

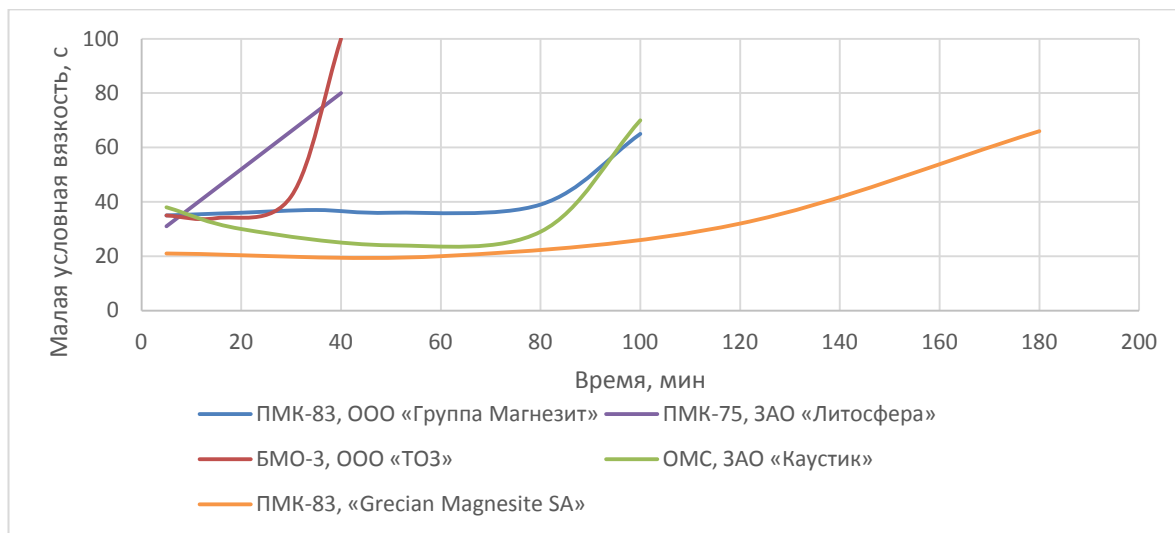


Рисунок 2.1 – Изменение «малой» условной вязкости тампонажных растворов на основе порошков магниезальных вяжущих, пригодных для приготовления МТМ, и раствора на основе ПЦТ

Из полученных данных видно, что значения этого показателя для магниезальных растворов имеют более существенную разницу в течение всего рассматриваемого периода. Для определения подвижности портландцементного материала этот показатель не пригоден ввиду его высокой тиксотропности, выражающейся в резком снижении скорости, а иногда и к остановке истечения его раствора из прибора в процессе замера «малой» условной вязкости.

Принимая во внимание указанные ранее особенности реологической модели составов магниезальных тампонажных растворов, и тот факт, что сравнение полученных величин показателей «малой» условной вязкости, пластической вязкости и динамического напряжения сдвига (Рис. 1.1, 2.1) свидетельствует о наличии устойчивой связи между ними, представляется перспективным применение полевого вискозиметра ВП-5 для определения

используемых в гидравлических расчетах показателей реологических свойств (ПВ и ДНС).

Необходимость поиска альтернативных измерительных средств, с помощью которых можно оценить пластическую вязкость и динамическое напряжение сдвига магниезальных тампонажных растворов, возникла в связи с тем, что при проведении цементировочных работ возможность использования ротационных приборов в полевых условиях ограничена из-за их высокой стоимости и необходимости в наличии электросети.

О возможности определения пластической вязкости и динамического напряжения сдвига любых реологически стационарных жидкостей с использованием полевых вискозиметров СПВ-5 ($V=1500 \text{ см}^3$), ВП-5 ($V=700 \text{ см}^3$), воронки Марша по АНИ и др. указывается и в работе Леонова Е.Г. и Костюченко А.Н. [77].

Так как магниезальные тампонажные растворы характеризуются длительным индукционным периодом, то для них была оценена применимость этой методики.

В работе указывается, что для сопоставления получаемых значений условной вязкости, пластической вязкости и динамического напряжения сдвига необходимо определить коэффициент местного сопротивления (ξ) при движении раствора через используемую воронку. Авторами указанной работы коэффициент ξ рассчитывался для вискозиметра СПВ-5 с «числом калибров» трубки-капилляра – $20D$, и с этой целью замерялось время истечения заданного объема (500 см^3) водно-глицериновых растворов (ВГР) различной плотности при различных исходных объемах наполнения (V_n) ими воронки.

Поскольку в настоящее время вискозиметр СПВ-5 не выпускается и в условиях буровой практически не используется, по предложенной методике [69] выполнены работы по определению коэффициента местного сопротивления для ныне применяемого в буровых компаниях полевого

вискозиметра ВП-5. Последний имеет такое же, как и СПВ-5 «число калибров» трубки-капилляра, но меньшую вместимость и высоту воронки.

С использованием шести ВГР разной плотности определяли время истечения заданного объема (200 см³) при разных исходных объемах наполнения ими воронки ВП-5 (Табл. 2.2), которое учитывалось при расчете коэффициента местного сопротивления по формуле:

$$\xi = [gt^2 \left(l + \frac{h_1+h_2}{2} \right) - \frac{128\eta t l V}{\pi \rho D^4}] / V^2 \quad (2.1)$$

где t – время истечения раствора из воронки, с;

l, D – длина и диаметр капиллярной трубки, м;

V – заданный объем истекающей жидкости, м³;

h_1, h_2 – начальная и конечная высота столбов жидкости в конической части вискозиметра за время истечения объема V , м;

ρ – плотность истекающей жидкости, кг/м³;

η – эталонная вязкость истекающей жидкости, Па·с.

Таблица 2.2 – Результаты замеров и расчетов числа Рейнольдса для ВГР

№ п/п	ρ , кг/м ³	η , Па·с	Время истечения, с / число Re при различных исходных объемах заполнения ВП-5				
			700 см ³	600 см ³	500 см ³	400 см ³	300 см ³
1	1262	1,1203	450 / 0,13	465 / 0,12	515 / 0,11	545 / 0,11	601 / 0,10
2	1252	0,3840	196 / 0,85	209 / 0,80	225 / 0,74	235 / 0,71	254 / 0,65
3	1235	0,1965	70 / 4,58	75 / 4,27	79 / 4,05	84 / 3,81	90 / 3,56
4	1198	0,0337	16 / 113,21	16,5 / 109,78	17,5 / 103,51	19 / 95,34	21 / 86,26
5	1155	0,0096	8,5 / 722,30	9 / 682,17	9,5 / 646,27	10 / 613,95	11 / 558,14
6	1113	0,0041	6 / 2302,05	6,5 / 2124,97	7 / 1973,19	7,5 / 1726,54	8 / 1837,24

Значения коэффициента ξ были рассчитаны только для тех растворов, течение которых происходило при ламинарном режиме. Результаты расчетов представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты расчетов коэффициента местного сопротивления для ВГР

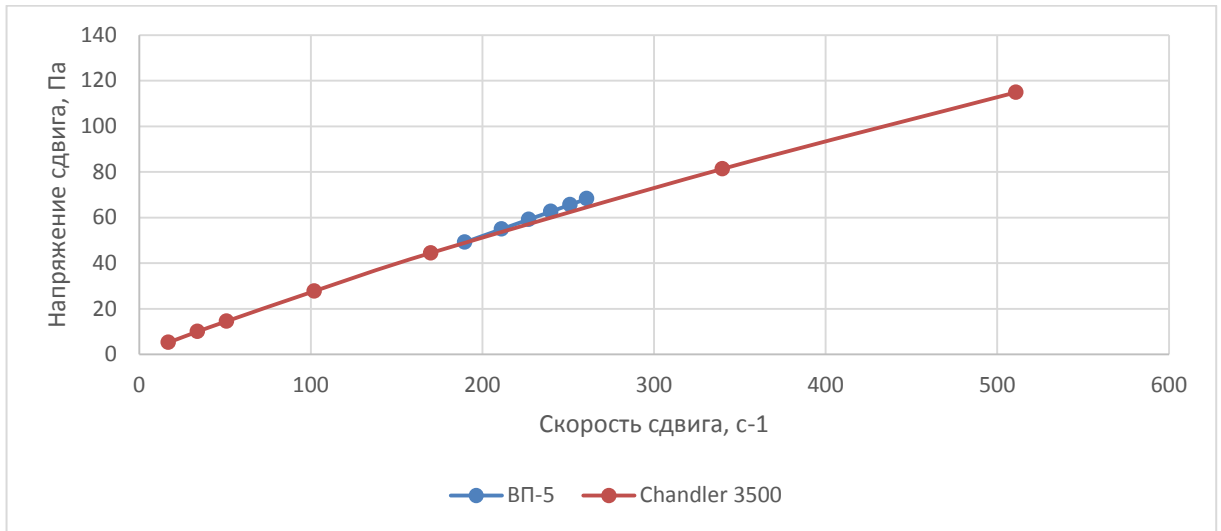
№ п/п	ρ , кг/м ³	ξ при различных исходных объемах заполнения ВП-5, м ⁻⁴				
		700 см ³	600 см ³	500 см ³	400 см ³	300 см ³
1	1155	$3,05 \cdot 10^9$	$3,29 \cdot 10^9$	$3,46 \cdot 10^9$	$3,48 \cdot 10^9$	$3,73 \cdot 10^9$
2	1113	$1,94 \cdot 10^9$	$2,21 \cdot 10^9$	$2,43 \cdot 10^9$	$2,58 \cdot 10^9$	$2,58 \cdot 10^9$

Значение коэффициента местных сопротивлений полевого вискозиметра ВП-5, рассчитано как среднее и равно $2,87 \cdot 10^9$.

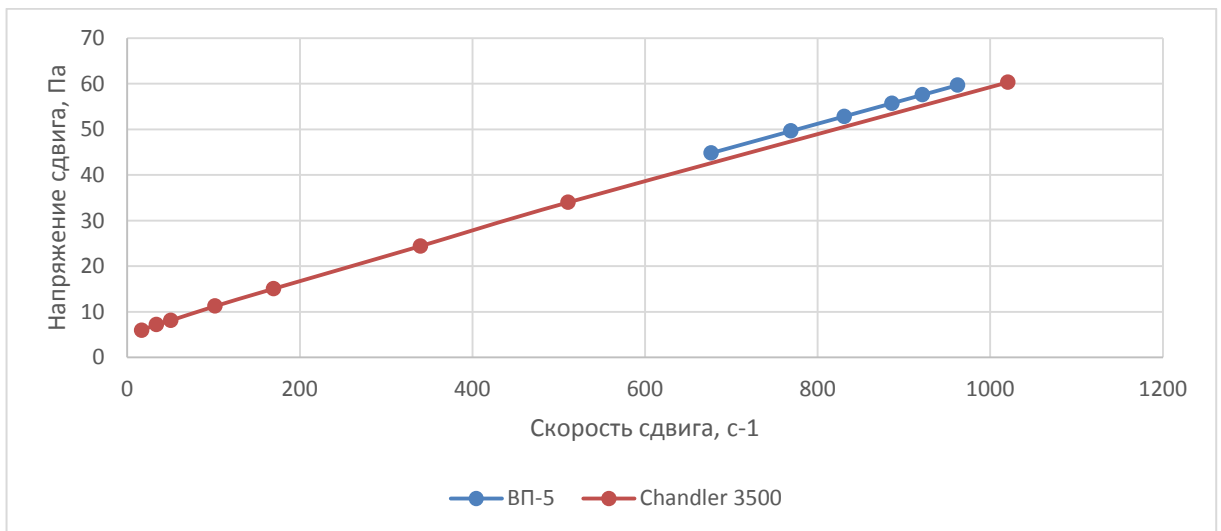
Следующим этапом было построение реологических кривых, полученных с использованием ВП-5, для магнизиальных тампонажных растворов на основе рассмотренных ранее порошков.

Для этого определяли время истечения 100 см³ раствора при разных исходных объемах наполнения ими вискозиметра. По результатам выполненных расчетов строили реологические кривые. Для оценки сходимости результатов одновременно выполняли замеры с использованием ротационного вискозиметра. Результаты представлены на рисунке 2.1.

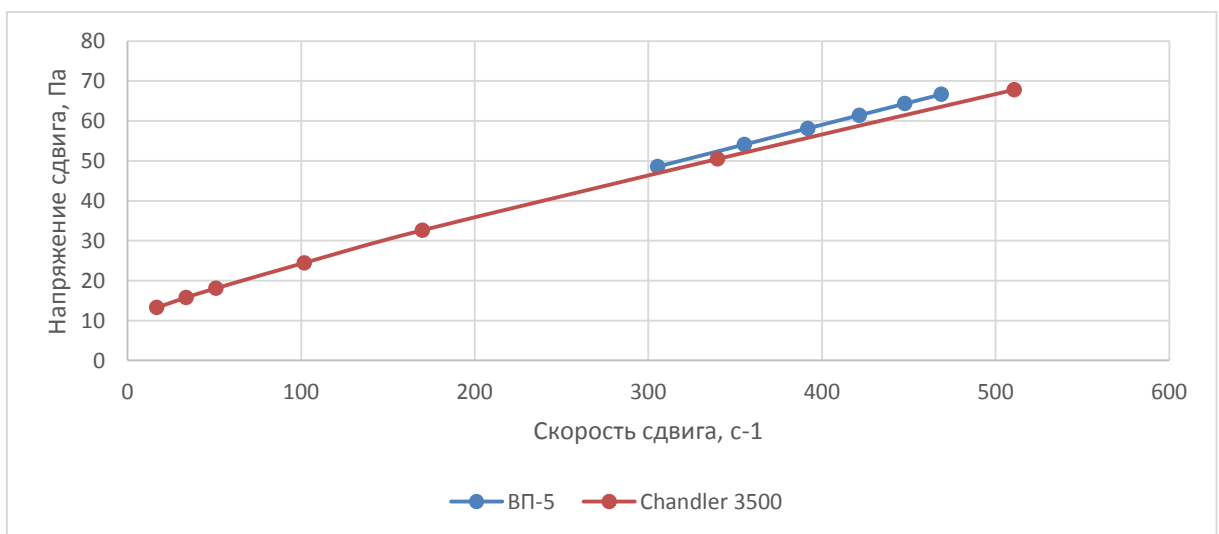
Результаты выполненных исследований свидетельствуют о том, что рассмотренный метод обладает меньшей точностью, относительная погрешность получаемых при измерениях на вискозиметре полевым ВП-5 значений в сравнении со значениями, получаемыми на ротационном вискозиметре Chandler 3500, составляет от 3,2 % до 20,5 %. Поэтому его применение рекомендуется для определения пластической вязкости и динамического напряжения сдвига магнизиальных тампонажных растворов только при отсутствии ротационного вискозиметра.



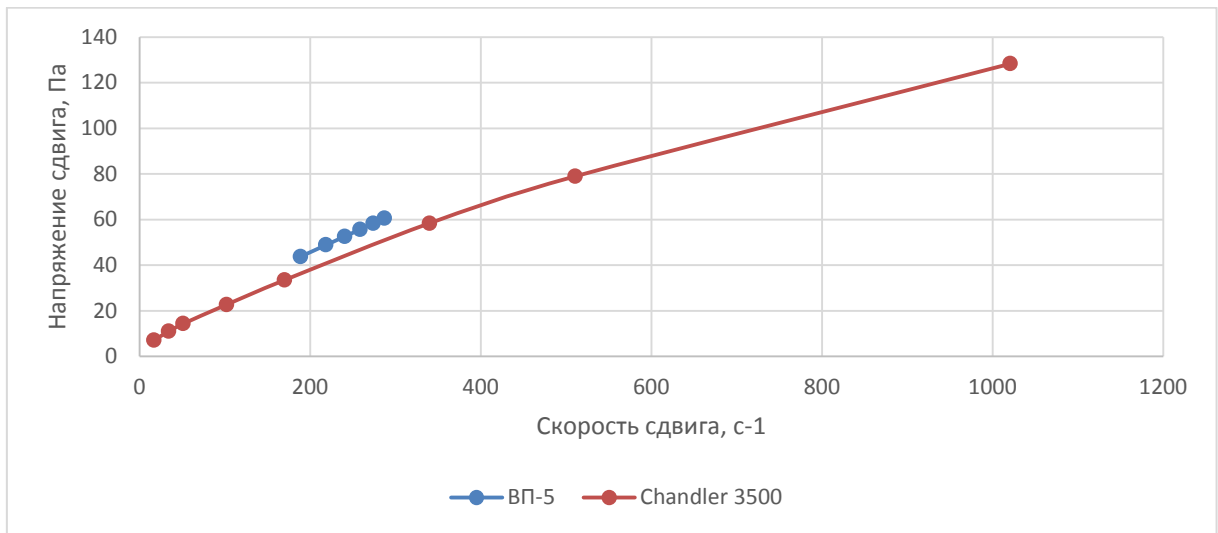
а



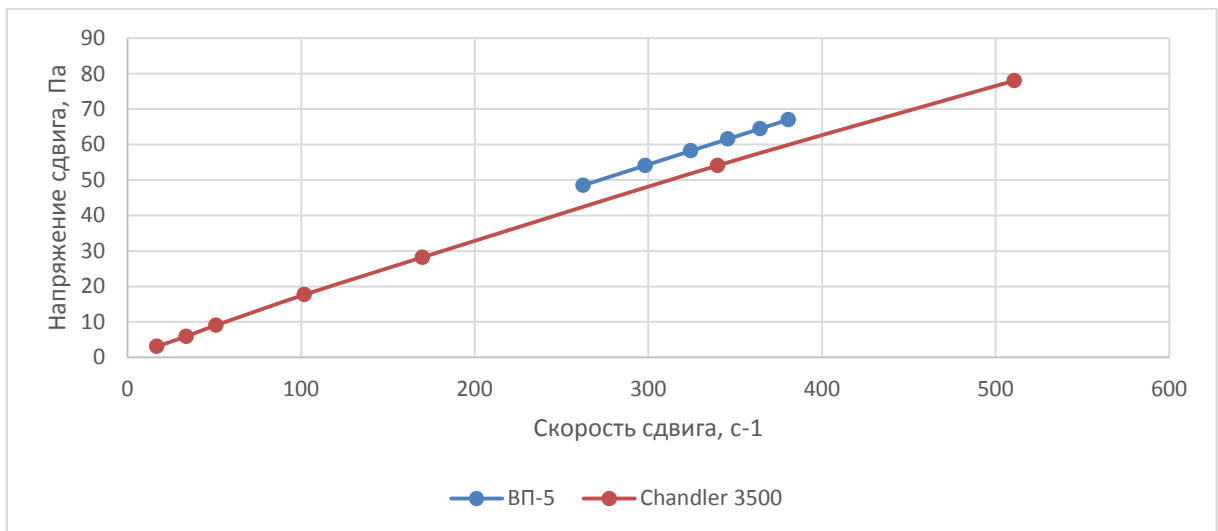
б



в



Г



Д

Рисунок 2.1 – Реологические кривые магниальных тампонажных растворов, полученные с использованием полевого вискозиметра ВП-5 и ротационного вискозиметра Chandler 3500: ПМК-83 ООО «Группа Магнезит» (а), ПМК-75 ЗАО «Литосфера» (б), БМО-3 ООО «ТОЗ» (в), ОМС ОАО «Каустик» (г), ПМК-83 «Grecian Magnesite SA» (д).

2.2. Методика исследования влияния различных факторов на изменение реологических свойств магниальных тампонажных растворов

Исследования по оценке влияния различных факторов на реологическое поведение магниальных тампонажных растворов выполнялись в следующем порядке:

1) выбор базового состава МТМ, со значениями свойств которого проводилось сравнение значений свойств материалов, подверженных влиянию различных факторов;

2) определение факторов влияния и диапазонов изменения их значений;

3) выполнение серии опытов, каждая из которых включала исследование свойств базового состава магнезиального тампонажного материала и составов материалов, подвергшихся влиянию рассматриваемых факторов при различных значениях в пределах выбранных диапазонов.

Для проведения лабораторных исследований в качестве вяжущей основы базового состава был выбран ПМК производства ООО «Группа Магнезит», являющийся наиболее распространенным вяжущим для приготовления магнезиальных цементов, применяемых в настоящее время и планируемых к использованию в условиях нормальных и низких температур.

Используемый для исследований ПМК-83 партии 605-16 является пылеуносом при производстве спеченного магнезита во вращающихся печах цеха магнезиальных порошков №3 ООО «Группа Магнезит». Его физико-химические свойства приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Физико-химические свойства ПМК-83 партии 605-16

№ п/п	Показатели свойств	Значение
1	Содержание MgO, %	84,6
2	Содержание CaO, %	1,91
3	Содержание SiO ₂ , %	1,29
4	Содержание SO ₄ , %	0,50
5	Содержание Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ , %	1,63
6	Относительная влажность, %	0,13
7	Потери при прокаливании, %	6,25
8	Зерновой состав: остаток на сите 2 мм, % проход через сито 0,9 мм, %	0,9 95,2
9	Удельная поверхность, м ² /кг	510,0
10	Лимонное число, с.	36

Жидкостью затворения базового состава являлся водный раствор хлорида магния плотностью $1280 \pm 1 \text{ кг/м}^3$, приготовленного на основе бишофита производства АО «Каустик» (ТУ 2152-002-93524115-2010 с изм. 1, 2). При такой плотности, характеризующей насыщенность водного раствора по хлориду магния, обеспечивается необходимое снижение скорости структурообразования и происходит формирование высокопрочного камня, исключаются технологические трудности по приготовлению раствора хлорида магния высокой степени насыщения и по затворению тампонажного раствора, связанные с низкой смачиваемостью частиц порошка вяжущего.

Жидкость-твердое отношение базового тампонажного раствора выбрано из условия обеспечения его удовлетворительной начальной подвижности и равно 0,85; при дополнительном вводе модифицирующих добавок-структурообразователей Ж:Т было увеличено до 0,9.

Температура испытаний, окружающей среды, сухих смесей и жидкостей затворения при проведении лабораторных исследований составляла $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, давление – атмосферное (за исключением опытов, где выполнялась оценка влияния термобарических условий на реологические свойства), относительная влажность – 60-70 %.

Приготовление тампонажных растворов выполнялось путем затворения сухой смеси высококонцентрированным водным раствором хлорида магния в соответствии с ОСТ 39-051-77 [104].

Значения плотности тампонажного раствора и цементного камня определялись в соответствии с действующими стандартами (ОСТ 39-051-77, ISO 10426-2) [104, 150].

Определение значений реологических характеристик (ПВ, ДНС, СНС, УВ₁₀₀, консистенции), времени загустевания, а также седиментационной стабильности магниевых тампонажных растворов производилась по вышеописанной методике. Кондиционирование раствора с целью придания ему температуры испытания осуществлялось с использованием атмосферного консистометра 1200 в течение 20 минут.

При оценке влияния различных факторов на значения показателей реологических свойств тампонажного раствора неизбежно изменяются значения показателей свойств формирующегося цементного камня. Для оценки степени этого влияния для исследуемых составов определяли предел прочности цементного камня при изгибе (показателя, наиболее чувствительного к физико-химическим воздействиям) с использованием многоцелевой испытательной машины Тесnotest модели Т 052/Е.

Значения показателей свойств раствора базового состава представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Значения показателей свойств раствора-камня базового состава*, приготовленного на основе ПМК-83 партии 605-16

№ п/п	Показатели свойств	Значение
1	Плотность ТР, кг/м ³	1815
2	«Малая» условная вязкость ТР, с	50
3	Время загустевания ТР до 50 Вс, ч-мин	2-05
4	Пластическая вязкость ТР, мПа·с	298,5
5	Динамическое напряжение сдвига ТР, дПа	55,0
6	Статическое напряжение сдвига ТР через 10 с/1 мин, дПа	15,1/17,2
7	Седиментационная стабильность ТР, кг/м ³	4
8	Предел прочности ЦК при изгибе, МПа	11,23

* Базовый состав: 100 масс. ч. ПМК, 80 об. ч. водного раствора хлорида магния плотностью 1280 кг/м³, Ж:Т=0,8.

2.3. Методика определения технологических свойств магниезальных тампонажных материалов (раствора-камня)

Полный перечень технологических свойств, исследуемых для тампонажных материалов, должен определяться исходя из предъявляемых к ним требований. Для магниезальных тампонажных материалов, планируемых к размещению за обсадными колоннами в нефтяных скважинах на месторождениях Восточной Сибири, перечень исследуемых технологических свойств должен включать помимо стандартных показателей, еще и

показатели, учитывающие условия применения материала и его физико-химические особенности.

К стандартным показателям относятся плотность, водоотделение (рассолоотделение), фильтратоотдача, время загустевания и сроки схватывания тампонажного раствора, предел прочности при изгибе и газопроницаемость цементного камня, определение которых должно осуществляться по международному стандарту ISO 10426-2 и по методикам, принятым в РФ – ГОСТ 1581-96, ОСТ 39-017-80.

К показателям, которые должны определяться с учетом физико-химических особенностей используемого материала, относятся реологические свойства и седиментационная стабильность раствора. Методика определения реологических свойств магниезальных тампонажных растворов описана ранее. Определение седиментационной стабильности растворов необходимо ввиду того, что для магниезальных тампонажных растворов практически отсутствует водоотделение (расолоотделение), но учитывая особенности реологической модели (высокие значения пластической вязкости и низкие значения динамического напряжения сдвига) в растворе могут происходить седиментационные процессы. Определение этого показателя рекомендуется осуществлять по следующей методике: приготовленный раствор после кондиционирования в течение 20 минут при температуре испытания размещают в цилиндре стабильности ЦС-2 и через 20 минут нахождения его в покое замеряют плотность раствора в нижней и верхней частях цилиндра. За показатель стабильности принимается разность полученных значений плотности обеих порций раствора.

Для оценки герметичности контакта сформированного цементного камня с обсадной колонной необходимо определять предел прочности на сдвиг цементного камня с металлической огибающей поверхностью по методу кольца [55]. Для оценки объемных изменений цементного камня необходимо определять увеличение его объема в процессе затвердевания (скелетное расширение). Наиболее простым и воспроизводимым методом

оценки увеличения объема ЦК является использование прибора набухания грунтов (ПНГ).

Так как в геологическом разрезе Восточной Сибири присутствуют водорастворимые соли, то перечень показателей должен включать величину предела прочности на сдвиг по контакту цементного камня с солью. Методика определения предела прочности на сдвиг сцепления цементного камня относительно каменной соли подразумевает предварительную подготовку образцов: образцы соли, закреплённые в металлических кольцах с использованием магнезиального цемента, обтачивают на токарном станке; далее в них высверливают отверстие диаметром 30 мм, в которое заливают раствор. После формирования цементного камня образцы испытывают выдавливанием цементного камня с использованием пресса П-10.

Длительность и интенсивность перемешивания при затворении тампонажного раствора должны осуществляться по методике, моделирующей условия его приготовления на буровой.

Температурой, давлением и временем выхода на режим при испытании материала моделировали реальные условия, в которых он будет находиться при приготовлении, размещении тампонажного раствора в затрубном пространстве и при формировании цементного камня.

Полный перечень технологических свойств, которые должны определяться для магнезиального тампонажного материала, планируемого к использованию для крепления нефтяных скважин в Восточной Сибири, и методы их определения приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Перечень технологических свойств магнезиальных тампонажных материалов и методы их определения

№ п/п	Показатели свойств	Средства контроля
Тампонажный раствор (ТР)		
1	Плотность, кг/м ³	по ISO 10426-2
2	Малая условная вязкость УВ ₁₀₀ , с	ВП-5
3	Пластическая вязкость, мПа·с	по описанной методике
4	Динамическое напряжение сдвига, дПа	
5	Статическое напряжение сдвига, дПа	
6	Показатель фильтратоудачи, м ³ ·10 ⁻⁶	по ISO 10426-2
7	Водоотделение (рассолоотделение), %	То же
8	Седиментационная стабильность, кг/м ³	ЦС-2
9	Консистенция через 10/60 минут, Вс	по ISO 10426-2
10	Время загустевания до 50 Вс, ч-мин	То же
11	Сроки схватывания, начало/конец, ч-мин	по ОСТ 39-051-77
Цементный камень (ЦК) через двое суток твердения		
12	Увеличение объема, %	ПНГ
13	Предел прочности сцепления с ограничивающей металлической поверхностью, МПа	метод кольца ¹
14	Предел прочности сцепления с каменной солью, МПа	метод кольца ¹
15	Предел прочности при изгибе, МПа	по ОСТ 39-051-77
16	Газопроницаемость, м ² ·10 ⁻⁹	То же

2.4. Планирование исследований и обработка результатов

При измерении показателей свойств тампонажного раствора-камня учитывались систематические и случайные погрешности. Для исключения систематических погрешностей все приборы перед проведением исследований были проверены и откалиброваны. Для снижения влияния случайных погрешностей было определено необходимое количество параллельных опытов:

$$B = \frac{t \times v}{\sqrt{n}} \quad (2.2)$$

$$n = \frac{t^2 \times v^2}{B^2} \quad (2.3)$$

¹ Данюшевский В.С., Алиев Р.М., Толстых И.Ф. Справочное руководство по тампонажным материалам. М.: Недра, 1987, 387 с.

где B – допустимая ошибка; v – коэффициент вариации; t – критерий Стьюдента, выбираемый по стандартной таблице в зависимости от величины

принятой доверительной вероятности α . При проведении исследований эта величина принята равной 7 % (в бурении обычно принимается равной 3-10 % [1]). Коэффициент вариации получен по серии предварительных замеров и составил $v=8$ %, значение критерия Стьюдента при $\alpha=0,05$ равно 2. Следовательно, необходимое число параллельных опытов составило 3.

Известно, что экспериментальные данные по определению свойств тампонажных растворов распределяются относительно средних показателей по нормальному закону [87]. В случае отличия распределения полученных данных от нормального, такие данные отсеивались как грубая ошибка, и выполнение эксперимента повторяли. В случае, когда распределение было нормальным, за результат принималось среднее из трех полученных значений показателей технологических свойств.

2.5. Выводы по главе

1. Разработана методика оценки показателей реологических свойств магниезальных тампонажных растворов, позволяющая комплексно характеризовать поведение его в процессе закачки, размещения в затрубном пространстве и в период ОЗЦ до момента его загустевания:

- для оценки подвижности тампонажных растворов в течение времени от затворения до загустевания рекомендуется использовать показатель консистенции, определяемый с использованием консистометра;

- начальную подвижность магниезальных тампонажных растворов рекомендуется оценивать по показателю малой условной вязкости, определяемой с использованием ВП-5;

- при выполнении гидравлических расчетов цементирования рекомендуется использовать показатели пластической вязкости и динамического напряжения сдвига, определяемых с использованием ротационного вискозиметра Chandler модели 3500; в условиях буровой допускается использование для этой цели – вискозиметра полевого ВП-5 по разработанной методике;

- оценку тиксотропных свойств магниезальных тампонажных растворов рекомендуется выполнять по показателю статического напряжения сдвига, определяемого через 10 секунд и одну (либо 10) минут нахождения раствора в покое с использованием ротационного вискозиметра Chandler модели 3500.

2. Описана методика исследования влияния различных факторов на значения показателей реологических свойств растворов магниезальных тампонажных материалов, включающая 3 этапа: выбор базового состава, определение факторов влияния, диапазонов изменения их значений и выполнение серии опытов по измерению показателей свойств базового состава растворов магниезальных тампонажных материалов и составов магниезальных тампонажных растворов, подвергнутых влиянию факторов при различных значениях в пределах выбранных диапазонов.

3. Приведены перечень технологических свойств, определяемых для тампонажных материалов, планируемых к использованию на месторождениях углеводородов в Восточной Сибири, и методики их определения.

3. Изучение и оценка роли факторов, влияющих на изменение реологических свойств магниезальных тампонажных растворов

В качестве теоретической основы для разработки научно-обоснованных методов управления реологическими свойствами магниезальных тампонажных растворов и для установления закономерностей изменения значений показателей этих свойств от воздействия на них различных факторов, необходимо использовать положения физико-химической механики дисперсных систем [12, 27, 32, 33, 76, 109].

В основе физико-химических методов регулирования свойств вяжущих систем лежит принцип изменения характера взаимодействия вяжущего с затворителем, выражающегося в изменении возникающих в процессе гидратации (сольватации) структур [27, 33, 76]. Регулирование реологических свойств тампонажных растворов может быть осуществлено тремя способами:

- изменением размера частиц вяжущего и толщины их гидратных (сольватных) оболочек;
- изменением особенностей формирования контактов между частицами и распределением их в объеме системы;
- перестройкой кристаллической структуры исходных фаз, в ряде случаев приводящей к их кристаллохимическим превращениям.

Для реализации этих способов существуют различные методы управления структурно-механическими свойствами тампонажных растворов. Это прежде всего химическая обработка, механохемосорбция, ультразвуковое диспергирование, магнитные, нейронные и гидротермальные воздействия, ионный обмен, прессовочная анизотропия и составление композиций этих методов [21].

Такие методы, как виброобработка, обработка цементного раствора ультразвуком, электрическим и магнитным полем и т.п., направленные на повышение активности раствора, не являются актуальными для

быстросхватывающихся магниальных растворов, используемых при креплении скважин на месторождениях в условиях нормальных температур, т. к. для этих условий регулирование химической активности в основном заключается не в повышении, а в ее снижении – с целью увеличения сроков загустевания и схватывания. Поэтому эти методы в работе не рассматриваются.

В первую очередь, при разработке методов регулирования реологических свойств магниальных тампонажных растворов необходимо определить влияние на значения показателей этих свойств термобарических факторов: температуры и давления. Учет этих факторов важен при оптимизации составов для конкретных горно-геологических условий и выборе оптимального режима приготовления и размещения раствора в заколонном кольцевом пространстве скважины.

Необходимо также определить влияние на реологические свойства растворов магниальных материалов вводимых в его состав химических реагентов и наполнителей, направленно регулирующих различные свойства раствора-камня: плотность, время загустевания, фильтратоотдачу и кольтматирующую способность тампонажного раствора, объемное (скелетное) расширение и коррозиестойчивость сформированного цементного камня. Это позволит при наличии нескольких типов альтернативных химических реагентов и способов их ввода в разрабатываемый состав магниальных тампонажных материалов делать выбор исходя из возможности изменить реологическое поведение раствора в определенном направлении, или, если это невозможно, исходя из условия неоказания отрицательного влияния на его реологические свойства. В том случае, если выявлено негативное воздействие химического реагента и невозможно заменить его альтернативным, то возникает необходимость использовать направленные методы регулирования реологического поведения тампонажных растворов, которые будут рассмотрены в этой работе далее (стр. 94-128).

3.1. Термобарические условия

Температура и давление по-разному сказываются на изменении значений показателей реологических свойств тампонажных систем в зависимости от природы вяжущего и характера химической обработки системы. Как правило, увеличение значений этих показателей приводит к ускорению процессов структурообразования и, как следствие, к сокращению сроков загустевания и схватывания тампонажных растворов [12, 14, 28, 32, 33, 36, 55, 83]. Поэтому представляется актуальной задача изучить влияние на реологические свойства растворов магниезальных тампонажных материалов термобарических условий его применения, где используются и потенциально могут быть использованы магниезальные эти материалы при проведении цементировочных работ в нефтяных и газовых скважинах.

Влияние температуры

Для традиционно используемых при цементировании обсадных колонн портландцементных тампонажных растворов температура играет важнейшую роль в развитии физико-химических процессов, оказывая значительное влияние на природу и структуру новообразований и, как следствие, на реологические свойства системы [12, 14, 28, 30, 32, 33, 55, 83]. При повышении температуры в дисперсных системах происходят следующие процессы:

- уменьшается вязкость дисперсионной среды, что приводит к обратимому снижению пластической вязкости системы;
- уменьшается толщина сольватной оболочки гидратированных частиц, что облегчает их коагуляцию и флокуляцию, которые, в свою очередь, ведут к обратимому повышению динамического и статического напряжения сдвига, а также к существенному увеличению фильтратоотдачи. При повышенных значениях температуры зачастую происходят необратимые структурные изменения;
- на поздних стадиях структурообразования ослабевают связи между агрегированными частицами, при этом увеличивается степень

диспергирования (термическая пептизация) и, как следствие этого, происходит необратимое повышение пластической вязкости и динамического напряжения сдвига.

Известно также, что магнезиальные цементы по своей природе являются быстрозагустевающими и быстросхватывающимися [139], поэтому изучение влияния температуры на свойства растворов магнезиальных тампонажных материалов приобретает особенно важное значение.

Диапазон температуры отложений геологического разреза нефтяных и газовых месторождений, где для крепления скважин в настоящее время применяются и в ближайшем будущем могут быть использованы магнезиальные тампонажные материалы (север Пермского края и Восточная Сибирь) изменяется в пределах от 10 до 30 °С. Значения температуры жидкости затворения и получаемого на буровой тампонажного раствора находится в большинстве случаев в диапазоне таких же значений. Поэтому исследования по оценке влияния температуры на реологические свойства магнезиальных растворов выполнены для этого диапазона. Результаты этих исследований приведены в таблице 3.1 и на рисунках 3.1-3.2.

Таблица 3.1 – Свойства раствора-камня МТМ при различной температуре испытаний

№ П/П	Температура испытания, °С	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затворения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	10	1815	23,8	45	14	298	7,7
2	15	1815	23,5	46	12	186	9,4
3	20	1815	23,8	47	5	129	11,0
4	25	1815	23,5	46	9	99	12,2
5	30	1815	23,7	46	12	76	13,4

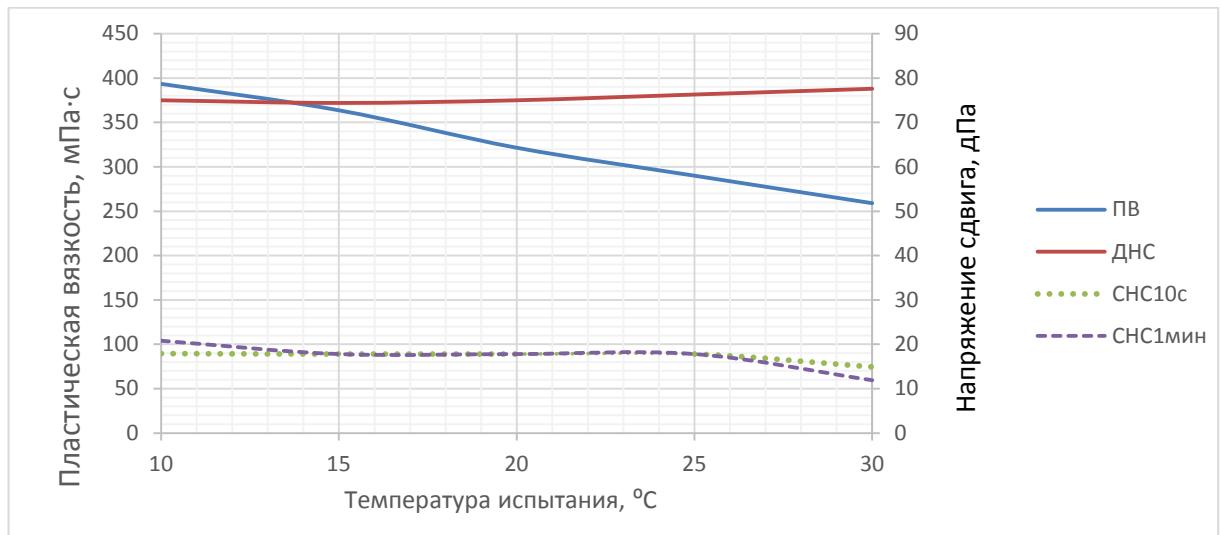


Рисунок 3.1. Реологические свойства растворов МТМ при различной температуре испытаний

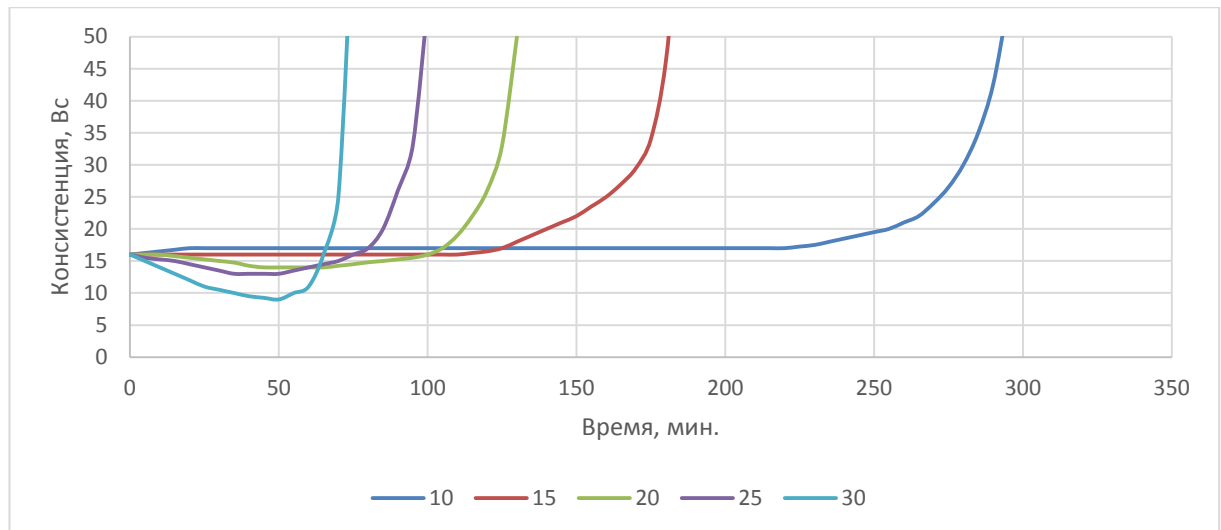


Рисунок 3.2 – Консистограммы растворов МТМ при различной температуре испытаний (°С)

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1) Магнезиальные растворы крайне чувствительны к изменению температуры – повышение температуры на каждые 10 °С приводит к сокращению времени загустевания в среднем в 2 раза (для портландцементных растворов это значение в среднем 1,3) [8]. При этом длительность индукционного периода изменяется прямо пропорционально.

Установлено также, что кинетика изменения значений времени загустевания магнезиальных тампонажных растворов, определенных при

разной температуре испытания, подчиняется закону протекания химических реакций, описываемому уравнением Аррениуса [106]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (3.1)$$

Где k – константа скорости химической реакции,

A – коэффициент пропорциональности,

E_a – энергия активации,

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура по Кельвину.

Из уравнения следует, что при прочих равных условиях логарифм значения времени загустевания находится в обратно пропорциональной зависимости от температуры испытания.

2) С повышением температуры от 10 до 30 °С пластическая вязкость магниезальных тампонажных растворов снижается на 30 %, что связано со снижением вязкости водного раствора хлорида магния (с 7,29 мПа·с до 4,5 мПа·с).

3) Изменение температуры в этом диапазоне незначительно влияет на динамическое напряжение сдвига. Это объясняется тем, что замеры проводились в индукционный период, когда еще практически не происходило изменения размеров сольватных оболочек частиц. Однако во времени при повышении температуры темп роста значения ДНС увеличивается, что и является основной причиной сокращения времени загустевания.

4) Значение статического напряжения сдвига, замеренное как через 10 секунд, так и через 60 секунд при повышении температуры испытания увеличивается, причем при 30 °С образуются более прочные тиксотропные структуры растворов.

Влияние давления

Для портландцементных материалов при увеличении давления, действующего на тампонажный раствор, процессы диспергирования частиц

твердой фазы ускоряются [29, 33, 83]. В микротрещины частиц вода (особенно содержащая поверхностно-активные вещества), проникает на большую глубину, и зерно цементного порошка, покрытое микротрещинами ввиду резких температурных изменений и динамических нагрузок при изготовлении цемента, разрушается. При этом активность дисперсной системы повышается: увеличивается число частиц в единице объема раствора и, следовательно, число коагуляционных контактов. Вследствие уменьшения величины сольватных пленок растет прочность образуемых контактов. И чем выше давление, тем больше вероятность образования кристаллизационной структуры: сольватные пленки становятся настолько тонкими, что возникает почти непосредственный контакт между частицами, при котором и образуется кристаллизационная структура. Это приводит к повышению значений реологических свойств растворов и их ускоренному загустеванию.

Значение давления в геологическом разрезе месторождений Пермского края и Восточной Сибири, где в настоящее время используются магнезиальные тампонажные растворы, при размещении раствора в скважине изменяется от атмосферного до 10-15 МПа при цементировании технической колонны и до 20-40 МПа при цементировании эксплуатационной колонны.

Для определения реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов при давлении использовали ротационный вискозиметр OFITE модели 1100 НТНР. После кондиционирования в атмосферном консистометре раствор помещали в стакан вискозиметра, создавали давление и в течение трех минут раствор перемешивался; после этого получали реологическую кривую и значения для расчета СНС. У каждого состава для получения сравнительных данных определяли значения реологических свойств при атмосферном давлении, при давлении 1,4 МПа (с целью оценки влияния вовлеченного воздуха) и при 14 МПа (максимальное давление, которое позволяет создать используемый прибор).

Изменение консистенции во времени определяли при тех же значениях давления с использованием герметизированного консистометра Chandler модели 7322.

Результаты выполненных исследований приведены в таблице 3.2 и на рисунках 3.3-3.4.

Таблица 3.2 – Свойства раствора-камня МТМ при различном давлении испытаний

№ п/п	Давление испытания, МПа	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затворения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	0,1	1810	23,8	46	5	129	11,0
2	1,4	1810	24,0	47	4	119	11,2
3	14	1810	23,9	47	6	105	12,1

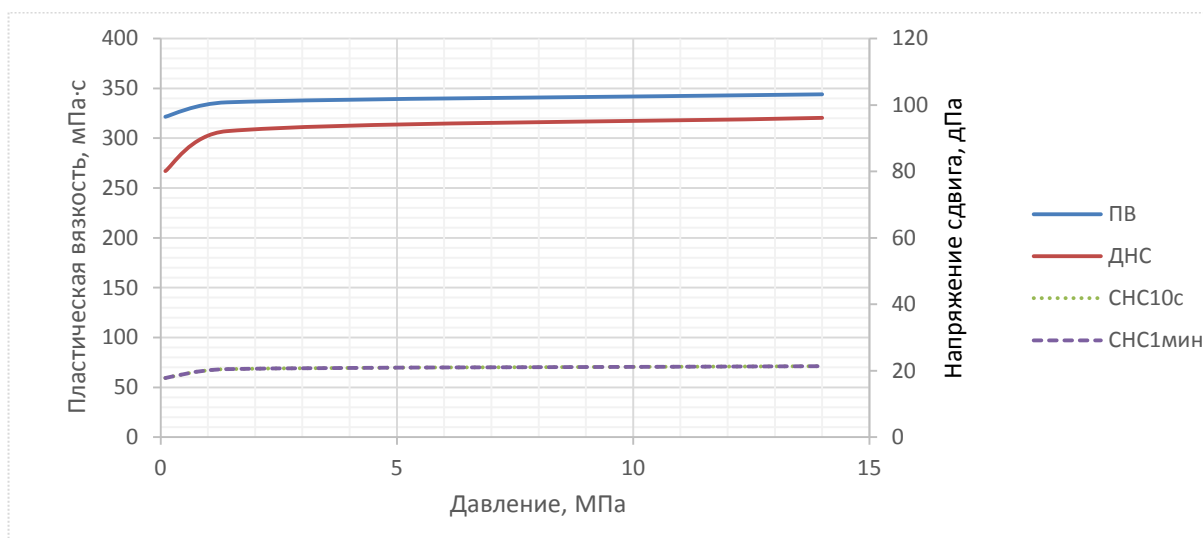
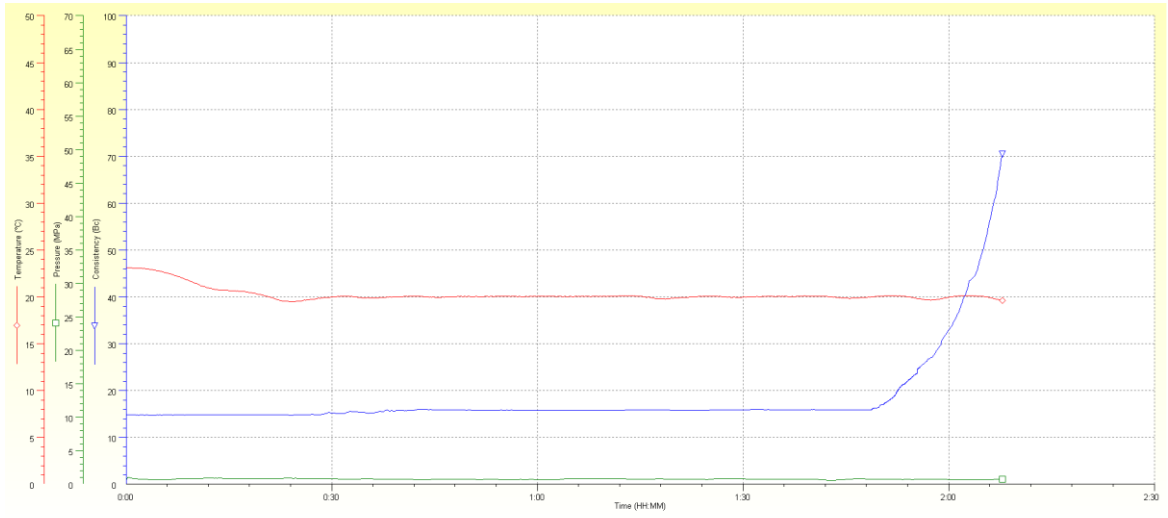
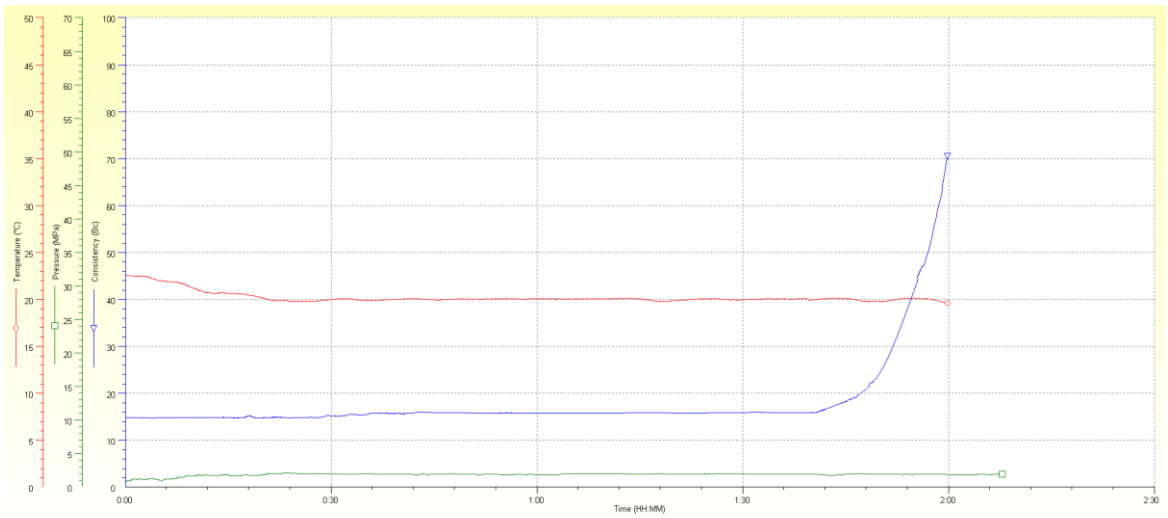


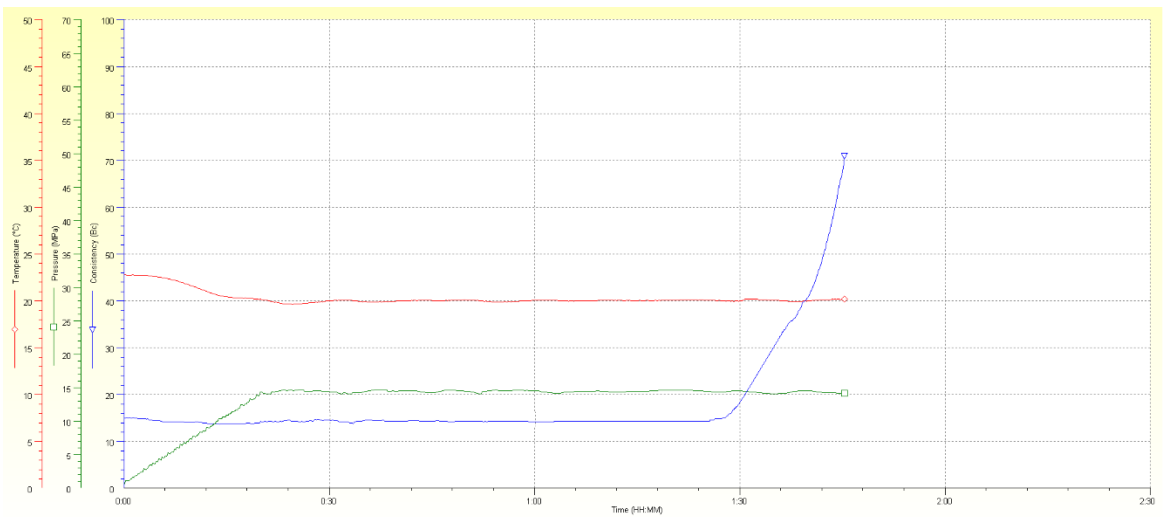
Рисунок 3.3 – Реологические свойства растворов магнизиальных цементов при различном давлении испытаний



а



б



в

Рисунок 3.4 – Консистограммы растворов МТМ при давлении испытания: 0,1 МПа (а), 1,4 МПа (б) и 14 МПа (в)

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1) Время загустевания тампонажного раствора при повышении давления с 0,1 МПа до 14 МПа сокращается на 20 %, что связано с интенсификацией процессов коагуляционного структурообразования.

2) При увеличении давления до 14 МПа, действующего на раствор, наблюдается повышение реологических характеристик: пластической вязкости – на 7 %, динамического напряжения сдвига – на 20 %. При давлении 1,4 МПа это может быть связано со сжатием вовлеченного в раствор воздуха, и, как следствие, повышением количества частиц в единице объема и увеличением сил межмолекулярного взаимодействия между ними. При дальнейшем увеличении давления до 14 МПа отмечается дальнейшее уплотнение частиц цемента в системе, но повышение значений реологических характеристик становится менее значительным и составляет не более 5 % для пластической вязкости и не более 7 % для динамического напряжения сдвига.

3) Значения статического напряжения сдвига при изменении давления увеличиваются незначительно и пропорционально значениям динамического напряжения сдвига.

4) Для изученных составов МТМ и для составов на основе ПЦТ влияние давления на реологическое поведение их растворов имеет схожий характер.

Выполненными исследованиями по изучению влияния термобарических условий установлено значительное влияние температуры (в диапазоне значений 10–30 °С) на реологические свойства исследованных магниезальных тампонажных растворов; давление в диапазоне изученных значений (0,1–14 МПа) также оказывает заметное влияние, но в меньшей степени.

3.2. Инертные наполнители и химические реагенты в составе магнезиальных тампонажных материалов

Для придания магнезиальным тампонажным материалам необходимых значений технологических свойств в зависимости от конкретных горно-геологических особенностей разреза и технико-технологических условий строительства скважин в их состав вводятся различные инертные или химически активные вещества: облегчающие наполнители, замедлители загустевания и схватывания, кольматанты, структурообразователи, расширяющие добавки, ингибиторы коррозии и др. Многие из добавок являются реагентами многофункционального действия [112]. Этими добавками и химическими реагентами направленно регулируют значения технологических свойств магнезиального тампонажного материала (раствора-камня): плотность, сроки загустевания и схватывания, кольматирующую способность, водоотделение (рассолоотделение), фильтратоотдачу раствора, упруго-прочностные и адгезионные характеристики цементного камня, его способность расширяться и долговечность.

Влияние облегчающих добавок

При разработке состава тампонажного материала значение верхнего предела плотности раствора ограничивается прочностью горных пород вскрытого разреза, сопротивляемостью раскрытию трещин и их гидроразрыву, а нижний предел устанавливается, исходя из условия недопущения газонефтеводопроявлений и поглощений при продавке тампонажного раствора в затрубное пространство.

Регулирование значений плотности магнезиальных тампонажных растворов в рассматриваемых регионах осуществляется в основном в сторону ее снижения, что связано с наличием поглощающих пластов в геологических разрезах месторождений, где при цементировании обсадных колонн используются магнезиальные вяжущие системы.

Одним из основных способов снижения плотности тампонажных растворов является ввод наполнителей, которые имеют значительно меньшую, в сравнении с вяжущей основой, плотность [28, 138]. К известным и наиболее часто используемым в составах МТМ наполнителям относятся микрокремнезем (МК), диатомитовый порошок тонкодисперсный (ДПТ), полые микросферы (ПМ) и древесная мука (ДМ).

Микрокремнезем представляет собой ультрадисперсный материал, состоящий из частиц сферической формы (диаметром 0,25 мкм и менее), получаемый в процессе газоочистки печей при производстве кремнийсодержащих сплавов.

Порошок диатомитовый тонкодисперсный представляет собой аморфный диоксид кремния биогенного происхождения (содержание в продукте не менее 80 %), получаемый в результате специальной активации диатомита термомеханическим способом.

Микросферы являются полыми сферическими частицами, заполненными внутри газом. Они имеют форму, близкую к сферической, и гладкую внешнюю поверхность. По химическому составу микросферы делятся на стеклянные (натриевоборосиликатные, кальцийнатриевоборосиликатные, калийнатриевые), алюмосиликатные и полимерные.

Стеклянные микросферы – это наиболее прочные, но при этом и наиболее дорогие и сложные, трудоемкие и наукоемкие в производстве микросферы, которые производятся из кварца и полевого шпата. Алюмосиликатные микросферы (АСПМ) образуются в составе золы-уноса при сжигании углей на теплоэлектростанциях. По своим прочностным свойствам микросферы из энергетических зол немного уступают полым стеклянным микросферам, которые получают из расплавов промышленными методами, однако их стоимость в несколько раз ниже. Полимерные микросферы – производятся различными производителями пластмасс. По химическому составу встречаются в основном фенолформальдегидные. Однако они обладают низкой прочностью, быстрым разрушением формы,

что резко ограничивает область их применения в тампонажных растворах, размещаемых в скважинах с различными температурой и давлением. По соотношению технологических свойств и стоимости наибольший интерес для снижения плотности растворов представляют алюмосиликатные микросферы.

Принимая во внимание хорошую совместимость органических минералов с магниезиальными вяжущими системами, большой практический интерес представляет использование в составе МТМ мелкодисперсного облегчающего наполнителя – древесной муки. Древесная мука представляет смесь мелких частиц древесины, получаемых в процессе измельчения древесины твердых и мягких лиственных и хвойных пород.

Свойства описанных облегчающих наполнителей конкретных производителей приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Свойства исследованных облегчающих добавок, перспективных к вводу в состав МТМ для снижения плотности

№ п/п	Марка наполнителя (производитель)	Истинная плотность, кг/м ³	Насыпная плотность, кг/м ³	Размер частиц, мкм
1	МК-85 (ОАО «Кузнецкие ферросплавы»)	2000-2400	250-350	0-0,3 - 100%
2	ДПТ (ООО «Диамикс»)	1800-2100	Менее 400	0-100 – 97%
3	АСПМ-500 (ООО «Формат»)	Оболочка до 2450	380-450	0-500 – 97 %
4	ДМ-180 (Группа компаний «КЗДМ»)	1490-1560	100 – 140	0-125 – 82% 125-180 – 16% 180-250 – 2%

Результаты исследований по определению влияния указанных наполнителей на реологическое поведение магниезиальных тампонажных растворов приведены в таблице 3.4 и на рисунках 3.5-3.12.

Таблица 3.4 – Свойства раствора-камня МТМ с облегчающими добавками

№ п/п	Наименование добавки	Количество ¹ , %	Плотность ТР, кг/м ³	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	-	-	1815	47	7	120	10,9
2	МК-85	5	1790	56	1	146	10,8
3	МК-85	10	1765	65	11	155	11,1
4	МК-85	15	1740	76	7	168	8,5
5	ДПТ	5	1810	66	4	131	11,3
6	ДПТ	10	1795	101	3	120	10,8
7	ДПТ	15	1775	145	0	113	9,5
8	ДМ-180	2,5	1730 ²	118	8	115	10,9
9	ДМ-180	5	1690 ²	144	6	105	9,5
10	ДМ-180	7,5	1650 ²	- ³	0	90	9,1
11	АСПМ	10	1660	49	154	126	8,7
12	АСПМ	20	1545	54	343	135	7,7
13	АСПМ	30	1455	57	418	141	7,2

Примечание:

¹ при проведении исследований облегчающие добавки вводили взамен части ПМК без изменения отношения Ж:Т;

² Фактическая плотность (при воздействии давления) ТР с добавкой ДМ-180 будет выше, что связано с активным воздуховлечением;

³ УВ₁₀₀ замерить не удалось, т.к. в процессе замера течение раствора прекратилось из-за очень высокой вязкости системы.

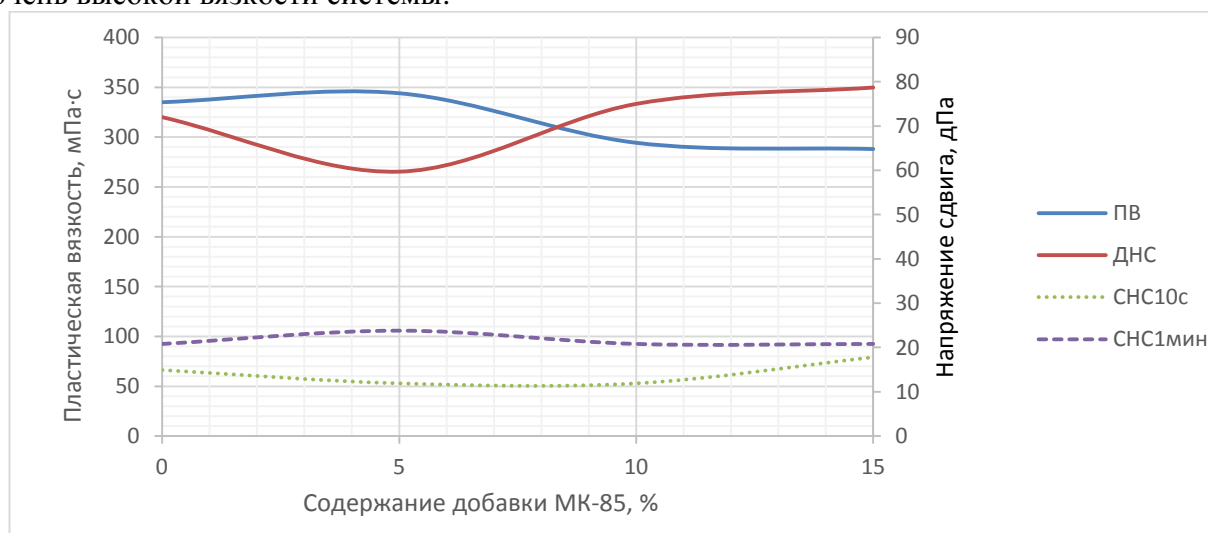


Рисунок 3.5 – Реологические свойства растворов МТМ с МК-85

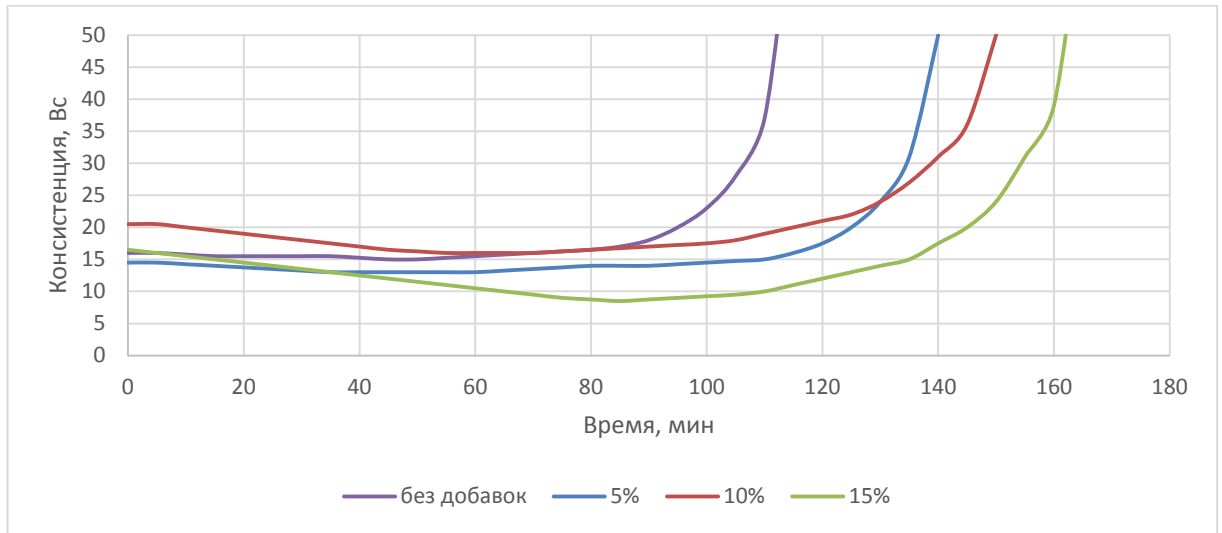


Рисунок 3.6 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой МК-85

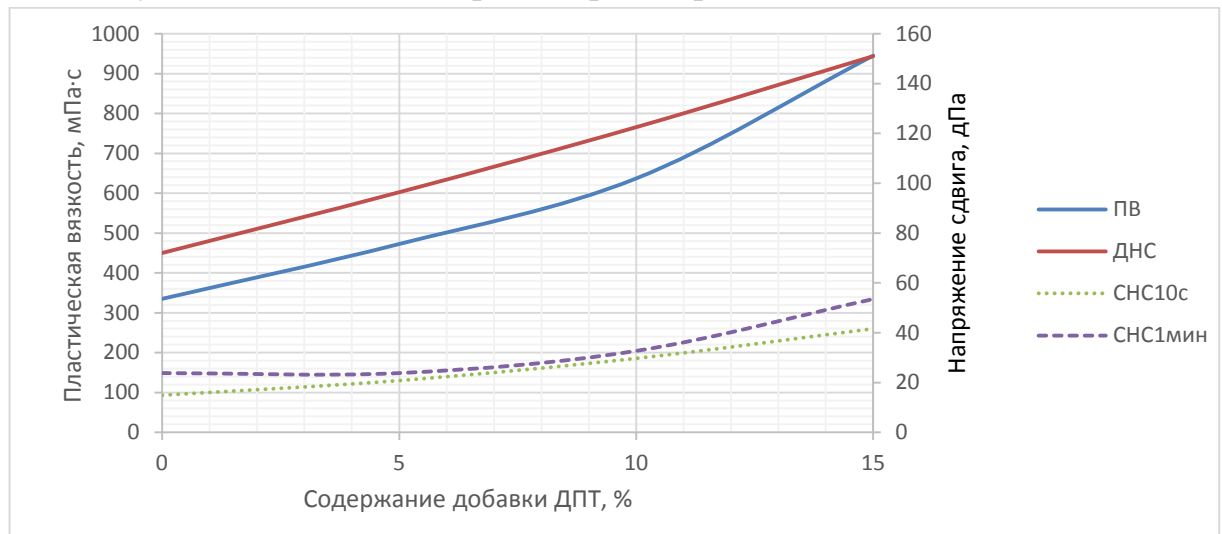


Рисунок 3.7 – Реологические свойства растворов МТМ с ДПТ

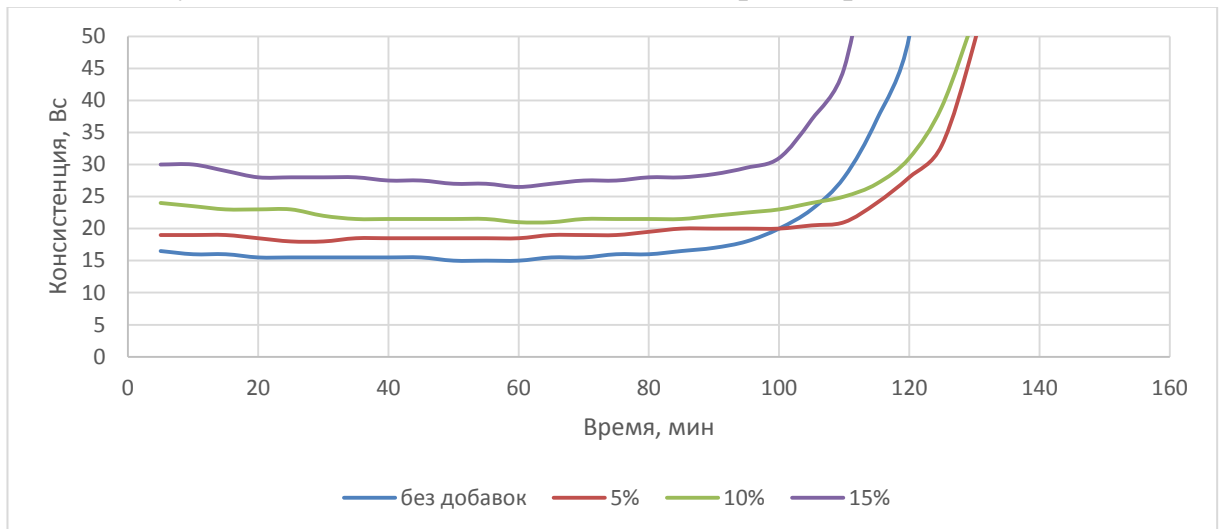


Рисунок 3.8 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой ДПТ

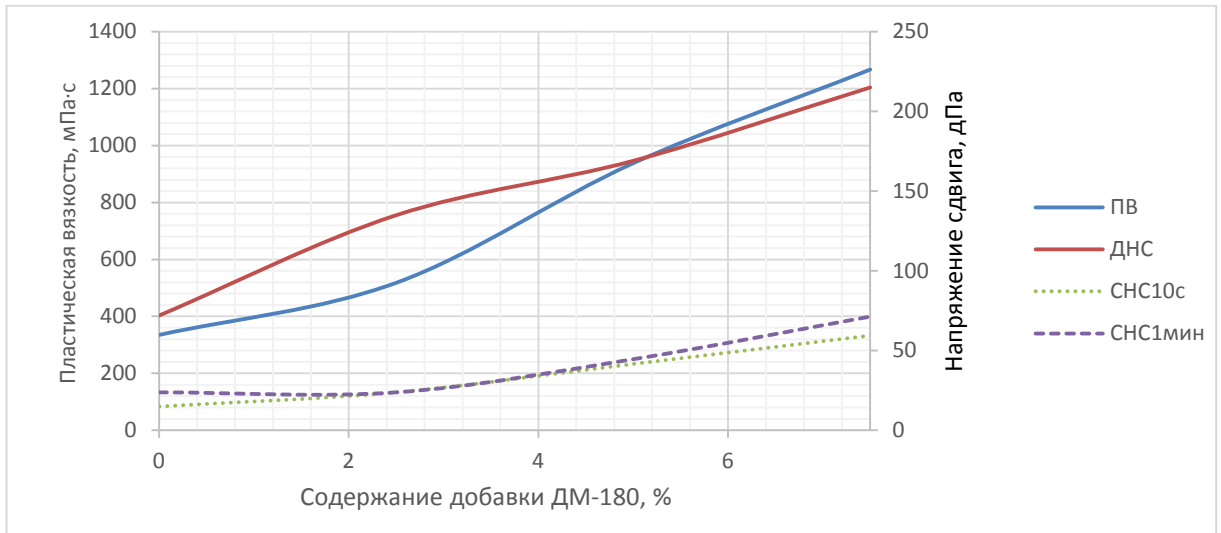


Рисунок 3.9 – Реологические свойства растворов МТМ с ДМ-180

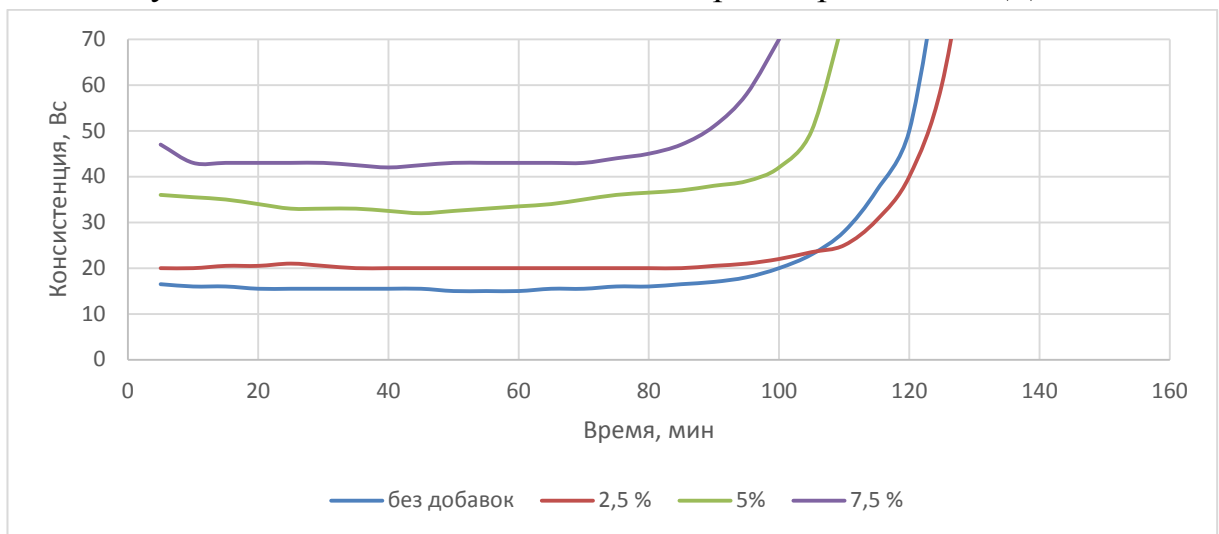


Рисунок 3.10 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой ДМ-180

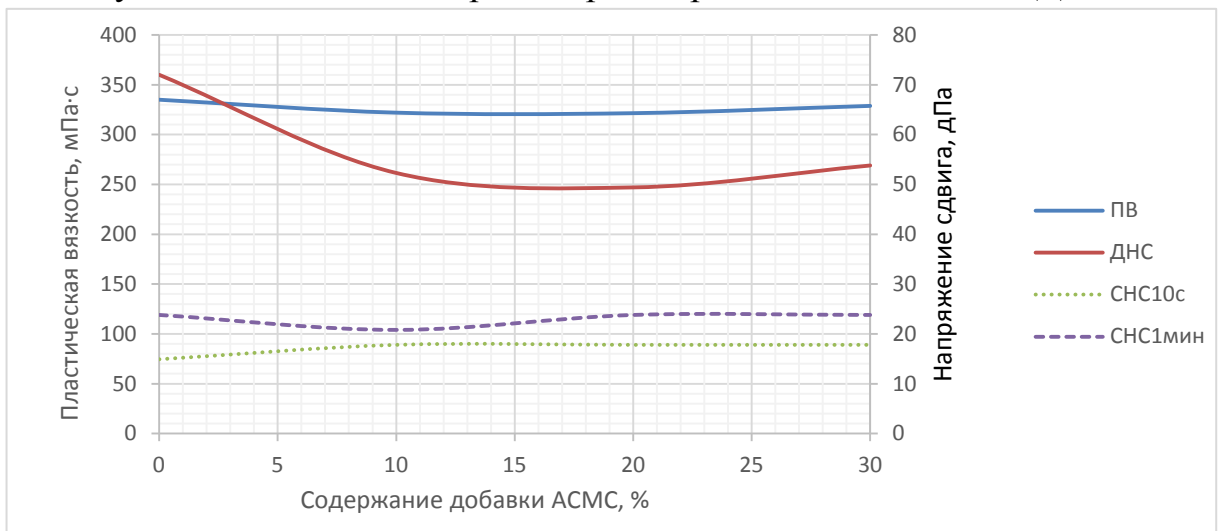


Рисунок 3.11 – Реологические свойства растворов МТМ с АСПМ

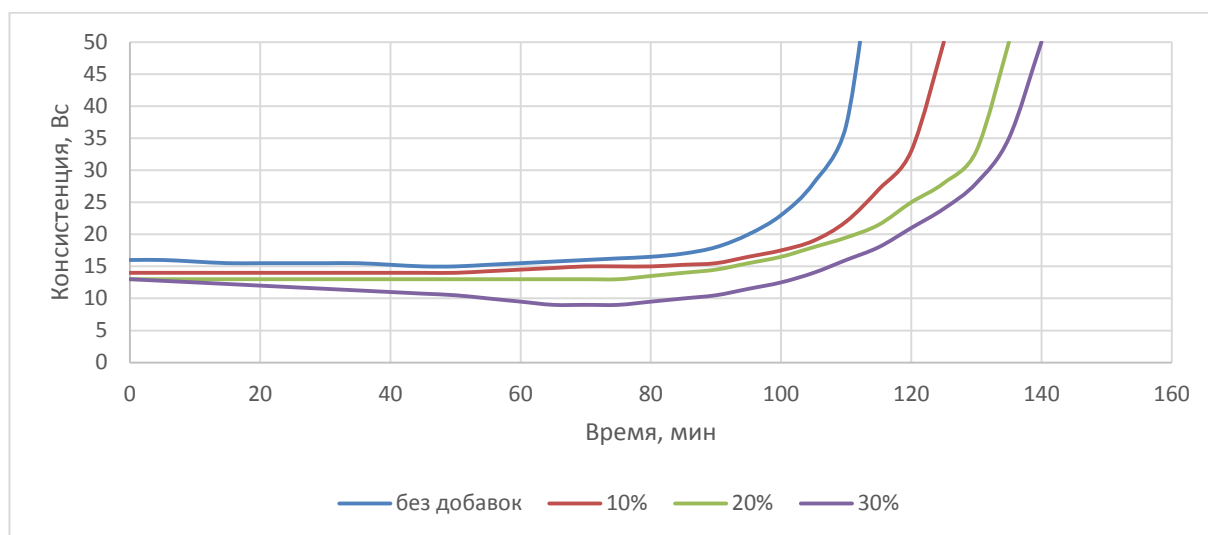


Рисунок 3.12 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой АСПМ

Из представленных результатов следует, что:

1. Ввод в МТМ добавки микрокремнезема, который относят к «нанодобавкам» [58], оказывает заметное влияние на реологические свойства магниезальных растворов. При замене им части вяжущей компоненты до 5 % и сохранении отношения Ж:Т значение пластической вязкости магниезального тампонажного раствора практически не изменяется, а значение динамического напряжения сдвига понижается на 16 %; при содержании добавки в количестве 5-10 % значение пластической вязкости магниезального тампонажного раствора понижается на 18 %, а значение динамического напряжения сдвига повышается на 27 %, при дальнейшем увеличении содержания добавки в составе до 15 % значения реологических характеристик изменяются незначительно.

Такие особенности реологического поведения тампонажного раствора при содержании добавки в количестве 5-10 %, вероятнее всего, связаны с формированием более плотной упаковки частиц, приводящей к снижению механического трения между частицами, и к увеличению действия электростатических сил в системе ввиду высокой дисперсности добавки. Увеличение времени загустевания раствора (до 30 % при содержании 15 % МК-85) происходит в том числе и из-за снижения количества вяжущей компоненты в системе.

2. Замена части вяжущего добавками ДПТ или ДМ-180 приводит к значительному повышению консистенции, пластической вязкости и динамического напряжения сдвига раствора, что ведет за собой сокращение сроков его загустевания и схватывания. Причем, чем выше содержание этих добавок, тем заметнее выражен эффект повышения значений всех реологических характеристик раствора. Это объясняется тем, что частицы наполнителей, имея высокую пористость и большую площадь удельной поверхности, связывают большее количество жидкой фазы, тем самым повышая в системе механическое трение. Кроме того, размер и форма частиц наполнителей не способствуют их компактному взаиморасположению.

3. Использование в качестве облегчающей добавки АСПМ является наиболее эффективным способом снижения плотности раствора и при этом не приводит к значительному изменению реологических характеристик магниальных растворов – имея правильную сферическую форму, частицы легко занимают свободное пространство между частицами вяжущего, что способствует повышению плотности упаковки частиц системы. Однако получаемые тампонажные растворы характеризуются плохой седиментационной стабильностью, что связано со всплыванием микросфер, имеющих значительно меньшую, чем у вяжущего, плотность.

Влияние фосфатов

Известно, что добавки фосфатов являются весьма эффективными добавками как в строительных магниальных вяжущих материалах, так и в огнеупорных магниальных материалах [25, 38, 52]. При этом, добавки фосфатов комплексно влияют на технологические свойства МТМ – оказывая сильное стабилизирующее воздействие на магниальные растворы, снижают показатель фильтратоотдачи (Φ_{30}); при этом значительно увеличиваются сроки загустевания и схватывания раствора; цементный камень магниальных материалов с добавками фосфатов характеризуется высокой коррозионной стойкостью [131, 132]. При этом на поверхностях обсадной колонны, бурового оборудования формируется фосфатная пленка,

защищающая их от коррозионного разрушения. Данное воздействие добавок фосфатов на известные водные коллоидно-дисперсные системы не проявляется и не имеет аналогов в практике химической обработки буровых и тампонажных растворов. Поэтому установление механизма и характера модифицирующего действия добавок фосфатов на реологические свойства растворов МТМ представляет собой не только практическую, но и важную теоретическую задачу.

Из добавок фосфатов [121, 131] наибольший интерес представляет добавки суперфосфата и натрия триполифосфата, обеспечивающих максимальный технологический эффект в широком диапазоне изменения величин дозировки. Использование в составе магниезальных тампонажных материалов натрия триполифосфата обеспечивает расширение формирующегося цементного камня [121]. Также интерес представляет добавка нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ), которая является эффективным замедлителем сроков загустевания и схватывания тампонажных растворов. Имеется информация, что ее использование в составе тампонажного материала приводит и к пластифицирующему эффекту [68].

Принимая во внимание способность фосфатов образовывать водные растворы высокой вязкости [72, 135], можно высказать предположение, что полученные технологические эффекты обуславливаются формированием в них высокомолекулярных неорганических полимеров при участии MgO и $MgCl_2$, а также диссоциированных ионов PO_4^{3-} .

Предполагается, что наличие этого высокомолекулярного неорганического соединения в магниезальном вяжущем, обладающем высокой агрегативной устойчивостью в концентрированных растворах $MgCl_2$, может привести к глубокому модифицированию цементной системы.

Для оценки характера воздействия фосфатов на реологические свойства растворов МТМ были выполнены лабораторные исследования, в ходе которых определялось влияние количества добавок натрия триполифосфата (ТПФН), суперфосфата двойного (СПФД) и кислоты НТФ.

В ходе исследований использован выпускаемый ТОО «Казфосфат» ТПФН в виде тонкодисперсного порошка проходом через сито № 02 не менее 95 % и проходом через сито № 009 не менее 70 %, и СПФД производства КНР, выпускаемый в виде гранул.

Ввод СПФД осуществляли в МТМ осуществляли двумя способами: растворением гранул СПФД в водном растворе хлорида магния и непосредственно при приготовлении СС с предварительным помолом гранул СПФД до размеров частиц с проходом через сито 02 – не менее 95 % и проходом через сито 009 – не менее 70 %. ТПФН вводили только в сухую смесь, так как использование готовых сухих смесей на буровой является более удобным, исключая при этом дополнительные технологические операции по растворению ТПФН в жидкости затворения. Кислоту НТФ вводили в жидкость затворения. Результаты выполненных исследований приведены на рисунках 3.13-3.18 и в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Свойства раствора-камня МТМ с добавками фосфатов

№ п/п	Наименование добавки	Способ ввода в состав МТМ	Количество, %	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затворения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	-	-	0	1820	23,5	45	3	118	10,9
2	ТПФН	в СС	1,5	1820	23,3	49	8	123	10,5
3	ТПФН	в СС	3	1815	23,2	50	3	130	8,7
4	ТПФН	в СС	4,5	1810	23,2	50	2	140	7,5
5	НТФ	в ЖЗ	0,15	1820	23,7	45	8	173	9,5
6	НТФ	в ЖЗ	0,3	1820	24,4	44	16	225	8,3
7	НТФ	в ЖЗ	0,45	1820	24,5	43	26	280	7,2
8	СПФД	в СС	1	1820	24,6	50	4	172	10,7
9	СПФД	в СС	2	1815	25,1	53	3	214	9,2
10	СПФД	в СС	3	1810	25,9	56	3	235	6,9
11	СПФД	в ЖЗ	1	1820	25,3	47	24	257	9,9
12	СПФД	в ЖЗ	2	1815	26,1	49	26	273	7,1
13	СПФД	в ЖЗ	2	1810	27,7	52	24	247	7,4

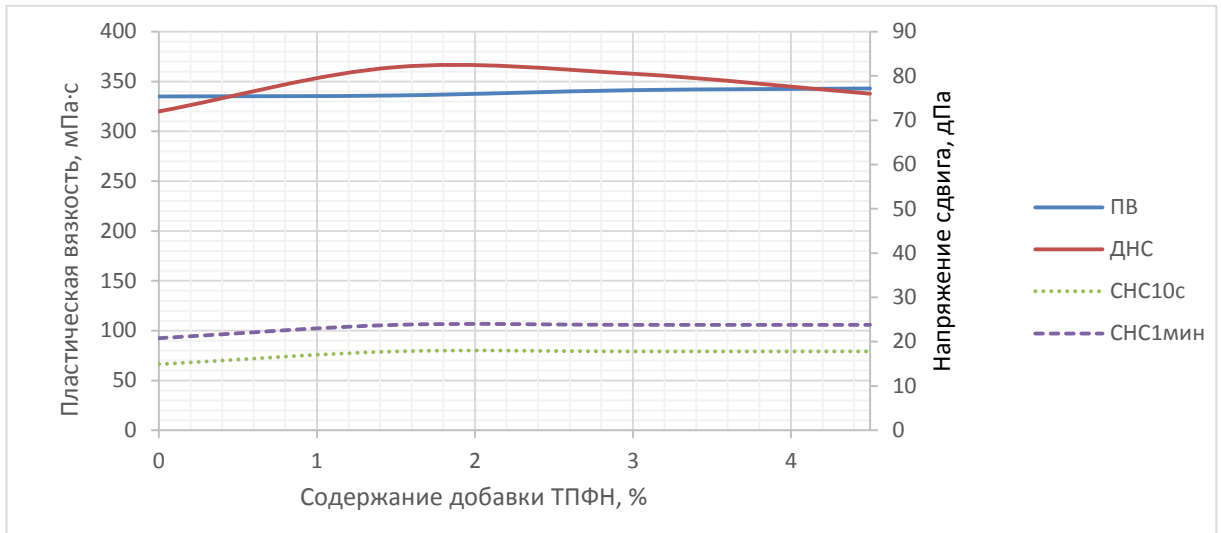


Рисунок 3.13 – Реологические свойства растворов МТМ с добавкой ТПФН

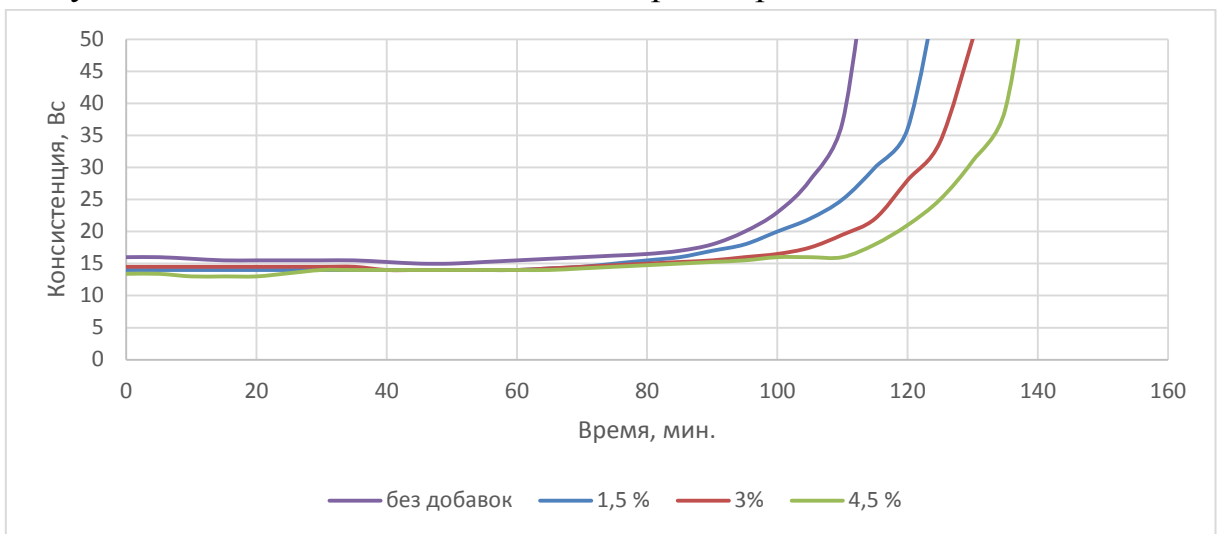


Рисунок 3.14 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой ТПФН

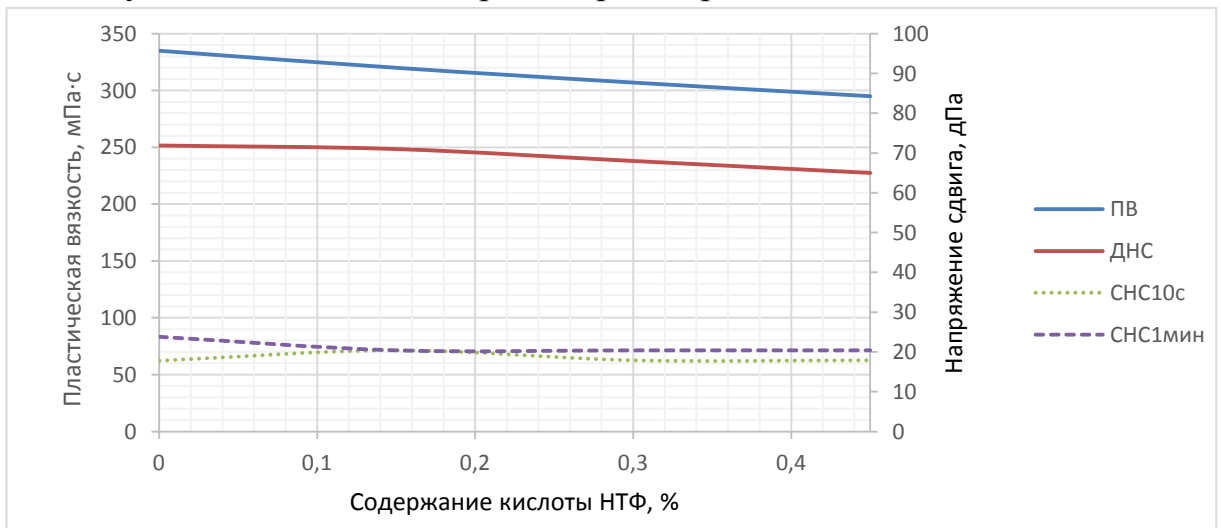


Рисунок 3.15 – Реологические свойства растворов МТМ с добавкой кислоты НТФ

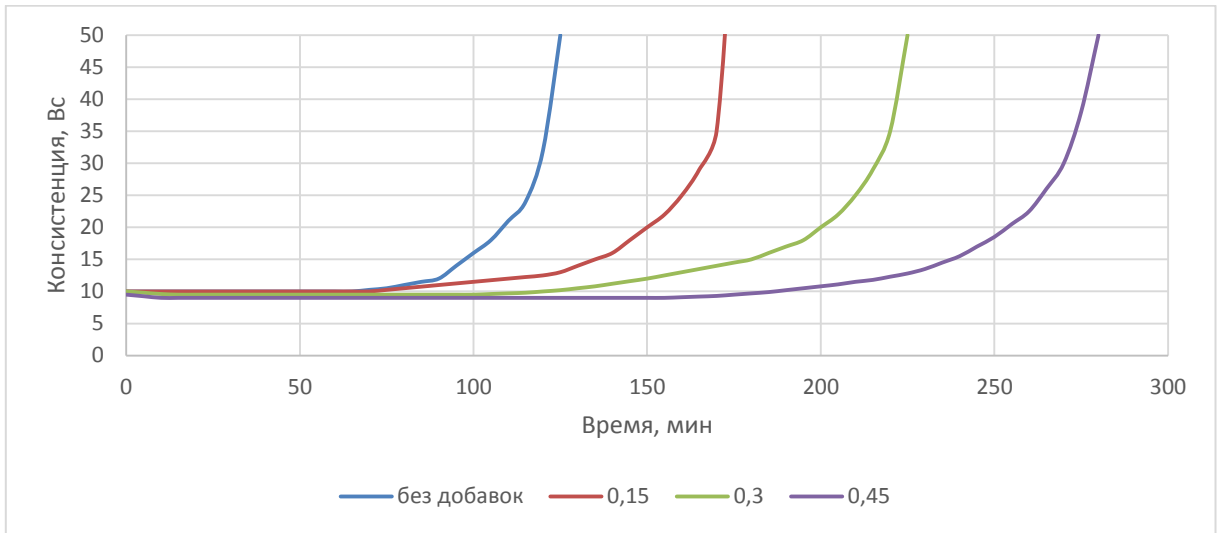


Рисунок 3.16 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой кислоты НТФ

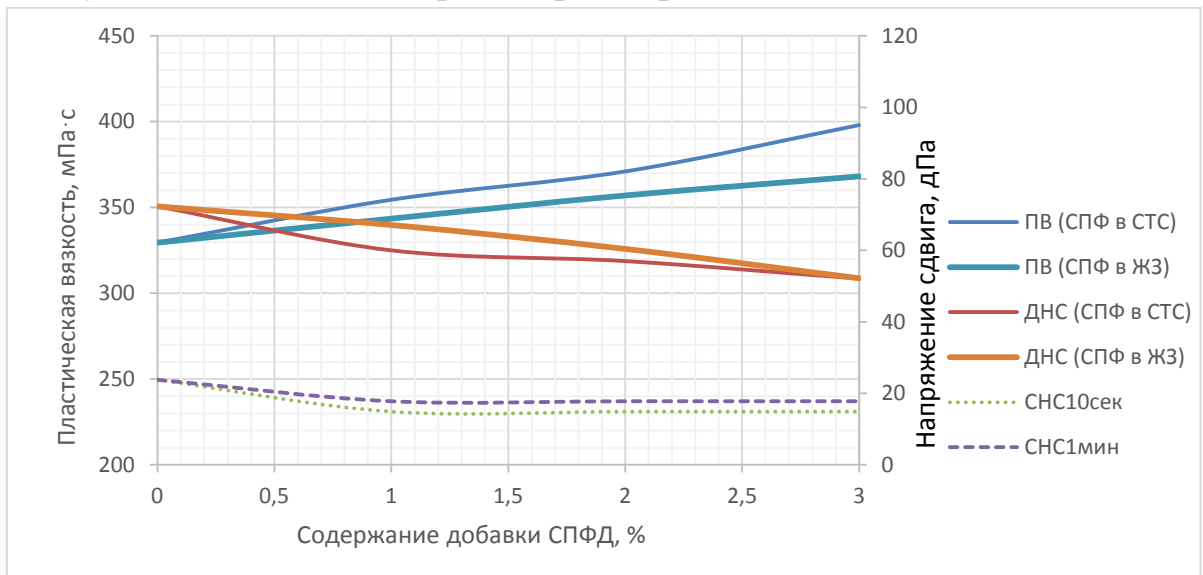


Рисунок 3.17 – Реологические свойства растворов МТМ с добавкой СПФД в СС и ЖЗ

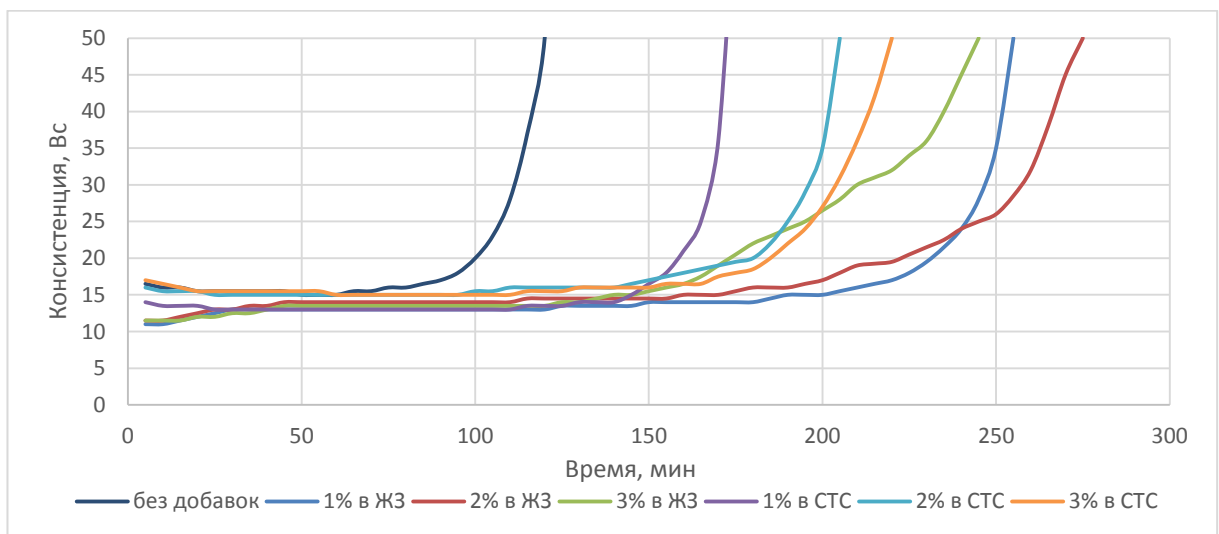


Рисунок 3.18 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой СПФД в СС и ЖЗ

Из представленных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Ввод добавки ТПФН незначительно влияет на исследованные свойства магниезальных растворов – отмечается лишь некоторое увеличение времени загустевания при увеличении количества добавки до 4,5 % – на 18 % и снижение прочности при изгибе – на 26 %.

2. Ввод добавки кислоты НТФ в количестве 0,15-0,45 % в МТМ приводит к значительному увеличению времени загустевания раствора в 1,5-2,5 раза, к понижению прочностных характеристик цементного камня на 15-35 %, пластифицирующий эффект практически не заметен.

3. При вводе СПФД в состав МТМ отмечается стабильное повышение пластической вязкости и снижение динамического напряжения сдвига магниезальных тампонажных растворов, причем, чем больше количество добавки, тем более выражен эффект. Этим подтверждается факт образования неорганических полимеров в системе.

При вводе СПФД в сухую смесь при повышении количества добавки (до 3 %) отмечается значительное увеличение времени загустевания, а в случае ввода ее в жидкость затворения – наблюдается экстремальный характер этой зависимости (при вводе 2 % СПФД отмечается наибольшее увеличение времени загустевания).

Изменение реологической модели магниезальных тампонажных растворов с добавкой суперфосфата, вероятнее всего, связано с формированием в них гелеобразной сетчатой структуры неорганических полимеров и их активной адсорбцией на частицах ПМК [72]. Это существенно увеличивает количество раствора $MgCl_2$, связанного в адсорбционных слоях и ячейках гелеобразной сетчатой структуры, и, в конечном счете, приводит к увеличению механического трения в системе – повышению пластической вязкости и уменьшению электростатических сил притяжения – снижению динамического напряжения сдвига магниезальных тампонажных растворов.

Проведенные лабораторные исследования с учетом известных теоретических положений физико-химического управления свойствами тампонажных систем на основе традиционных для буровой практики минеральных вяжущих веществ [31, 33, 119] позволяют объяснить механизм и характер изменения скорости структурообразования магниезальных тампонажных растворов. Так, увеличение времени загустевания растворов, вероятнее всего, обусловлено не только созданием на поверхности зерен оксида магния пленок труднорастворимых фосфатов высокой степени замещения с низкой реакционной способностью, а также наличием диссоциированных фосфатов, препятствующих росту ультрамикроскопических зародышей оксихлоридов. В существенной мере увеличение этих технологических показателей связано с образованием высокомолекулярных неорганических полимеров, создающих гелеобразную сетчатую структуру в объеме магниезальных растворов и в адсорбированном слое на частицах ПМК, которая затрудняет сближение последних, а также в какой-то мере является барьером для проникновения к ним растворов $MgCl_2$.

Экстремальный характер воздействия добавки СПФД при вводе его в жидкость затворения на время загустевания тампонажного раствора может быть связана с тем, что добавка находится уже в растворенном состоянии и быстрее вступает в реакцию, чем при вводе ее в сухую смесь. Причины такого воздействия могут быть выявлены путем анализа характера кривых изменения консистенции во времени (рис. 3.18), а также анализа температуры приготовления составов магниезальных тампонажных растворов с различным содержанием добавки СПФД (табл. 3.7).

При увеличении содержания СПФД более 2-3 % загустевание магниезального раствора, вероятнее всего, происходит с преобладанием конденсационно-кристаллизационного механизма его структурообразования [12, 31]. Это дает возможность предполагать, что замедление темпов роста времени загустевания и последующее снижение его значения по мере увеличения содержания СПФД в магниезальных тампонажных растворах,

связано с концентрационным загустеванием его формирующимся полимером. Но, вероятнее всего, основной причиной выявленного характера изменения времени загустевания является рост его саморазогрева в результате химической реакции между порошком оксида магния, водным раствором хлорида магния и СПФД при увеличении его содержания.

Таким образом, можно сделать вывод, что добавка СПФД значительно изменяет реологическую модель магниезальных тампонажных растворов, приближая ее к ньютоновской – с низкими значениями ДНС. Влияние же добавки ТПФН на реологические свойства магниезальных тампонажных растворов несущественно.

Влияние волокнистых наполнителей

Принимая во внимание, что растворы МТМ по своей реологической характеристике являются малотиксотропными системами, что может приводить к их поглощениям во время продавки в заколонное пространство [131], большой практический интерес представляет ввод в них волокнистых наполнителей [9, 11]. При движении раствора по кольцевому пространству в скважине частицы наполнителя кольматируют поры и каналы проницаемых пород приствольной зоны в стенках скважины и тем самым позволяют предотвратить проникновение тампонажного раствора в проницаемые пласты, обеспечивая подъем его уровня на проектную высоту, а также позволяет предотвратить «засорение» продуктивных пластов.

Стоит отметить, что наличие наполнителя в растворе зачастую оказывает негативное влияние на технологические свойства растворов. Как правило, значения показателей реологических свойств растворов увеличиваются, что приводит к повышению гидродинамической составляющей давления на стенки скважины при течении их в затрубном пространстве. Поэтому необходимо рассмотреть влияние волокнистых наполнителей на реологическую модель магниезальных тампонажных растворов.

С позиции повышения кольматирующей способности тампонажного раствора, предназначенного для цементирования обсадных колонн, наибольший интерес представляют полимерные волокна, которые в составе материала в оптимальных концентрациях оказывают комплексное действие: при движении раствора по заколонному пространству позволяют кольматировать каналы поглощений в стенках скважины, представленных высокопроницаемыми породами, незначительно повышают седиментационную устойчивость раствора, армируют формирующийся цементный камень, способствуя повышению его прочности и модуля упругости, а также позволяют предотвратить усадку цементного камня [37].

Характеристики полиакрилнитрилового Ricem Frac (ПАН), полипропиленового Crackstop (ПП) и полиамидного Axilat NYL 4 (ПА) волокон, рекомендованных для тампонажных растворов, представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Характеристики волокон различных типов

№ п/п	Тип волокна	ПАН	ПА	ПП
1	Плотность, кг/м ³	1180	1160	910
2	Длина волокна, мм	2,15	4	3
3	Диаметр, мкм	6-20	17	15-30
4	Модуль упругости, ГПа	15	0,6-5,5	0,6-5,0
5	Предел прочности на разрыв, ГПа	0,6-1,0	0,3-0,7	0,2-0,5

Для оценки влияния волокон этих типов на реологические свойства магниезальных тампонажных растворов выполнены лабораторные исследования, представленные в таблице 3.7 и на рисунках 3.19 и 3.20.

Так как длина используемых волокон наполнителя превышала величину зазора прибора стандартной конфигурации ротора и боба R1/B1 и конфигурации R1/B5, что не позволяло снимать стабильные показания прибора при высоких скоростях вращения ротора, то при исследованиях использовали конфигурацию ротора и боба R1/B2 с увеличенным зазором в кольцевом пространстве.

Для сравнения кольматирующей способности растворов с различными наполнителями был модернизирован прибор ВМ-6, позволяющий получить количественную оценку их действия. Измерения производились по следующей методике. Приготовленный раствор кондиционировали в течение 20 минут, после чего его размещали в приборе на металлической перфорированной пластине с диаметром отверстий 1,3 мм. Количество прошедшего через перфорированную пластину при перепаде давления в 0,1 МПа тампонажного раствора выражали в процентах и фиксировали как величину, характеризующую кольматирующую способность.

Таблица 3.7 – Свойства раствора-камня МТМ с различными волокнистыми наполнителями

№ п/п	Наименование добавки	Количество, %	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затворения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Кольматирующая способность, %	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	-	-	1820	23,5	45	5	100	130	10,9
2	ПАН	0,4	1815	23,2	60	0	15,8	127	11,9
3	ПП	0,4	1815	23,4	55	30	29,2	125	11,5
4	ПА	0,4	1815	23,3	60	5	20,0	131	11,6

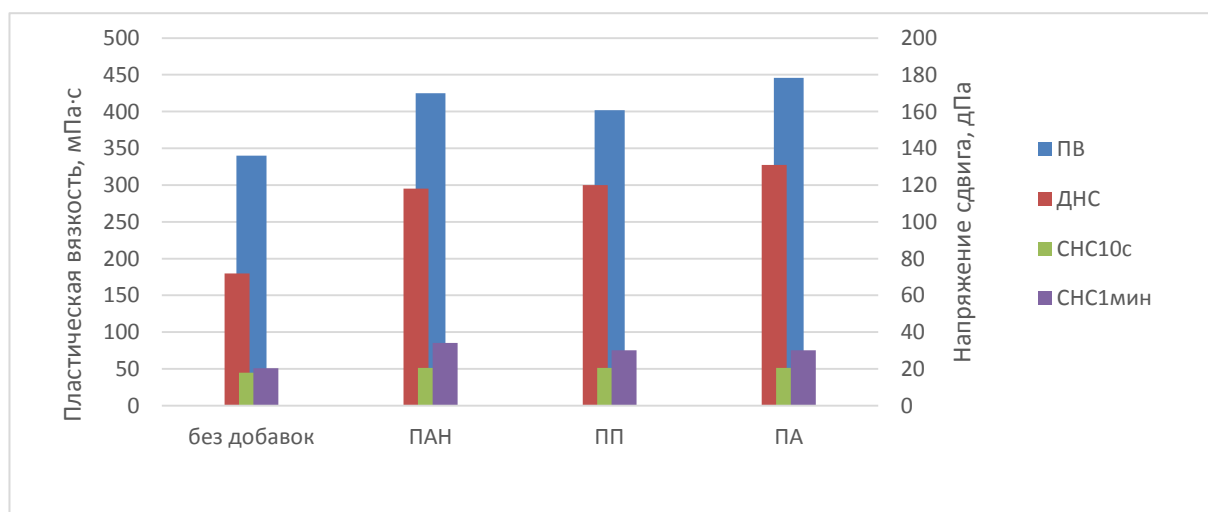


Рисунок 3.19 – Реологические свойства растворов МТМ с добавками волокнистых наполнителей при содержании 0,4 % к массе ПМК

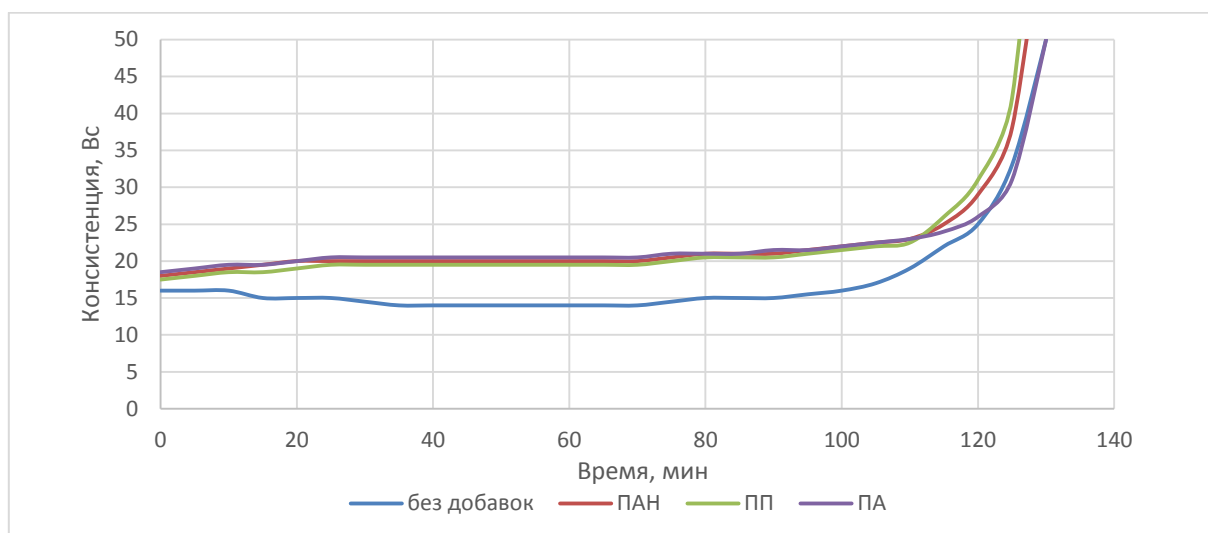


Рисунок 3.20 – Консистограммы растворов МТМ с добавками различных волокнистых наполнителей

Результаты исследований свидетельствуют о том, что:

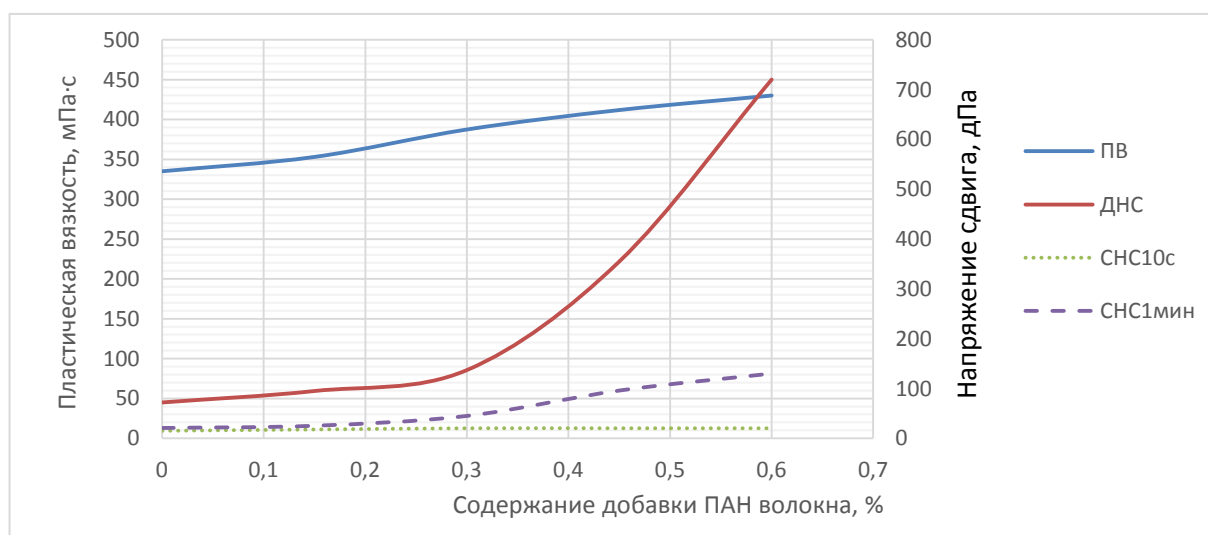
1) Ввод рассмотренных волокнистых наполнителей практически в равной степени повышает реологические характеристики магнезиальных тампонажных растворов, при этом, практически не влияя на время его загустевания.

2) Установлена нецелесообразность применения ПП волокна в составе МТМ (табл. 3.7). Эта добавка снижает стабильность раствора, отмечается ее всплытие и неравномерное распределение в объеме цементного камня. По-видимому, это связано с низкой плотностью волокна (910 кг/м^3) и низкими значениями статического напряжения сдвига магнезиального тампонажного раствора (табл. 3.6-3.7, рис. 3.19).

Для определения оптимального количества волокнистого наполнителя, незначительно увеличивающего реологические свойства магнезиальных тампонажных растворов, были выполнены дополнительные лабораторные исследования, результаты которых представлены в таблице 3.8 и на рисунке 3.21.

Таблица 3.8 – Свойства растворов МТМ с волокном ПАН

№ п/п	Количество, %	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затвердения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	-	1820	23,1	43	7	130	10,5
2	0,15	1815	23,2	49	7	128	10,9
3	0,3	1810	23,0	55	5	125	11,0
4	0,45	1805	23,0	61	1	123	11,1
5	0,6	1805	23,1	72	0	121	11,4

Рисунок 3.21 – Реологические свойства растворов МТМ с добавкой ПАН
волокна

По полученным результатам можно сделать выводы:

1) Увеличение массовой доли наполнителя в тампонажном растворе приводит лишь к незначительному повышению значений его пластической вязкости.

2) Содержание в растворе наполнителя в количестве, не превышающем 0,3 %, практически не оказывает влияние на изменение значений динамического и статического напряжений сдвига, дальнейшее увеличение

содержания волокнистого наполнителя приводит к резкому повышению значений этих показателей.

В случае необходимости при вероятности возникновения поглощений в цементируемом интервале для улучшения технико-технологических свойств МТМ без негативного влияния на реологическую модель раствора рекомендуется использование полиакрилонитрилового или полиамидного наполнителя в количестве не более 0,3 %.

3.3. Изучение и оценка использования факторов влияния в качестве средств и методов регулирования реологических свойств магниезальных тампонажных растворов

Анализ общих закономерностей и принципов физико-химической механики дисперсных сред, значений показателей свойств исходных компонентов, особенностей структурообразования магниезальных тампонажных растворов дает основание полагать, что перспективными путями регулирования их реологических свойств будут изменение:

- содержания хлорида магния в жидкости затворения;
- жидкость-твердого отношения;
- доли инертного наполнителем в составе тампонажного материала и его дисперсности;
- наличия и содержания добавок пластификаторов и структурообразователей;
- дисперсности порошка вяжущего;
- интенсивности перемешивания реакционной массы при приготовлении тампонажного раствора.

3.3.1. Содержание хлорида магния в жидкости затворения

Известно [63], что по мере роста концентрации хлорида магния в водном растворе хлорида магния повышается плотность и вязкость жидкости затворения.

Изменение плотности жидкости затворения будет оказывать влияние как на вязкость приготавливаемого магниального тампонажного раствора, так и на скорость его структурообразования.

Выбор диапазона плотностей водного раствора хлорида магния в интервале 1240-1300 кг/м³ (концентрация 26-32 % при T=20 °C) для приготовления магниальных тампонажных растворов при проведении лабораторных исследований производился из условия предотвращения растворения им стенок скважины, сложенными водорастворимыми солями, во время цементирования и обеспечения необходимых свойств формирующегося цементного камня.

Установлено [57], что при затворении магниального вяжущего водным раствором хлорида магния плотностью менее 1240 кг/м³ сильно снижается адгезионная связь сформированного цементного камня по отношению ко всем галогенным породам, а при использовании водного раствора хлорида магния плотностью более 1300 кг/м³ – в формирующемся цементном камне могут развиваться явления усадки, трещинообразование.

С целью оценки влияния плотности используемого для затворения водного раствора хлорида магния на свойства получаемых тампонажных растворов выполнены исследования, результаты которых приведены в таблице 3.9 и на рисунках 3.22-3.23.

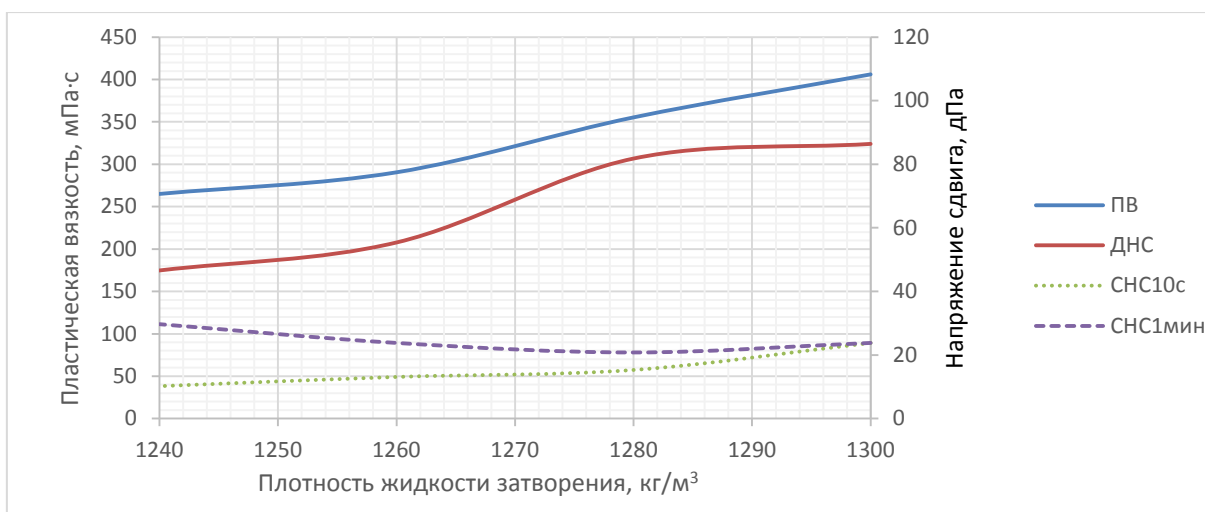


Рисунок 3.22 – Реологические свойства растворов МТМ, затворенных водными растворами хлорида магния различной плотности

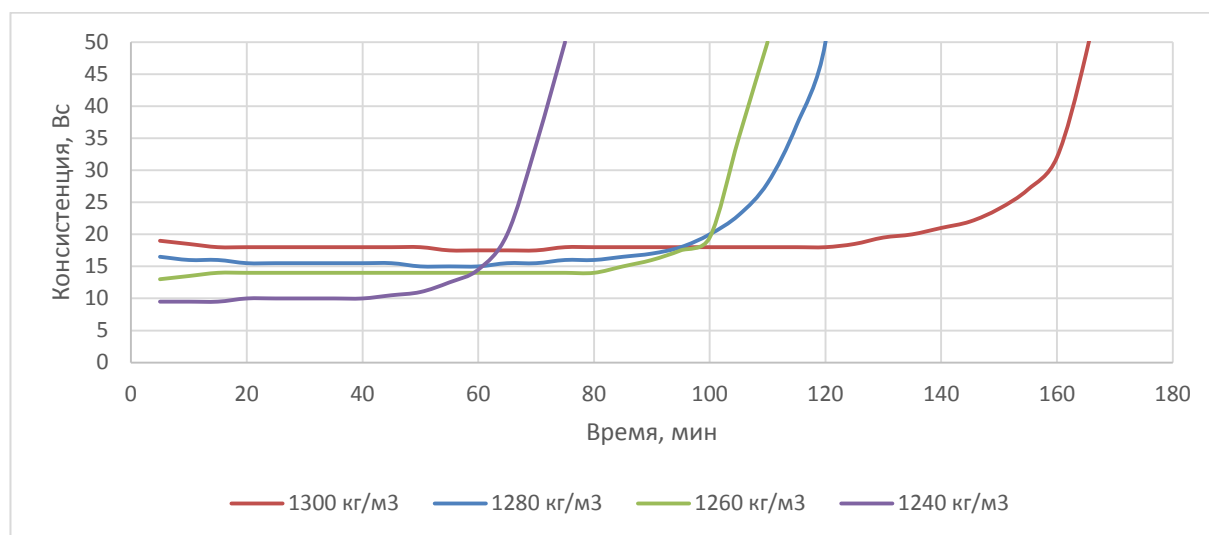


Рисунок 3.23 – Консистограммы растворов МТМ, затворенных водным раствором $MgCl_2$ различной плотности

Таблица 3.9 – Свойства раствора-камня МТМ, затворенных водными растворами хлорида магния различной плотности

№ п/п	Плотность водного раствора $MgCl_2$, кг/м ³	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затворения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	1300	1840	24,4	60	3	162	8,9
2	1280	1820	24,1	48	5	131	10,3
3	1260	1800	23,7	38	7	115	9,2
4	1240	1780	23,2	32	18	75	10,6

Из представленных результатов можно сделать следующие выводы:

1) Чем выше плотность жидкости затворения (водного раствора хлорида магния), тем выше значения всех реологических характеристик магниальных растворов. Это объясняется тем, что вязкость жидкости затворения повышается (с 4,15 до 7,75 мПа·с). Эти результаты согласуются с выводами других исследователей, выявивших аналогичные зависимости для других вяжущих веществ кислотного действия [52].

2) При повышении плотности жидкости затворения увеличивается индукционный период и общее время загустевания магниезальных тампонажных растворов, что связано с тем, что водный раствор хлорида магния более высокой вязкости медленнее проникает в возникающие в процессе обжига трещины и неровности поверхности частиц ПМК и новообразований и соответственно медленнее вступает в реакцию гидратации.

Кроме того, в процессе выполнения исследований был установлен ряд технологических трудностей, отмеченных при использовании для затворения ПМК водных растворов $MgCl_2$ плотностью 1300 кг/м^3 :

- плохая смачиваемость порошка ПМК раствором высокой плотности, что препятствует получению однородного состава магниезальных тампонажных растворов;

- усадочные деформации формирующегося цементного камня.

Указанные недостатки устраняются при использовании для получения магниезальных тампонажных растворов водных растворов $MgCl_2$ плотностью 1280 кг/м^3 .

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что изменением плотности жидкости затворения можно эффективно регулировать значения реологических свойств магниезальных тампонажных растворов, но при этом будут значительно изменяться другие характеристики раствора-камня (сроки загустевания и схватывания раствора, предел прочности при изгибе цементного камня).

3.3.2. Жидкость-твердое отношение

Известно, что для полной гидратации клинкерных минералов портландцемента достаточно иметь водоцементное отношение, равное 0,24-0,30 [8, 27, 31, 32, 33, 54, 83, 99]. Однако для обеспечения подвижности транспортируемого в затрубное пространство тампонажного раствора возникает необходимость увеличивать водоцементное отношение. Часть

воды, которая не участвует в процессах формирования цементного камня, остается в свободном состоянии, образуя поры и тем самым снижая его прочность. В отличие от портландцементных растворов структурообразование магнезиальных тампонажных растворов происходит при недостатке жидкости для протекания полной гидратации, поэтому представляется перспективным оценить этот метод для регулирования их реологических свойств [109, 116].

Для определения степени влияния этого фактора были выполнены лабораторные исследования по определению свойств раствора-камня магнезиальных тампонажных растворов, приготовленных при различных отношениях Ж:Т (табл. 3.10, рис. 3.24-3.25). Нижний предел значения отношения Ж:Т выбирался исходя из условия сохранения удовлетворительной подвижности тампонажного раствора, а верхний - из условия сохранения достаточной седиментационной стабильности.

Таблица 3.10 – Свойства раствора-камня МТМ при различных отношениях Ж:Т

№ п/п	Отношение Ж:Т	Плотность ТР, кг/м ³	Температура застывания ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Расолоотделение, %	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	0,8	1850	23,8	96	0	0	113	13,2
2	0,85	1820	23,7	47	3	0	128	11,4
3	0,9	1795	23,6	41	5	0	135	10,5
4	0,95	1770	23,5	30	6	0	143	9,9
5	1	1750	23,4	23	9	0	150	9,5

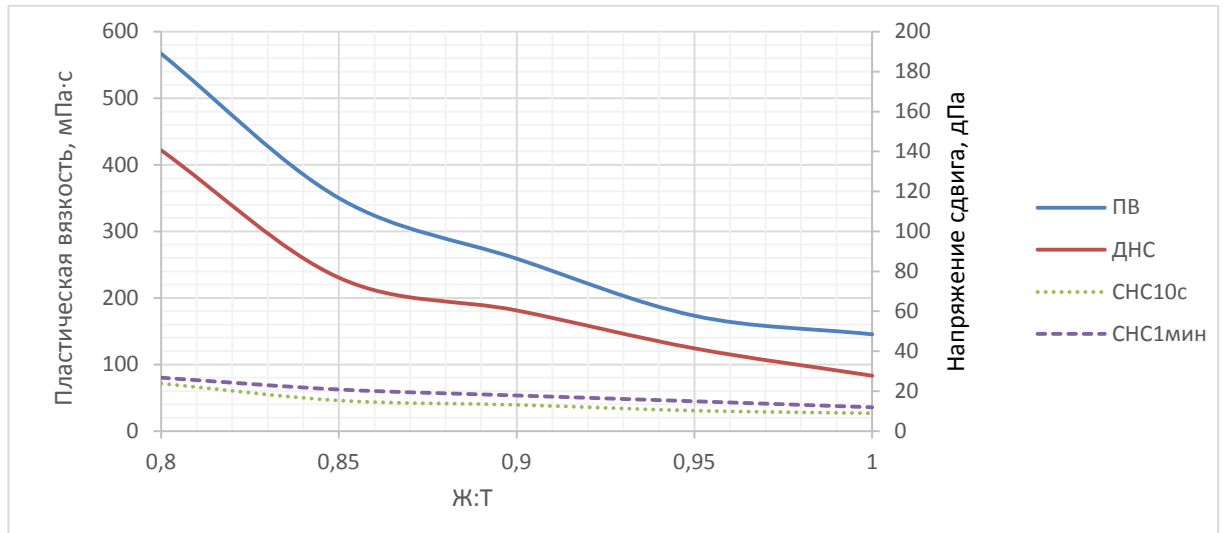


Рисунок 3.24 – Реологические свойства растворов МТМ при различных отношениях Ж:Т

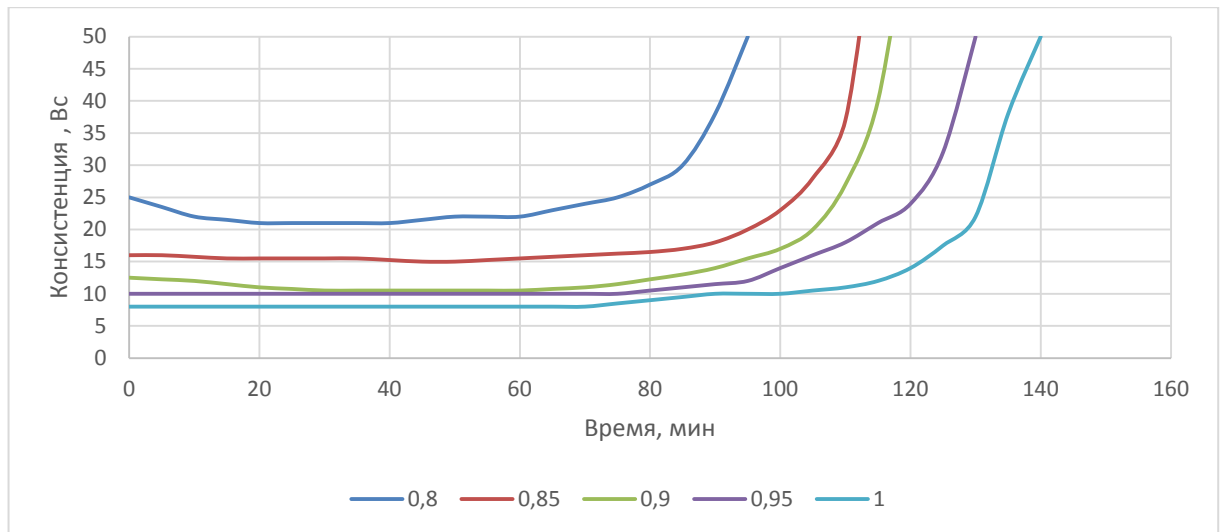


Рисунок 3.25 – Консистограммы растворов МТМ при различных отношениях Ж:Т

Из представленных результатов можно сделать вывод, что увеличение жидкость-твердого отношения в пределах от 0,8 до 1,0 приводит к значительному снижению значений пластической вязкости (в 3,5 раза) и динамического напряжения сдвига (в 4,5 раза) магнизиальных тампонажных растворов, не столь значительно изменяя остальные свойства – происходит увеличение времени загустевания (на 32%), небольшое ухудшение седиментационной стабильности раствора и, что особенно важно, снижение прочности цементного камня всего на 25%.

Такое отличие влияния отношения Ж:Т на сроки загустевания магниезиальных тампонажных растворов от растворов на основе ПЦТ объясняется спецификой их раннего структурообразования. Сотрудниками школы Ребиндера П.А. установлено, что сплошной каркас кристаллизационной структуры в хлормagneзиальных растворах возникает уже при достаточно малом количестве новообразований [109, 116]. Кроме этого, при рассмотрении данного вопроса необходимо учитывать активную роль раствора хлорида магния в создании оксихлоридных структур в магниезиальных растворах.

Этот метод можно считать высокоэффективным для регулирования реологических свойств магниезиальных тампонажных растворов при условии сохранения удовлетворительной седиментационной стабильности раствора и низкой проницаемости сформированного цементного камня.

3.3.3. Дисперсность порошка вяжущего

Известно, что изменение дисперсности порошка вяжущего приводит к изменению характера его взаимодействия с жидкостью затворения – при увеличении площади поверхности частиц вяжущего, вступающих в реакцию с затворителем, скорость протекающих химических реакций повышается [159]. Такие физико-химические изменения в процессе структурообразования будут оказывать влияние и на характер реологического поведенияготавливаемых тампонажных растворов [83].

Диспергирование порошка вяжущего может быть реализовано в различных механизмах (например, в молотковых, щековых и других дробилках, шаровых и прочих мельницах, дезинтеграторах и т. д.) [21].

Для оценки влияния дисперсности вяжущего на реологические свойства магниезиальных тампонажных растворов исследуемый ПМК подвергли истиранию на лабораторном дисковом истирателе ЛДИ с установкой зазоров 0,5 мм, 0,25 мм и 0,1 мм. Дисперсность полученных порошков определяли путем замера их удельной поверхности на приборе Т-

3. Значения удельной поверхности полученных порошков ПМК приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Удельная поверхность порошков ПМК

№ п/п	Тип порошка ПМК	Удельная поверхность, м ² /кг
1	исходный (пылеунос)	510
2	прошедший через ЛДИ с установкой условного размера зазора между дисками 0,5 мм	720
3	прошедший через ЛДИ с установкой условного размера зазора между дисками 0,25 мм	950
4	прошедший через ЛДИ с установкой условного размера зазора между дисками 0,1 мм	1170

С использованием этих порошков были приготовлены тампонажные растворы, для которых по ранее описанной методике определили значения технологических свойств. Результаты выполненных лабораторных исследований приведены в таблице 3.12 и на рисунках 3.26-3.27.

Таблица 3.12 – Свойства раствора-камня МТМ на основе ПМК различной дисперсности

№ п/п	Удельная поверхность ПМК, м ² /кг	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затвердения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время застывания ТР до 70 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	510	1805	22,3	43	11	168	8,1
2	720	1810	22,5	64	6	120	10,2
3	950	1810	22,6	75	0	100	13,7
4	1170	1810	23,0	92	0	78	15,2

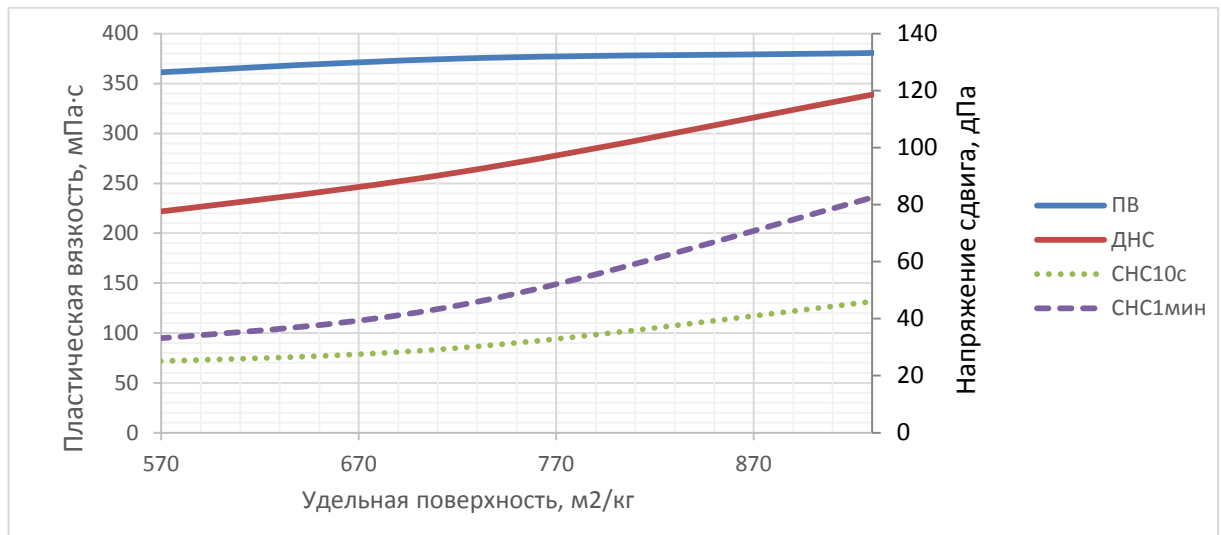


Рисунок 3.26 – Реологические свойства растворов МТМ на основе ПМК различной дисперсности

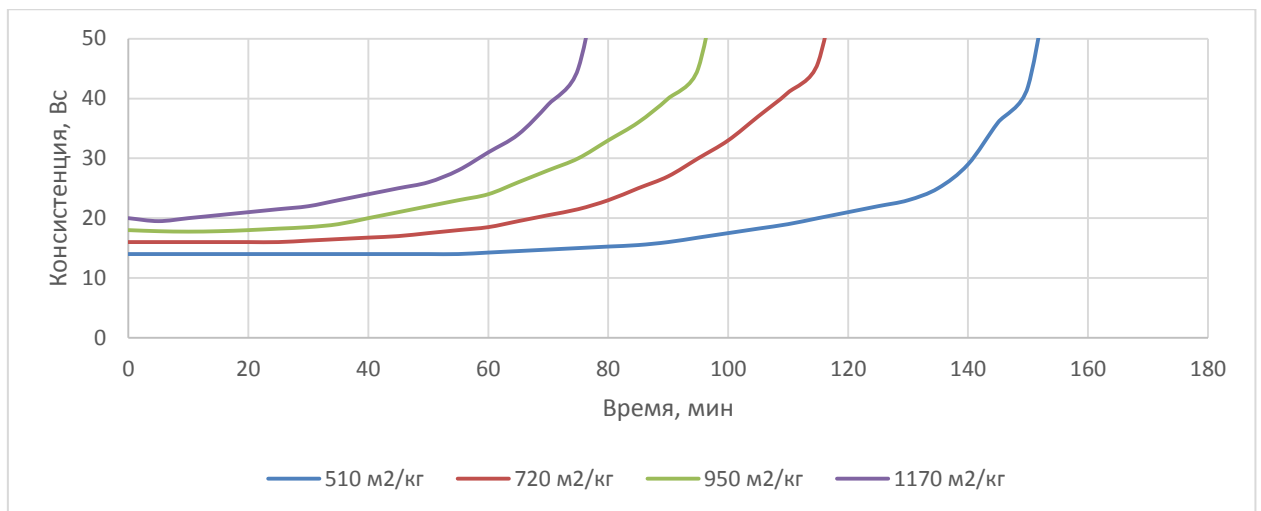


Рисунок 3.27 – Консистограммы растворов МТМ на основе ПМК различной дисперсности

Из полученных результатов видно, что:

1) увеличение площади удельной поверхности частиц вяжущего, вступающего в химическую реакцию с жидкостью затворения, приводит к формированию большего количества новообразований и, как следствие, к улучшению седиментационной стабильности, сокращению времени загустевания тампонажного раствора, в том числе индукционного периода, и увеличению прочности цементного камня;

2) тампонажные растворы, полученные затворением высокодисперсных порошков, характеризуются более высокими значениями реологических характеристик, что, в первую очередь, связано с увеличением площади поверхности контакта частиц ПМК с жидкостью затворения и за счет «оголения» оплавившейся в процессе обжига поверхности частиц при механическом диспергировании и, как следствие, более активным протеканием процессов гидратации (сольватации), обуславливающим повышение вязкости системы. Повышение значений показателей реологических характеристик растворов также может быть связано и с изменением упаковки частиц вяжущего – так как при проходе порошка через дисковый истиратель измельчаются только частицы размера, большего, чем установленный на приборе зазор, то разница в размерах частиц становится меньше и, следовательно, плотность упаковки частиц снижается. При этом происходит увеличение механического трения в системе.

Можно сделать вывод, что увеличение дисперсности порошка как метод регулирования реологических свойств магниезальных тампонажных растворов может быть рекомендован только в случае, когда необходимо получить высокоактивные и высокостабильные тампонажные материалы (например, для условий цементирования в разрезах с низкой температурой).

Стоит отметить, что плотность упаковки частиц порошка вяжущего в высокой степени зависит от типа его измельчителя, что будет оказывать значительное влияние на реологические характеристики приготавливаемого на его основе тампонажного раствора. Комбинирование порошков вяжущего различной дисперсности с целью получения плотной упаковки частиц затруднительно в связи с тем, что использование порошков с размерами частиц, значительно меньшими (в 5 и более раз) по размеру, чем частицы исходного порошка, будет приводить к критическому сокращению сроков загустевания тампонажного раствора.

Также стоит отметить, что необходимость приобретения диспергирующего оборудования и выполнения дополнительных

технологических операций в некоторых случаях будет ограничивать применение этого метода.

3.3.4. Доля и дисперсность инертного наполнителя в составе сухой смеси тампонажного материала

Одним из достаточно распространенных для портландцементных растворов способов снижения химической активности вяжущей системы является частичная замена в ней вяжущего на инертный наполнитель [10, 28, 55].

Следствием снижения концентрации вяжущего в системе является снижение активности формирования химических связей и их количества, которые обуславливают формирование новообразований. А значит, этот метод может быть рассмотрен и с позиции регулирования реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов.

Ранее проведенными лабораторными исследованиями установлено, что добавка известнякового утяжелителя, являющегося практически инертным наполнителем, существенно изменяет реологические характеристики магнезиальных тампонажных растворов [130]. В настоящее время в магнезиальных тампонажных материалах при необходимости увеличения сроков загустевания применяется минеральный порошок МП-1. Добавка этого наполнителя приводит к снижению вязкости получаемого раствора, что может объясняться более плотной упаковкой частиц вяжущего и наполнителя.

С целью изучения влияния добавки МП-1 (ОАО «Горнозаводскцемент»), вводимой вместо порошка магнезитового каустического ПМК-83 в количестве до 30 %, на свойства получаемых тампонажного раствора и цементного камня выполнены лабораторные исследования (табл. 3.13, рис. 3.28-3.29).

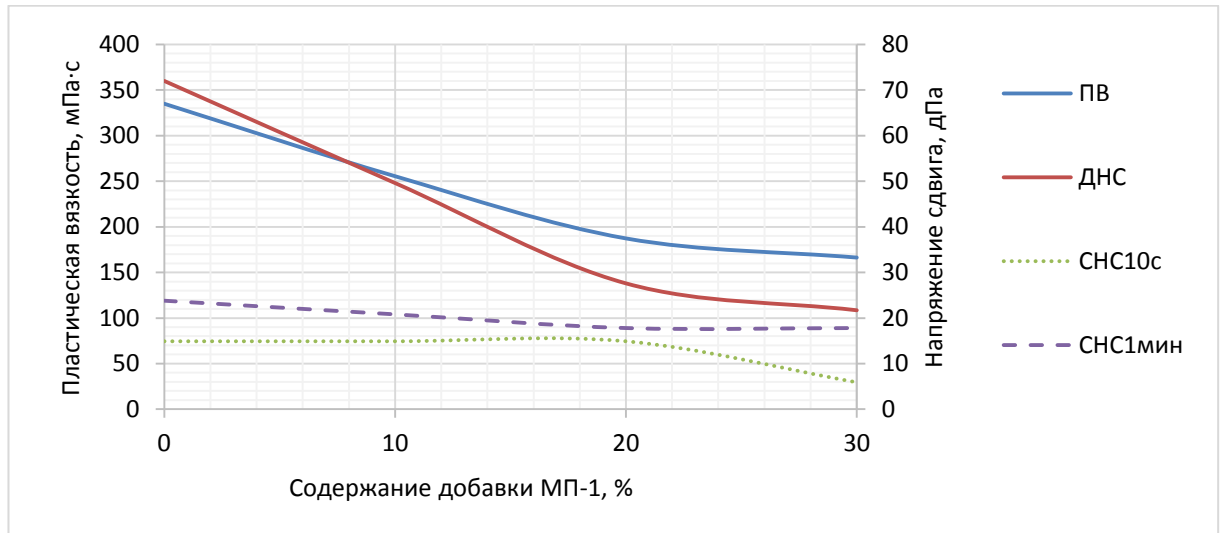


Рисунок 3.28 – Реологические свойства растворов МТМ с добавкой МП-1

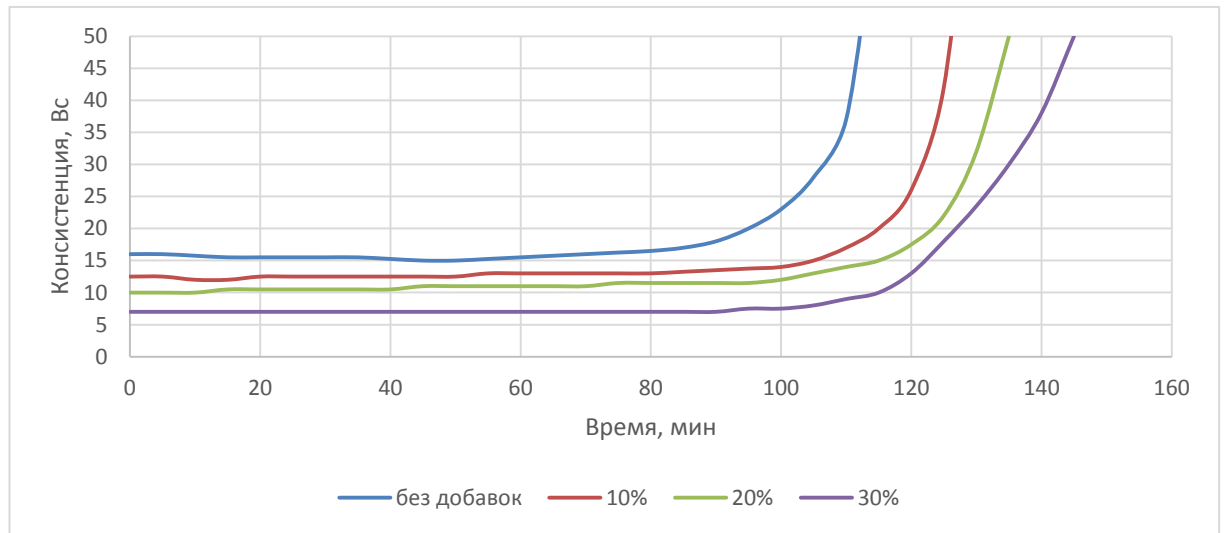


Рисунок 3.29 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой МП-1

Таблица 3.13 – Свойства раствора-камня МТМ с МП-1

№ п/п	Содержание МП-1, %	Плотность ТР, кг/м ³	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	0	1815	47	5	130	10,9
2	10	1810	35	10	140	9,1
3	20	1800	28	16	159	7,9
4	30	1790	23	35	170	5,3

Результаты исследований подтверждают наличие эффекта снижения значений реологических свойств раствора. При этом установлено, что

увеличение содержания в материале добавки с 20 до 30 % приводит к значительному ухудшению седиментационной стабильности раствора и снижению прочности формирующегося камня. В данном случае ухудшение седиментационной стабильности раствора связано с тем, что размер частиц минерального порошка в 3 раза больше размера частиц вяжущего. Поэтому был выполнен подбор наполнителя, добавкой которого эффективно регулируются реологические характеристики тампонажного раствора без оказания существенного негативного влияния на другие технологические свойства материала.

Для решения этой задачи могут быть использованы широко распространенные в нефтегазовой отрасли тонкомолотые порошки карбонатных пород (ТПКП). Так как размер частиц дисперсной фазы оказывает значительное влияние на значения реологических свойств и седиментационной стабильности системы, то при проведении исследований по подбору наполнителя для замены части вяжущего в составе магниезальных тампонажных материалов были использованы порошки микрокальцита (МК) различного гранулометрического состава производства ООО «Березовский мрамор» (табл. 3.14).

Таблица 3.14 – Свойства используемых порошков

№ п/п	Свойства порошка	Марка порошка						
		ПМК-83	МП-1	МК100	МК60	МК40	МК20	МК5
1	d_{cp} частиц, мкм	16	45	29	20	14	6	2,5
2	d_{max} частиц, мкм	40	350	130	115	105	35	27
3	Удельная поверхность, м ² /кг	800	255	480	552	643	1040	1920

В таблице 3.15 и на рисунке 3.30 представлены результаты исследований свойств МТМ, в которых 25 % вяжущего заменено МП-1 и МК.

Таблица 3.15 – Свойства растворов МТМ с добавками ТПКП

№ п/п	Марка ТПКП	Плотность ТР, кг/м ³	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	-	1815	47	5	130	10,9
2	МП-1	1805	22	23	157	7,5
3	МК100	1800	26	18	152	7,2
4	МК60	1800	28	7	152	7,4
5	МК40	1800	35	5	150	7,1
6	МК20	1800	25	9	157	7,1
7	МК5	1800	19	13	159	7,3

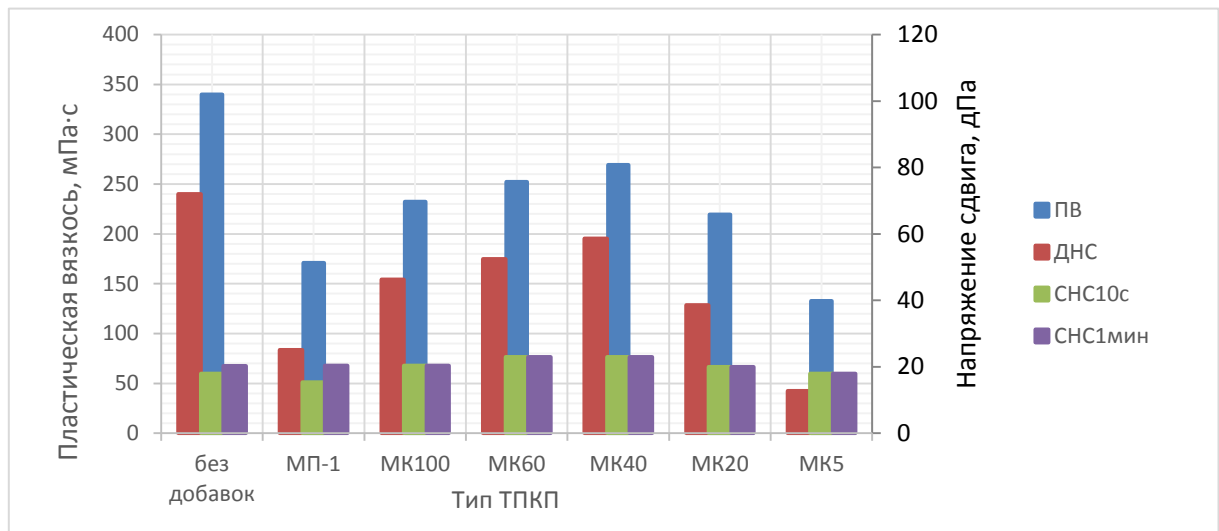


Рисунок 3.30 – Реологические свойства растворов МТМ с ТПКП

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что ввод в составы магниезальных тампонажных материалов наполнителей (МК60, МК40) с размерами частиц, близкими к размерам частиц порошка вяжущего, не столь существенно снижает значения реологических свойств, как ввод наполнителей с частицами значительно больших (МП-1) или меньших (МК5) размеров. Полученный результат можно объяснить снижением механического трения между частицами порошков в системе за счет их более плотной упаковки. Эффект повышения плотности упаковки системы и изменения реологических свойств раствора растет с увеличением соотношения между максимальным и минимальным диаметрами частиц:

значительный эффект достигается при повышении разницы диаметров частиц в 3-5 раз, а более чем в 10 раз – становится явно выраженным [20]. Полученный результат подтверждается сравнением кривых гранулометрического состава порошка ПМК и смеси ПМК с МК5 с эталонной кривой по Фуллеру (рис. 3.31), характеризующей гранулометрический состав порошка с наиболее плотной упаковкой в данном диапазоне размеров частиц. Максимальное расхождение между кривыми снизилось с 30 % до 16 %. Кроме того, использование мелкодисперсного инертного наполнителя (МК5) позволяет получить седиментационно стабильный раствор.

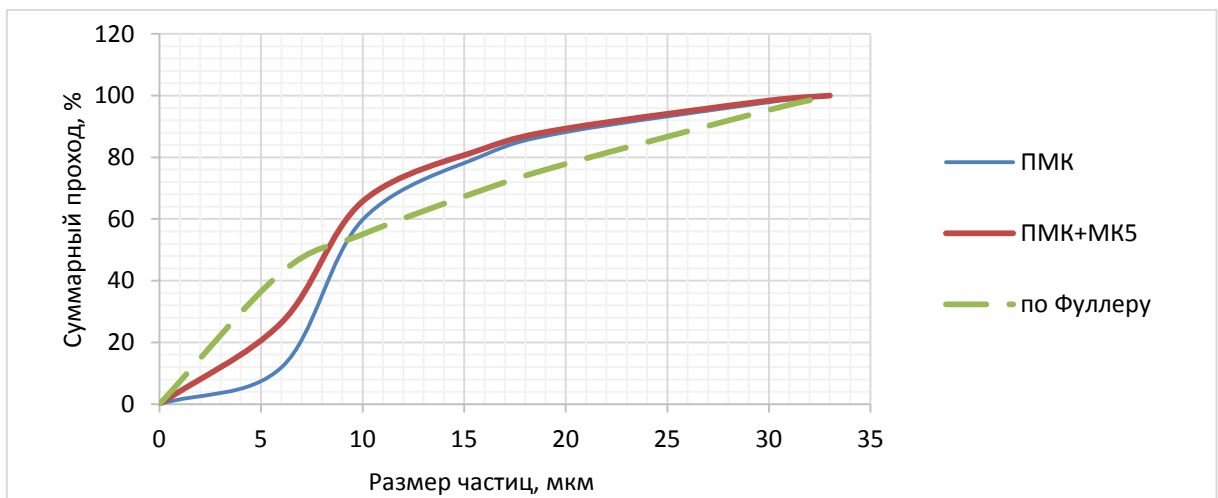


Рисунок 3.31 – Интегральные кривые гранулометрического состава исследуемых порошков и эталонного состава

Ввод наполнителя с заданным гранулометрическим составом в магниезиальные тампонажные материалы позволяет получать высокостабильные растворы с регулируемыми реологическими свойствами, из чего можно сделать вывод об эффективности рассмотренного метода как способа регулирования реологических свойств магниезиальных тампонажных растворов. Кроме того, применение таких материалов позволит снизить стоимость работ за счет сокращения в тампонажном материале содержания дорогостоящего вяжущего порошка оксида магния.

3.3.5. Ввод добавок структурообразователей и пластификаторов

Применение химических реагентов в составах тампонажных растворов на современном этапе развития техники и технологии цементирования обсадных колонн в нефтяных и газовых скважинах является общепринятым и наиболее эффективным способом, обеспечивающим требуемое воздействие на физико-химические процессы в тампонажных системах, в том числе и на реологические свойства тампонажных растворов [12, 27, 32, 33, 75, 83].

Большой опыт использования различных химических реагентов для обеспечения регулирования технологических свойств тампонажных систем, позволяет сформулировать требования, которым они должны удовлетворять:

- обеспечивать необходимое воздействие на технологические свойства;
- быть недефицитными, нетоксичными;
- быть технологичными (удобными) в применении;
- не оказывать побочного отрицательного воздействия на свойства тампонажного раствора и формирующегося цементного камня.

Принимая во внимание принципы физико-химической механики [12, 27, 32, 33, 76], а также учитывая подобие в характере действия химических реагентов на различные минеральные вяжущие вещества гидратационного твердения [28], можно считать перспективным использование данного метода не только для эффективного регулирования реологических свойств магниезальных тампонажных растворов, но и для комплексного регулирования других его показателей (седиментационная стабильность, показатель фильтратоотдачи, времени загустевания раствора).

При подборе химических реагентов для магниезальных тампонажных растворов необходим учёт дополнительного требования к ним – они должны быть растворимыми в концентрированных водных растворах хлорида магния и не приводить к коагуляции раствора (из-за уменьшения толщины электрического слоя и увеличения Ван-дер-Ваальсовых сил) или его флокуляции (созданию связующих мостиков между частицами путем

нейтрализации их электрических зарядов или адсорбции цепочек полимеров), следствием чего будут снижение степени дисперсности системы из-за агрегации частиц и седиментационное расслоение раствора. Добавки, оказывающие разжижающее действие, в результате реакции их с частицами оксида магния должны образовывать на его поверхности нерастворимые комплексы, затрудняющие протекание химической реакции гидратации.

С целью выбора химических реагентов, удовлетворяющих необходимым требованиям, проведен анализ научно-технической литературы, посвященной вопросам регулирования свойств буровых и тампонажных систем [12, 27, 28, 32, 33, 54, 58, 68, 70, 71, 76, 86, 111, 138].

Выполненный анализ свидетельствует о перспективности использования различных полисахаридов природного происхождения и солей трехвалентных металлов для обеспечения седиментационной стабильности магниальных растворов и придания им тиксотропных свойств, а для снижения значений показателей реологических свойств магниальных тампонажных растворов – пластификаторов.

Полисахариды природного происхождения

Возможность использования полисахаридов природного происхождения (биополимеров) для обеспечения седиментационной стабильности тампонажных растворов связывается с их возможностью клейстеризации в растворах поливалентных солей [70]. При исследованиях рассматривались добавки природных полисахаридов различного состава: крахмалы, эфиры целлюлозы и полисахариды микробного происхождения.

В таблице 3.16 приведены сведения о распространенных реагентах-биополимерах, перспективных к использованию в магниальных цементах.

Таблица 3.16 – Перспективные биополимеры к использованию в качестве добавок в растворы МТМ

№ п/п	Название добавки, производитель	Способ получения
Крахмалы (полисахариды растительного происхождения)		
1	Экструзионный крахмалосодержащий реагент «Реабур» (ЭКР), ООО «Агрофирма «Яльчикский крахмал»	Экструзионным способом из зерна пшеницы, ржи или ячменя
2	Крахмалосодержащий реагент КРЭМ, ЗАО НПО Промсервис	
3	АМИЛОР Р 121 «низковязкий», Компания Амилко	Экструзионным способом из зерна кукурузы
4	АМИЛОР Р 122 «высоковязкий», Компания Амилко	
5	Solvitose 17S, Avebe (Нидерланды)	Экструзионным способом из клубней картофеля
6	Casucol 301, Avebe (Нидерланды)	
7	Opapel FP9, Avebe (Нидерланды)	
Эфиры целлюлозы (полисахариды растительного происхождения)		
8	Оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) Natrosol S-Нес, HERCULES (Германия)	В результате реакции окиси этилена с щелочной целлюлозой
9	Оксиэтилцеллюлоза Natrosol 250HV, HERCULES (Германия)	
Микробные полисахариды		
10	Ксантановая камедь (КК), Beijing Cheng Yi Chemical Co., Ltd (Китай)	Ферментацией с использованием бактерии <i>Xanthomonas campestris</i>
11	Гуаровая камедь, ООО "ЭЙЧ ЭНД СИ" (Индия)	Экстракцией из семян растения <i>Cyamopsis tetraganloba</i>
12	Дьютановая камедь, CP Kelco (США)	Аэробной ферментацией с использованием бактерии <i>Sphingomonas genus</i>

Перед оценкой пригодности вышеназванных химических реагентов для регулирования реологических свойств магниальных тампонажных растворов определяли характер их структурообразующей и загущающей способностей в водных растворах хлорида магния. Для этого в водный раствор хлорида магния плотностью 1280 кг/м³ вводили добавку

химического реагента в количестве 0,5 %. После перемешивания на лабораторном перемешивающем устройстве в течение 5 минут визуально устанавливали наличие в растворе сгустков, хлопьев и т.п. (коагуляционных структур), в случае их отсутствия (полного растворения реагента) – в течение 2 часов (время, ориентировочно соответствующее средней продолжительности процесса цементирования) наблюдали динамику изменения консистенции (рис. 3.32-3.33).

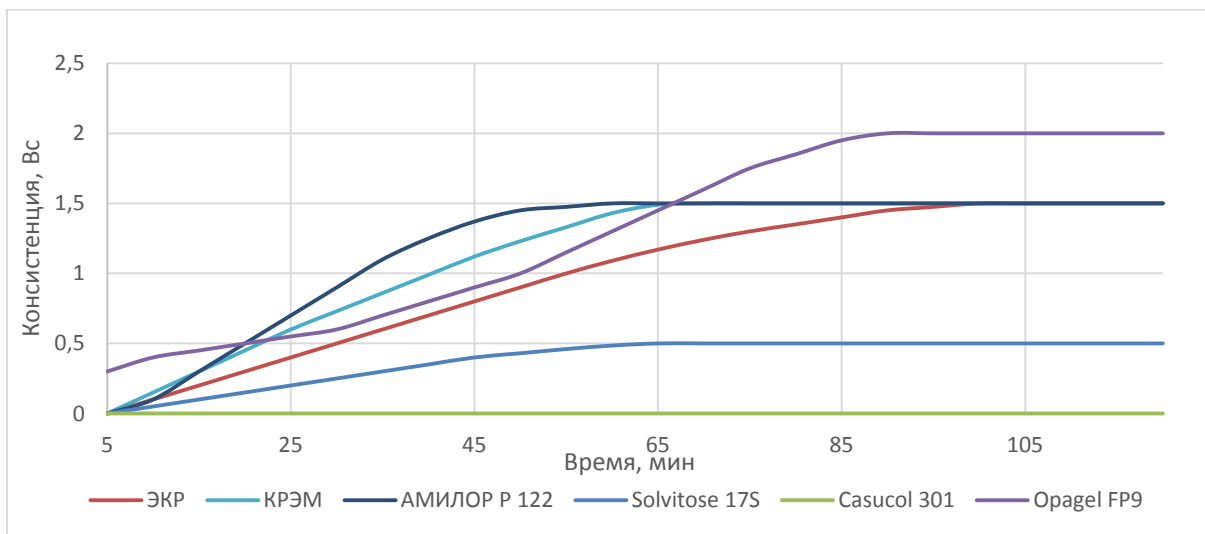


Рисунок 3.32 – График изменения консистенции водных растворов хлорида магния с добавками крахмалосодержащих реагентов

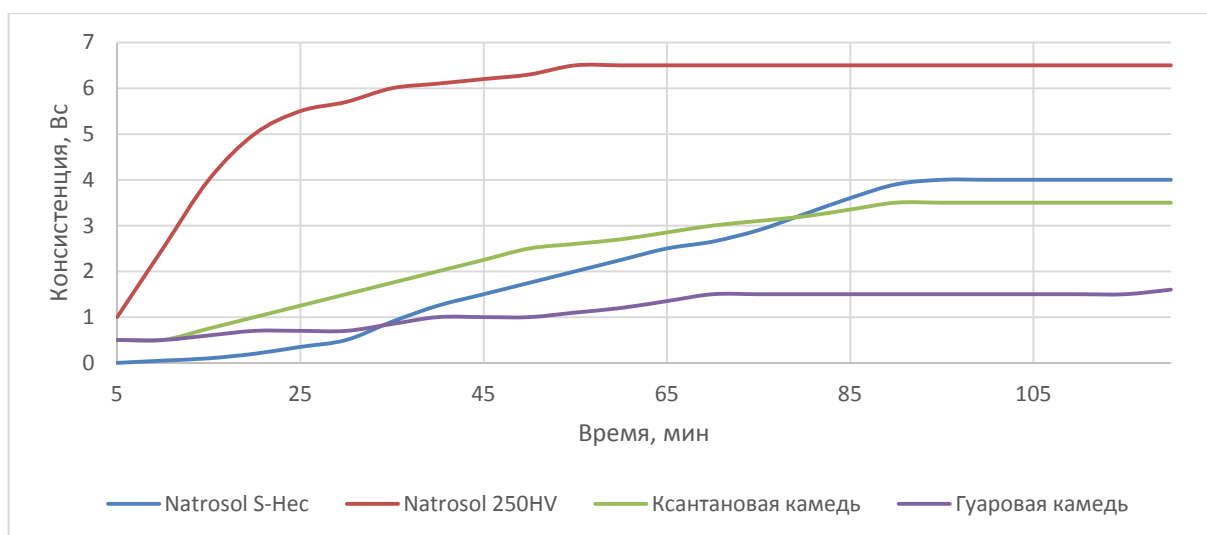


Рисунок 3.33 – График изменения консистенции водных растворов хлорида магния с добавками оксиэтилцеллюлозы и микробных полимеров

Из графиков видно, что рассмотренные органические структурообразователи (загустители) в разной степени повышают

консистенцию водного раствора хлорида магния, что объясняется различиями в способности образовывать в нем цепи полимерных соединений различного размера.

Наибольшей структурообразующей способностью обладают эфиры целлюлозы. При этом Natrosol 250HV образует высоковязкую структуру уже через 15-20 минут после его введения в раствор, что не всегда является положительной характеристикой для тампонажных растворов, так как придание им седиментационной стабильности необходимо в большей степени с момента начала закачки их в скважину и до его схватывания, а повышение реологических характеристик магниезальных цементных растворов в процессе их закачки не желательно.

Среди крахмалов наиболее перспективными являются крахмалы, полученные экструзионным способом из зерна пшеницы, ржи или ячменя (ЭКР и КРЭМ) и полученные из зерен кукурузы (Амилор Р121 и Амилор Р122). Картофельные крахмалы в общей массе характеризуются более низкой растворимостью в водном растворе хлорида магния, исключением является Orapel FP9.

Из микробных полисахаридов наибольшей структурообразующей способностью характеризуется ксантановая камедь.

При дальнейшей оценке пригодности структурообразователей для регулирования реологических свойств магниезальных тампонажных растворов были исследованы только наиболее перспективные и доступные для приобретения – ЭКР, Natrosol S-Нес и ксантановая камедь.

В таблице 3.17 и на рисунках 3.34-3.39 представлены результаты исследования магниезальных растворов, затворенных с этими добавками при увеличенном жидкость-твердом отношении до 0,9 для получения растворов с удовлетворительными показателями подвижности и седиментационной стабильности.

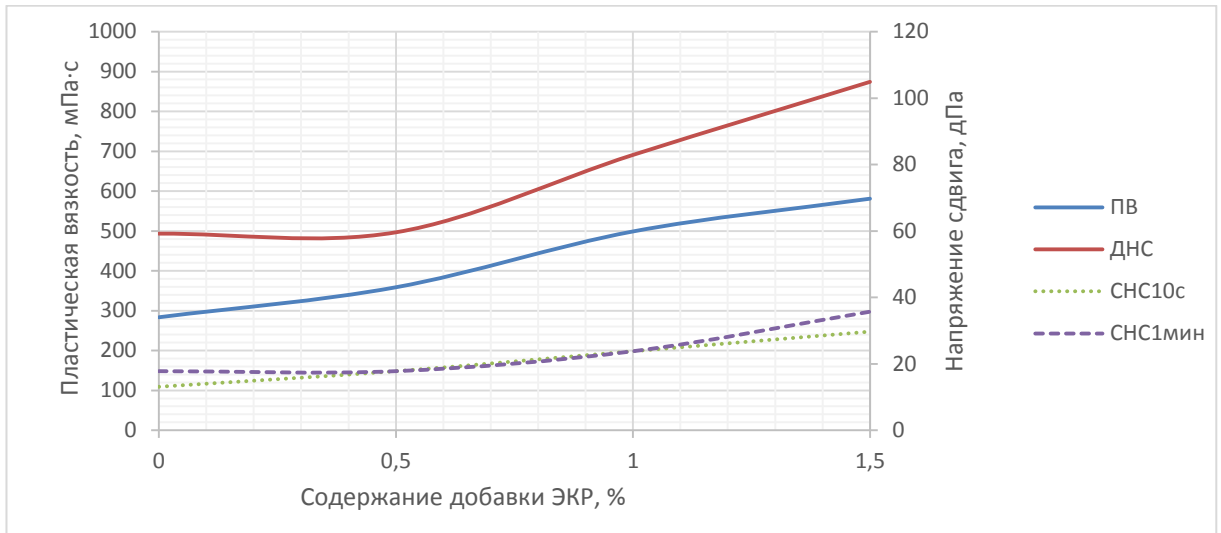


Рисунок 3.34 – Реологические свойства растворов МТМ с добавкой ЭКР

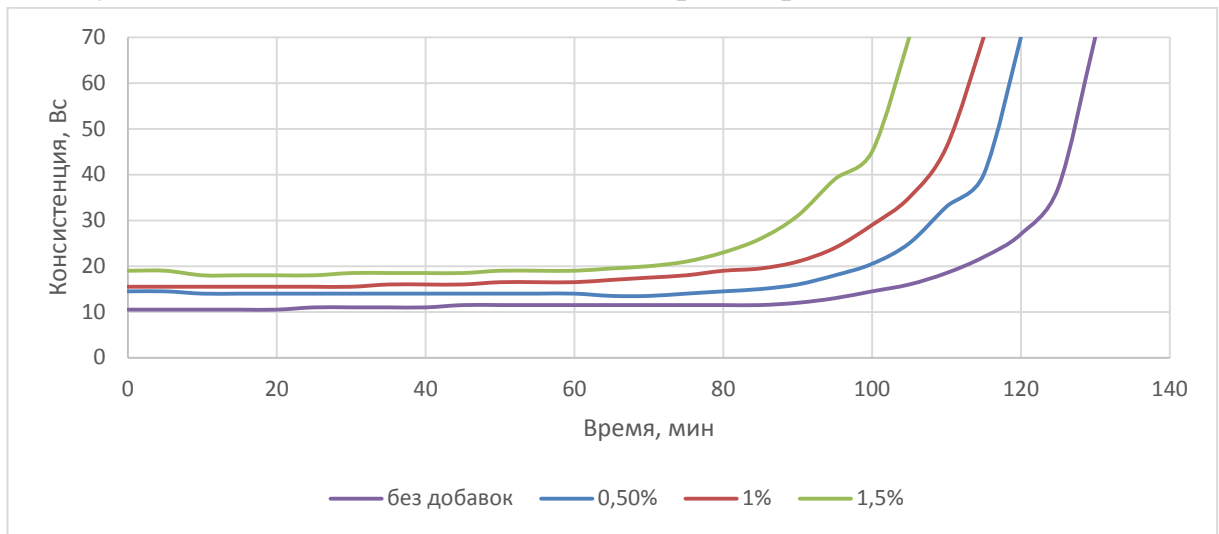


Рисунок 3.35 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой ЭКР

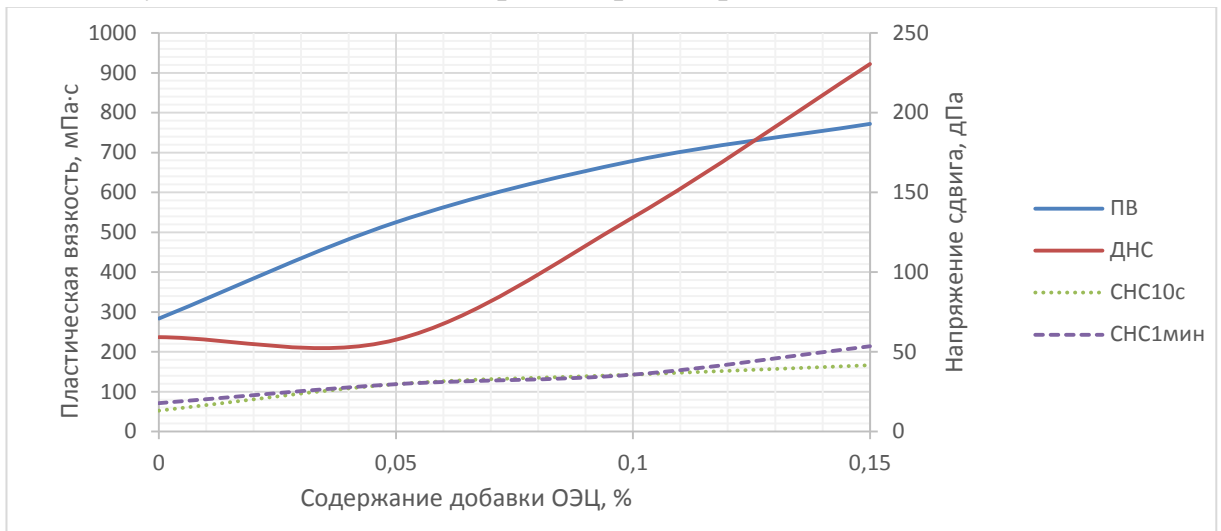


Рисунок 3.36 – Реологические свойства растворов МТМ с добавкой ОЭЦ

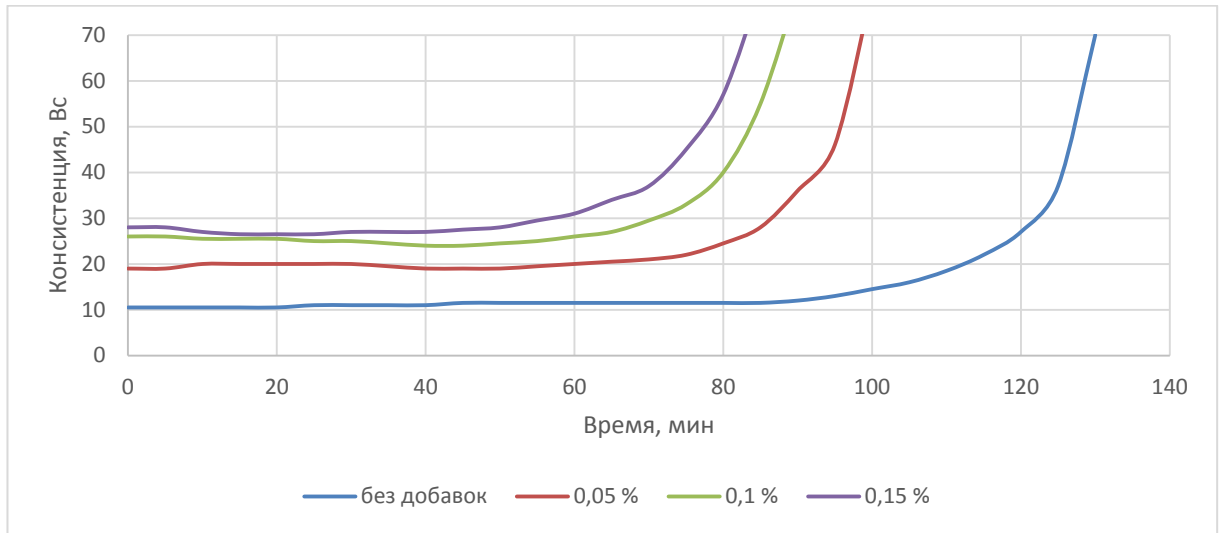


Рисунок 3.37 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой ОЭЦ

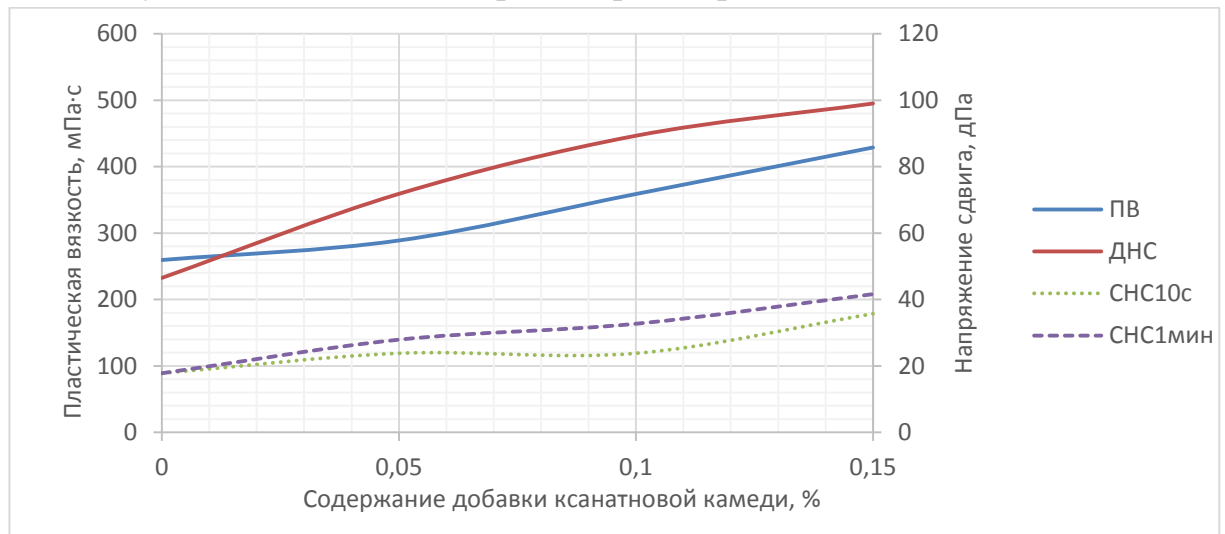


Рисунок 3.38 – Реологические свойства растворов МТМ с добавкой ксантановой камеди

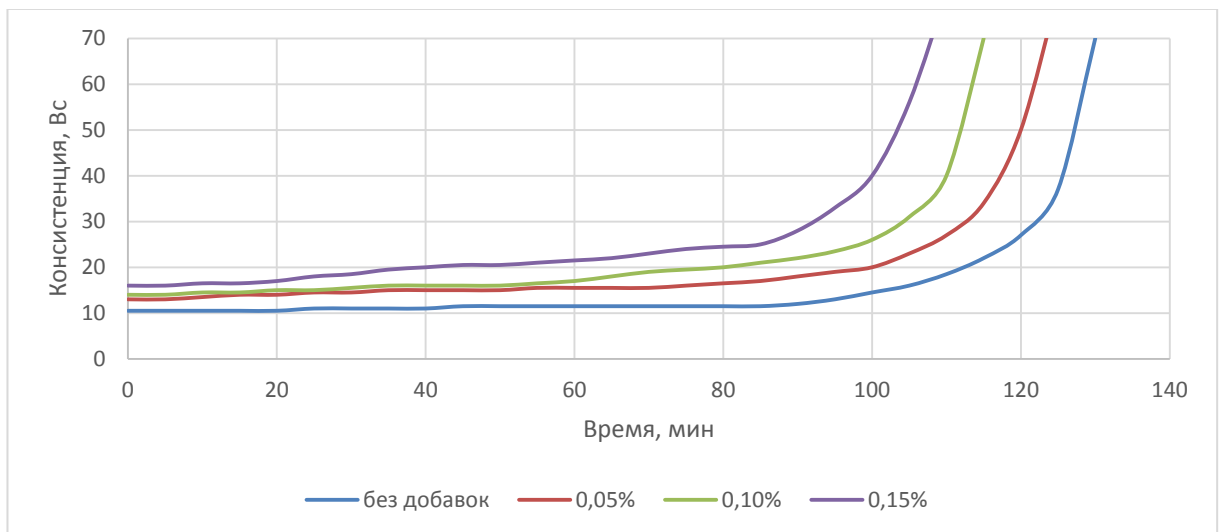


Рисунок 3.39 – Консистограммы растворов МТМ с добавкой ксантановой камеди

Таблица 3.17 – Свойства раствора-камня МТМ с добавками структурообразователей

№ п/п	Добавка	Количество, %	Способ ввода	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затворения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 70 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	-	0	-	1800	23,3	40	6	135	10,0
2	ЭКР	0,5	СС	1790	23,3	48	3	130	9,6
3	ЭКР	1	СС	1795	23,3	54	2	121	9,5
4	ЭКР	1,5	СС	1795	23,3	60	0	110	9,3
5	ОЭЦ	0,05	СС	1800	23,3	57	4	100	9,8
6	ОЭЦ	0,1	СС	1790	23,2	67	2	90	9,6
7	ОЭЦ	0,15	СС	1790	23,2	78	1	87	9,5
8	КК	0,05	СС	1790	23,4	37	5	125	10,1
9	КК	0,1	СС	1790	23,5	39	3	120	10,0
10	КК	0,15	СС	1790	23,6	42	0	116	9,8

Представленные результаты свидетельствуют о следующем:

1. Ввод в состав магниезальных цементов структурообразующих (загущающих) добавок, являющихся биополимерами, приводит к повышению реологических свойств магниезальных тампонажных растворов и, как следствие, улучшению их седиментационной стабильности за счет образования высокомолекулярных соединений, не ухудшая при этом остальные технологические свойства. Наибольшей эффективностью обладает оксиэтилцеллюлоза Natrosol S-Нес, наименьшей – ЭКР, что можно объяснить большей скоростью клейстеризации в растворах бишофита. Однако стоимость крахмалосодержащих реагентов, производимых российскими предприятиями, в разы ниже стоимости зарубежных химических реагентов – эфиров целлюлозы и ксантановой камеди, поэтому при повышенной дозировке их применение оправдано.

2. Время загустевания магниезальных цементных растворов с вышеуказанными добавками сокращается в зависимости от количества добавки из-за образования полимерных соединений, которые приводят к росту консистенции.

3. Принимая во внимание факт, что магниезальные растворы быстрее затвердевают при дефиците жидкости затворения, использование загущающих добавок может быть весьма перспективным с целью снижения плотности МТР за счет увеличения отношения Ж:Т при сохранении его высокой седиментационной стабильности и непроницаемости сформированного цементного камня.

Соли трехвалентных металлов

Перспективным методом повышения статического и динамического напряжения сдвига растворов МТМ является использование добавок солей трехвалентных металлов [12, 129]. Их применение может способствовать формированию в жидкой фазе суспензии труднорастворимых коллоидно-дисперсных гидроксидов, которые являются продуктом реакции взаимодействия гидроксида магния с солями трехвалентных металлов:



Образующиеся при этом в системе коллоидно-дисперсные гидроксиды формируют собственную коагуляционную или коагуляционно-кристаллизационную структуру, иммобилизующую большое количество дисперсионной среды, и таким образом значительно повышающую значения структурно-механических свойств тампонажных растворов [12].

При проведении лабораторных исследований в качестве добавок, создающих в цементном растворе коллоидно-дисперсные труднорастворимые гидроксиды, использованы соли сульфата алюминия, оксихлорида алюминия и хлорного железа, а также отходы химического производства, содержащие в большом количестве эти соли, – возгоны титанового производства (ВТП) (табл. 3.18).

Таблица 3.18 – Перспективные к использованию в растворах МТМ добавки солей трехвалентных металлов

№ п/п	Название добавки, производитель	Способ получения
1	Алюминия сульфат ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$), АО «Сорбент»	Обработкой сульфата алюминия в водном растворе оксихлоридом или хлорокарбонатом кальция
2	Оксихлорид алюминия ($Al_n(OH)_{(3n-m)}Cl_m$), АО «Сорбент»	Обработкой металлического алюминия соляной кислотой
3	Хлорное железо ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), ООО «Метахим»	В результате реакции трехвалентного железа с соляной кислотой
4	Возгоны титанового производства, Корпорация ВСПМО-Ависма	Технологический отход титанового производства

В таблице 3.19 и на рисунках 3.40 и 3.41 приведены результаты исследований по оценке влияния различных добавок солей трехвалентных металлов в количестве 3 %, являющимся оптимальным, на свойства магнезиальных цементов [129].

Таблица 3.19 – Свойства раствора-камня МТМ с добавками солей трехвалентных металлов

№ п/п	Добавка	Количество, %	Способ ввода	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затворения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 70 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	-	0	-	1800	23,3	40	5	135	10,00
2	алюминия сульфат	3	ЖЗ	1795	25,9	38	3	229	8,96
3	оксихлорид алюминия	3	ЖЗ	1795	23,8	40	3	185	9,54
4	хлорное железо	3	ЖЗ	1800	27,5	29	2	180	9,16
5	ВТП	3	ЖЗ	1795	25,3	33	0	183	9,87

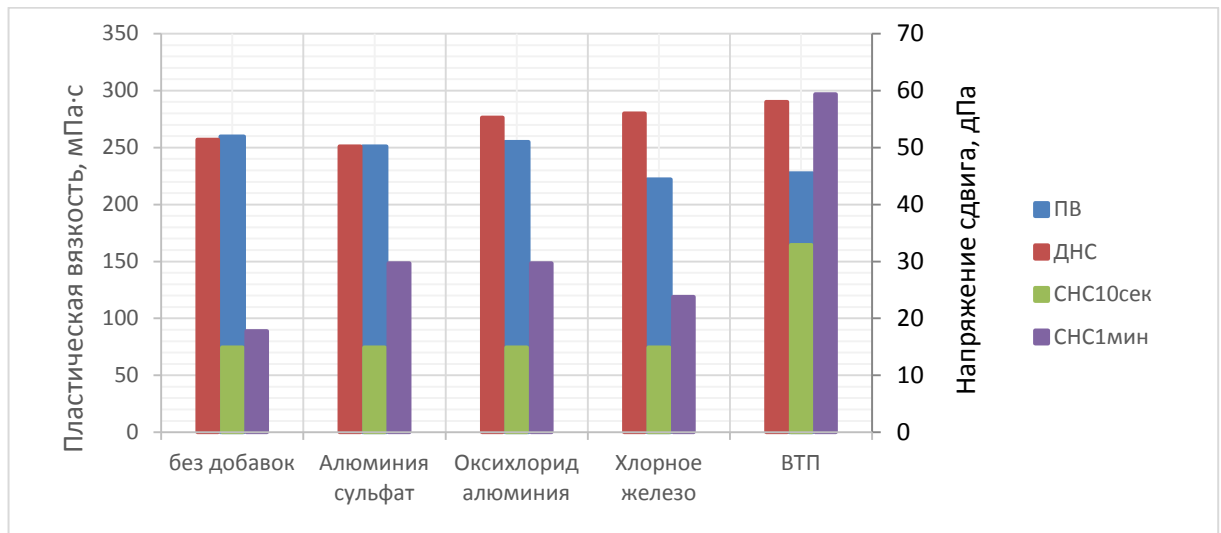


Рисунок 3.40 – Реологические свойства растворов МТМ с добавками солей трехвалентных металлов

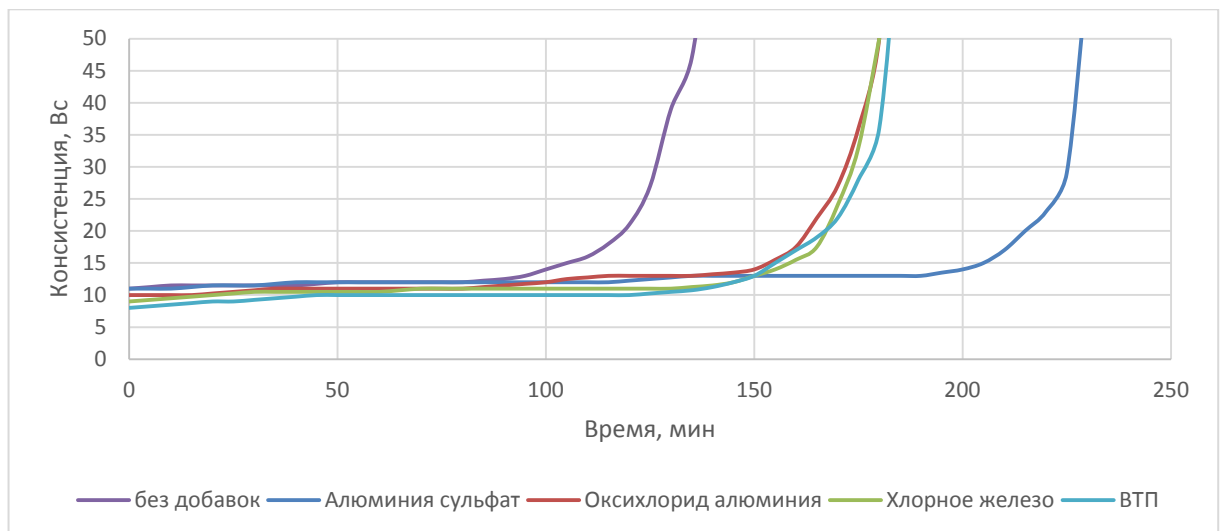


Рисунок 3.41 – Консистограммы растворов МТМ с добавками солей трехвалентных металлов

Результаты выполненных исследований свидетельствуют о следующем:

1) Использование добавок солей трехвалентных металлов практически не влияет на значения пластической вязкости магниальных тампонажных растворов, но при их наличии наблюдается снижение динамического напряжения сдвига практически в 2 раза. Отмечается появление тиксотропии у растворов – о чем можно судить по увеличению значений статического напряжения сдвига, замеренных через 10 секунд и одну минуту покоя. Особенно этот эффект заметен для раствора с добавкой ВТП.

2) Наблюдается значительное увеличение времени загустевания магниезальных тампонажных растворов с рассмотренными добавками – на 72 % для составов с добавкой сульфата алюминия и на 35-40 % для остальных составов, при этом прочностные характеристики снижаются незначительно – до 10 %.

Пластификаторы

Для оценки возможности снижения значений показателей реологических свойств магниезальных тампонажных растворов рассмотрено также использование добавок суперпластификаторов, используемых в строительной индустрии для модифицирования вяжущих систем. Пластифицирующий эффект с их применением связывается с изменением объема воды в сольватных оболочках частиц новообразований вяжущего [103]. При адсорбции поверхностно-активными веществами (ПАВ) на поверхности твердой фазы количество воды сольватных оболочек уменьшается, а количество свободной воды возрастает. Это приводит к понижению реологических характеристик раствора, но несколько замедляет процессы их структурообразования и твердения.

Также весьма важной особенностью гидрофильных ПАВ является их пептизирующее (диспергирующее) действие. Пептизация заключается в разделении агрегатов, образующихся при слипании частиц цемента в процессе их помола и хранения, на первичные частицы под влиянием раздвигающего действия активной поверхности цементных частиц в процессе гидратации и гидролиза, что в свою очередь уменьшает количество непрореагировавших частиц [69].

По своей природе суперпластификаторы разделяют на 4 группы [69]:

- сульфированные меламиноформальдегидные смолы;
- продукты конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида;
- модифицированные (очищенные и практически не содержащие сахаров) лигносульфонаты;

– добавки на основе поликарбоксилатов.

Суперпластификаторы представляют собой анионактивные органические вещества коллоидного размера с большим количеством полярных групп в цепи. Традиционные, широко известные пластификаторы (лигносульфонаты и С-3) – полианионные поверхностно-активные вещества. Принцип действия таких пластификаторов – это электростатическое диспергирование, основывается на сильном смещении дзета-потенциала частиц цемента в отрицательную область. Диспергирование частиц цемента происходит в самом начале гидратации, при этом, имеет место хемосорбция молекул пластификатора на поверхности частиц цемента. При росте количества продуктов гидратации в системе наблюдается резкое падение ее подвижности.

В последнее время нашли широкое распространение суперпластификаторы на основе поликарбоксилатов, так называемые «гиперпластификаторы», их действие основано на совокупности электростатического и стерического (пространственного) эффекта, который достигается за счет наличия боковых гидрофобных полиэфирных цепей молекулы поликарбоксилатного эфира. Пластифицирующий эффект таких реагентов в несколько раз сильнее, чем у обычных. Эффективность гиперпластификаторов зависит от структуры, наличия и вида функциональных групп, их расположения в молекулах, длины и формы цепей, молекулярной массы [137]. Зачастую получение такого сильного разжижающего эффекта является причиной длительного сохранения жизнеспособности тампонажных растворов.

В таблице 3.20 приведен список наиболее распространенных типов пластификаторов. Среди поликарбоксилатных пластификаторов представлены добавки в сухом (Pantarhit PC 160PLV) и жидком (RheoTeck DR) виде, а также с разными конфигурациями полимеров (RheoTeck DR 6500 – длинноцепные с эффектом отложенной пластификации, RheoTeck DR 8500 – с эффектом моментального диспергирования).

Таблица 3.20 – Список перспективных к использованию в МТМ добавок пластификаторов

№ п/п	Название добавки, производитель	Тип
1	Лигнотин-М, ОАО «Дубитель»	Полианионный лигносульфонат
2	С-3, ООО ТД «Суперпласт»	Нафталин формальдегид сульфат
3	Pantarhit PC 160PLV, ООО «Евросинтез»	Поликарбоксилат
4	RheoTeck DR 6500, ООО «Евросинтез»	Поликарбоксилат
5	RheoTeck DR 8500, ООО «Евросинтез»	Поликарбоксилат

Для оценки эффективности действия пластификаторов в магниезиальных растворах выполнены лабораторные исследования (табл. 3.21, рис. 3.42-3.44). При их выполнении в тех случаях, когда пластификатор не растворялся в водном растворе хлорида магния, его добавляли в воду затворения перед вводом хлорида магния.

Таблица 3.21 – Свойства раствора-камня МТМ с добавками пластификаторов

№ п/п	Добавка (способ ввода)	Количество, %	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затворения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 70 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	без добавок	-	1820	23,5	46	3	129	11,3
2	С-3 (в воду)	1	1815	23,8	58	34	146	10,9
3	Лигнотин-М (в воду)	1	1820	24,1	52	20	178	9,8
4	Pantarhit PV 160PLV (в СС)	0,8	1815	23,1	57	13	92	10,5
5	RheoTeck DR 6500 (в ЖЗ)	1,2	1810	23,2	48	42	170	10,3
6	RheoTeck DR 8500 (в ЖЗ)	1,2	1810	22,9	47	20	175	10,4

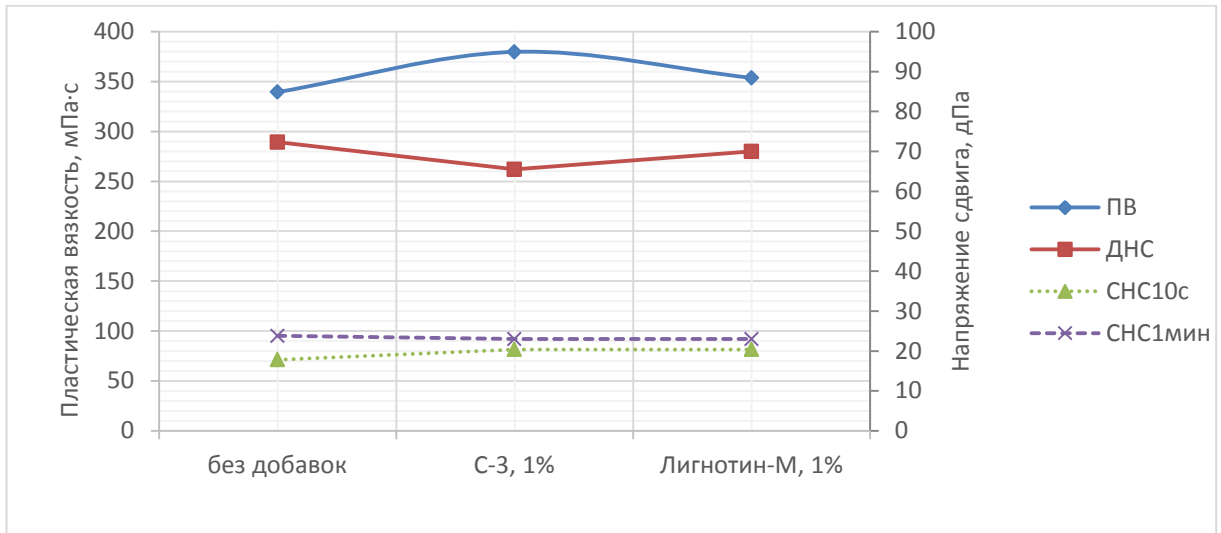


Рисунок 3.42 – Реологические свойства растворов МТМ с добавками суперпластификаторов

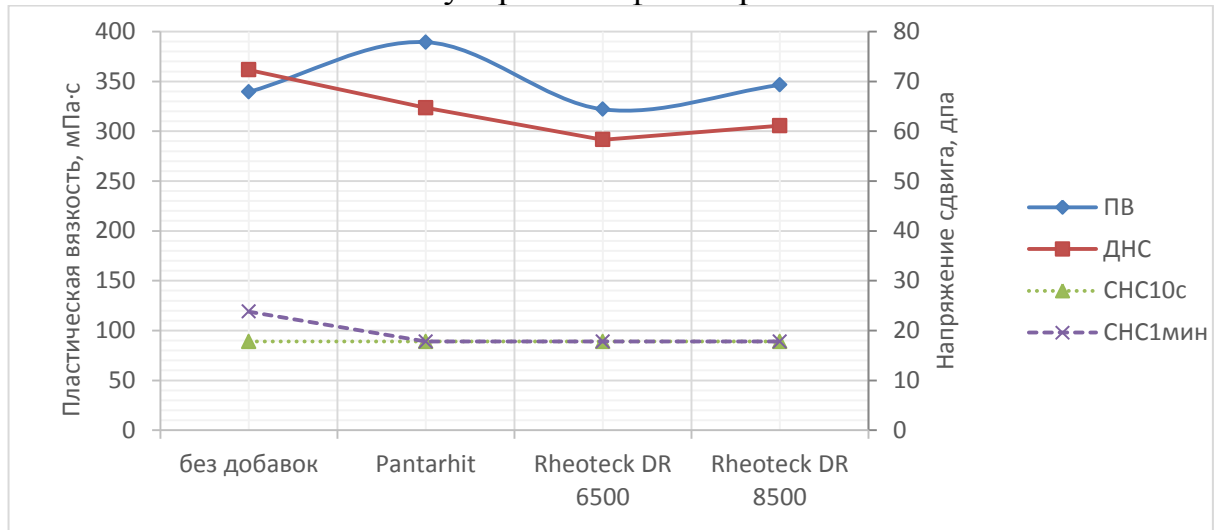


Рисунок 3.43 – Реологические свойства растворов МТМ с добавками гиперпластификаторов

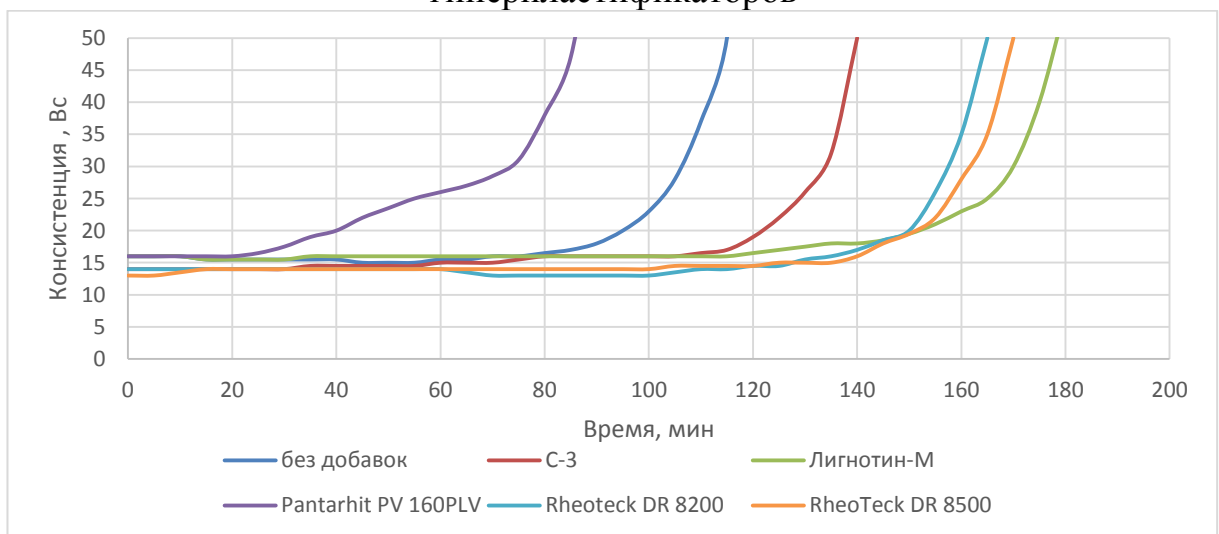


Рисунок 3.44 – Консистограммы растворов МТМ с добавками пластификаторов

Приведенные результаты лабораторных исследований свидетельствуют о бесперспективности применения традиционных пластификаторов, так как их применение в составе магниезальных тампонажных растворов не только не оказывает явного пластифицирующего эффекта, но и в некоторых случаях оказывает противоположный эффект – повышает значения показателей реологических характеристик и сокращает время загустевания растворов. Это можно объяснить тем, что ионы хлорида магния, являющегося сильным электролитом, связывает полярные группы ионогенных ПАВ, тем самым снижая их заряд и препятствуя их адсорбции на частицах цемента [91].

3.3.6. Интенсивность и продолжительность перемешивания реакционной массы при приготовлении тампонажного раствора

При проведении цементировочных работ на буровой для получения тампонажного раствора требуемой плотности необходимо поддерживать заданное соотношение между количеством сухой смеси и жидкости затворения (отношение Ж:Т).

Регулирование количества подаваемой сухой тампонажной смеси осуществляется изменением частоты вращения подающих шнеков цементно-смесительной машины, либо изменением положения заслонок на разгрузочных патрубках при использовании цементно-смесительных машин с пневматическим способом подачи сухой смеси. Регулирование количества жидкости затворения, подаваемой в гидровакуумную установку для затворения сухой смеси, может осуществляться изменением производительности насосов цементировочных агрегатов.

Для повышения однородности приготовляемого тампонажного раствора после смешивания его компонентов перед закачкой в скважину раствор может быть перемешен в осреднительной установке. К ней может быть подсоединен центробежный насос для увеличения интенсивности перемешивания раствора (частота вращения вала насоса – до 3000 об/мин).

Варьирование этими приемами дает возможность приготовления тампонажного раствора необходимой плотности и обуславливает создание режимов с различной интенсивностью его перемешивания (затворения). Очевидно, что это может оказывать существенное влияние на подвижность приготовляемых тампонажных растворов [28].

При выполнении лабораторных исследований по оценке влияния способа приготовления тампонажного раствора в условиях буровой на его реологические свойства в лабораторных условиях режим моделировался созданием различной скорости перемешивания сухой смеси и жидкости затворения с использованием миксера Chandler Engineering модели 3070: при частотах 500, 1000, 4000 и 12000 об/мин. Длительность перемешивания во всех случаях составляла 3 минуты. Далее оценка влияния интенсивности перемешивания на реологические свойства магниезального раствора осуществлялось по ранее определенной методике.

Результаты выполненных исследований приведены в таблице 3.22 и на рисунках 3.45-3.46.

Таблица 3.22 – Свойства раствора-камня МТМ, приготовленных при различных скоростях перемешивания

№ П/П	Частота вращения вала миксера, об/мин	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затворения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	500	1815	23,4	59	2	129	10,9
2	1000	1815	23,4	48	6	125	10,2
3	4000	1815	25,3	34	5	119	11,5
4	12000	1815	33,3	18	7	115	10,6

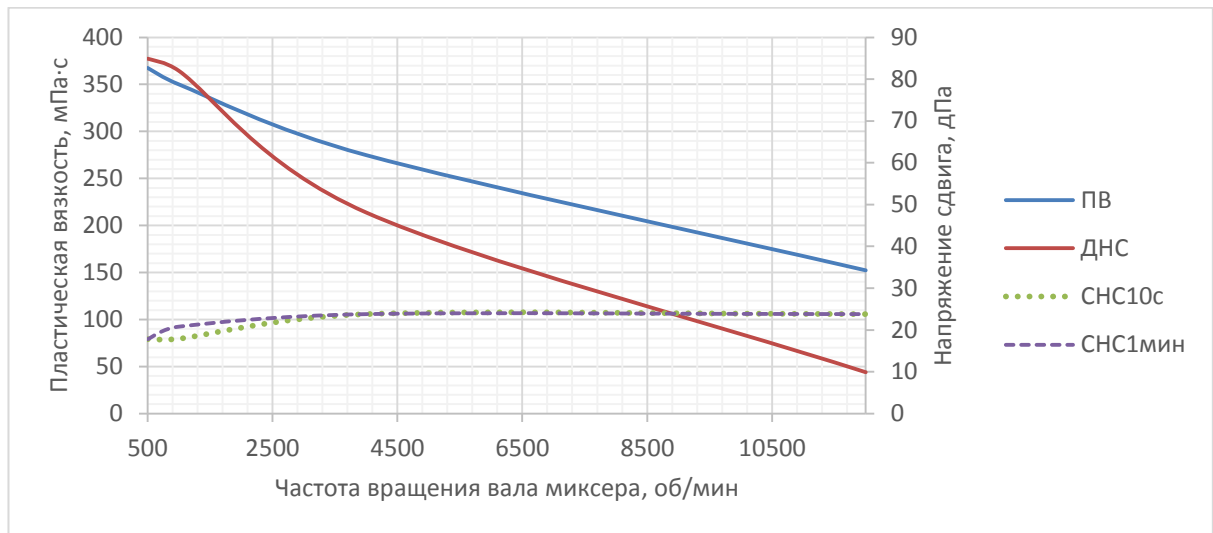


Рисунок 3.45 – Реологические свойства растворов МТМ, приготовленных при различной частоте вращения вала миксера

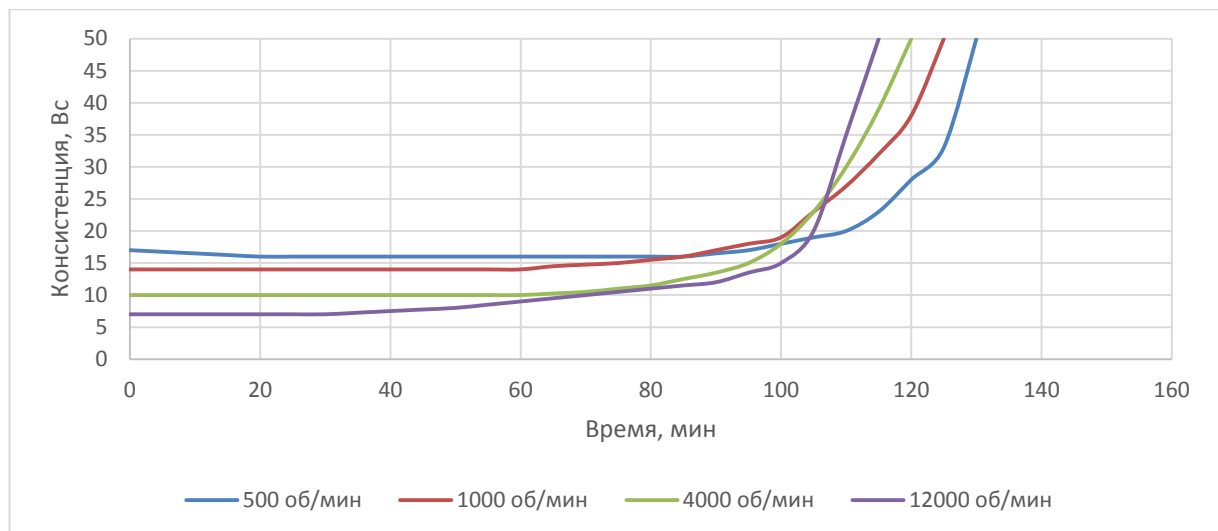


Рисунок 3.46 – Консистограммы растворов МТМ, приготовленных при различной частоте вращения вала миксера

Анализ приведенных результатов исследований говорит о следующем:

1) Интенсивность перемешивания при приготовлении магниезальных тампонажных растворов оказывает значительное влияние на их реологические характеристики: в выполненных исследованиях пластическая вязкость снижается практически на 60 %, динамическое напряжение сдвига – в 8,5 раз, при этом седиментационная стабильность изменяется совсем незначительно и остается удовлетворительной.

Полученный результат можно объяснить диспергацией агломератов частиц порошка вяжущего и их более равномерным распределением по объему раствора вследствие более качественного перемешивания при высоких скоростях вращения и лучшего смачивания частиц вяжущего жидкостью затворения.

2) Несмотря на значительное увеличение температуры затворения тампонажного раствора (с 23,4 и до 33,3 °С), время его загустевания в опытах практически не изменилось. В данном случае это связано с выбранной методикой испытания – в консистометре магниезиальный раствор находился при температуре 20 ± 1 °С, это позволило избежать лавинообразного загустевания раствора из-за резкого саморазогрева раствора.

Дополнительно были проведены лабораторные исследования по оценке влияния продолжительности перемешивания раствора при приготовлении на свойства магниезиальных тампонажных растворов (табл. 3.23).

Таблица 3.23 – Свойства раствора-камня МТМ, приготовленных при различной длительности перемешивания

№ п/п	Скорость перемешивания, об/мин	Длительность перемешивания, мин	Плотность ТР, кг/м ³	Температура затворения ТР, °С	УВ ₁₀₀ ТР, с	С ТР, кг/м ³	Время загустевания ТР до 50 Вс, мин	Предел прочности ЦК при изгибе через 1 сут, МПа
1	500	1	1815	23,0	65	0	135	10,2
2		5	1815	23,8	53	2	129	10,6
3	12000	1	1815	33,3	18	7	115	10,9
4		5	1815	40,3	12	8	98	11,6

Из результатов проведённых исследований видно, увеличение длительности перемешивания при приготовлении магниезиальных тампонажных растворов оказывает положительное влияние на свойства материала, что выражается в некотором увеличении подвижности растворов, незначительном сокращении времени их загустевания и небольшому увеличению предела прочности цементного камня при изгибе, что, вероятнее

всего, связано с повышением однородности раствора и формирующегося цементного камня.

Из полученных результатов выполненных опытов можно сделать выводы, что для получения высокоподвижных и стабильных магниезиальных тампонажных растворов рекомендуется готовить их при режиме с высокой скоростью подачи сухой смеси и высокой производительностью цементируемых агрегатов, подающих жидкость для затворения смеси, перед закачкой в скважину тампонажный раствор рекомендуется перемешать при высоких скоростях в осреднительной установке с подсоединенным к ней центробежным насосом.

3.4. Выводы по главе

1. Результаты выполненных исследований свидетельствуют о значительном влиянии температуры на реологические свойства исследованных магниезиальных тампонажных растворов; давление оказывает влияние в меньшей степени.

2. Определено влияние на структурно-механические свойства магниезиальных тампонажных растворов добавок химических реагентов, вводимых в состав цементов для регулирования различных технологических свойств. С учетом их влияния на реологическую модель магниезиальных тампонажных растворов определены наиболее перспективные для дальнейшего использования облегчающие и кольматирующие наполнители. Установлены зависимости реологических свойств от содержания добавки фосфатов и способа их ввода в состав магниезиального материала.

3. Выявлено, что наиболее эффективными методами регулирования реологических свойств магниезиальных тампонажных растворов являются изменение жидкость-твердого отношения, изменение дисперсности вяжущего доли и дисперсности инертного наполнителя в составе сухой смеси, ввод добавок солей трехвалентных металлов и изменение интенсивности перемешивания раствора при его приготовлении.

4. Разработка состава магниезального тампонажного материала с регулируемыми значениями реологических характеристик для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах

4.1. Особенности условий и технологии крепления боковых стволов в нефтяных скважинах

В связи с необходимостью увеличить объемы добычи углеводородов в Восточной Сибири широкое распространение получили такие методы как реконструкция скважин старого фонда и повышение производительности малодебитных скважин путем бурения боковых (дополнительных) стволов, вскрывающих застойные зоны нефтяной залежи, не охваченные фильтрацией, и тем самым увеличивающих нефтеотдачу продуктивных пластов [13, 46, 51, 62, 81, 136].

Популярность бурения боковых стволов перед бурением новых скважин обусловлена сокращением на 10–50 % строительных затрат за счет отсутствия необходимости обустройства площадки для буровой, прокладки трубопроводов и линии электропередач, а также за счет возможности вовлечения в разработку залежей на территориях, где существуют ограничения по отводу земель под строительство новых скважин. Преимущества этого метода реконструкции добывающих скважин бурением и эксплуатацией нефтяных залежей углеводородов боковыми стволами доказаны широким использованием этого метода для интенсификации добычи нефти уже с середины прошлого века в различных регионах России (Волго-Уральская, Западно-Сибирская, Тимано-Печорская нефтегазоносные провинции и др.). Стоит отметить, что объемы строительства боковых стволов в глубоких скважинах ежегодно возрастают [51, 62, 136].

Однако строительство боковых стволов в скважинах на месторождениях Восточной Сибири сопряжено и с рядом трудностей, связанных со сложностью обеспечения герметичности их крепи, на качество которой негативно влияют горно-геологические и технико-технологические

особенности реологических свойств тампонажных растворов в условиях их размещения в кольцевом пространстве «стенка скважины – обсадная труба (хвостовик)».

Особенностью геологического разреза месторождений Восточной Сибири является также наличие в отложениях ангарской, бельской и усольской свит нижнего кембрия отложений каменной соли, а на некоторых месторождениях и наличие карналлитовых пропластков. В связи с этим при креплении скважин в этом регионе особой сложностью является обеспечение плотного контакта цементного камня с водорастворимыми солями.

К особенностям конструкции скважин, законченных боковыми стволами, относятся кольцевые зазоры малого размера между обсадной колонной и стенками скважины, которые в 2-3 раза меньше, чем в основном стволе. Конструкцией скважин старого фонда предусматривалось в основном использование эксплуатационных колонн диаметром 146 мм, а позднее – 168 мм и 178 мм. При строительстве боковых стволов в скважинах из эксплуатационной колонны диаметром 146 мм использовалось долото диаметром 124 мм и обсадные трубы диаметрами 101,6 мм или 110 (114,3) мм. В этом случае при концентричном расположении колонны в стволе кольцевой зазор между стенками ствола скважины и стенкой колонны составляет менее 11,2 мм.

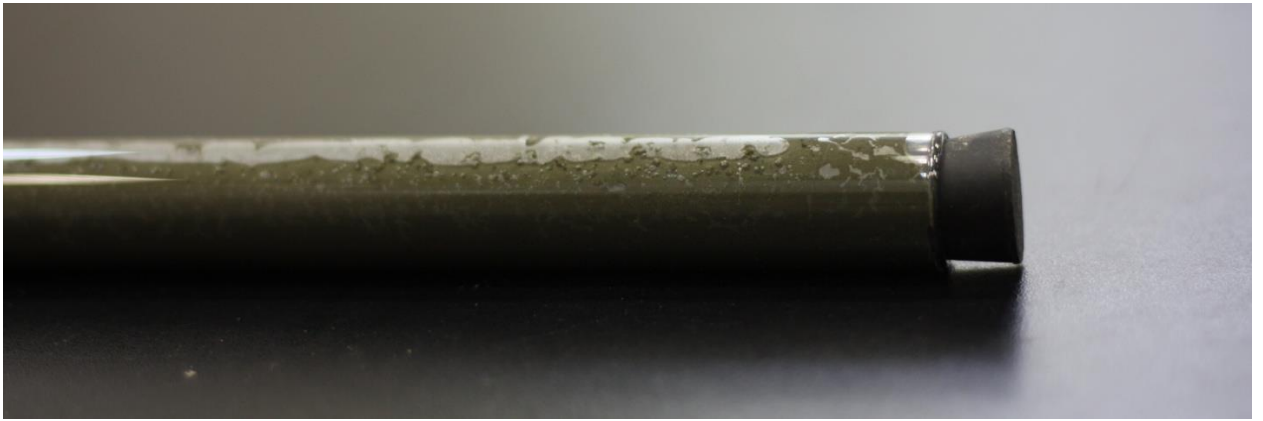
Как свидетельствует российский и зарубежный опыт [14, 15, 46, 47, 51, 56, 81, 123, 127, 136], это существенно снижает возможность при цементировании обсадной колонны (хвостовика) обеспечить полноту замещения тампонажным раствором технологической жидкости в зазоре такого размера и сформировать герметичный элемент крепи бокового ствола – сплошной и непроницаемый по всей длине интервала цементный камень. Особенно часто проблема некачественного крепления боковых стволов возникает в случаях неправильного выбора тампонажного материала (раствора-камня). Не следует ожидать высокого качества цементировочных работ от использования в этих целях тампонажных материалов, раствор

которых имеет пластическую вязкость более 100 мПа·с, динамическое напряжение сдвига более 20 дПа, характеризуется наличием водоотделения, низкой седиментационной стабильностью, неудовлетворительной динамикой процесса «загустевание – схватывание – твердение». Такие значения показателей свойств характерны в большинстве случаев для тампонажных растворов на основе портландцемента. Размещение их в кольцевом пространстве малого сечения в заколонном пространстве наклонных и горизонтальных стволов обычно приводит к значительному росту гидродинамической составляющей давления продавки при движении раствора до давления гидроразрыва пласта (ГРП) и выше его.

Еще одной особенностью конструкции боковых стволов является наличие наклонных и горизонтальных участков ствола. В статическом состоянии раствора (период ОЗЦ) вследствие седиментации его твердой фазы у висячей стенки бокового ствола скважины образуется канал, заполненный фильтратом раствора (рис. 4.1), по которому после затвердения цементного камня с большой вероятностью будут мигрировать пластовые флюиды.



а



б

Рисунок 4.1 – Канал, образованный в верхней части висячей стенки наклонного (а) и горизонтального (б) участков бокового ствола вследствие седиментационных явлений в тампонажном материале на основе портландцемента марки G

Указанные технико-технологические особенности конструкции боковых стволов и особенности геологического разреза Восточной Сибири свидетельствуют о наличии ряда проблем при формировании герметичной крепи и требуют их учета при выборе состава тампонажного материала, гарантированно обеспечивающего при цементировании обсадных колонн надежное разобщение вскрываемых флюидосодержащих пластов геологического разреза.

4.2. Требования к тампонажному материалу для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах

Вышеперечисленные особенности строительства боковых стволов в Восточной Сибири указывают на необходимость предъявления особых требований к тампонажному материалу.

Тампонажный раствор должен:

- иметь низкие значения реологических и фильтрационных свойств и сохранять их в течение требуемого времени на процесс цементирования для того, чтобы равномерно разместить тампонажный раствор во всем объеме заколонного пространства с малыми кольцевыми зазорами и обеспечить

полное вытеснение бурового раствора тампонажным без риска возникновения ГРП;

- иметь время загустевания, достаточное для приготовления и размещения его в заколонном пространстве на проектную высоту;
- быть седиментационноустойчивым, характеризоваться отсутствием водоотделения (рассолоотделения) в вертикальном, наклонном и горизонтальном участках ствола скважины.
- характеризоваться низким значением статического напряжения сдвига, но достаточным для сохранения агрегативной устойчивости раствора с целью исключения в период ожидания затвердевания цемента (ОЗЦ) седиментационных явлений;
- не оказывать негативного воздействия на породы стенок скважины (не разупрочнять их, в т. ч. не растворять соли разреза в стенках скважины);
- в короткие сроки после загустевания схватываться и формировать цементный камень.

Цементный камень к моменту окончания периода ОЗЦ (двое суток) должен:

- иметь высокую прочность;
- формировать плотный контакт с водорастворимыми солями разреза;
- характеризоваться низкой газопроницаемостью, соизмеримой с проницаемостью пород-флюидоупоров во вскрываемом скважиной разрезе;
- характеризоваться объемным (скелетным) расширением;
- быть коррозиестойчивым в контакте с пластовыми флюидами и не оказывать корродирующего воздействия на обсадные трубы;
- формировать высокопрочную адгезионную связь со стальными трубами обсадных колонн и со всеми горными породами.

Соответствие перечисленным требованиям применительно к условиям цементирования боковых стволов на Ярактинском НГКМ может быть обеспечено при использовании тампонажных материалов (раствора-камня),

характеризующихся следующими значениями показателей технологических свойств (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Требования к значениям показателей технологических свойств тампонажного материала для крепления боковых стволов

№ п/п	Показатели свойств	Значения
Тампонажный раствор		
1	Плотность ¹ , кг/м ³ , не более	1700
2	Малая условная вязкость, с, не более	25
3	Консистенция через 10 и 60 минут, Вс, не более	10,0/12,0
4	Пластическая вязкость ² , мПа·с, не более	100,0
5	Динамическое напряжение сдвига ² , дПа, не более	20,0
6	Статическое напряжение сдвига, дПа	10,0-60,0
7	Фильтратоотдача ($\Delta P=6,9$ МПа), см ³ /30 мин, не более	50,0
8	Седиментационная стабильность, кг/м ³ , не более	30
9	Водоотделение (расолоотделение), %, не более	0
10	Время загустевания до 50 Вс ³ , ч-мин, не менее	3-00
11	Сроки схватывания, ч-мин, начало, не ранее/ конец, не позднее	3-00/7-00
Цементный камень (через двое суток хранения)		
12	Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	5,0
13	Увеличение объема, %	0,3-1,2
14	Предел прочности сцепления с металлической огибающей поверхностью, МПа, не менее	0,5
15	Предел прочности сцепления с каменной солью, МПа, не менее	0,5
16	Газопроницаемость, м ² ·10 ⁻⁹ , не более	0,8

Примечания:

1. Требование к максимальному значению плотности ТР обусловлено недопущением возникновения его поглощения и гидроразрыва пластов.
2. Пределы значений параметров реологических характеристик ТР определены гидравлическими расчетами цементирования.
3. Минимальное значение времени загустевания ТР определено путем расчета продолжительности процесса цементирования для условий цементирования обсадных колонн в боковых стволах скважин.
4. Требования к значениям показателей остальных технологических свойств определены с учетом рекомендаций [54, 55, 113].

4.3. Обзор составов тампонажных материалов для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах

Имеется большое количество публикаций и значительный практический опыт выполнения тампонажных работ в нефтяных скважинах на различных месторождениях России, утверждающих необходимость использования при цементировании обсадных колонн тампонажных материалов с модифицирующими химическими реагентами, состав которых должен подбираться для конкретных горно-геологических, термобарических условий разреза, конструкции скважины и возможностей имеющейся в наличии цементировочной техники [4, 12, 14, 15, 18, 27-33, 46, 47, 51, 54-56, 68, 86, 111, 138].

Несмотря на это многие буровые подрядчики, в том числе и в Восточной Сибири, до сих пор используют при креплении боковых стволов «чистые» тампонажные портландцементы, затворенные водой. Очевидно, что применением такого материала невозможно достигнуть основной цели строительства бокового ствола – реконструкции скважины для возможности ее длительной эксплуатации.

Существуют и специально разработанные тампонажные материалы для цементирования обсадных колонн с малыми кольцевыми зазорами и наличием горизонтальных участков ствола в скважине для диапазона нормальной температуры.

Известно об использовании расширяющегося тампонажного материала (патент РФ № 2360940), содержащего портландцемент ПЦТ I-G-CC-1, расширяющую добавку (окись алюминия РУ-Н и/или сульфоалюминат кальция ЭКСЦЕМ СА), ускоритель сроков схватывания (хлорид кальция или натрия), понизитель водоотдачи (оксиэтилцеллюлоза); суперпластификатор (С-3, MelFlux или ЦЕМПЛАСТ), пеногаситель марки ПОЛИЦЕМ ДФ и воду [105].

При цементировании обсадных колонн в условиях малых зазоров недостатками данного состава являются высокие значения реологических свойств (пластическая вязкость и динамическое напряжение сдвига) [47]. К недостаткам материала также следует отнести невысокие значения прочности цементного камня при изгибе.

Известно об использовании для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах газоблокирующего тампонажного материала для цементирования горизонтальных скважин с малыми кольцевыми зазорами (патент РФ № 2553807), содержащего портландцемент марки G, микродисперсный цементный комплекс, состоящий из микроцемента, или микрокремнезема, или метакаолина и гидросульфатоалюмината кальция, понизитель фильтрации (водосвязывающий комплекс, состоящий из сополимера винилацетата и этилена, оксиэтилцеллюлозы и модифицированного кремнеорганического реагента), ускоритель сроков схватывания (хлорид кальция или хлорид натрия) и воду [47].

Известен тампонажный состав для цементирования горизонтальных стволов скважин (патент РФ № 2508307), содержащий ПЦТ I G-CC-1, понизитель фильтрации ГИДРОЦЕМ, суперпластификатор (полиэфиркарбоксилат Melflux F или сульфированный меламинформальдегид ЦЕМПЛАСТ МФ), пеногаситель ПОЛИЦЕМ ДФ, минеральную добавку (метакаолин, или Мета-Микс-1, или CONMIX SF1, или MIKRODUR), ускоритель сроков загустевания схватывания хлорид кальция и воду до водоцементного отношения 0,45-0,55 [123].

К недостаткам двух последних тампонажных материалов относятся наличие водоотделения раствора и недостаточно низкие для обеспечения турбулентного режима течения раствора при его продавке в заколонное пространство значения реологических характеристик.

Также известен тампонажный раствор для крепления скважин и боковых стволов с горизонтальными участками (патент РФ № 2588066), в составе которого содержатся портландцемент ПЦТ I-50, глиноземистый

цемент, известь негашеная, песок кварцевый, суперпластификатор С-3, 1 %-ный раствор гидроксиэтилцеллюлозы марки 400, пеногаситель Пента-465 и воду [122].

Недостатком материала является заметный рост консистенции раствора уже через 60 минут после его приготовления. Наличие в составе тампонажного материала крупнодисперсного кварцевого песка (размер частиц до 0,63 мм) приведет к резкому снижению седиментационной стабильности получаемого раствора, в особенности в наклонном и горизонтальном участках ствола скважины.

Существенным недостатком большинства известных составов, в которых в качестве вяжущей основы используется портландцемент, является сложность обеспечить плотный контакт сформированного цементного камня с огибающей его обсадной колонной в межколонном пространстве и с породой стенок в открытом стволе скважины в интервалах низкопроницаемых горных пород, т.е. в условиях отсутствия свободного доступа к нему воды, что повышает вероятность развития усадочных деформаций в формирующемся цементном камне [68].

В таблице 4.2 приведены значения показателей технологических свойств тампонажного материала на основе ПЦТ I-G по результатам лабораторных исследований по ГОСТ 1581-96 и тампонажных материалов по данным патентов РФ [47, 105, 122, 123].

Из практики применения таких тампонажных растворов на основе портландцемента при цементировании обсадных колонн в боковых стволах известно, что необходимое качество формируемой крепи не обеспечивается, что приводит к отсутствию герметичности заколонного пространства.

Кроме того, использование этих портландцементных материалов при цементировании обсадных колонн в интервалах водорастворимых солей будет приводить к растворению последних и образованию каналов на границе стенки скважины и цементного камня, которые будут являться путями для миграции скважинных флюидов [4, 18, 57, 68].

Можно сделать вывод о том, что ни один из вышеперечисленных материалов в полной степени не удовлетворяет ранее сформулированным требованиям. Следовательно, требуется разработка нового состава, который бы в полной мере отвечал этим требованиям и мог бы гарантированно обеспечивать формирование долговечной герметичной крепи в боковых стволах нефтяных скважин на месторождениях углеводородов в Восточной Сибири.

Таблица 4.2 – Значения показателей технологических свойств раствора-камня тампонажных материалов для крепления боковых стволов

№ п/п	Тампонажный материал	Температура испытания, °С	Тампонажный раствор										Цементный камень (2 суток)	
			плотность, кг/м ³	растекаемость, мм	водоотделение, %	показатель фильтраогдаци (ΔР=0,7 МПа), см ³ /30 мин.	пластическая вязкость, МПа·с	динамическое напряжение сдвига, дПа	статическое напряжение сдвига (10 с/10 мин), дПа	консистенция через 10/60 минут, Вс	время загустевания до 50Вс, ч-мин	сроки схватывания, начало/конец, ч-мин	предел прочности при изгибе, МПа	предел прочности сцепления с отгибающей металлической поверхностью, МПа
1	на основе ПЦТ I-G (в/ц 0,44)	22	1900	245	2,0	не регулируется	89,5	152,4	56,1/100,2	6/15	5-30	8-40/9-50	4,9	0
2	по патенту РФ №2360940	22	1750... 1900	210... 250	0	12...85	-	-	-	-	-	-	3,9...6,2	2,0...8,2
3	по патенту РФ №2553807	22	1820... 1890	-	0...0,5	26...80	125...197	65...205	30,5...51/ 87-117	-	-	3-50...6-25/ 4-15...7-20	5,1...6,9	1,6...3,7
4	по патенту РФ №2508307	22	1850... 1900	230... 265	0,1	12...91	113...180	58...139	20...105/ 61...133	-	-	-	6,2...8,0	2,8...3,4
5	по патенту РФ №2588066	20	1860... 1870	250	0	-	-	-	-	8...9/ 13...14	5-40... 5-50	7-40...7-50/ 8-40	4,2...4,6	1,53...1,65

Примечание: «-» - нет данных.

4.4. Обоснование выбора компонентов тампонажного материала

С наибольшей вероятностью добиться решения задачи можно использованием при проведении цементировочных работ тампонажных материалов на основе магнезиального вяжущего [83, 115, 126, 131, 132].

Предпосылками к использованию магнезиальных тампонажных материалов (МТМ) являются:

- уникальная для тампонажных растворов реологическая модель раствора (низкие значения динамического напряжения сдвига) [10];
- очень низкие значения показателя фильтратоотдачи цементного раствора, соответствующие значениям фильтратоотдачи хорошо стабилизированных буровых растворов;
- низкие значения расолоотделения (водоотделения);
- высокие значения прочностных свойств формирующегося цементного камня.

Первостепенной целью был выбор и обоснование основной вяжущей составляющей сухой смеси магнезиального тампонажного материала – порошка оксида магния каустического (ОМК) с физико-химической активностью, обеспечивающей придание приготавливаемому тампонажному раствору заданных значений технологических свойств.

Получение тампонажного раствора с низкими реологическими характеристиками, но при этом седиментационно стабильного, возможно при использовании мелкодисперсного химически активного порошка оксида магния каустического. Применение такого порошка позволит существенно увеличить жидкость-твердое отношение тампонажного материала и тем самым снизить значения реологических характеристик раствора при сохранении удовлетворительной стабильности и высокой прочности получаемого цементного камня. Серьезным обоснованием возможности затворения данного материала при повышенном отношении Ж:Т является тот факт, что твердение хлормагнезиальных цементов происходит при дефиците жидкости затворения.

Для установления требований к свойствам порошка оксида магния каустического для разрабатываемого состава выполнены лабораторные исследования (табл. 4.3), в ходе которых определялись фракционный состав различных порошков, характеризующихся необходимой удельной поверхностью по прибору Т-3 (Товарова), и их химическая вяжущая активность по лимонному числу [67]. Также были определены значения показателей свойств растворов, полученных затворением исследуемых порошков водным раствором хлорида магния плотностью 1270 кг/м^3 при повышенном отношении Ж:Т, равном 1,0.

Таблица 4.3 – Свойства порошков ОМК и растворов на их основе

№ п/п	Свойства порошка ОМК		Свойства раствора			
	удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	лимонное число, с.	плотность, кг/м^3	малая условная вязкость, с.	седиментационная стабильность, кг/м^3	время загустевания, мин
1	550	35	1770	11	61	490
2	799	31	1760	13	33	262
3	1001	22	1745	16	15	137
4	1252	15	1740	23	9	98
5	1499	13,5	1740	38	3	70
6	1865	11	1730	55	0	51

Примечание: Температура испытаний $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Установлено, что для получения растворов с удовлетворительной седиментационной стабильностью необходимо использовать порошки оксида магния каустического с удельной поверхностью более $1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ и лимонным числом менее 22 секунд. В качестве порошка мелкодисперсного оксида магния каустического может быть использован брусит среднеобожженный (БСО), выпускаемый по СТО 59074732-01-2009.

Выбор других функциональных химических реагентов производился с учетом многолетнего (более 45 лет) опыта исследований в НИЛ ТЖБКС составов магниезальных тампонажных растворов для использования их при производстве цементировочных работ различного характера в нефтяных и газовых скважинах на месторождениях с различными горно-геологическими и термобарическими условиями в Пермском крае и Восточной Сибири.

Для придания необходимой седиментационной стабильности разрабатываемому тампонажному материалу предлагается использовать соли трехвалентных металлов. В качестве добавок, создающих в тампонажной системе коллоидно-дисперсные труднорастворимые гидроксиды, были использованы нашедшие применение в нефтегазодобывающей промышленности соли трехвалентных металлов:

- оксихлорид алюминия;
- хлорное железо б-водное;
- сульфат алюминия;
- промышленные отходы, содержащие смеси этих солей.

Стоит отметить, что использование этих добавок приводит к повышению только статического напряжения сдвига тампонажного раствора, при этом сохраняя прежними значения его пластической вязкости и динамического напряжения сдвига.

Ввод в предлагаемый тампонажный материал ТПФН обеспечивает объемное (скелетное) расширение цементного камня, даже в условиях «сухого» разреза и в межколонном пространстве [121].

Применение СПФД позволяет регулировать показатель фильтратоотдачи тампонажного раствора и увеличивать время загустевания его за счет адсорбции фосфатов и образования нерастворимых комплексов на поверхности частиц высокоактивного вяжущего и блокирования их от реакции с водным раствором хлорида магния. При этом одновременно повышается коррозионная стойкость цементного камня и обеспечивается защита обсадных труб от коррозии за счет образования фосфатной пленки на их поверхности. Предварительный помол СПФД до получения порошка с удельной поверхностью не менее $280 \text{ м}^2/\text{кг}$ позволяет вводить его в сухую смесь тампонажного материала и тем самым исключить необходимость выполнения технологических операций по его растворению в жидкости затворения в условиях буровой.

Использование в качестве жидкости затворения водного раствора хлорида магния плотностью 1260-1280 кг/м³ позволяет получить тампонажный раствор с требуемым временем загустевания и сформировать цементный камень высокой прочности, формирующий герметичную кристаллохимическую связь с горными породами и в т.ч. с водорастворимыми солями. В качестве хлорида магния может быть использован магний хлористый шестиводный технический или бишофит.

Для приготовления магниального тампонажного раствора возможно использование следующих компонентов:

1. порошок ОМК по СТО 59074732-01-2009 (для марок БСО) с удельной поверхностью более 1000 м²/кг и лимонным числом менее 22 секунд;
2. натрия триполифосфат по ГОСТ 13493-86;
3. суперфосфат двойной по ГОСТ 16306-80;
4. магний хлористый шестиводный по ГОСТ 55067-2012 или ТУ 2152-002-93524115-2010 с изм. 1, 2, 3;
5. водный раствор бишофита марки А ($\rho \geq 1300$ кг/м³) по ГОСТ 55067-2012, СТО 93522978-03-2010 или ТУ 2152-008-46014250-2011;
6. оксихлорид алюминия по ТУ 2163-368-05795731-2008 марки Б, 2 сорт или по GB 15892-2003;
7. хлорное железо б-водное по ГОСТ 4147-74;
8. сульфат алюминия (алюминий сернокислый) по ГОСТ 12966-85, высший сорт;
9. вода техническая по ГОСТ 23372-2011.

Перечисленные исходные материалы и химические реагенты, входящие в состав сухой смеси и жидкости для ее затворения, в разной степени влияют на придание тампонажному раствору необходимых свойств. Поэтому для достижения конечной цели – формирования в скважине прочной, герметичной и долговечной крепи – в каждом конкретном случае требуется оптимизация качественного и количественного состава сухой смеси и жидкости затворения.

4.5. Оптимизация состава магниального тампонажного МТМ-БС с регулируемыми реологическими свойствами для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах

Результаты лабораторных исследований по выбору исходных материалов и функциональных реагентов явились основанием для оптимизации состава сухой смеси и жидкости затворения тампонажного материала, отношения количества жидкости затворения к количеству сухой смеси с целью получения оптимального для конкретных горно-геологических условий состава магниального тампонажного материала МТМ-БС.

Выполнение исследований по разработке состава МТМ для крепления боковых стволов проводилось путем проведения нескольких серий экспериментов, в которых последовательно изменяли количество компонентов и способ ввода их в состав материала. Температура испытаний выбрана исходя из значений температуры на забое и значений в процессе проведения цементировочных работ в боковых стволах и при твердения раствора, которая составляла 20 ± 1 °С и 30 ± 1 °С.

Полученные составы МТМ-БС, удовлетворяющие сформулированным требованиям, и значения показателей их технологических свойств приведены в таблицах 4.4 и 4.5.

Таблица 4.4 – Составы магниального тампонажного материала МТМ-БС

№ п/п	Порошок оксида магния каустического			ТПФН, масс. ч.	СПФД, масс. ч.	Структурообразователь*, масс. ч.	Ж:Т	Плотность раствора хлорида магния, кг/м ³
	Удельная поверхность, м ² /кг	Лимонное число, с.	Количество, масс. ч.					
1	1001	22	100	3	2	1	0,8	1260
2	1252	15	100	3,5	2,5	2	0,9	1270
3	1499	13,5	100	4,25	3	3	1,1	1280
4	1001	22	100	3	2	1	0,8	1260
5	1252	15	100	3,5	2,5	2	0,9	1270
6	1499	13,5	100	4,25	3	3	1,1	1280
7	1001	22	100	3	2	1	0,8	1260
8	1252	15	100	3,5	2,5	2	0,9	1270
9	1499	13,5	100	4,25	3	3	1,1	1280

Примечание: *в качестве структурообразователя в опыте в опытах 1-3 – оксихлорид алюминия, в опытах 4-6 – хлорное железо б-водное, в опытах 7-9 – сульфат алюминия.

Таблица 4.5 – Значения показателей технологических свойств составов МТМ-БС

№ опыта из табл. 4.4	Температура испытания, °С	Тампонажный раствор										Цементный камень (2 сут.)					
		плотность, кг/м ³	малая условная вязкость, с.	водоотделение, % (вертикальное/наклон 45°/горизонтальное)	седиментационная стабильность, кг/м ³	показатель фильтратоотдачи, см ³ /30 мин	пластическая вязкость, мПа·с	динамическое напряжение сдвига, дПа	статическое напряжение сдвига (10с/1 мин), дПа	консистенция через 10/60 минут, Вс	время загустевания до 50Вс, ч-мин	сроки схватывания, начало/конец, ч-мин	предел прочности при изгибе, МПа	предел прочности сцепления с отгибающей металлической поверхностью, МПа	предел прочности сцепления с каменной солью, МПа	увеличение объема, %	газопроницаемость, м ² ·10 ⁻⁹
1	20	1790	15	0/0/0	5	16	95,3	13,2	15,3/23,8	6/7	5-20	7-30/7-45	8,5	4,66	7,1	0,93	0,23
	30	-	-	0/0/0	0	14	80,7	10,9	15,3/17,8	6/6	2-38	3-40/3-50	12,0	4,31	-	0,86	-
2	20	1750	15	0/0/0	15	18	99	9,6	10,2/17,8	6/6	5-20	6-20/6-30	7,6	4,16	-	0,83	0,14
	30	-	-	0/0/0	9	17	84,3	9,4	10,2/17,8	5,5/5,5	2-45	3-25/3-35	10,8	3,83	-	0,77	-
3	20	1680	14	0/0/0	20	8	71,6	1,7	10,2/15,3	5,5/5,5	5-46	6-20/6-30	7,4	2,49	-	0,50	0,08
	30	-	-	0/0/0	15	8	61,5	2,0	10,2/15,3	5/5	2-50	4-00/4-10	9,4	2,68	-	0,54	-
4	20	1790	14	0/0/0	5	14	85,2	13,1	10,3/17,8	5/6	5-30	7-20/7-35	7,5	5,13	-	1,03	0,17
	30	-	-	0/0/0	0	13	72,5	11,9	15,3/23,8	5/5	2-33	3-30/3-40	11,0	4,74	-	0,95	-
5	20	1750	14	0/0/0	15	16	91	9,4	10,3/17,8	5/5	5-30	6-10/6-20	6,6	4,58	-	0,92	0,10
	30	-	-	0/0/0	9	15	76,3	9,3	15,3/23,8	4,5/4,5	2-40	3-15/3-25	9,8	4,21	-	0,84	-
6	20	1680	13	0/0/0	20	8	64,6	1,6	10,3/17,8	4,5/4,5	5-36	6-10/6-20	7,0	2,74	7,5	0,55	0,15
	30	-	-	0/0/0	15	9	57,5	2,1	15,3/23,8	5/5	2-45	3-50/4-00	8,4	2,95	-	0,59	-
7	20	1790	15	0/0/0	5	15	93,3	13,9	15,3/23,8	6/7	5-30	7-40/7-55	9,0	4,19	-	0,84	0
	30	-	-	0/0/0	0	15	81,3	12,9	15,3/23,8	6/6	2-48	3-50/4-00	12,5	3,88	-	0,78	-
8	20	1750	16	0/0/0	15	19	98,1	9,9	15,3/23,8	6/6	5-25	6-30/6-40	8,1	3,74	-	0,75	0,04
	30	-	-	0/0/0	9	16	85,3	8,4	15,3/23,8	5,5/5,5	2-55	3-35/3-45	11,3	3,45	-	0,69	-
9	20	1680	16	0/0/0	20	7	74,1	1,5	15,3/23,8	5,5/5,5	5-56	6-30/6-40	7,9	2,24	7,3	0,45	0,06
	30	-	-	0/0/0	15	7	62,9	2,1	15,3/23,8	5/5	3-00	4-10/4-20	9,9	2,41	-	0,48	-

По результатам поиска соотношений использованных исходных компонентов в сухой смеси и жидкости затворения определено, что составы МТМ-БС со значениями показателей свойств, удовлетворяющих требованиям к тампонажному материалу для крепления боковых стволов, могут быть получены при следующем содержании компонентов:

- порошок оксида магния каустического (удельная поверхность – более $1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ и лимонное число – менее 22 секунд) – 100 масс. ч.
- натрия триполифосфат – 3-4,25 масс. ч.
- суперфосфат двойной – 2-3 масс. ч.
- соль трехвалентного металла – 1-3 масс. ч.
- водный раствор хлорида магния плотностью $1260\text{-}1280 \text{ кг/м}^3$ – 80-110 об.ч.

В таком диапазоне изменения содержания компонентов и различий значений их характеристик значения показателей технологических свойств тампонажного материала будут изменяться в широких пределах. Для материалов, планируемых к размещению за обсадной колонной в боковых стволах, крайне важно при их приготовлении гарантированно получать седиментационно стабильный раствор с конкретными заданными значениями реологических характеристик, позволяющими разместить его в заколонном кольцевом пространстве в безаварийном режиме и наиболее полно заместить буровой раствор тампонажным.

С целью оценки комплексного влияния различных факторов на значения реологических свойств раствора МТМ-БС и возможности их регулирования, а также повышения оперативности оптимизации состава материала реализован планируемый экстремальный эксперимент, который в отличие от пассивного эксперимента позволяет получить оптимальные значения параметров оптимизации [2, 13, 22, 48, 49, 84].

Параметрами оптимизации являлись пластическая вязкость, динамическое напряжение сдвига и седиментационная стабильность (С) тампонажного раствора.

Программа эксперимента, представляющая из себя некомпозиционный план второго порядка (Бокса-Бенкена), включала 15 опытов (с тремя в центре плана) для трех факторов на трех уровнях. Основными факторами, оказывающими влияние на параметры оптимизации изучаемой системы, являлись лимонное число порошка оксида магния каустического (x_1), количество оксихлорида алюминия (x_2) и жидкость-твердое отношение (x_3). Уровни и интервалы варьирования факторов выбраны на основе и с учетом априорной информации и представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Уровни и интервалы варьирования факторов

№ п/п	Фактор	Кодовое значение	Интервал варьирования	Уровни факторов		
				-1	0	1
1	Лимонное число порошка оксида магния каустического (ЛЧ), с.	x_1	6	10	13	16
2	Количество оксихлорида алюминия (ОА), масс.ч.	x_2	2	1	2	3
3	Жидкость-твердое отношение	x_3	0,2	0,9	1,0	1,1

При реализации планируемого эксперимента содержание остальных компонентов СТС было постоянным. Матрица планирования с отражением натуральных и кодированных значений факторов, параметров оптимизации и других, полученных при проведении лабораторных исследований величин технологических свойств раствора-камня, представлены в табл. 4.7.

Обработка результатов лабораторных исследований выполнена с использованием специализированного программного обеспечения STATISTICA [23].

Исключив статистически незначимые коэффициенты, получили следующие уравнения регрессии (формулы 4.1-4.3):

$$ПВ=80,08-12,48 \cdot x_1-40,01 \cdot x_3-7,18 \cdot x_3^2+8,43 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (4.1)$$

$$ДНС=9,53-4,79 \cdot x_1+3,18 \cdot x_2-6,64 \cdot x_3 \quad (4.2)$$

$$С=26,75+20,38 \cdot x_1-1,81 \cdot x_1^2-2,38 \cdot x_2+0,94 \cdot x_2^2-23,25 \cdot x_3-1,19 \cdot x_3^2-17,00 \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (4.3)$$

Таблица 4.7 – Матрица планирования и результаты лабораторных исследований

№ п/п	Значения факторов						Параметры оптимизации			Свойства раствора-камня МТМ-БС (Тисп=30 °С)							
	ЛЧ		ОА		Ж:Т		ПВ, сПз	ДНС, дПа	С, кг/м ³	плотность ТР, кг/м ³	малая условная вязкость ТР, с	время загустевания ТР до 50 Вс, мин	сроки схватывания ТР, начало/конец, мин.	статическое напряжение сдвига ТР через 10 с./10 мин.	предел прочности ЦК при изгибе через 2 сут, МПа	предел прочности сцепления ЦК с метал. огиб.	увеличение объема ЦК, %
	кодир.	натур., %	кодир.	натур., %	кодир.	натур.											
1	1	16	1	3	0	1,0	58,5	4,0	44	1700	13	227	296/312	7,7/65,5	9,14	3,03	0,51
2	1	16	-1	1	0	1,0	54,8	12	47	1700	11	190	235/258	7,7/40,4	9,95	3,19	0,53
3	-1	10	1	3	0	1,0	79,8	12	2	1690	21	158	200/223	10,2/70,6	11,36	2,84	0,47
4	-1	10	-1	1	0	1,0	80,0	8,0	10	1690	19	135	162/169	10,2/43,0	12,33	2,79	0,47
5	0	13	0	2	0	1,0	75,0	8,5	25	1695	15	171	212/227	10,2/55,3	10,96	3,63	0,61
6	1	16	0	2	1	1,1	40,5	0,4	91	1665	10	221	343/366	10,2/40,2	8,0	2,29	0,38
7	1	16	0	2	-1	0,9	111	14,1	11	1745	20	182	250/262	15,3/152,4	9,74	4,39	0,73
8	-1	10	0	2	1	1,1	50,3	8,0	15	1655	12	137	150/158	7,7/45,3	12,79	2,18	0,36
9	-1	10	0	2	-1	0,9	154,5	29,2	3	1735	34	101	131/139	15,3/130,5	13,86	2,3	0,38
10	0	13	0	2	0	1,0	75	8,7	24	1695	15	163	204/219	10,2/50,4	11,02	3,65	0,61
11	0	13	1	3	1	1,1	45,8	9,0	45	1660	11	191	223/231	10,2/55,3	10,96	3,63	0,61
12	0	13	1	3	-1	0,9	118,5	19,0	0	1740	26	128	173/181	15,2/85,9	12,88	2,89	0,48
13	0	13	-1	1	1	1,1	47,3	1,0	51	1660	11	173	216/231	7,2/50,6	9,25	3,0	0,50
14	0	13	-1	1	-1	0,9	120,0	9,2	2	1740	27	114	154/162	15,3/101,6	13,18	3,69	0,62
15	0	13	0	2	0	1,0	75,0	9,0	23	1695	15	166	227/235	7,2/51,4	11,17	3,56	0,59

Значимость полученных коэффициентов уравнений регрессий проверялась коэффициентом Стьюдента, адекватность выбора модели – критерием Фишера.

Поскольку в полученных уравнениях значимыми оказались не только линейные эффекты, но и большая часть квадратичных эффектов, а также эффектов взаимодействия, правильность выбора нелинейной модели подтверждается.

Анализируя полученные регрессионные зависимости, можно сделать следующие выводы:

1. Сравнение абсолютных и линейных и квадратичных величин статистически значимых коэффициентов полученных регрессионных зависимостей показывает, что основными факторами, оказывающими наиболее сильное воздействие на пластическую вязкость тампонажного раствора, является лимонное число порошка оксида магния каустического и жидкость-твердое отношение. Влияние содержания оксихлорида алюминия практически не отмечено.

2. Динамическое напряжение сдвига тампонажного раствора находится в линейной зависимости от всех рассмотренных факторов.

3. На седиментационную стабильность тампонажного раствора заметное влияние оказывают все факторы, но более существенное - лимонное число порошка оксида магния каустического и жидкость-твердое отношение.

Полученные регрессионные зависимости были проверены путем проведения лабораторного эксперимента.

Для визуализации степени и характера влияния факторов на пластическую вязкость тампонажного раствора, а также возможности графическим способом интерполяции подобрать состав тампонажного материала с определенным значением параметра оптимизации, регрессионная модель была отражена в виде графика поверхности отклика. На рисунке 4.2 в качестве примера представлен график зависимости седиментационной стабильности тампонажного раствора МТМ-БС от

лимонного числа порошка оксида магния каустического, количества оксихлорида алюминия и жидкость-твердого отношения. Здесь, при построении поверхности отклика значения двух факторов (количество оксихлорида алюминия и жидкость-твердое отношение) варьировались, а значение третьего фактора (лимонное число порошка оксида магния каустического) фиксировалось на основном уровне.

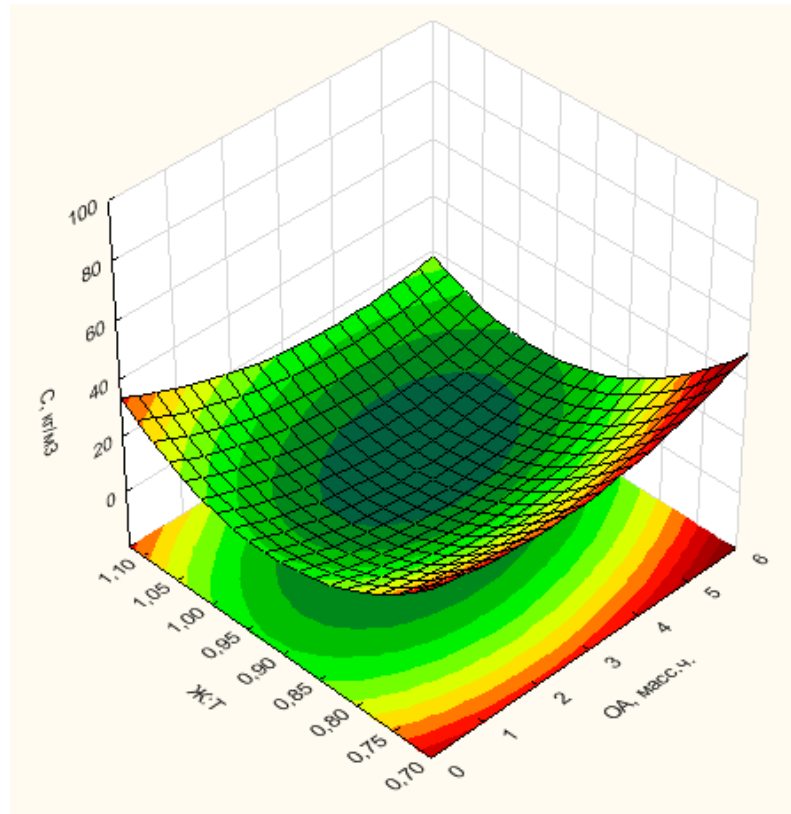


Рисунок 4.2 – График зависимости седиментационной стабильности тампонажного раствора от количества оксихлорида алюминия и жидкость-твердого отношения

Для решения задачи определения оптимального состава была использована обобщенная функция желательности Харрингтона (рис. 4.3). Оптимальным в данном случае считался состав, характеризующийся минимальными значениями пластической вязкости, динамического напряжения сдвига и седиментационной стабильности тампонажного раствора, удовлетворяющий требованиям к тампонажному материалу для крепления боковых стволов.

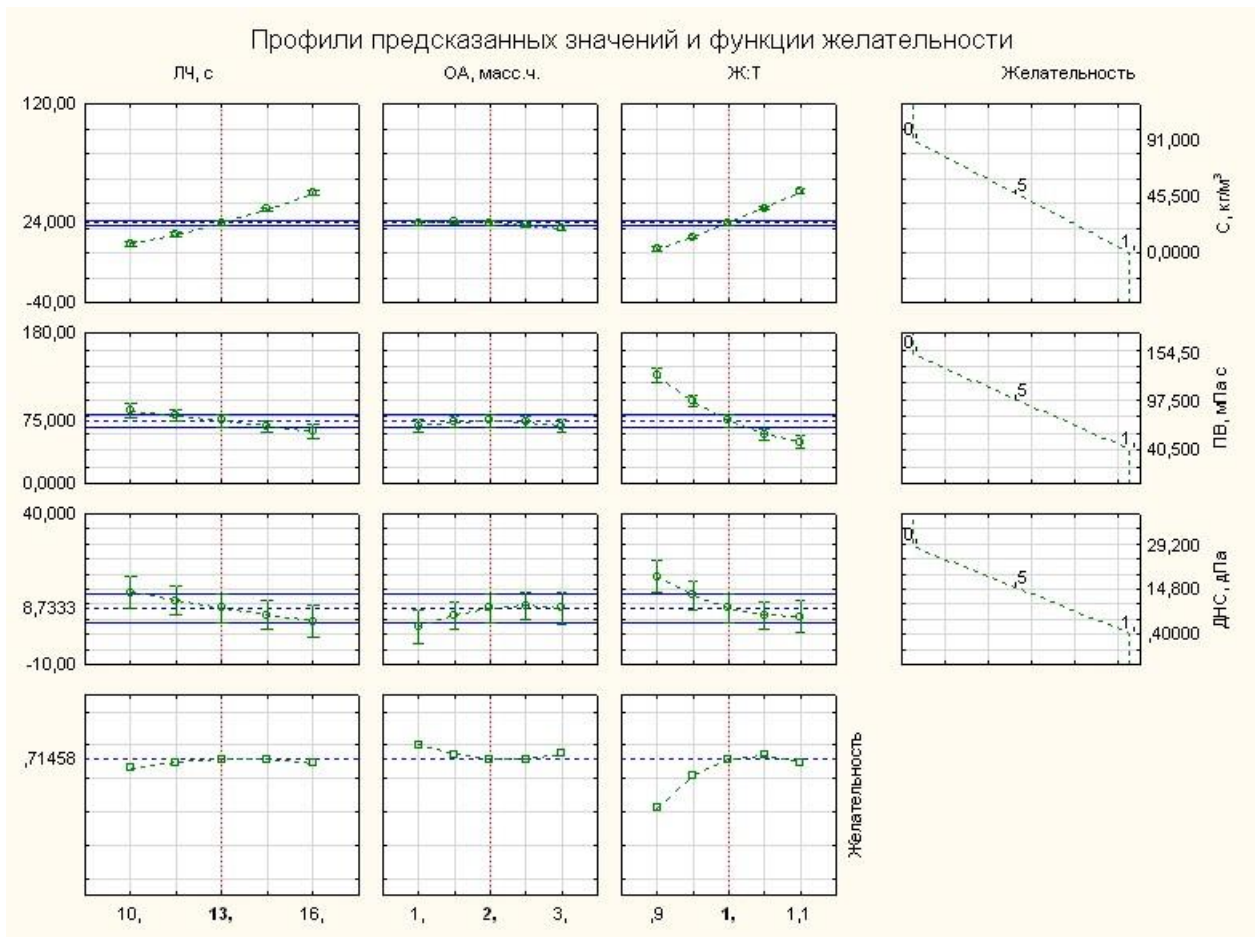


Рисунок 4.3 – Профили предсказанных значений функции желательности для параметров оптимизации

Из графиков видно, что максимальное значение функции желательности 0,71458, соответствующее значениям параметра оптимизации $C=24 \text{ кг/м}^3$, $ПВ=75,0 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, $ДНС=8,7 \text{ дПа}$, достигается при следующих значениях факторов: лимонное число порошка оксида магния каустического – 13 секунд, количество оксихлорида алюминия – 2 масс. ч., отношение Ж:Т – 1,0.

Таким образом, обработка данных планируемого эксперимента позволила получить для параметров оптимизации регрессионные зависимости, с использованием которых можно готовить растворы МТМ-БС с заданными реологическими характеристиками – изменяя количество оксихлорида алюминия, жидкость-твердое отношение и используя порошок оксида магния каустического с требуемой химической вязущей активностью появляется возможность регулировать показатели

реологических свойств и седиментационную стабильность тампонажного раствора МТМ-БС.

Применением такого материала следует ожидать достижение необходимого качества цементирования обсадных колонн в боковых стволах скважин за счет формирования практически непроницаемого расширяющегося цементного камня, характеризующегося сплошностью по всей длине цементируемого интервала, наличием плотного контакта с обсадными трубами и породами стенок скважины во вскрываемом скважиной разрезе, в т. ч. в отложениях водорастворимых солей, в условиях нормальных температур.

4.6. Гидравлические расчеты цементирования

Для определения возможности осуществления цементирования обсадных колонн в боковых стволах нефтяных и газовых скважин при турбулентном режиме течения тампонажного раствора, обеспечивающем наибольшую степень вытеснения технологических жидкостей разработанным тампонажным материалом были выполнены оценочные гидравлические расчеты цементирования для условий Ярактинского нефтегазоконденсатного месторождения.

В проведенных расчетах принято, что вырезка «окна» для строительства бокового ствола из эксплуатационной колонны диаметром 168 мм выполнена на глубине 2000 (длина по стволу 2200 м). Глубина залегания продуктивного пласта 2700 м. Пробуренный длиной 1600 м долотом 142,9 мм боковой ствол обсажен колонной диаметром 114 мм (толщина стенки 7,0 мм), спущенной на бурильных трубах диаметром 89 мм (толщина стенки 8 мм). Максимальный зенитный угол составляет 45°. Цементирование обсадной колонны осуществляется в интервале от кровли продуктивного пласта до головы подвески колонны, т.е. длина цементируемого интервала составляет 1200 м. Коэффициент уширения бокового ствола принят равным 1,1. Свойства бурового раствора, буферной и

продавочной жидкостей, используемых при цементировании обсадной колонны бокового ствола, приведены в таблице 4.8.

Давление гидроразрыва пластов ($P_{ГРП}$) в призабойной зоне скважины было рассчитано по формуле, используемой для условий Ярактинского НГКМ [53]:

$$P_{ГРП} = 0,0108 \cdot H_{пл} + 0,66 \cdot H_{пл} \cdot A_{пл} = 0,0108 \cdot 2700 + 0,66 \cdot 2700 \cdot 0,95 = 46,1 \text{ МПа},$$

где $A_{пл}$ – градиент давления гидроразрыва пласта на глубине $H_{пл}$ на Ярактинском НГКМ.

Допустимое давление в призабойной зоне составляет:

$$P_{доп} = P_{ГРП} / 1,2 = 38,4 \text{ МПа}.$$

В выполненных с использованием программного обеспечения Microsoft Office Excel расчетах были вычислены критические скорости течения ($v_{кр}$) тампонажного раствора при движении его в заколонном пространстве, значения давлений на устье (P_u) и забое ($P_{заб}$) и определены затраты гидравлических мощностей ($N_{гидр}$) для заключительной стадии цементирования.

Таблица 4.8 – Свойства технологических жидкостей

№ п/п	Тип жидкости	Плотность, кг/м ³	Пластическая вязкость, Па·с	Динамическое напряжение сдвига, дПа	Объем, м ³
1	Буровой раствор	1220	0,02	100	35,56
2	Буферная жидкость (вода)	1000	0,001	0	3,0
3	Продавочная жидкость (хлорнатриевый раствор)	1050	0,005	0	25,71

В таблице 4.9 приведены результаты расчетов цементирования с использованием оптимального состава разработанного тампонажного материала и рассмотренных ранее составов на основе ПЦТ (с известными значениями реологических характеристик). Определение указанных

расчетных значений производилось по методикам [65, 78, 83, 138, 151] при критических значениях обобщенного параметра Рейнольдса ($Re_{кр}$), вычисленного по методике [78, 151].

Таблица 4.9 – Результаты гидравлических расчетов цементирования обсадной колонны в боковом стволе

№ п/п	Тип тампонажного материала	Плотность, кг/м ³	Пластическая вязкость, мПа·с	Динамическое напряжение сдвига, дПа	$v_{кр}$, м/с	P_y , МПа	$P_{заб}$, МПа	$N_{гидр}$, кВт
1	МТМ-БС	1695	75,0	8,7	2,57	12,7	21,2	368
2	ТМ на основе ПЦТ I-G	1900	89,5	152,4	3,76	27,3	36,5	1162
3	ТМ по патенту РФ № 2553807	1820	136,0	128,0	5,02	41,2	42,1	2337
4	ТМ по патенту РФ № 2508307	1900	180,0	105,0	5,87	56,3	57,8	3738

Результаты выполненных гидравлических расчетов свидетельствуют, что в заколонном пространстве бокового ствола при турбулентном режиме течения раствора может быть безаварийно (без опасности возникновения гидроразрыва пластов) и при сравнительно невысоких затратах мощности размещен только раствор разработанного тампонажного материала МТМ-БС.

4.7. Выводы по главе

1. Основными особенностями условий крепления боковых стволов в нефтяных скважинах в Восточной Сибири, которые могут негативно сказываться на качестве тампонажных работ и которые необходимо учитывать при выборе состава тампонажного материала, являются наличие отложений водорастворимых солей в геологическом разрезе и малые размеры зазоров между стенками скважины и обсадной колонной.

2. Известные в настоящее время составы тампонажных материалов на основе портландцемента, используемые и предлагаемые для крепления боковых стволов в условиях нормальных температур, не могут быть рекомендованы для использования в Восточной Сибири по причине неудовлетворительных значений показателей реологических характеристик, наличия водоотделения и неспособности формировать контакт с водорастворимыми солями разреза.

3. Для повышения качества крепления боковых стволов в Восточной Сибири разработан магниальный тампонажный материал, вяжущей компонентой которого является высокодисперсный химически активный порошок оксида магния, жидкостью затворения – водный раствор хлорида магния и включающий в составе добавки, направленно регулирующие технологические свойства материала – соль трехвалентных металлов, суперфосфат двойной и триполифосфат натрия.

Использование разработанного материала МТМ-БС позволит существенно улучшить качество тампонажных работ в боковых стволах нефтяных скважин Восточной Сибири, а также в регионах с нормальной температурой геологического разреза и, как следствие:

- исключить заколонные и межпластовые перетоки флюидов на границах его с породами разреза и обсадными трубами;
- повысить надёжность и долговечность работы скважины, в т. ч. при наличии отложений водорастворимых солей во вскрываемом разрезе;
- обеспечить герметичность стыка основной эксплуатационной колонны и колонны бокового ствола в интервале его забурирования;
- снизить вероятность возникновения поглощения тампонажного раствора и засорения продуктивных пластов в результате гидроразрыва пласта в процессе цементирования;
- сократить количество ремонтно-изоляционных работ;
- снизить экологические риски, обусловленные негерметичностью скважин.

Основные выводы и рекомендации

1. Проанализированы особенности реологического поведения магнезиальных тампонажных растворов на основе товарных порошков оксида магния. Установлено, что магнезиальные тампонажные растворы в отличие от портландцементных растворов являются высоковязкими слаботиксотропными системами с длительным индукционным периодом.

2. Разработана методика исследования показателей реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов, комплексно характеризующая их поведение в процессе закачки, размещения в затрубном пространстве и до момента его загустевания.

3. Результаты исследований показали значительное влияние температуры на реологические свойства исследованных магнезиальных тампонажных растворов; давление оказывает влияние в меньшей степени.

4. Определено влияние на реологические свойства магнезиальных растворов добавок химических реагентов, вводимых в состав тампонажных материалов для регулирования различных технологических свойств. С учетом их влияния на реологическую модель магнезиальных тампонажных растворов выявлены наиболее перспективные для дальнейшего использования облегчающие и кольматирующие наполнители. Для добавок фосфатов, обеспечивающих снижение показателя фильтратоотдачи, коррозионную стойкость и регулирование деформационных изменений цементного камня, установлены зависимости реологических свойств от содержания добавки и способа ввода в состав магнезиального тампонажного материала.

5. Выявлено, что эффективными методами регулирования реологических свойств магнезиальных тампонажных растворов являются: изменение жидкость-твёрдого отношения, доли и дисперсности инертного наполнителя в составе сухой смеси, ввод добавок солей трехвалентных металлов, изменение дисперсности порошка вяжущего и интенсивности перемешивания тампонажного раствора при его приготовлении.

6. С использованием наиболее эффективных методов разработан состав магниального тампонажного материала МТМ-БС с требуемыми реологическими свойствами и с возможностью оперативного их регулирования для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах с горизонтальными и наклонными участками на месторождениях углеводородов в Восточной Сибири и других регионах с диапазоном температуры 15-35 °С; с применением методов статистического анализа оптимизировано соотношение компонентов разработанного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аветисов, А.Г. Методы прикладной математики в инженерном деле при строительстве нефтяных и газовых скважин / А.Г. Аветисов, А.И. Булатов, С.А. Шаманов. – М.: ООО “Недра-Бизнесцентр”, 2003. - 239 с.
2. Адлер, Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
3. Адомавичутте, О.Б. О твердении магнезиального цемента, затворенного $MgSO_4$ разной концентрации / О.Б. Адомавичутте, И.В. Яницкий, Б.И. Вектарис // Тр. Лит. ССР. – 1961. – серия Б2 (25). - С. 219-225.
4. Ананьев А.Н. Бурение и крепление скважин в соленосных отложениях / А.Н. Ананьев, Л.И. Векслер, Н.П. Гребенников и др. – М.: ВНИИОЭНГ, 1972. – 124 с.
5. Анисимова, А.В. (Елисеева, А.В.) Исследование влияния волокнистых наполнителей на технологические свойства магнезиальных тампонажных растворов и физико-механические свойства цементного камня / А.В. Анисимова, Г.М. Толкачев // Проблемы геологии и освоения недр: тр. XV Межд. науч. симп. им. акад. М.А. Усова студ. и мол. уч. – Томск, 2011. – С. 237-239.
6. Анисимова, А.В. (Елисеева, А.В.) О возможности использования полевого вискозиметра ВП-5 для определения реологических характеристик магнезиальных тампонажных растворов / А.В. Анисимова, Г.М. Толкачев, А.С. Козлов // Бурение и нефть. – 2014. – № 7-8. – С. 62-64.
7. Анисимова, А.В. (Елисеева, А.В.) Особенности реологических характеристик магнезиальных тампонажных растворов / А.В. Анисимова, Г.М. Толкачев // Нефть и газ – 2016: сб. науч. тр. 70-й юбил. межд. мол. науч. конф. – Москва, 2016. – С. 42-52.
8. Анисимова, А.В. (Елисеева, А.В.) Оценка влияния термобарических условий на реологические свойства магнезиальных тампонажных растворов /

А.В. Анисимова, Г.М. Толкачев, А.С. Козлов // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 1 – С. 48-51.

9. Анисимова, А.В. (Елисеева, А.В.) Разработка тампонажного материала с управляемыми реологическими свойствами для крепления боковых стволов в нефтяных скважинах / А.В. Анисимова // Сб. тезис. XIII Конкурса молодых работников на лучшую научн.-техн. разработку 2017 года. – С. 21-22.

10. Анисимова, А.В. (Елисеева, А.В.) Регулирование показателей реологических свойств магниезальных тампонажных растворов использованием наполнителей различного гранулометрического состава / А.В. Анисимова, Г.М. Толкачев, А.С. Козлов // Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых: матер X Всерос. научн.-техн. конф. – Пермь, 2017. – С. 84-88.

11. Анисимова, А.В. (Елисеева, А.В.) Реологические свойства магниезальных тампонажных растворов с полиакрилонитриловыми волокнами / А.В. Анисимова, Г.М. Толкачев // Научные исследования и инновации. – 2011. – Т. 5. – № 1. – С. 37-39.

12. Ахмадеев, Р.Г. Химия промывочных и тампонажных жидкостей: учебник для ВУЗов / Р.Г. Ахмадеев, В.С. Данюшевский. – М.: Недра. – 1987. – 287 с.

13. Ахназарова, С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – 2 изд., перераб. и доп. – М: Высш. шк., – 1985. – 327 с.

14. Ашрафьян, М.О. Повышение качества разобщения пластов в глубоких скважинах / М.О. Ашрафьян. – М., Недра, 1982. – 152 с.

15. Ашрафьян, М.О. Совершенствование технологии цементирования боковых стволов и скважин малого диаметра / М.О. Ашрафьян, А.В. Кривошей // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2007. – № 3. – С. 34-37.

16. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
17. Байков, А.А. Собрание трудов / А.А. Байков. АН СССР. М.-Л.: 1948. – Т.5. — С. 34-38.
18. Бакшутов, В.С. Минерализованные тампонажные растворы для цементирования скважин в сложных условиях / В.С. Бакшутов. – М., Недра, 1986. – 272 с.
19. Бездробный, О.И. Справочное руководство по цементировочному оборудованию / О.И. Бездробный, А.И. Булатов, В.Д. Барановский и др. – М.: Недра, 1979. – 202 с.
20. Белов, В.В. Компьютерная реализация решения научно-технических и образовательных задач: учебное пособие / В.В. Белов, И.В. Образцов, В.К. Иванов и др. // Тверь: ТвГТУ, 2015. 108 с.
21. Бережной, А.И. Электрические и механические методы воздействия при цементировании скважин / А.И. Бережной, П.Я. Зельцер, А.Г. Муха. - М.: Недра, - 1976, - 183 с.
22. Бондарь, А.Г. Математическое моделирование в химической технологии / А.Г. Бондарь. – Киев: Вища школа, 1973. – 280 с.
23. Боровиков, В.П. Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA. Учебное пособие для ВУЗов / В.П. Боровиков. – М.: Горячая линия – Телеком, 2013. – 288 с.
24. Бочаров, В.К. Исследование и разработка технологии получения водостойкого магнезиального цемента на основе каустического доломита: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.К. Бочаров. – Харьков, 1970. – 24 с.
25. Будников, П.П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / П.П. Будников, Л.Б. Хорошавин. – М.: Металлургия, 1971. – 192 с.
26. Будников, П.П. Реакция в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с.

27. Булатов, А.И. Основы физикохимии промывочных жидкостей и тампонажных растворов / А.И. Булатов, В.И. Рябченко, С.С. Сухарев. – М.: Недра, 1968. - 176 с.
28. Булатов, А.И. Регулирование технологических показателей тампонажных растворов / А.И. Булатов, Н.А. Мариампольский. – М.: Недра, 1988. – 224 с.
29. Булатов, А.И. Реометрия вязко-пластичных жидкостей – глинистых и цементных растворов (ч. 2) / А.И. Булатов // Бурение и нефть. – №4. – 2016. – С. 10-12.
30. Булатов, А.И. Справочник по креплению нефтяных и газовых скважин / А.И. Булатов, В.Б. Измайлов, В.И. Крылов. – М.: Недра, 1981. – 240 с.
31. Булатов, А.И. Тампонажные материалы и технология цементирования скважин / А.И. Булатов. – М.: Недра, 1977. – 325 с.
32. Булатов, А.И. Тампонажные материалы: учебное пособие для / А.И. Булатов, В.С. Данюшевский. – М.: Недра. – 1987. – 280 с.
33. Булатов, А.И. Управление физико-механическими свойствами тампонажных систем / А.И. Булатов. – М.: Недра, 1976. – 248 с.
34. Бутт, Ю.М. Справочник по химии цемента / Ю.М. Бутт, Б.В. Волконский, Г.Б. Егоров и др. // под Ред. В.Б. Волконского, Л.Г. Судакаса. – Л.: Стройиздат, 1980. – 224 с.
35. Бухман, Ю.А. Определение реологических характеристик цементных тампонажных растворов методами капиллярной и ротационной реометрии: автореф. дисс. ... канд. техн. Наук / Ю.А. Бухман. – М., 1975. – 24 с.
36. Вайвад, А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества / А.Я. Вайвад. – Рига: Изд. «Зинантие», 1971. – 315 с.
37. Василик, П.Г. Применение волокон в сухих строительных смесях / П.Г. Василик, И.В. Голубев // Строительные материалы. – 2002. – № 9. – С. 26-27.
38. Ведь, Е.И. Изучение продуктов твердения водостойкого хлоридного цемента на основе каустического доломита и алюмо и железофосфатных

добавок / Е.И. Ведь, В.К. Бочаров, Е.Ф. Жаров // Журнал прикладной химии. – 1975. – Т. 48. – № 12. – С. 2607-2611.

39. Виноградов, Б.Н. Сырьевая база промышленности вяжущих веществ СССР. – М: Недра, 1971. – 324 с.

40. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.-Л.: Госхимиздат, 1951. – 476 с.

41. Выродов, И.П. К вопросу о твердении хлормagneзиальных цементов. И.П. Выродов, А.Г. Бергман // Журнал прикладной химии. – 1958. – Т. 31 (1). – С. 19-25.

42. Выродов, И.П. К вопросу о твердении хлормagneзиальных цементов / И.П. Выродов // Журнал прикладной химии. – 1960. – Т. 32(3). – С. 716-723.

43. Выродов, И.П. О структурообразовании магнезиальных цементов / И.П. Выродов // Журнал прикладной химии. – 1960. – Т. 33(11). – С. 2399-2404.

44. Выродов, И.П. О структурообразовании хлормagneзиальных цементов / И.П. Выродов // Журнал прикладной химии. – 1960. – Т. 32(4). – С. 716-723.

45. Гаджиев, С.Г. Обоснование реологической модели утяжеленных буровых растворов на углеводородной основе для гидравлических расчетов / С.Г. Гаджиев, И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев и др. // Бурение и нефть. – 2017. – № 7-8. – С. 66-71.

46. Газизов, Х.В. Опыт применения тампонажных материалов с расширяющимися свойствами при цементировании боковых стволов / Х.В. Газизов, Е.Л. Маликов, К.А. Перескоков // Бурение и нефть. – 2012. – № 1. – С. 38-39.

47. Газоблокирующий тампонажный материал для цементирования горизонтальных скважин с малыми кольцевыми зазорам: пат. № 2553807 Рос. Федерация / Ильясов С. Е., Окроелидзе Г. В., Кудимов И. А. и др. – № 2014110743/03 заявл. 19.03.14; опубл. 20.06.15. Бюл. № 17. – 9 с.

48. Ганджумян Р.А. Математическая статистика в разведочном бурении: справочное пособие / Р.А. Ганджумян. – М.: Недра, 1990. – 218 с.

49. Гартман, Т.Н. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: Учеб. Пособие для ВУЗов / Т.Н. Гартман, Д.В. Клушин. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 416 с.
50. Гасан-Заде, Н.А. Некоторые вопросы гидравлики цементных растворов / Н.А. Гасан-Заде // Труды конференции по вопросам технологии цементирования скважин ВНИИОЭНГ. – Москва, 1970.
51. Гилязов, Р.М. Разработка и совершенствование технологий строительства нефтяных скважин с боковыми стволами: дис. ... д-ра техн. Наук / Р.М. Гилязов. – Уфа, 2003. – 242 с.
52. Голышко-Вольфсон, С.Л. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий / С.Л. Голышко-Вольфсон, М.М. Сычев, Л.Г. Судакас и др. – Л.: Химия. – 1968. – 192 с.
53. Групповой рабочий проект на строительство эксплуатационных скважин на Ярактинском НГКМ (нефтяная часть). – Ижевск: ООО «Геотех-КС», 2009. – Т. 1, Кн. 1, 2.
54. Данюшевский, В.С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов / В.С. Данюшевский. – М.: Недра, 1978. – 293 с.
55. Данюшевский, В.С. Справочное руководство по тампонажным материалам – 2-е изд., перераб. и доп. / В.С. Данюшевский, Р.М. Алиев, И.Ф. Толстых – М.: Недра, 1987. – 373 с.
56. Детков, В.П. Цементирование наклонных скважин / В.П. Детков. – М.: Недра, 1978. – 247 с.
57. Долгих, Л.Н. Исследование сцепления цементного камня магниезальных вяжущих с минеральными солями и металлом / Л.Н. Долгих, А.М. Шилов, А.М. Поплаухин // Бурение и эксплуатация нефтяных и газовых скважин: сб. науч. тр. – Пермь, 1976. – № 181.
58. Евдокимов, И.Н. «Наножидкости» и «умные жидкости» в технологиях разработки нефтегазовых месторождений: Учебное пособие для вузов / И.Н. Евдокимов. – М.: Недра, 2016. – 247 с.

59. Ефремов, И.Ф. Периодические коллоидные структуры / И.Ф. Ефремов. – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
60. Жигач, К.Ф. О методике определения реологических свойств буровых растворов на ротационном вискозиметре / К.Ф. Жигач, Н.М. Касьянов // Нефть и газ: известия ВУЗов. – 1964. – №12.
61. Журавлев, В.Ф. Химия вяжущих веществ / В.Ф. Журавлев. – М.-Л.: Госхимиздат, 1951. – 208 с.
62. Заикин, И.П. Реконструкция скважин методом бурения боковых стволов в ОАО «НК «РОСНЕФТЬ» / И.П. Заикин, К.В. Кемпф // Вестник Ассоциации буровых подрядчиков. – 2009. - № 3. – С. 2-3.
63. Зайцев, И.Д. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справ. изд. / И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев - М.: Химия, 1988. - 416 с.
64. Зуев, В.В. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных / В.В. Зуев, В.Н. Поцелуева, Ю.Д. Гончаров. – Спб., 2008. – 139 с.
65. Иогансен, К.В. Спутник буровика: Справочник. — 3-е изд., перераб. и доп. / К.В. Иогансен — М.: Недра, 1990. — 303 с.
66. Кайнарский И.С. Основные огнеупоры / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева. — М., Металлургия, 1974. — 367 с.
67. Кальцинированный оксид магния: пат. № 2159752 Рос. Федерация / Чукалай А.М., Коптелов В.Н., Шатилов О.Ф., Дмитриенко Ю.А., Новиков Е.П. – № 96121693/03; заявл. 01.11.1996; опубл. 27.11.00. Бюл. № 33. – 8 с.
68. Каримов, Н.Х. Разработка рецептур и применение расширяющихся тампонажных цементов / Н.Х. Каримов, В.С. Данюшевский, Ш.М. Рахимбаев // М.: ВНИИОЭНГ, 1980. – 51 с.
69. Касторных, Л.И. Добавки в бетоны и строительные растворы. Учебно-справочное пособие / Л.И. Касторных. – Ростов н/д.: Феникс, 2005. – 221 с.
70. Кистер, Э.Г. Химическая обработка буровых растворов / Э.Г. Кистер. – М.: Недра, 1972. – 392 с.

71. Климашкин, И.И. Исследование процессов коагуляционного структурообразования и закономерностей его регулирования в тампонажных цементных растворах для крепления призабойных зон газовых скважин / Дис. ...канд. техн. Наук / И.И. Климашкин. – Уфа, 1979. – 161 с.
72. Копейкин, В.А. Материалы на основе металлофосфатов / В.А., Копейкин, А.П. Петрова, И.Л. Рашкован. – М.: Химия, 1976. – 200 с.
73. Корнеев, В.И. Особобыстротвердеющее магниезиальное вяжущее. Часть 1 / В.И. Корнеев, А.П. Сизоненко, И.Н. Медведева, Е.П. Новиков // Цемент. – 1997. – № 2. – С. 25-28.
74. Крамар, Л.Я. Обжиг бруситовой породы для получения магниезиального вяжущего строительного назначения / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных // Популярное бетоноведение. – 2009. – Вып. 5-31. – С. 47-50.
75. Крамар, Л.Я. Особенности твердения магниезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов // Цемент и его применение. – 2006. – № 5. – С. 58-61.
76. Круглицкий, Н.Н. Физико-химическая механика цементно-полимерных композиций / Н.Н. Круглицкий, Г.П. Бойко. – Киев: Наукова думка, 1981. – 239 с.
77. Леонов, Е.Г. Гидравлика стандартного полевого вискозиметра СПВ-5. Определение на нем реологических свойств буровых промывочных жидкостей / Е.Г. Леонов, А.Н. Костюченко // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2013. – № 4. – С. 23-27.
78. Леонов, Е.Г. Гидроаэромеханика в бурении: Учебник для вузов / Е.Г. Леонов, В.И. Исаев. – М.: Недра, 1987. – 304 с.
79. Литвишко, В.Г. К вопросу исследования реологических свойств цементных растворов / В.Г. Литвишко // Труды ВНИИНГП. – Волгоград, 1967. – Вып. 11.
80. Литвишко, В.Г. О снижении гидравлических сопротивлений при цементировании скважин / В.Г. Литвишко, В.И. Пустовалов // Нефтяная и газовая промышленность. – 1975. - № 3. – с. 18-20.

81. Лядова, Н.А. Опыт строительства многоствольных скважин / Н.А. Лядова, С.Е. Ильясов, Г.В. Окроелидзе и др. // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 3. – с. 58-60.
82. Магнезиальный цемент: а.с. № 337365 Рос. Федерация / Ведь Е.И., Блудов Б.Ф., Пивень Н.И. – № 1481309/29-33; заявл. 28.09.1970; опубл. 05.05.72, Бюл. № 15.
83. Маковей, Н. Гидравлика бурения. Пер. с румын. / Н. Маковей. – М.: Недра, 1986. – 526 с.
84. Малимон, М.В. Математико-информационная поддержка принятия решений при оптимизации рецептур магнезиальных тампонажных материалов для цементированья обсадных колонн / М.В. Малимон, А.Г. Шумихин, А.В. Анисимова (А.В. Елисеева), А.С. Козлов // Нефтяное хозяйство. – 2015. – № 3. – С. 17-19.
85. Мирзаджанзаде, А.Х. Гидравлика в бурении и цементировании нефтяных и газовых скважин / А.Х. Мирзаджанзаде, А.К. Караев, С.А. Ширинзаде. – М.: Недра, 1977. – 230 с.
86. Мирзаджанзаде, А.Х. Повышение качества цементированья нефтяных и газовых скважин / А.Х. Мирзаджанзаде, В.И. Мищевич, Н.М. Титков и др. – М.: Недра, 1975. – 232 с.
87. Мирзаджанзаде, А.Х. Применение статистических методов расчета в буровой гидравлике / А.Х. Мирзаджанзаде, В.Д. Барановский, С.А. Ширинзаде // Бурение: обзорная информация. – М.: ВНИИОЭНГ, 1978. – 52 с.
88. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1971. – 224 с.
89. Мыслюк, М.А. О построении уравнений состояния реологических свойств тампонажных растворов / М.А. Мыслюк // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2008. – № 6. – С. 38-41.

90. Наталенко, А.Е. Основные направления развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление / А.Е. Наталенко, В.А. Пак, А.П. Ставский. – 2015. – №1. – С. 2-8.
91. Нейман, Р.Э. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ): Учеб. пособие для вузов / Р.Э. Нейман. — М.: Высшая школа. 1971. — 176 с.
92. Непримеров, А.Ф. Исследование эффективности восстановления водонепроницаемости защитной толщии калийных рудников, нарушенной буровыми скважинами на примере Верхнекамского калийного месторождения // Дис. ...канд. техн. наук / А.Ф. Непримеров. – Л., 1972. – 175 с.
93. Никульшин, О.В. «Магнезит»: завод, комбинат, группа / О.В. Никульшин. – М.: ООО «Группа «Магнезит», 2011. – 352 с.
94. Парфирьев, В.А. Анализ строительства нефтяных скважин в осложненных условиях на месторождениях Восточной Сибири / В.А. Парфирьев, С.А. Палеев, Ю.В. Ваганов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2016. – № 6. – С. 97-100.
95. Пащенко, А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – Киев: Вища школа, 1975. – 440 с.
96. Перепелицын, В.А. Исследование вещественного состава каустической магнезитовой пыли / В.А. Перепелицын, Т.В. Долгих, К.В. Симонов // Огнеупоры. – 1970. – № 9. – С. 47-54.
97. Петухова, Г.М. Фазовый состав оксисульфатного цемента // Сб. Вопросы современного строительства и архитектуры / Г.М. Петухова. – Киев: Будивельник, 1964. – С. 135-139.
98. Пирогов, А.А. Воздушно-твердеющие высокоогнеупорные магнезиальные бетоны на периклазовом цементе / А.А. Пирогов // Жароупорные бетон и железобетон в строительстве: труды Всесоюзн. совещ. - М.: Госстройиздат, 1962. - С. 5666.

99. Плотников, В.В. Химия вяжущих материалов и бетонов. Справочник: Учебное пособие / В.В. Плотников. – М.: Издательство АСВ, 2015. – 400 с.
100. Подгорнов, В.М. Практикум по заканчиванию скважин: учебное пособие для ВУЗов / В.М. Подгорнов, И.А. Ведищев. – М.: Недра, 1983. – 256 с.
101. Полак, А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих / А.Ф. Полак. – М.: Стройиздат, 1965. – 208 с.
102. Правила промышленной безопасности при освоении месторождений нефти на площадях залегания калийных солей. Утв. Постановлением Гостгортехнадзора России от 04.02.2000 г. № 8. – М. 2002.
103. Рамачандран, В.С. Добавки в бетон: справ. пособие / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, М. Коллепарди и др.; пер. с англ. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
104. Раствор тампонажный. Методы испытаний / ОСТ 39-051-77. – М., 1978.
105. Расширяющийся тампонажный материал: пат. № 2360940 Рос Федерация / Кузнецова О.Г., Фефелов Ю.В., Ильясов С.Е. и др. – № 2007141694/03; заявл. 09.11.2007; опубл. 10.07.09. Бюл. № 19. – 7 с.
106. Ратинов, Б.В. Химия в строительстве / Б.В. Ратинов, Ф.М. Иванов. – М.: Стройиздат, 1968. – 220 с.
107. Рахимкулов, Р.Ш. Некоторые вопросы реологии цементных растворов // Цементные растворы для крепления глубоких скважин: семинары ВНИИБТ / Р.Ш. Рахимкулов. – М.: Недра, 1962. – Вып. 2. – С. 59-67
108. Рахимбаев, Ш.М. О реологической модели тампонажных цементных суспензий с добавками / Ш.М. Рахимбаев // Известия А.Н. Таджикской ССР, Объединение физико-математических и геолого-химических наук. – 1973. – № 1 (47).
109. Ребиндер, П.А. Исследование химического взаимодействия окиси магния с растворами хлористого магния различных концентраций / П.А. Ребиндер, Е.С. Соловьева, Б.И. Смирнов и др. // Журнал прикладной химии. – 1967. – Т. 40. – Вып. 3. – С. 505-515.

110. Рогачева, И.Н. Исследования и разработки в области технологии магнезиального цемента // Дис. ...канд. техн. наук / И.Н. Рогачева. – Харьков, 1975. – 161 с.
111. Романов, Ю.В. Исследование и разработка рациональной технологии бурения многопластовых калийных месторождений в осложненных условиях (на примере Эльтона) // Дис. ...канд. техн. наук / Ю.В. Романов. – М., 1977. – 134 с.
112. Рябова, Л.И. Тампонажные растворы с реагентами для крепления боковых стволов / Л.И. Рябова // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2006. – № 11. – С. 38-41.
113. Сборник нормативных документов, регламентирующих порядок строительства глубоких скважин при освоении нефтяных месторождений на площади залегания калийных солей Верхнекамского месторождения (Пермский край) / Мин-во образования и науки Российской Федерации, Перм. нац. исслед. политехн. ун-т, ООО «Лукойл – Пермь». – Пермь, 2016. – 258 с.
114. Скоробогатов, В.А. Енисей-Ленская мегапровинция: формирование, размещение и прогнозирование месторождений углеводородов / В.А. Скоробогатов // Геология нефти и газа. – 2017. – № 3. – С. 3-17.
115. Скорогонов, М.С. Оптимизация составов магнезиальных тампонажных материалов с использованием регрессионных зависимостей / М.С. Скорогонов, А.С. Козлов, А.В. Анисимова (А.В. Елисеева) и др. // Международный Научный Институт "Educatio". – 2014. – № 5. – ч. 3. – С. 130-133.
116. Соловьева, Е.С. Физико-химические особенности твердения магнезиального цемента / Е.С. Соловьева, Б.И. Смирнов, Е.Е. Сегалова, П.А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – 1968. – Т. 30. – Вып. 5 – С. 754-759.
117. Спирина, О.В. Анализ качества строительства поисковых скважин в Восточной Сибири / О.В. Спирина, Ю.В. Ваганов // Бурение и нефть. – 2014. – № 9. – С. 42-43.

118. Стрелков, М.И. Изменение истинного состава жидкой фазы при твердении вяжущих веществ и механизм их затвердевания / М.И. Стрелков // Труды по химии и технологии силикатов. – М.: Госстройиздат, 1956.
119. Сычев, М.М. Неорганические клеи / М.М. Сычев. – 2-е изд. перераб. и дополн. – Л.: Химия. – 1986. – 152 с.
120. Сычев, М.М. Твердение вяжущих веществ / М.М. Сычев – Л.: Стройиздат, 1974. – 80 с.
121. Тампонажный материал и способ его приготовления: пат. № 2295554 Рос. Федерация / Г.М. Толкачев, А.С. Козлов, А.М. Шилов – № 2006103165/03; заявл. 03.02.2006; опубл. 20.03.07. Бюл. № 8. – 9 с.
122. Тампонажный раствор для крепления скважин и боковых стволов с горизонтальными участками: пат. № 2588066 Рос. Федерация / Кожевников Е. В., Николаев Н.И., Силян А.С. и др. – № 2015115110/03; заявл. 21.04.2015; опубл. 27.06.16. Бюл. № 18. – 6 с.
123. Тампонажный состав для цементирования горизонтальных стволов скважин: пат. № 2508307 Рос. Федерация / Ильясов С.Е., Окроелидзе Г.В., Чугаева О.А. и др. – № 2012121675/03; заявл. 25.05.2012.; опубл. 27.02.14. Бюл. № 6. – 10 с.
124. Таукчи, В.Н. Порошки для производства огнеупоров / В.Н. Таукчи – М.: Металлургия, 1975. – 80 с.
125. Толкачев, Г.М. Магнезиальный тампонажный материал как альтернатива портландцементным тампонажным составам для повышения качества крепления скважин на Верхнечонском НГКМ / Г.М. Толкачев, А.С. Козлов, А.В. Анисимова (А.В. Елисеева), А.М. Пастухов // Бурение и нефть. – 2012. – № 12. – С. 32-37.
126. Толкачев, Г.М. Опыт использования магнезиальных тампонажных материалов при цементировании обсадных колонн в солесодержащем геологическом разрезе месторождений углеводородов Восточной Сибири / Г.М. Толкачев, А.С. Козлов, А.В. Анисимова (А.В. Елисеева) и

др. // EarthDoc. URL:

<http://earthdoc.eage.org/publication/publicationdetails/?publication=77335>

127. Толкачев, Г.М. Опыт решения проблем комплексного освоения территориально совмещенных месторождений водорастворимых калийно-магниевых солей и углеводородов / Г.М. Толкачев, А.С. Козлов, А.М. Шилов, А.В. Анисимова (А.В. Елисеева) // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: материалы межд. конф. – Бишкек (Киргизия), 2015. – С. 160-161.

128. Толкачев, Г.М. Перспективы использования магнезиальных тампонажных материалов при освоении недр подземными горными выработками / Г.М. Толкачев, А.С. Козлов, А.М. Шилов, А.В. Анисимова (А.В. Елисеева) // Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 187-189.

129. Толкачев, Г.М. Повышение тиксотропных свойств растворов магнезиальных тампонажных материалов / Г.М. Толкачев, А.В. Анисимова (А.В. Елисеева), А.М. Шилов // Нефтепромысловая химия: матер. I межд. науч.-практ. конф. – Москва, 2014. – С. 6-9.

130. Толкачев, Г.М. Порошок бруситовый каустический как альтернатива порошку магнезитовому каустическому для приготовления магнезиальных тампонажных материалов при цементировании обсадных колонн в отложениях легкорастворимых солей / Г.М. Толкачев, А.М. Шилов, А.С. Козлов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2005. – № 9-10. – С. 68-71.

131. Толкачев, Г.М. Применение магнезиальных цементов при бурении скважин и добыче нефти / Г.М. Толкачев, Ю.А. Дулепов, А.М. Шилов и др. – М: Изд. ЦП НТО НГП им. академика И.М. Губкина, 1987. – 45 с.

132. Толкачев, Г.М. Применение магнезиальных цементов при креплении глубоких нефтяных и газовых скважин / Г.М. Толкачев, А.С. Козлов, А.В.

- Анисимова (А.В. Елисеева) и др.// SWorld: сб. науч. тр. – Одесса: КУПРИЕНКО СВ, 2013. – № 3. – Т.14. – С. 28-34.
133. Толкачев, Г.М. Расширяющийся известняково-магнезиальный тампонажный материал для крепления технических колонн в скважинах на территории ВКМКС / Г.М. Толкачев, А.М. Шилов, А.С. Козлов и др.// Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2000. – Т. 2. – № 4. – С. 84-87.
134. Толкачев, Г.М. Тампонажные смеси для изоляции зон поглощения промывочной жидкости / Г.М. Толкачев, А.М. Шилов // Бурение и эксплуатация нефтяных и газовых скважин: сб. науч. тр. – Пермь, 1976. – № 181. – С. 26-29.
135. Толстогузов, В.Б. Неорганические полимеры / В.Б. Толстогузов – М.: Наука, 1967. – 190 с.
136. Тухбиев, Р.Ф. Методы строительства боковых стволов для восстановления скважин из бездействия на примере различных месторождений РФ / Р.Ф. Тухбиев, Р.А. Кемалов // Научный электронный архив. URL: <http://econf.rae.ru/article/10591> (дата обращения: 13.08.2017).
137. Ушеров-Маршак, А.В. Методологические аспекты современной технологии бетона / А.В. Ушеров-Маршак, Т.В. Бабаевская, Марек Циак // Бетон и железобетон. – 2002. – № 1. – С. 5-7.
138. Шадрин, Л.Н. Регулирование свойств тампонажных растворов при цементировании скважин / Л.Н. Шадрин. – М.: Недра, 1969. – 240 с.
139. Шелягин, В.В. Магнезиальный цемент / В.В. Шелягин. – М-Л: Госстройиздат. – 1933. – 198 с.
140. Шищенко, Р.И. Практическая гидравлика в бурении / Р.И. Шищенко, Б.И. Есьман. – М.: Недра, 1966 – 320 с.
141. Эдер, Л.В. Ключевые тенденции развития нефтяного комплекса России / Л.В. Эдер // ИНТЭРЭКСПО ГЕО-СИБИРЬ. – 2017. – Т. 1. – № 1. – С. 215-218.

142. Эдер, Л.В. Нефтегазовый комплекс Восточной Сибири и Дальнего Востока: тенденции, проблемы, современное состояние / Л.В. Эдер, И.В. Филимонова, С.А. Моисеев // Бурение и нефть. – 2015. – № 12. – С. 3-12.
143. Юнг, В.Н. Основы технологии вяжущих веществ / В.Н. Юнг – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам. 1951. — 548 с.
144. Anisimova, A.V. (Eliseeva, A.V.) Investigation into Rheological Properties Control of Magnesia Oil Well Cement Slurry / A.V. Anisimova, G.M. Tolkachev, A.S. Kozlov // Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности: сб. тез. докл. II межд. конф. – Пермь, 2013. – С. 18-20.
145. Bernal, J.D. Proceed. Of 3rd Intern. Sympos. On the Chemistry of Cement. London, 1952, Cement and Concrete Assoc. London, 1954, 216.
146. Bouge, R.H. Chemistry of Portland Cement. – 2nd ed. – N.Y.: Reinhold Publishing Corporation, 1955. – 793 p.
147. Clarke, C.R. Mud Displacement with Cement Slurries / C.R. Clarke, L.G. Carter // J. Pet. Tech., 1973. – № 7.
148. Demediuk, T. Studies on magnesium and calcium oxychlorides / T. Demediuk, W.F. Gole, H.V. Hueber // Aust. J. Chem., 1955. – Vol. 8. - № 2. – P. 215-233.
149. Hayek, E.E. Die chemischen Grundlagen der Erhartung von Magnesia-Zementen / E.E. Hayek, E. Schnell // Chemiker Ztg. – 1960. – № 21.
150. Heathman, J. Salt vs. Non-salt Cement Slurries – A Practical Review / J. Heathman, R. Vargo // AADE Drilling Fluids Technical Conference. - Houston, Texas, 2006.
151. ISO 10426–2:2003 Промышленность нефтяная и газовая. Цементы и материалы для цементирования скважин. – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2003. – 172 с.
152. Kasai, J. Mechanism of The Hydration of Magnesia Cement / J. Kasai, M. Ichiba // J. of Chem. Soc. Of Japan, 1956. – Vol. 63. - № 7. – P. 1182-1184.

153. Le Chatelier, H. Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. – Paris: Dunod, 1904. – 196 p.
154. Michaelis, W. Chem. Leitung. 1893. - V.3. - P. 982.
155. Maedo, T. The composition of magnesium oxychloride cement / T. Maedo, S. Yamane // Sei. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokio) – 1926. – № 50. – P. 85-101.
156. Newman, E.S. A Study of the System Magnesium-Oxide Chloride – Water and the Heat of Formation of Magnesium Oxychlorides // Journal Research Bar Std., 1955. – Vol. 54. - № 6. – P. 347-355.
157. Sorel, S. T. C.R. Acad. Sci. – Paris, 1867. – 65 – 102 p.
158. Tooper, B. Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements / B. Tooper, L. Cartz // Nature. – London, 1966. – 211. – 5044. – P. 64-66.