

Часть 2.

Тампонажные растворы

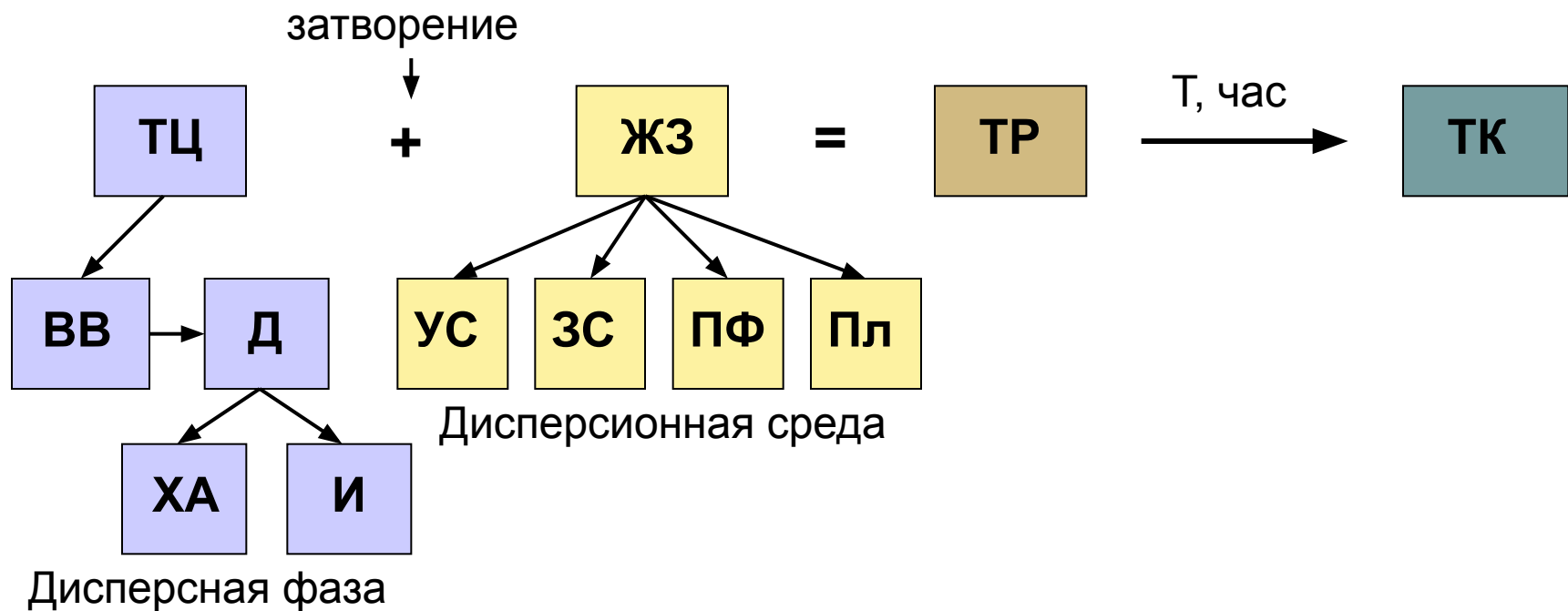


Курс лекций по дисциплине «Буровые промывочные и тампонажные растворы».

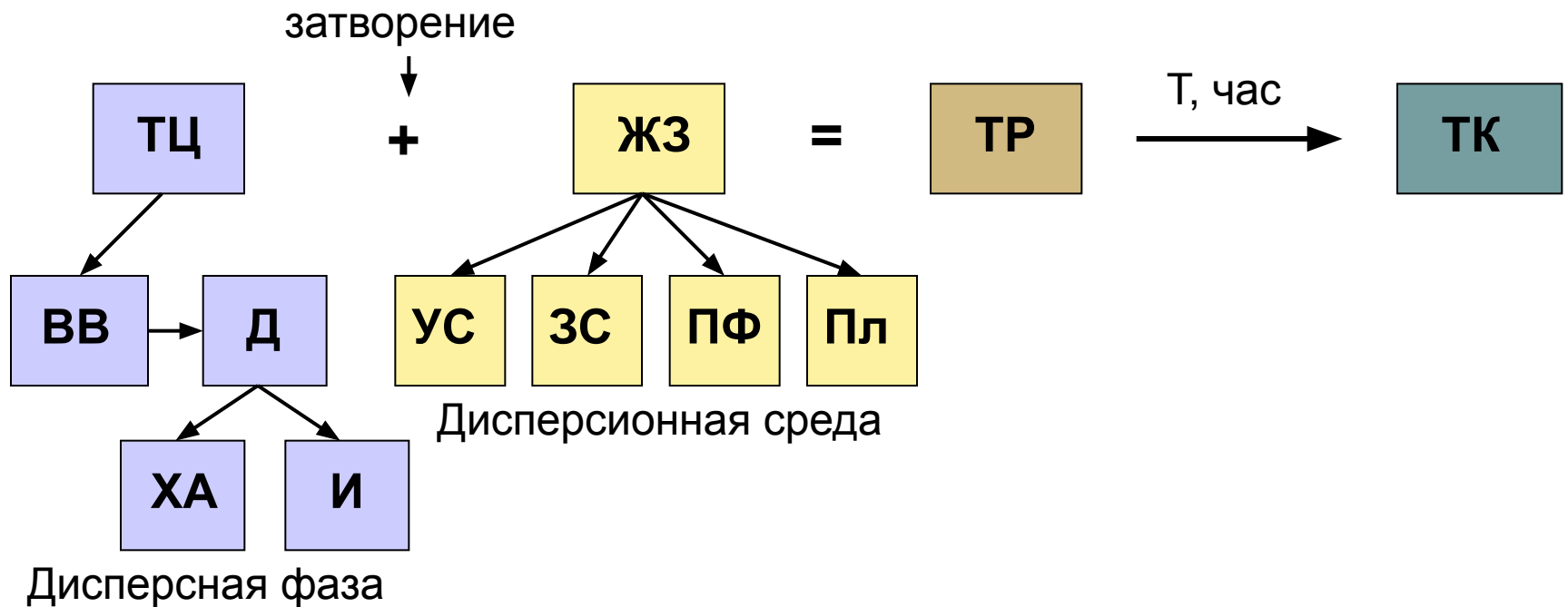
Автор: профессор кафедры бурения скважин П.С. Чубик

1. Общие сведения о буровых тампонажных растворах

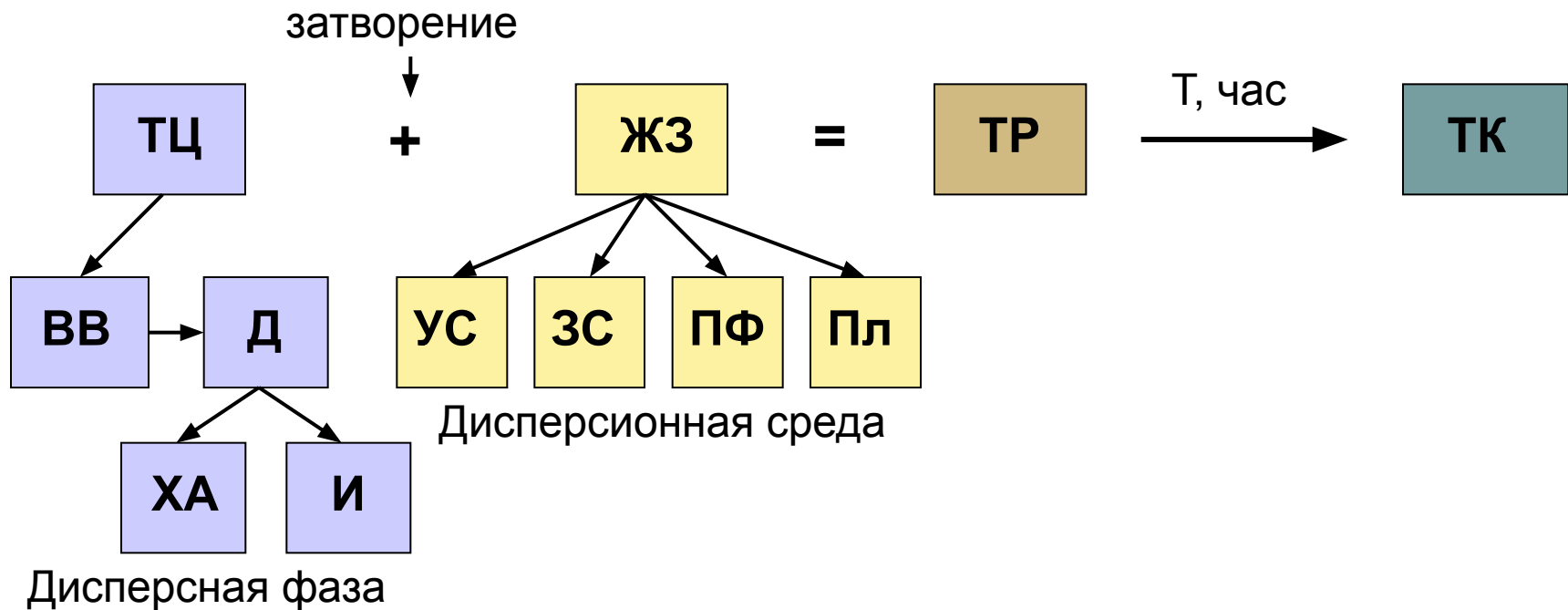
Тампонажный раствор (ТР) – это гетерогенная полидисперсная система, способная в течение некоторого времени переходить из вязко-пластичного состояния в твердое как на воздухе, так и в жидкости.



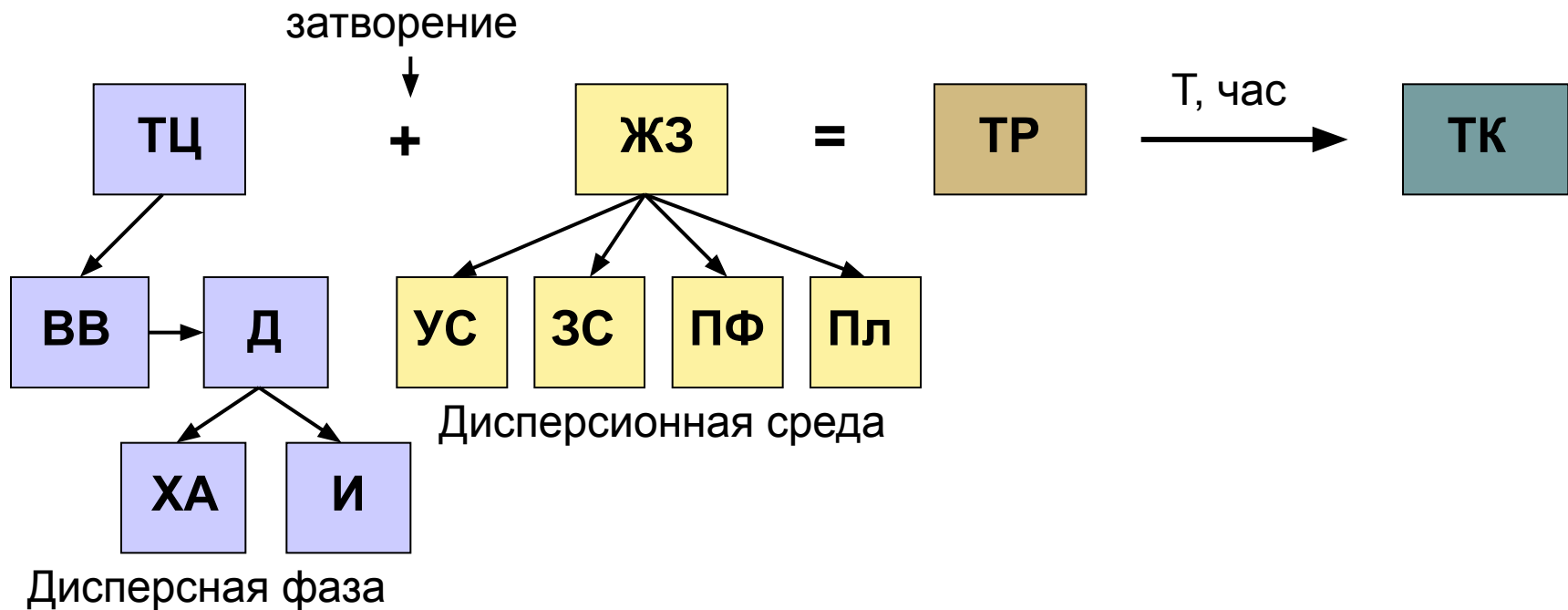
Дисперсная фаза ТР представлена **тампоначным цементом** (ТЦ), который состоит из **вяжущего вещества** (ВВ) и **добавок** (Д) к нему. Добавки к ВВ могут быть химически активными (ХА) и инертными (И).



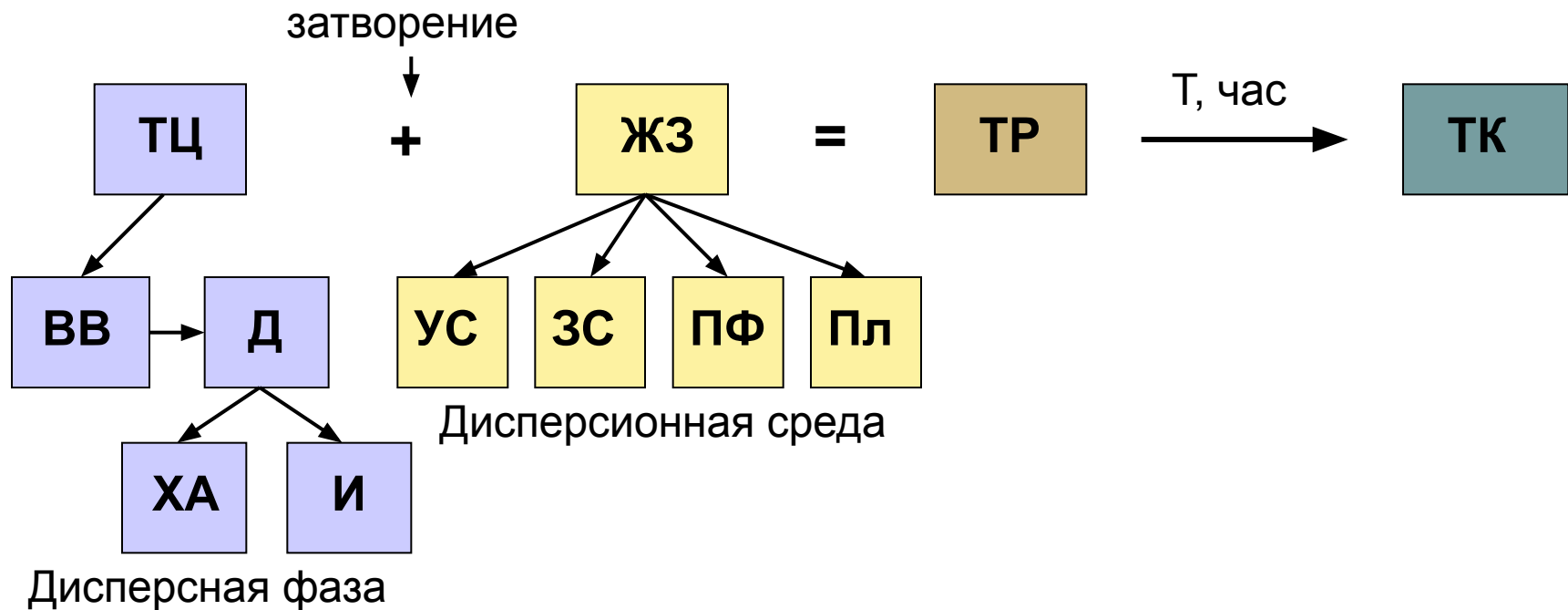
Дисперсионная среда или **жидкость затворения** (ЖЗ) ТР чаще всего представлена водой, реже водными высококонцентрированными растворами солей и углеводородными жидкостями.



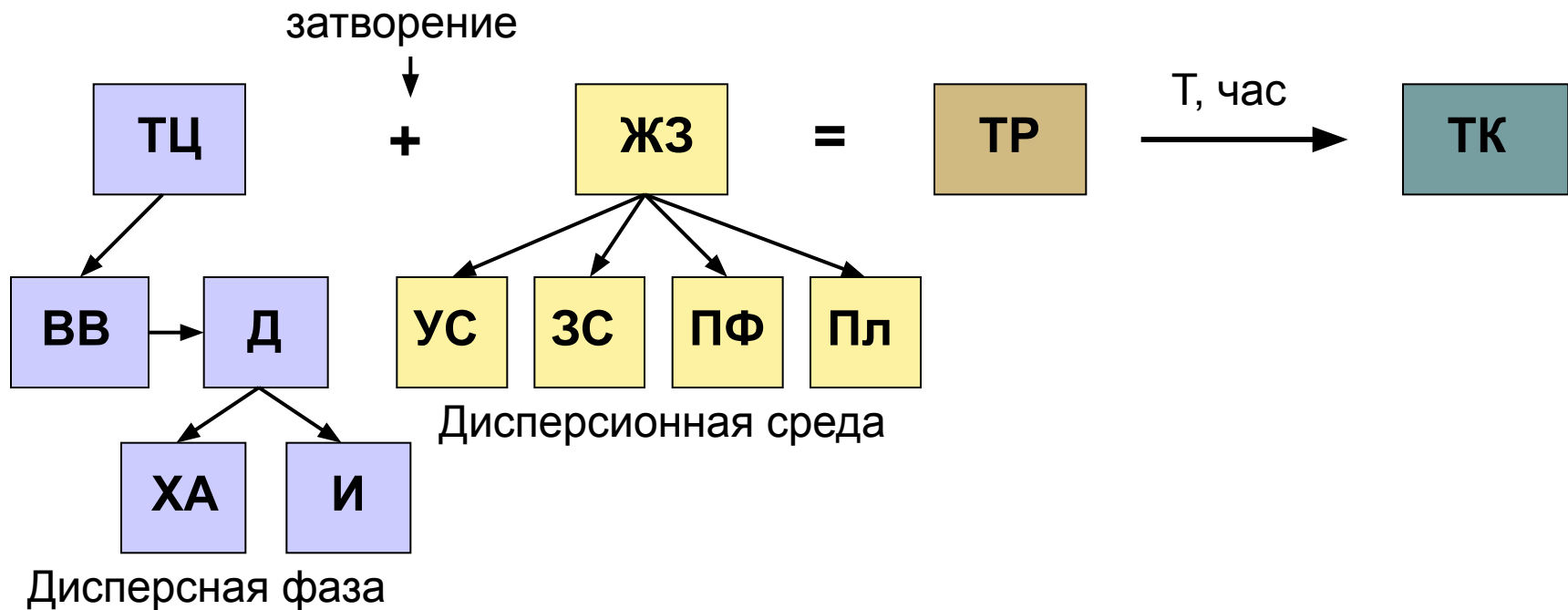
ЖЗ может содержать в растворенном виде химические реагенты, предназначенные для регулирования свойств ТР и **тампоначного камня** (ТК). ТК – искусственное твердое тело, образующееся при затвердевании ТР.



Вводимые в ЖЗ химические реагенты по функциональному назначению делятся на следующие 4 группы: **ускорители схватывания и твердения (УС)**; **замедлители схватывания и твердения (ЗС)**; **понижители фильтрации (ПФ)**; **пластификаторы или разжижители (Пл)**.



Отношение массы дисперсионной среды к массе дисперсной фазы в единице объема ТР называется **водоцементным отношением** и обозначается **В/Ц**.



1.1. Функции тампонажных растворов

Основными функциями, выполняемыми ТР при сооружении скважин, являются следующие:

- ✓ закрепление обсадных колонн и защита их от коррозионного воздействия пластовых флюидов;
- ✓ изоляция друг от друга и от дневной поверхности пластов, содержащих различные виды флюидов (вода, нефть, газ) или один вид флюида с разными свойствами;



- ✓ создание искусственных забоев и разделительных пробок или перемычек в стволе скважины с целью забуривания нового ствола, перехода на вышележащий объект, ликвидации проявлений, консервации скважины и др.;
- ✓ ликвидация поглощений бурового раствора;
- ✓ закрепление стенок скважин в потенциально неустойчивых породах.



1.2. Требования, предъявляемые к тампонажному раствору

ТР должен удовлетворять следующим требованиям:

- ✓ легко прокачиваться цементирующими агрегатами в течение времени, необходимого для транспортирования его в заданный интервал скважины;
- ✓ обладать минимальной фильтрацией для сохранения высокой проницаемости пристволенной зоны продуктивного пласта и предотвращения преждевременного загустевания при течении в затрубном пространстве;



- ✓ **быть седиментационно устойчивым с тем, чтобы в состоянии покоя в нем не образовывались каналы, заполненные дисперсионной средой;**
- ✓ **быть химически инертным по отношению к металлу, горным породам, пластовым флюидам и буровому раствору;**
- ✓ **по окончании транспортирования в заданный интервал скважины максимально быстро превращаться в ТК;**
- ✓ **легко смываться с технологического оборудования;**
- ✓ **быть нетоксичным.**



1.3. Требования, предъявляемые к тампонажному камню

ТК должен удовлетворять следующим требованиям:

- ✓ быть высоко эластичным (трещиностойким) для предотвращения его разрушения при динамических нагрузках, в частности, при перфорации;
- ✓ быть коррозионно- и термостойким;



- ✓ обладать хорошей сцепляемостью (адгезией) с металлом и горными породами, слагающими стенки скважины;
- ✓ не давать усадки при твердении;
- ✓ быть практически непроницаемым для жидкостей и газов;
- ✓ быть достаточно прочным и в то же время легко разбуриваться.



2. Краткая характеристика основных вяжущих веществ

В составе ТЦ качестве ВВ, обеспечивающих затвердевание тампонажных растворов, применяются следующие:

- ✓ портландцемент;
- ✓ глиноземистый цемент;
- ✓ шлаковый цемент;
- ✓ известково-кремнеземистый цемент;
- ✓ гипс;
- ✓ магнезиальный цемент;
- ✓ смеси различных минеральных ВВ;
- ✓ органические ВВ (синтетические смолы).

минеральные ВВ



2.1. Портландцемент

Основной частью портландцемента являются **клинкерные минералы**, получаемые искусственным путем при обжиге ($T \approx 1450 \text{ }^\circ\text{C}$) смеси известняка с глиной. При этом состав смеси подбирается таким образом, чтобы в ней содержалось строго определенное количество следующих оксидов:

- ✓ кальция CaO (**C**)* - 64 ... 68 % (известь);
- ✓ кремния SiO_2 (**S**)* - 19 ... 23 % (кремнезем);
- ✓ алюминия Al_2O_3 (**A**)* - 4 ... 8 % (глинозем);
- ✓ железа Fe_2O_3 (**F**)* - 3 ... 6 %.

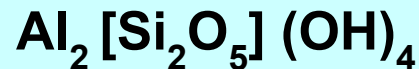
** **C, S, A, F** – сокращенные обозначения оксидов, принятые в химии цементов.*



Оксид кальция обладает щелочными свойствами, а оксид кремния – кислотными. Оксиды алюминия и железа являются амфотерными, но в присутствии оксида кальция проявляют кислотные свойства.

Источником щелочного оксида CaO является известняк CaCO₃, а кислотных оксидов (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) – глина.

Чаще всего используют каолиновые глины, основу которых составляет минерал каолинит



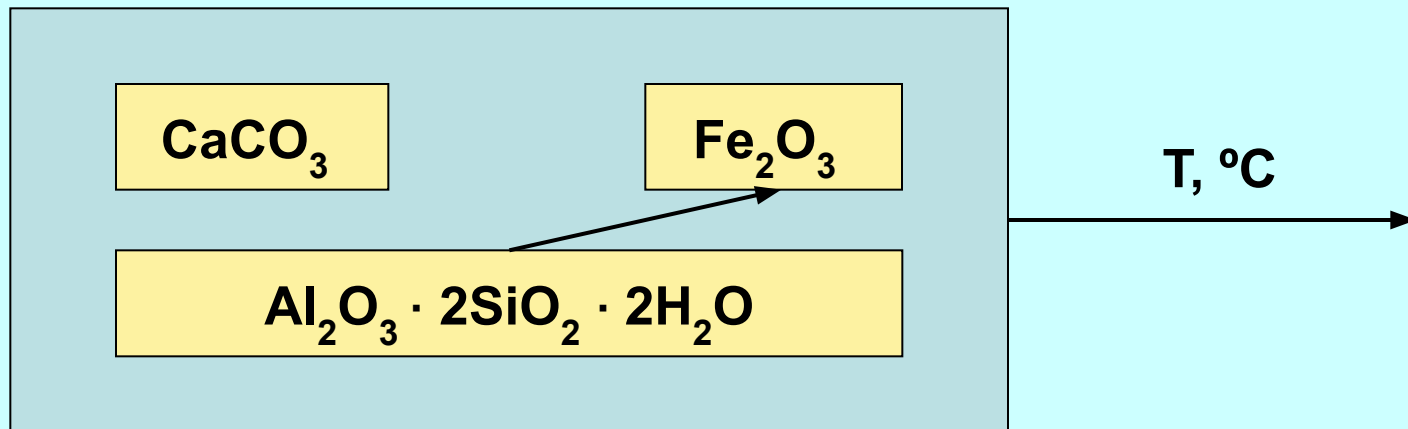
или в принятом в химии цементов написании



Оксид железа Fe₂O₃ содержится в глине в виде примеси.



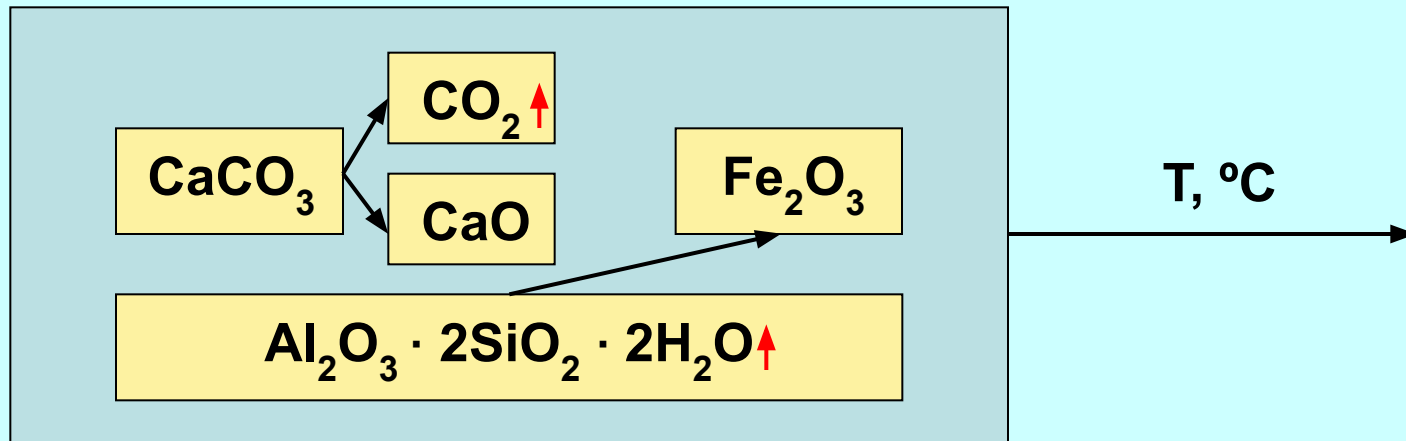
Строго дозированную смесь известняка с глиной обжигают во вращающихся печах. При обжиге смесь доводят до частичного расплавления (спекания). Продукт обжига имеет вид гранул размером до 30 мм и называется **клинкером**.



По мере роста температуры в сырьевой смеси известняка с глиной происходят следующие основные процессы (реакции).



При температуре свыше 100 °С начинается разложение глины на составляющие ее оксиды и воду, при этом происходит испарение последней. Заканчивается процесс разложения глины при температуре 600 °С.

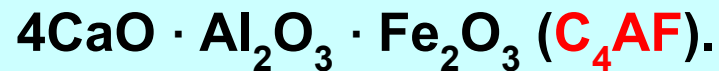


Примерно при этой же температуре (≈ 600 °С) известняк начинает разлагаться на CaO и CO_2 , последний улетучивается в атмосферу.

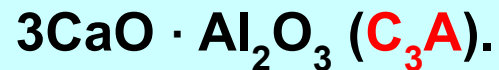


По мере дальнейшего повышения температуры начинают протекать реакции между щелочным оксидом кальция и кислотными оксидами кремния, алюминия и железа с образованием соответствующих солей (силикатов, алюминатов, ферритов и алюмоферритов кальция).

Вначале при менее высокой температуре в реакцию с оксидом кальция вступают оксиды алюминия и железа, в результате чего при температуре порядка 1200 °С образуется **четырёхкальциевый алюмоферрит**



Поскольку в сырьевой смеси оксида алюминия содержится больше, чем может быть связано с оксидом кальция и оксидом железа при получении четырехкальцевого алюмоферрита, то его остаток, продолжая связывать оксид кальция, в конечном итоге примерно при той же температуре (1200 °С) приводит к образованию **трехкальцевого алюмината**



Присоединение оксида кальция к оксиду кремния начинается при 600 °С и заканчивается при температуре 1250 °С с образованием **двухкальцевого силиката**



Сырьевая смесь содержит оксида кальция больше, чем это требуется для образования четырехкальциевого алюмоферрита, трехкальциевого алюмината и двухкальциевого силиката. Этот избыток оксида кальция необходим для получения важнейшего из минералов клинкера – **трехкальциевого силиката**



Для получения трехкальциевого силиката температуру повышают до 1420 ... 1470 °С. После того как почти все количество оксида кальция оказывается связанным, обжигаемую смесь быстро охлаждают. При этом часть расплава не успевает кристаллизироваться и застывает в виде стеклообразной массы (**клинкерное стекло**).



Состав клинкера:

- ✓ трехкальциевый силикат C_3S ;
- ✓ двухкальциевый силикат C_2S ;
- ✓ трехкальциевый алюминат C_3A ;
- ✓ четырехкальциевый алюмоферрит C_4AF ;
- ✓ клинкерное стекло.

Все клинкерные минералы содержат примеси (оксиды магния, марганца, калия, натрия, титана, фосфора, сурьмы, хрома и др.), которые существенно изменяют их кристаллическую структуру и свойства.

Содержание примесей в клинкерных минералах может достигать следующих значений: в C_3A до 13 %, в C_4AF до 10 %, в C_2S до 6 %, в C_3S до 4 %.



Краткая характеристика клинкерных минералов

Обозначение минерала	Содержание в минерале оксидов, % мас.				Массовая доля в клинкере, %
	C	S	A	F	
C_3S	73,7	26,3	-	-	40 ... 60
C_2S	65,1	34,9	-	-	15 ... 35
C_3A	62,3	-	37,7	-	2 ... 6
C_4AF	46,1	-	21,0	32,9	4 ... 13
клинкерное стекло	-	-	-	-	5 ... 15



В порландцементном клинкере трехкальциевый силикат содержит примеси оксидов магния, алюминия, железа, хрома и в такой разновидности называется **алитом**, а двухкальциевый силикат существует в так называемой β – форме, содержит примеси оксидов марганца, хрома, серы, фосфора и называется **белитом**.

Хороший клинкер должен содержать не менее 75 % алита и белита, в том числе не менее 55 % алита.



Алит придает портландцементу главные его положительные качества как вяжущего вещества: быстрое твердение при умеренно быстром схватывании.

Медленная гидратация белита обеспечивает долговечность тампонажного камня в результате залечивания появившихся в процессе его твердения микрповреждений.

Портландцемент получают помолом клинкера с обязательным добавлением к нему 3 ... 7 % гипса (в виде природного гипсового камня, содержащего 65 ... 90 % сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) для регулирования скорости схватывания тампонажного раствора и повышения прочности тампонажного камня.



2.2. Глиноземистый цемент

Получают обжигом сырьевой смеси, состоящей из известняка и **бокситов** (руда, содержащая 28...52 % Al_2O_3).

Химический состав смеси:

- ✓ CaO - 35...45 %;
- ✓ SiO_2 - 5...15 %;
- ✓ Al_2O_3 - 30...50 %;
- ✓ Fe_2O_3 - 5...15 %.



Достоинства:

Глиноземистый цемент, особенно при низких температурах, твердеет значительно быстрее, чем портландцемент, а получаемый при этом тампонажный камень имеет в несколько раз большую прочность, существенно меньшую проницаемость и повышенную коррозионную устойчивость к агрессивным средам.

Недостатки:

Высокая прочность тампонажного камня сохраняется длительное время только при отсутствии поровой жидкости (в сухих условиях) и пониженных температурах (20...25 °С).

Глиноземистый цемент дефицитен, поэтому чаще всего применяется в смеси с портландцементом при соотношении : 5 или 1 : 4. 1



2.3. Цемент на основе металлургических (доменных) шлаков

Получают при охлаждении расплава, образованного примесными минералами руд, флюсов и золы топлива при выплавке чугуна.

По химическому составу близок к портландцементу, отличаясь от него обычно меньшим содержанием оксида кальция (40...50 %) и отсутствием оксида железа.

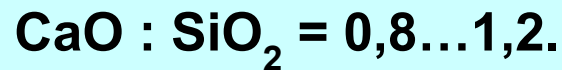
Достоинства:

В отличие от портландцемента очень медленно твердеет в нормальных условиях, но при температуре порядка 100 °С и выше процесс твердения идет интенсивно с образованием прочного ТК, очень стойкого к полиминеральной агрессии.



2.4. Известково-кремнеземистый цемент

Представляет собой смесь гидроксида кальция – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с кварцевым песком или другими материалами, содержащими оксид кремния (диатомитом, измельченным кварцем, пылевидной каменноугольной золой и т.п.).



Достоинства: быстрое схватывание.

Недостатки: низкая водоудерживающая способность (большие значения показателя фильтрации).



2.5. Гипс

Получают путем термической обработки природного гипсового камня – сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Гипс – **быстрохватывающееся и быстротвердеющее** (≈ 15 мин.) **вяжущее вещество**, но гипсовый камень не водостоек (размягчается в воде). Поэтому гипс обычно используют с добавками веществ, замедляющих схватывание и повышающих водостойкость.



2.6. Магнезиальный цемент

Получают обжигом **магнезита** ($MgCO_3$) или **доломита** ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$).

Очень медленно твердеет при затворении водой, поэтому его **затворяют** водным **раствором** $MgCl_2$ и применяют для тампонирования тех участков ствола скважины, которые сложены солями магния (**карналлит, бишофит**).

Тампонажный камень из всех других минеральных вяжущих веществ в контакте с солями магния разрушается.



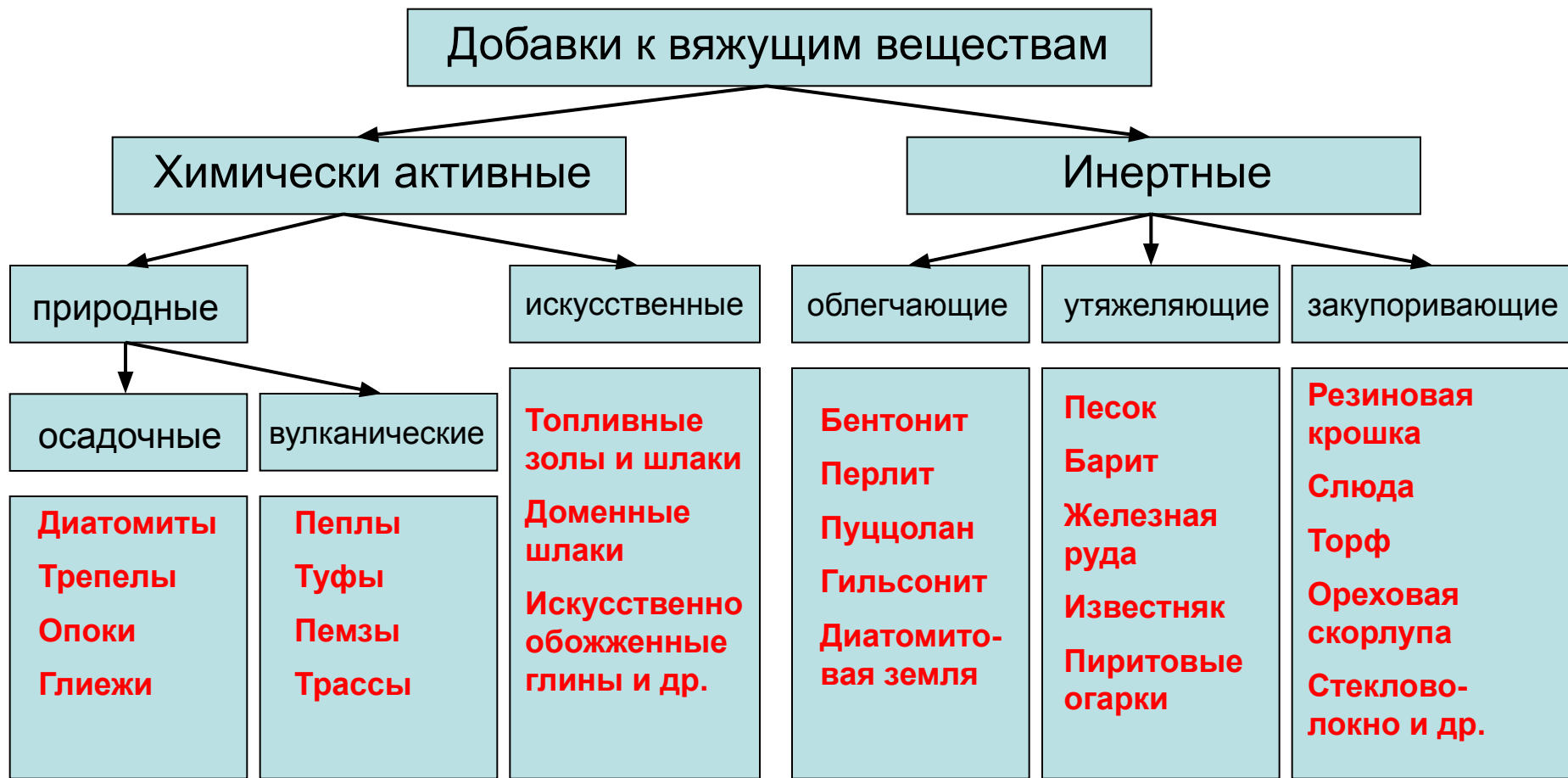
2.7. Органические вяжущие вещества (синтетические смолы)

Чаще всего используют **мочевиноформальдегидные (карбамидные), фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы.**

В качестве **отвердителя** таких смол применяют щавелевую, фосфорную и соляную кислоты, а также хлорное железо, хлорный цинк, хлористый аммоний и др.



3. Краткая характеристика добавок к вяжущим веществам



Диатомиты – землистые, рыхлые или сцементированные кремнистые породы, более чем на 50 % состоящие из панцирей диатомей (диатомитовых водорослей) и содержащие до 70...80 % растворимого кремнезема.

Трепелы – рыхлые или слабосцементированные очень легкие тонкопористые осадочные породы, аналогичные по физико-техническим свойствам диатомитам.

Опоки – продукт изменения диатомитовых трепелов, содержащий до 92...98 % кремнезема в аморфном состоянии.

Глиежи – глина, обожженная при подземных пожарах в угольных пластах.

Туфы – породы, образовавшиеся из твердых продуктов вулканических извержений.



Пемзы – легкие (не тонут в воде) очень пористые породы губчатого строения.

Трассы – горные породы из группы трахитовых вулканических туфов, богатые аморфной кремнекислотой.

Перлит – разновидность вулканических стекол. Раздробленный и подвергнутый термической обработке (1000...1200 °С) сильно вспучивается, образуя легковесный материал с замкнутыми порами.

Пуццолан - слегка сцементированные отложения вулканических материалов (пепла, пемзы и др.)

Гильсонит – твердый углеводород (разновидность природного асфальта). Имеет зернистую структуру и низкую плотность – 1070 кг/м³.

