

Регулирование свойств тампонажных материалов для цементирования скважин в осложненных условиях

для потока МГБ -15
(лекций – 12 час., лаб. – 12 час., экз)

Часы		
Общая	В том числе	
	Аудиторная	СРС
72	24	48

Литература

**Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С., Токунова Э.Ф.
Химия тампонажных и буровых растворов. С-ПБ,
Недра, 2011, 268 с**

**Булатов А.И., Данюшевский В.С. Тампонажные
материалы: Уч. пособие для вузов.- М.:Недра,1987.
280 с.**

**Цементы тампонажные. Методы испытаний. ГОСТ
26798.1-96**

**Цементы тампонажные. Технические условия. ГОСТ
1581-96**

**Данюшевский В.С. и.др. Справочное руководство по
тампонажным скважинам. –М.:Недра, 1987, 373 с.**

Лекция 1

- **Требования к тампонажным материалам.**
- **Портландцемент.**
- **Физико-химические основы твердение портландцемента.**
- **Физико-химические основы регулирования процесса твердения цемента.**

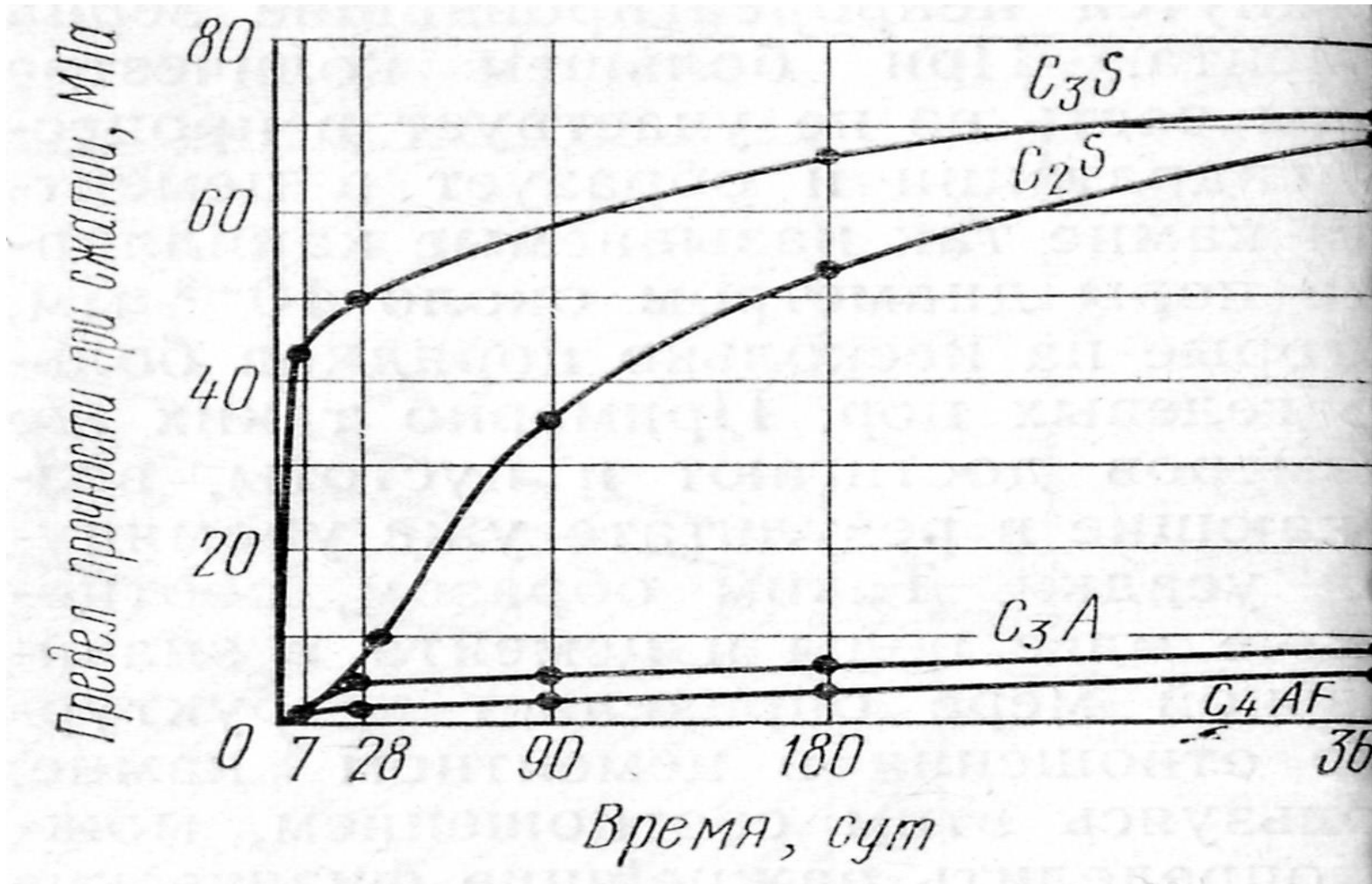
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

- Портландцемент = (Клинкер + Добавка + Гипс) → Помол → Затаривание
- Клинкер = (Известняк + Глина) → обжиг при 1500°C
- Добавка = шлак, трепел, опока, песок и др.
- Гипс 3 – 5 % для регулирования сроков схватывания

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ КЛИНКЕРА

Основные минералы	Сокращенное обозначение	Количество, %
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	40 - 65
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	15 - 35
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5 - 15
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5 - 15

Роль клинкерных минералов в цементе



Гидратация и твердение цементов

РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ ДЛЯ МИНЕРАЛОВ ЦЕМЕНТА

- $2(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 502 \text{ Дж/г}$
- $2(2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 260 \text{ Дж/г}$
- $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O} + 867 \text{ Дж/г}$
- $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O} + 419 \text{ Дж/г}$

Схема гидратации цемента

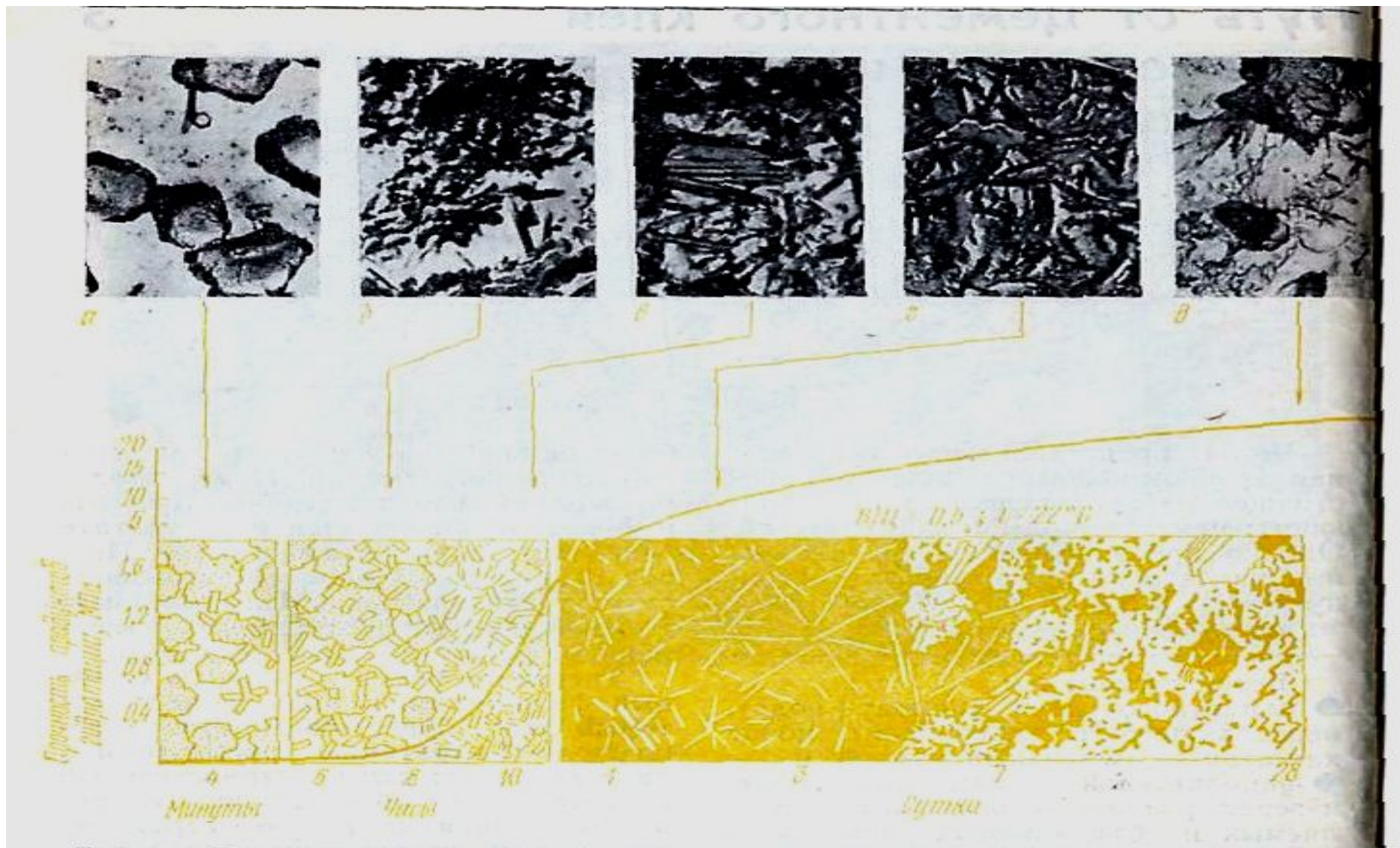
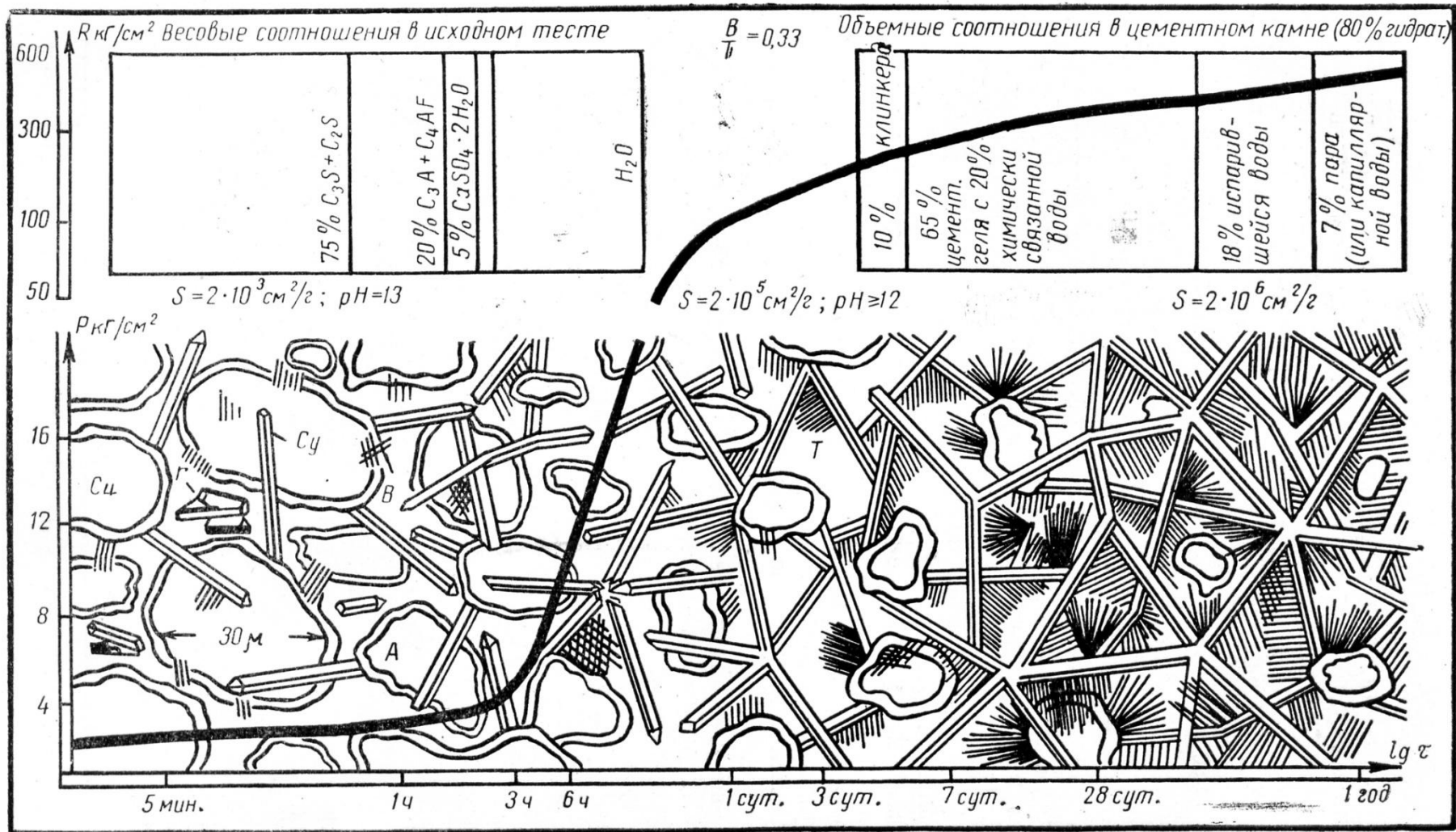


Схема процесса твердения портландцемента



РЕГУЛИРОВАНИЕ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТА

Действие	Управляемые факторы	Изменение
Замедление твердения	Удельная поверхность	↓
	Температура	↓
	В/Ц	↑
	Реагенты	+
Ускорение твердения	Удельная поверхность	↑
	Температура	↑
	В/Ц	↓
	Реагенты - электролиты	+

$$\frac{dc}{dt} = K \cdot S(C_{\infty} - C)$$

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

$\frac{dc}{dt}$ - скорость растворения

K - константа скорости растворения;

S - удельная поверхность;

E - энергия активации;

T – температура;

$(C_{\infty} - C)$ - степень пересыщения.

Добавки ускорители твердения

Реагенты	T, °C	a, %	Побочное действие
Хлорид кальция	0 > 0 - 10 - 0	< 2,0 2,0 – 5,0	Разжижает цементные растворы
Хлорид натрия	> 0 - 10 – 0	< 2,0 5,0-15,0	Разжижает цементные растворы
Углекислый калий (поташ)	0 > 0 - 10 - 0	0,5-2,0 2,0 – 5,0	Нет сведений
Углекислый натрий	> 0	1,0 – 5,0	При добавках 0,5—1,0 является замедлителем
Сернокислый натрий и сернокислый калий	> 0	1,0 – 6,0	Нет сведений
Нитрат кальция (НК)	> 0	1,0 – 3,0	Нет сведений
Нитрит натрия (НН)	-10 - +5	2,0 – 10,0	Нет сведений
Нитрит-нитрат-хлорид кальция (ННХК), нитрит-нитрат-хлорид кальция с мочевиной (ННХКМ)	-10 - 0	< 15	Нет сведений
Едкий натр и едкое кали	> 0	0,3 – 0,8	Нет сведений
Жидкое стекло	> 0	1,0 – 15,0	Нет сведений
Триэтаноламин	> 0	0,1 - 1,0	Нет сведений
Сульфаниловая кислота	> 0	0,4—1,0	Нет сведений
Мочевина (карбамид)	> 0	0,1-1,0	Нет сведений

Реагенты замедлители твердения

Реагенты	T, °C	a, %	Побочное действие
Сульфит-дрожжевая бражка (СДБ)	<50 >50	0,1 - 0,2 0,2 - 0,6	Хорошо пластифицирует цементные растворы. При дозировке > 0,5 сильно вспенивается и снижает прочность цементного камня
Конденсированная сульфит- спиртовая барда (КССБ)	<200	0,1 - 7,0	Пластифицирует, понижает водоотделение, вызывает пенообразование
Окзил	<200	0,1 - 3,0	То же
Хромпик	75-250	0,1 - 0,5	Применяется совместно с: КМЦ, гипаном СДБ
Гипан	<160	0,05 - 1,0	Сильно понижает водоотделение
Гипан + хромпик	160-200	0,1 - 1,0	То же
ZnCl ₂	< 250	0,1 – 5,0	Уменьшает седиментацию и снижает водоотдачу
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	<130	0,2 - 2,0	Понижает водоотдачу
КМЦ + хромпик	160-180	0,2 - 2,0	То же
Борная кислота (БК)	<130	0,08 - 0,25	—
Нитролигнин и нитролигнин сульфированный	<150	0,2 - 1,0	Пластифицирует и снижает фильтрацию тампонажных растворов
Декстрин	<150	0,2 - 1,0	Пластификатор
Модифицированный крахмал	<150		Понизитель водоотдачи
Хлористый натрий	20 - 60	8 - 10	—
Винные дрожжи	< 130	< 3,0	
Медный купорос	< 250	1,0 – 8,0	Уменьшает седиментацию и водоотдачу
Нитрометилфосфоновая кислота (НТФ)	75-100	0,025-0,05 5	Пластификатор

Лекция 2

- **Свойства цемента, цементного раствора, приборы для контроля свойств**
- **Физико-химические основы и средства регулирования свойствами тампонажных растворов.**

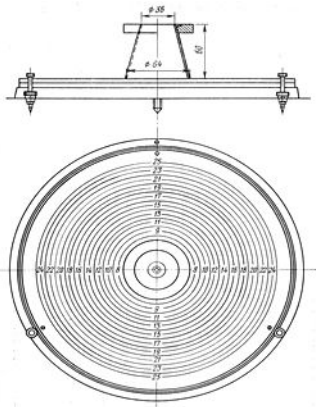
Свойства цемента

- Гранулометрический состав;
- Удельная поверхность;
- Плотность;
- Насыпная плотность.

Свойства цементного раствора

- **Водоцементное отношение (В/Ц)**
- **Растекаемость**
- **Прокачиваемость**
- **Сроки схватывания**
- **Реологические свойства**
- **Плотность**
- **Водоотдача**
- **Водоотделение**

Контроль свойств цементного раствора



**Конус АзНИИ
для
определения
растекаемости**

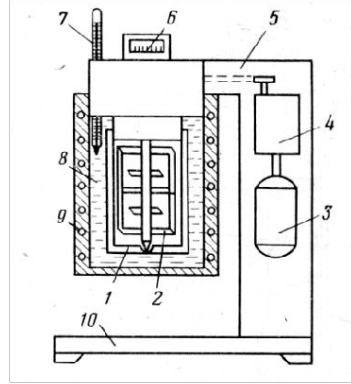
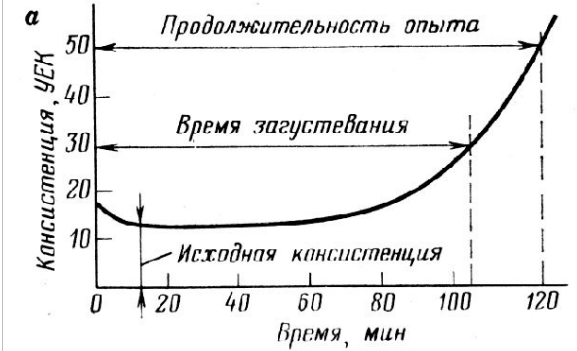


Схема консистометра КЦ-5:

1 - стакан для раствора; 2 - рамка с лопастями; 3 - электродвигатель; 4 - редуктор; 5 - кронштейн; 6 - шкала; 7 - термометр; 8 - водяная баня; 9 - электронагреватель; 10 - станина



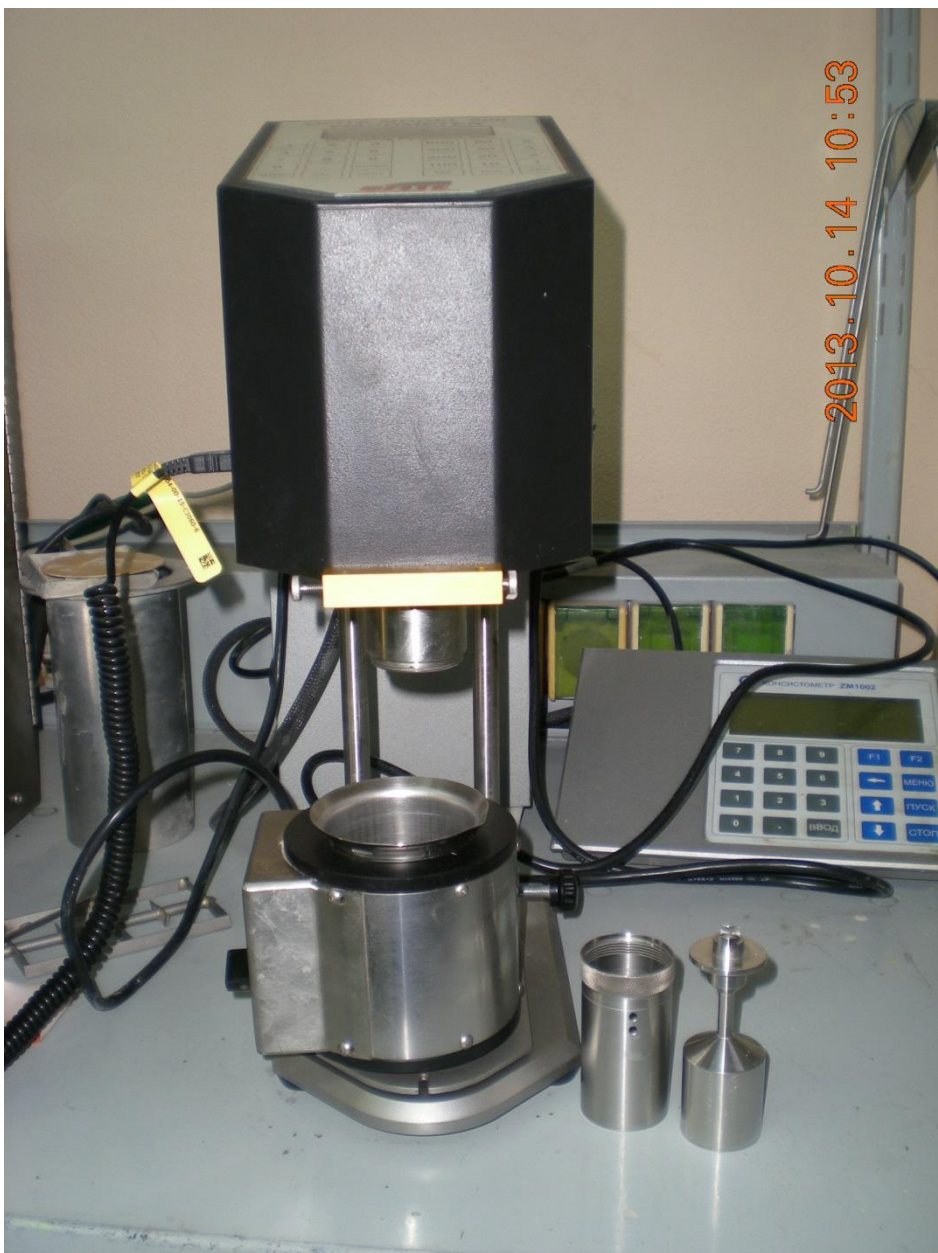
**Атмосферный консистометр
OFFITE**



Кривые загустевания, получаемые на консистометре



**Игла Вика для
определения сроков
схватывания**



**Вискозиметр
для
определения
реологических
свойств
тампонажных
растворов**

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ



$$\rho_{\text{цр}} = \frac{(1 + B / Ц) \rho_{\text{тф}} \cdot \rho_{\text{ж}}}{B / Ц \cdot \rho_{\text{тф}} + \rho_{\text{ж}}}$$



**Рычажные весы
для определения
плотности**

Действие	Управляемый фактор	Изменение	Пределы изменения
Увеличение плотности раствора	Плотность твердой фазы	↑	3100 – 4000
	Плотность жидкости затворения	↑	1000 – 1300
	Водоцементное отношение	↓	0,5 – 0,3
Уменьшение плотности раствора	Плотность твердой фазы	↓	3100 – 2000
	Плотность жидкости затворения	-	-
	Водоцементное отношение	↑	0,5 – 1,2

ПЛОТНОСТЬ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Вещество	Плотность, кг/м³
Портландцемент	3100 - 3200
Кварцевый песок	2600 - 2700
Известняк	2700 - 2900
Шлаки доменные	2700 - 3200
Диатомит	2100 - 2500
Опока, трепел	2300 - 2700
Зола ТЭЦ	2000 - 2100
Известь	2200 - 2300
Гематит	4900 - 5100
Барит	4300 - 4400
Титановый концентрат	4500 - 5300
Свинцовый шлак	3800 - 3900
Глинопорошок	2300 - 2700
Резиновая крошка	1300 - 1400
Микросферы	200 - 700
Керамзитовая пыль	2500 - 2700

СНИЖЕНИЕ ВОДОУДАЧИ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ

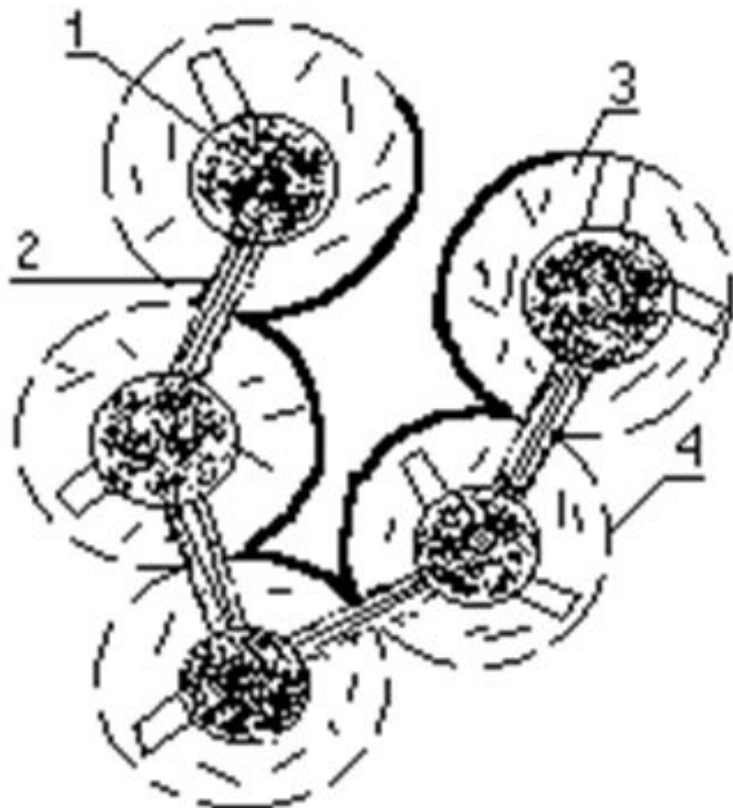
Управляемый фактор	Действие	Побочное действие
Увеличение поверхность вяжущего	Помол цемента, Добавка высокодисперсных в-в	Загущение раствора. Потеря подвижности
Загущение жидкой фазы	Добавка КМЦ, ММЦ, КМОЭЦ, ПАА, Гивпан и др.	Загущение раствора. Потеря подвижности
Снижение В/Ц	Уменьшение воды	Загущение раствора. Потеря подвижности
Структурирование воды	Добавка СаО, Мел	-
Кольматация фильтра	Добавка ПВС-ТР др. Управляемая кольматация	Сохраняется водотделение

Лекция 3

- **Свойства цементного камня и методы управления ими.**
- **Стандарт на тампонажные цементы**

Свойства цементного камня

- Пористость
- Предел прочности
- Проницаемость
- Объемные изменения
- Удароустойчивость
- Коррозионная стойкость.



Схема, поясняющая образование структуры

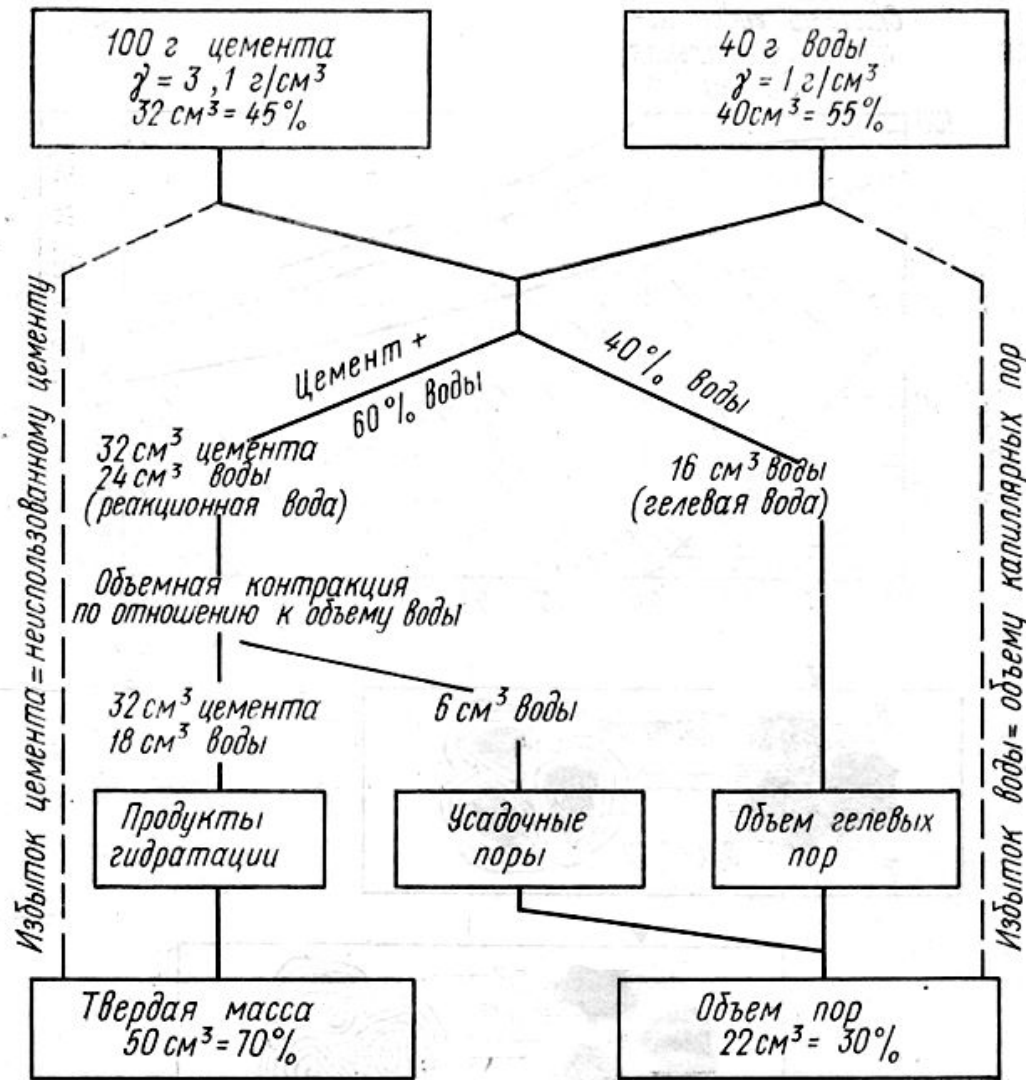
цементного камня

1 - непрореагировавшие зерна цемента;

2 - крупные кристаллы алюминатной структуры;

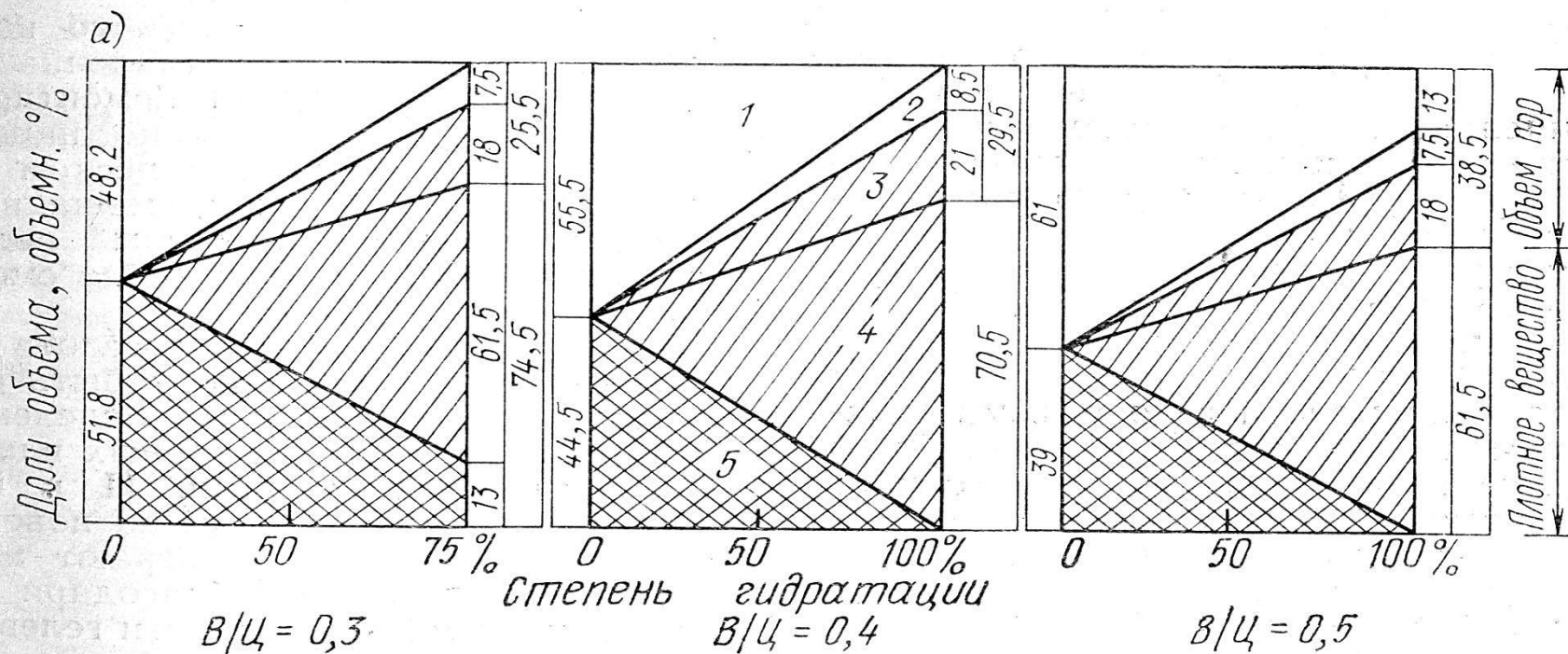
3 - мельчайшие кристаллы силикатной структуры;

4 – цементный гель, включающий продукты твердения и поры, образовавшиеся между ними (гелевые поры).

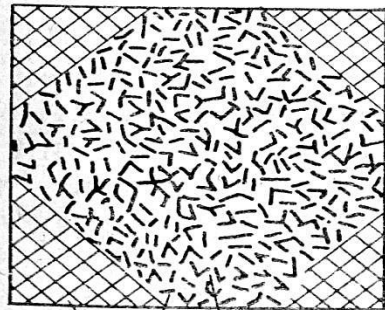


Гидратация цемента в цементный камень на примере объемных изменений в цементном растворе, состоящего из 10 г цемента и 40 г воды (В/Ц=0,4)

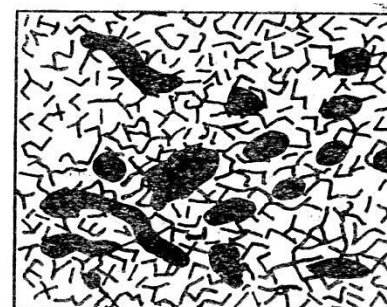
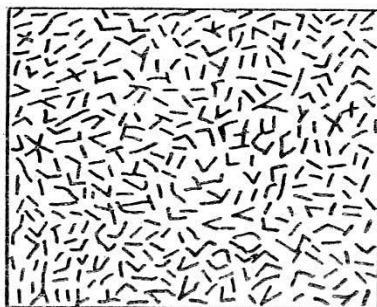
Структура цементного камня



б)



5 7 6



8



**Пресс для определения
предела прочности
цементного камня**



**Формы для получения
образцов-балочек и балочка для
определения предела прочности
на изгиб**

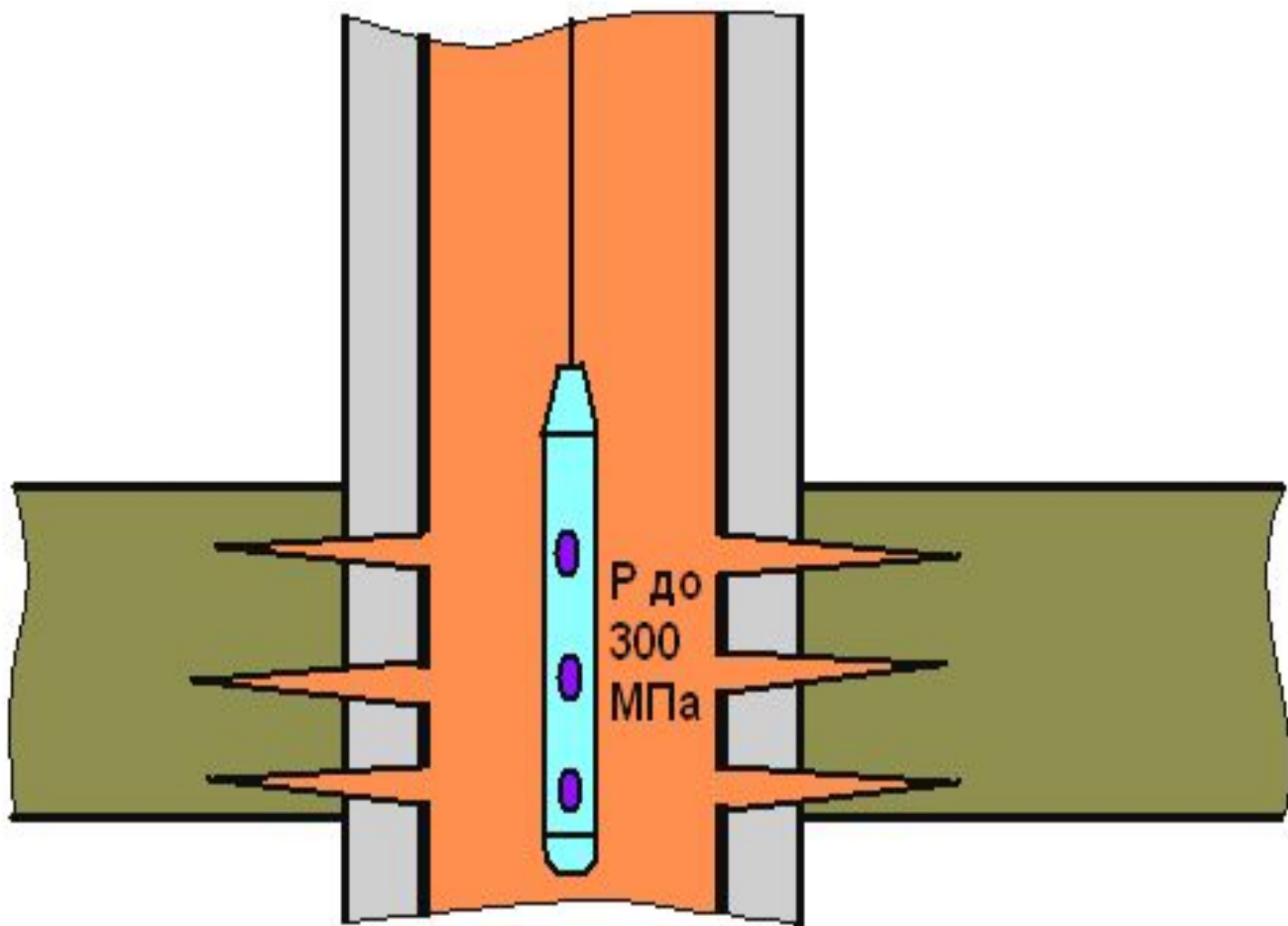
Требования к кинетике расширения цементов

- основная часть расширения должна происходить после продавки цементного раствора в затрубное пространство
- расширение должна происходить до формирования жесткой кристаллической структуры цементного камня

Традиционные расширяющиеся добавки

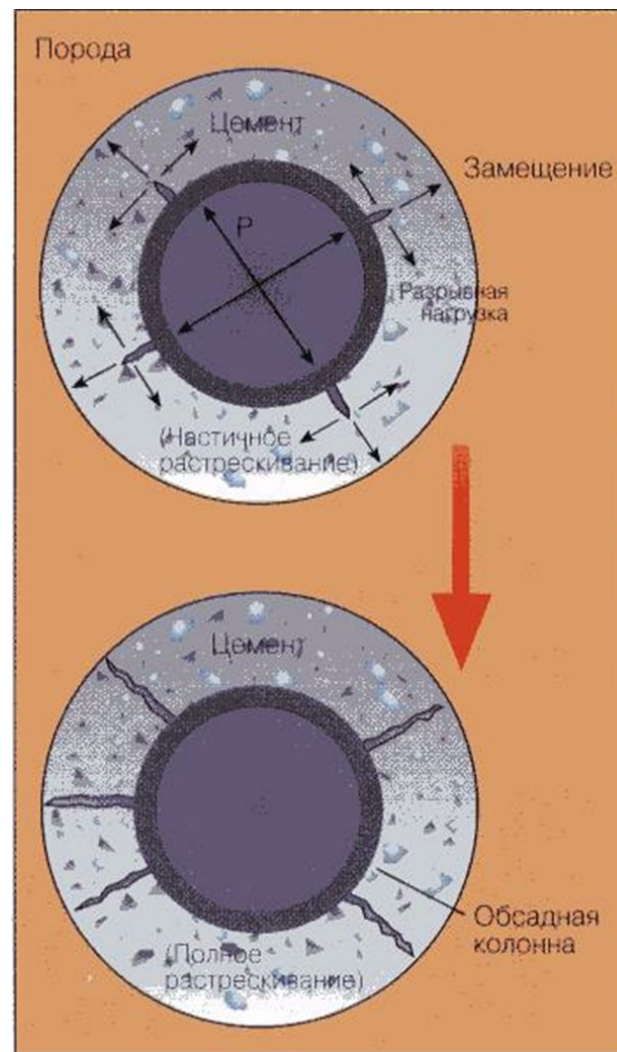
- CaO - оксид кальция (негашеная известь)
- MgO - оксид магния (каустический магнезит)
- ДР-100 (расширяющаяся добавка (ООО «Нефтегаз-сервис»))
- СА-ЕС6М (добавка производства компании «Messina Chemicals»)

Схема действия нагрузок при перфорации



Повышение ударостойкости цементного камня:

- 1) Снижение водоцементного отношения;
- 2) Добавление армирующих добавок:
 - Базальтовая фибра;
 - Асбест;
 - Стеклолит, и др.
- 3) Применение полимерцементов
- 3) Увеличение трещиностойкости облегченных тампонажных материалов:
 - Добавление армирующих добавок,
 - Добавление микросфер;



ГОСТ 1581-96

Классификация тампонажных портландцементов

ПО ВЕЩЕ- СТВЕННО- МУ СОСТАВУ	I	тампонажный портландцемент бездобавочный
	I - G	тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,44
	I - H	тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,38
	II	тампонажный портландцемент с минеральными добавками
	III	тампонажный портландцемент со специальными добавками, регулирующими плотность цементного теста
ПО ПЛОТНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА ЦЕМЕНТ ТИПА III		облегченный (Об) утяжеленный (Ут)
ПО ТЕМПЕРАТУРЕ ПРИМЕНЕНИЯ		низких и нормальных температур (15—50) °С умеренных температур (51—100) °С повышенных температур (101—150) °С
ПО СУЛЬФАТОСТОЙКОСТИ ТИПЫ I, II, III		обычный (требования по сульфатостойкости не предъявляют) сульфатостойкий (СС)
ТИПЫ I-G И I-H		высокой сульфатостойкости (СС-1) умеренной сульфатостойкости (СС-2)
<i>Примеры условных обозначений</i>		
ПЦТ II 50 ГОСТ 1581-96		Портландцемент тампонажный с минеральными добавками сульфатостойкий для низких или нормальных температур
ПЦТ I – G – СС-2 ГОСТ 1581-96		Портландцемент тампонажный бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,44, умеренной сульфатостойкости
ПЦТ III - Об 5 –100 - ГФ ГОСТ 1581-96		Портландцемент тампонажный со специальными добавками облегченный плотностью 1,50 г/см ³ , для умеренных температур, гидрофобизированный

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ЦЕМЕНТОВ

Тип цемента	Сод. клинкера, %	Содержание добавки, %	
		Минеральная добавка	Специальная облегчающая или утяжеляющая
I, I-G, I-H	100	Не допускается	
II	80—94	6-20*	—
III	30-89	—	11-70

* Добавок осадочного происхождения не должно быть более 10 % массы цемента

ЗНАЧЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА ДЛЯ ЦЕМЕНТА ТИПА III, Г/СМ ³			
облегченного		утяжеленного	
Обозначение плотности	плотность ±0,04	Обозначение плотности	плотность ±0,04
Об 4	1,40	Ут 0	2,00
Об 5	1,50	Ут 1	2,10
Об 6	1,60	Ут 2	2,20
		Ут 3	2,30

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТА

НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ	ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ЦЕМЕНТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ				
	НИЗКИХ И НОРМАЛЬНЫХ		УМЕРЕННЫХ И ПОВЫШЕННЫХ		
	ТИП I, II	ТИП III-ОБ	ТИП I, II	ТИП III-ОБ	ТИП III-УТ
1. Прочность при изгибе, МПа, не менее, в возрасте:					
1 сут	-	-	3,5	-	-
2 сут	2,77	0,7	-	1,0	2,0
2. Тонкость помола*:					
-остаток на сите с сеткой № 008 по ГОСТ 6613, %, не более	12,0	10,0	15,0	12,0	12,0
-удельная поверхность, м²/кг, не менее	270	-	250	-	230
3. Водоотделение, мл, не более	8,7	7,5	8,7	7,5	10.0
4. Растекаемость цементного теста, мм, не менее для^					
непластифицированного	200	-	200	-	-
пластифицированного	220	-	220	-	-
5. Время загустевания до консистенции 30 Вс**, мин, не менее 90					
**Единицы консистенции Бердена					

ТРЕБОВАНИЯ К ПОКАЗАТЕЛЯМ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТОВ I-G И I-H

Наименование показателя	Значения для цемента типов I-G и I-H	
	не менее	не более
Прочность на сжатие, МПа, через 8 ч твердения:		
при температуре: 38 °С	2,1	-
60 °С	10,3	-
Водоотделение, мл	-	3,5
Консистенция цементного теста через 15—30 мин режима испытания, Вc	-	30
Время загустевания до консистенции 100 Вc, мин	90	120

Лекция 4

- **Управление долговечностью тампонажных материалов.**

Состав пластовых флюидов

Коррозия цементного камня. Определения

Химические и физико-химические процессы, при которых цементный камень разрушается под действием окружающей среды, называются коррозией.

По механизму коррозионного поражения цементного камня все виды коррозии можно условно разделить на три группы: физическая, химическая и термическая коррозии.

Физическая коррозия цементного камня - это процесс его разрушения за счет влияния окружающей среды, при котором не происходит химического взаимодействия между цементным камнем и окружающей средой. Наиболее часто этот вид коррозии встречается при действии на цементный камень знакопеременных температур или периодического увлажнения, а также при действии некоторых солей, кристаллизующихся в порах камня. Процессы физической коррозии представляют интерес в плане сохранения надежности крепи скважин в зоне ММП, т.к. они могут привести к смятию обсадных колонн в скважинах после их остановки.

Химическая коррозия цементного камня обусловлена процессами взаимодействия окружающей среды с продуктами твердения. Пластовые воды большинства месторождений содержат в своем составе растворенные соли различных кислот и щелочей и являются весьма агрессивными к тампонажному камню. Из-за сложности химического состава вод не представляется возможным описать процесс разрушения цементного камня в этих средах из-за взаимовлияния различных ионов. Поэтому на практике оценивают преобладающий вид коррозии и изучают его на однокомпонентных растворах.

Классификация видов коррозии цементного камня

1. Физическая коррозия:

- Разрушение цементного камня при действии знакопеременных температур;**
- Разрушение цементного камня при кристаллизации солей.**

2. Химическая коррозия:

- Коррозия выщелачивания;**
- Кислотная коррозия;**
- Сульфатная коррозия;**
- Магнезиальная коррозия;**
- Сероводородная коррозия.**

3. Термическая коррозия.

Физическая коррозия цементного камня

**Разрушение цементного камня при действии
знакопеременных температур**

- Механизм;**
- Факторы, определяющие процесс;**
- Пути повышения стойкости цементного
камня.**

Механизм

При действии отрицательных температур вода, находящаяся в крупных порах, способна замерзнуть и переходить в твердое состояние. В первую очередь замерзает вода, находящаяся в крупных порах. В мелких порах температура замерзания жидкости значительно ниже. В гелевых порах вода практически не замерзает даже при температурах минус 50 °С. Объем образовавшегося льда приблизительно на 9% больше объема воды, и в результате этого в цементном камне развиваются внутренние напряжения. Причиной возникновения напряжений являются кристаллизационные давления замерзшего льда, как на стенки пор, так и на незамерзшую воду. Когда величина этих напряжений превысит прочность цементного камня на разрыв, в месте их возникновения наблюдаются деструктивные процессы, приводящие к образованию микротрещин. При последующих циклах замораживания и оттаивания число микротрещин увеличивается, а часть замкнутых пор может переходить в открытые капиллярные, способные заполняться водой из окружающей среды. Накопление микротрещин, в конечном итоге, приводит к его полному разрушению.

Факторы, определяющие процесс

На долговечность камня при действии знакопеременных температур влияют:

- степень гидратации цемента;**
- водоцементное отношение;**
- структура пор цементного камня;**
- вид и количество добавок;**
- вид вяжущего и его активность**
- и т.д.**

Коррозия выщелачивания, примеры



Механизм

Фазовый состав затвердевшего цементного камня представлен группой гидросиликатов кальция различной основности, гидроалюминатами и гидроферритами кальция, кристаллическим гидроксидом кальция и непрореагировавшей частью клинкера.

Все продукты твердения цементов являются устойчивыми соединениями только в присутствии определенного количества ионов OH^- и Ca^{2+} в растворе, т.е. в условиях щелочной среды.

Щелочность поровой жидкости цементного камня обеспечивается наличием в ней растворенного гидроксида кальция. Причем pH среды, определяющая границу устойчивости продуктов твердения, колеблется в широких пределах.

Чаще всего степень устойчивости определяется минимально допустимым содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при котором соблюдается равновесие между жидкой и твердой фазами камня. Так для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равновесная концентрация составляет 0,13; для C_2SH_n – 0,03-0,12; C_4AH_n - 0,1-0,10; C_2FH_n - 0,106-0,065; C_3AH_n - 0,065-0,042; C_2AH_n – 0,042-0,0115; CSH_n – 0,015-0,006 г/л.

Факторы, определяющие процесс

- Состав цемента;**
- Пористость;**
- Характер воздействия воды;**
- Химический состав вод;**
- Наличие негидратированного цемента**

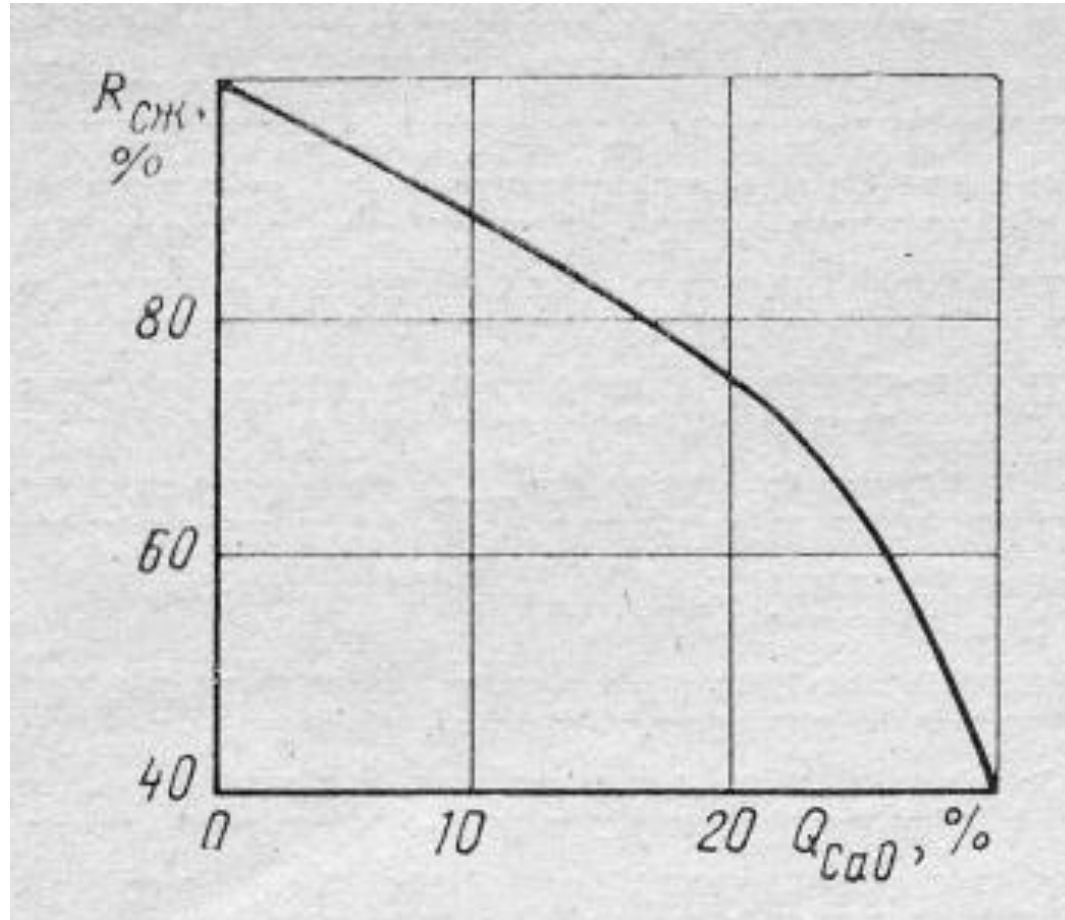
Кинетика процесса

1. Растворение и гидролиз продуктов
твердения

2. Диффузный продуктов гидролиза в окружающую
среду

$$\frac{dc}{dt} = \Pi D \varepsilon \phi \frac{d^2 C}{dx^2} - KS(C_{\infty} - C)$$

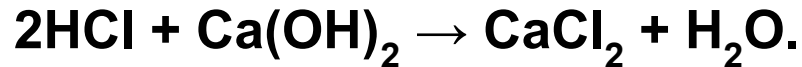
Снижение прочности цементного камня при выщелачивании извести



Кислотная коррозия цементного камня

Химия процесса

- При контакте цементного камня с кислой средой происходит мгновенная нейтрализация кислоты щелочью:



- В результате химической реакции гидроксид кальция, находящийся в порах вблизи границы цементного камня, расходуется, и продукты твердения становятся термодинамически неустойчивыми.
- Поэтому они начинают растворяться и, гидролизуясь, выделяют $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который идет на нейтрализацию новых порций кислоты. После уничтожения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в приграничном слое «агрессор» уничтожает $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в следующем слое, и процесс коррозии идет до полного поражения цементного камня.

Особенностью кислотной коррозии является ее послойный характер.

При этом ни один из материалов на основе гидравлических вяжущих не является стойким к данному виду коррозии.

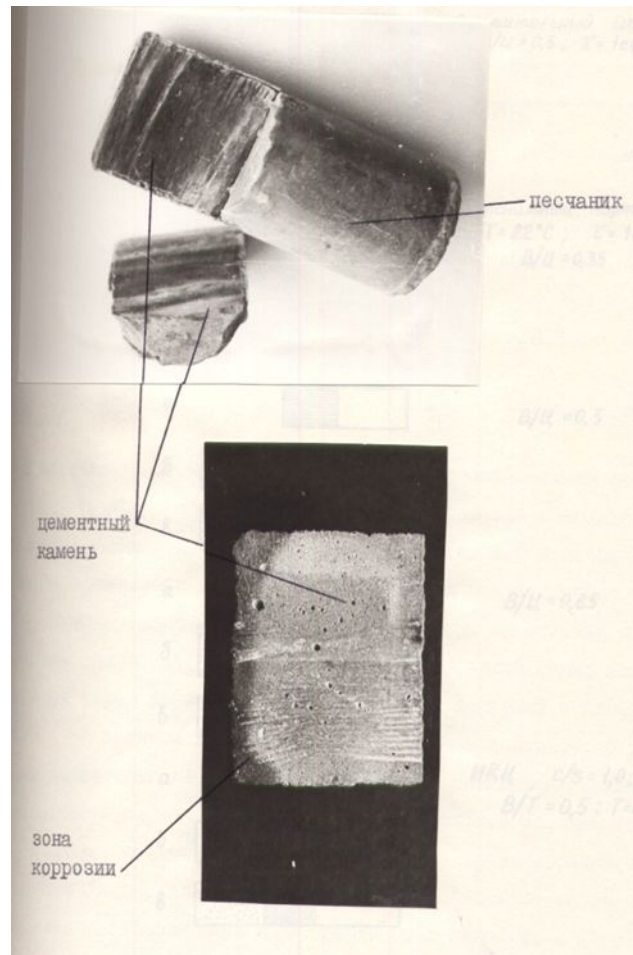
С достаточной для практических целей точностью процесс кислотной коррозии цементного камня описывается уравнением $h = k\sqrt{\tau}$,

где h - глубина разрушения цементного камня;

τ - продолжительность действия кислоты;

k - коэффициент, учитывающий вид и концентрацию кислоты, свойства цементного камня и условия взаимодействия кислоты и цементного камня.

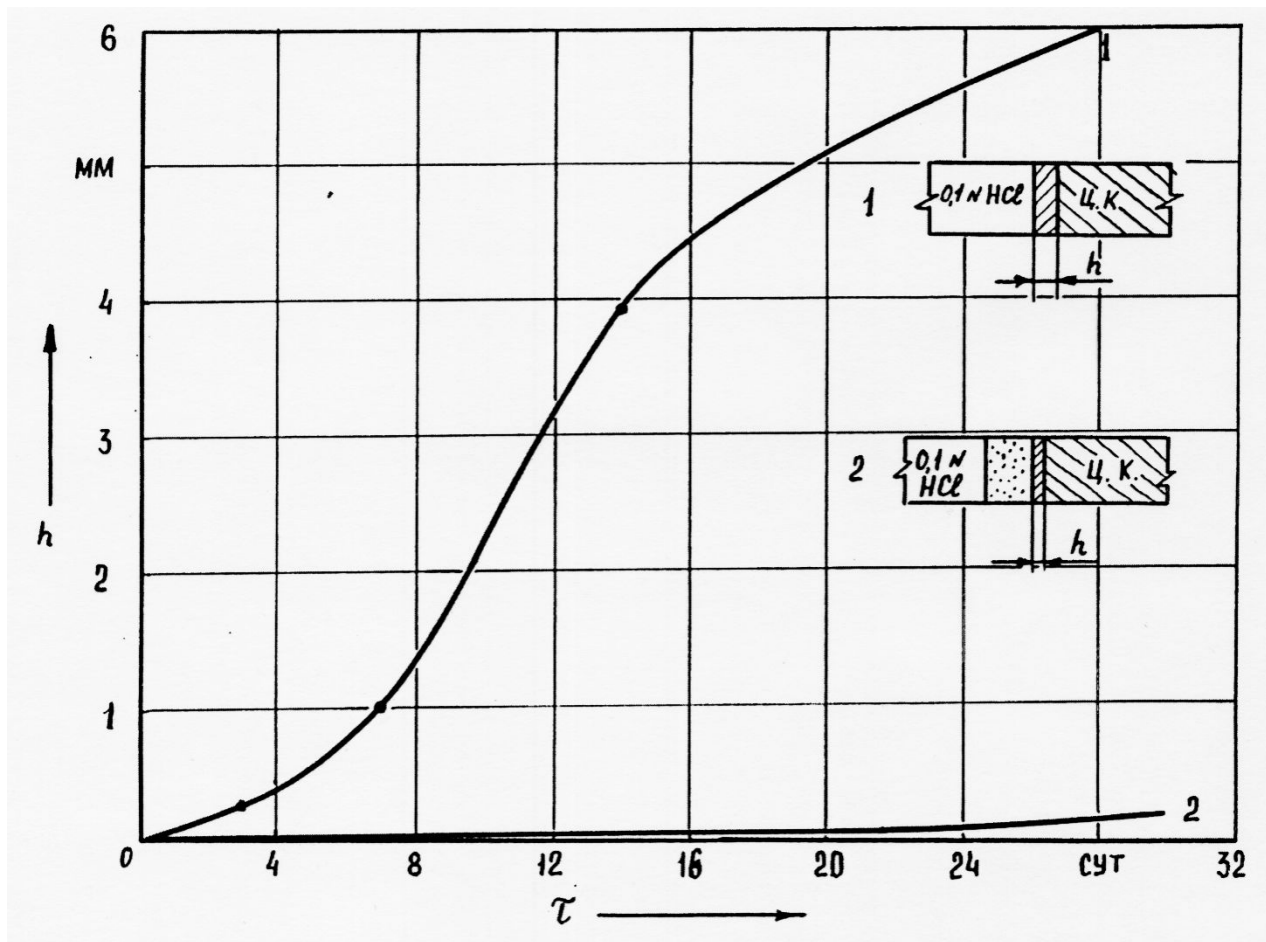
Кислотная коррозия цементного камня (пример)



Факторы, определяющие процесс

- Состав цемента;**
- Пористость;**
- Реакционная емкость;**
- Добавки ингибиторы коррозии;**
- Концентрация кислоты на границе с цементным камнем**

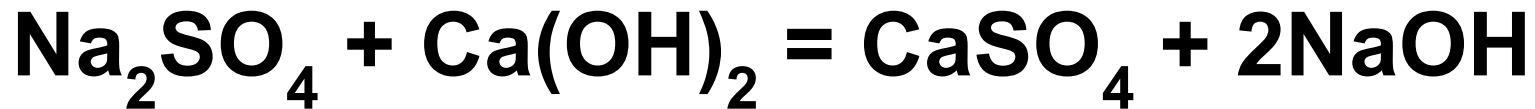
Кинетика процесса



Сульфатная коррозия цементного камня

- **Химия;**
- **Механизм;**
- **Управление;**
- **Принципы получения
сульфатостойких цементов;**
- **Проблемы;**

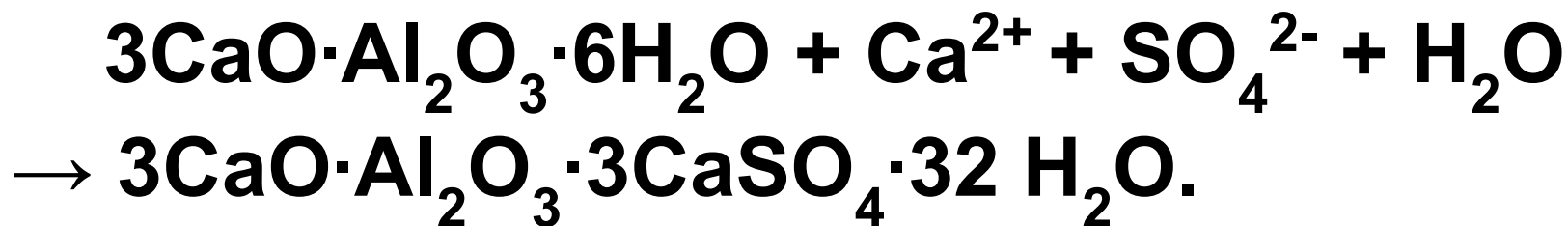
Сульфатная коррозия цементного камня (химия)



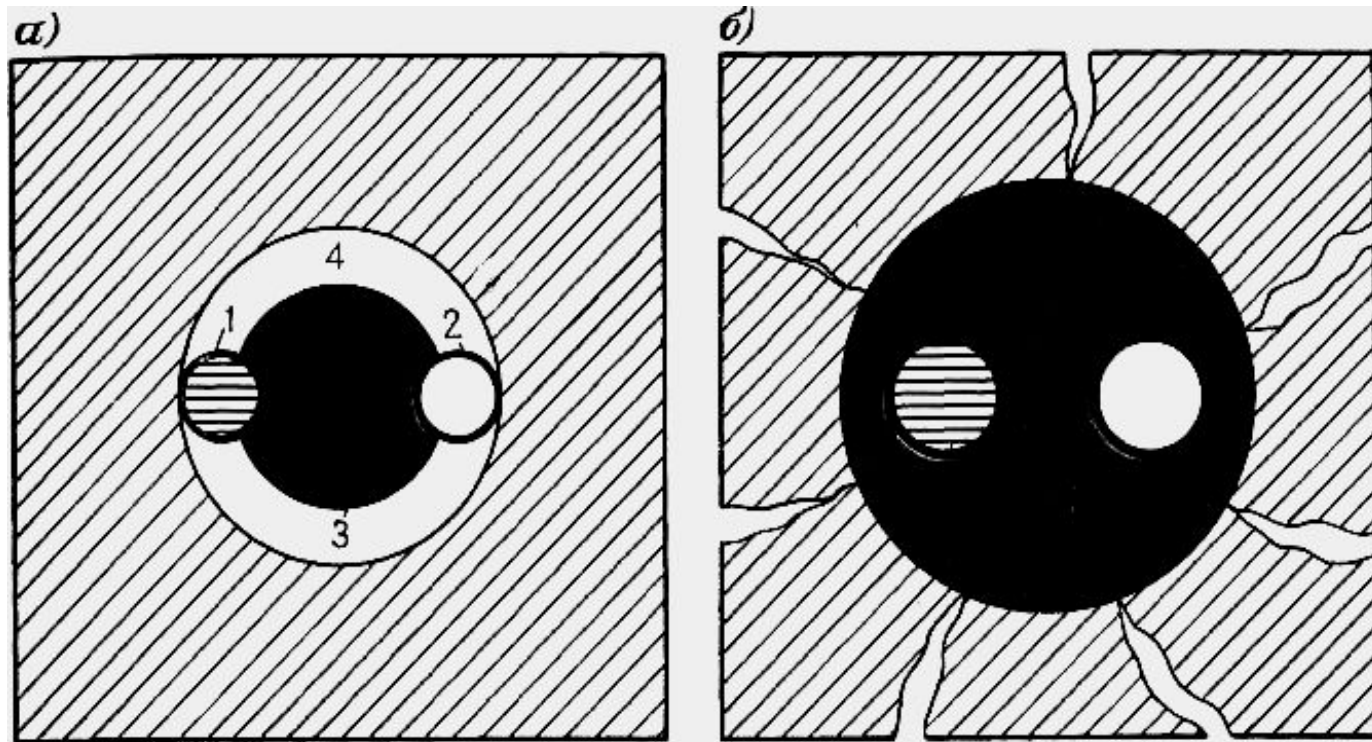
Когда концентрация CaSO_4 превышает 2100 мг/л ($\text{Ca}^{2+} = 0,518$ г/л и $\text{SO}_4^{2-} = 1,82$ г/л), то раствор становится пересыщенным по отношению к кристаллогидрату $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При достижении определенной степени пересыщения возникают условия для спонтанного возникновения зародышей новой фазы, которые затем растут и выпадают в осадок.

Чаще всего сульфатная коррозия связывается с образованием гидросульфоалюмината кальция (этtringита), образующегося за счет взаимодействия иона SO_4^{2-} с гидроалюминатом кальция C_3AH_6 в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$



К механизму сульфатной коррозии



Условное соотношение объемов до сульфатной коррозии (а) цементного камня и после нее (б)

1 – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, прореагировавший с гипсом; 2 - CaSO_4 ;
3 - $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$; 4 – поры

Необходимыми условиями для протекания сульфатной коррозии

- наличие сульфат ионов, проникших внутрь цементного камня;**
- наличие в составе цементного камня алюминий содержащих фаз (в первую очередь это C_3A);**
- высокое pH поровой жидкости (больше 12,5).**

Ограничение любого из указанных факторов будет способствовать повышению стойкости цементного камня.

Анализ условий

1. **Ограничение скорости поступления ионов SO_4^{2-} внутрь цементного камня.**
 - Уменьшение пористости камня за счет снижения В/Ц;
 - Кольматация порового пространства специальными добавками;

Анализ условий

2. Снижение содержания алюминий содержащих фаз в цементе.

- Используется на заводах при получении сульфатостойких цементов, в которых доля C_3A не превышает 5%, $C_3A + C_4AF$ не превышает 22%, а C_3S не превышает 50%.

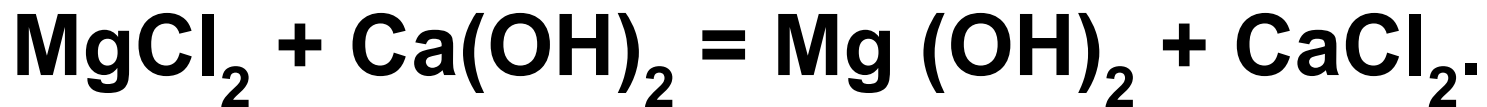
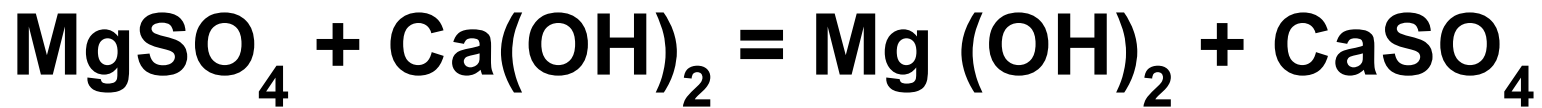
Анализ условий

3. Снижение рН цементного камня.

- Ввод кремнеземистых добавок в цемент для снижения основности продуктов твердения имеющих $\text{pH} < 12,0$;
- Применение шлаковых, пуццолановых, глиноземистых вяжущих;
- Повышение температуры твердения;

Магнезиальная коррозия цементного камня

Химия процесса :



В обоих случаях происходит необратимая реакция с образованием практически нерастворимого гидроксида магния (растворимость 18,2 мг/л).

Возможный механизм коррозии

1. Кислотный, поскольку одним продуктом реакции является хлорид кальция, который гидролизуясь, дает кислую реакцию.

Поэтому коррозионные процессы в цементном камне под действием $MgCl_2$ протекают по кислотному механизму, т.е. носят послойный характер.

Все доставляющие цементного камня начинают разрушаться при понижении щелочности среды ниже критической с выделением свободной $Ca(OH)_2$.

Роль $MgCl_2$ сводится к поддержанию максимального градиента $Ca(OH)_2$ между поровой жидкостью и окружающей средой.

Данный случай характерен для контакта цементного камня с неограниченным объемом агрессора низкой концентрации.

Возможный механизм коррозии

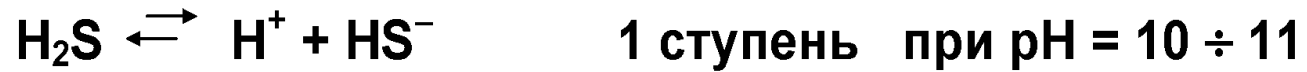
2. Осмотический.

Выпадающий в осадок $Mg(OH)_2$ образует полупроницаемую перегородку на поверхности цементного камня, обеспечивая возникновение осмотического давления, которое разрушает цементный камень при действии магниевых солей.

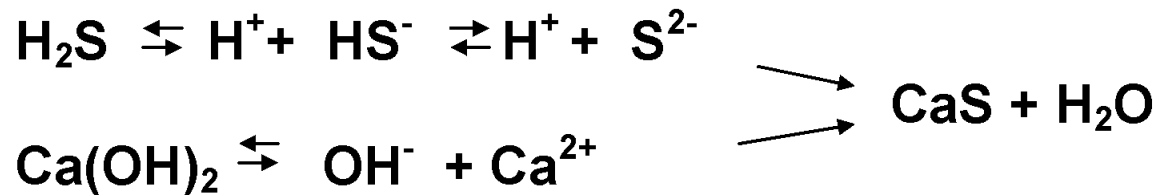
Сероводородная коррозия цементного камня

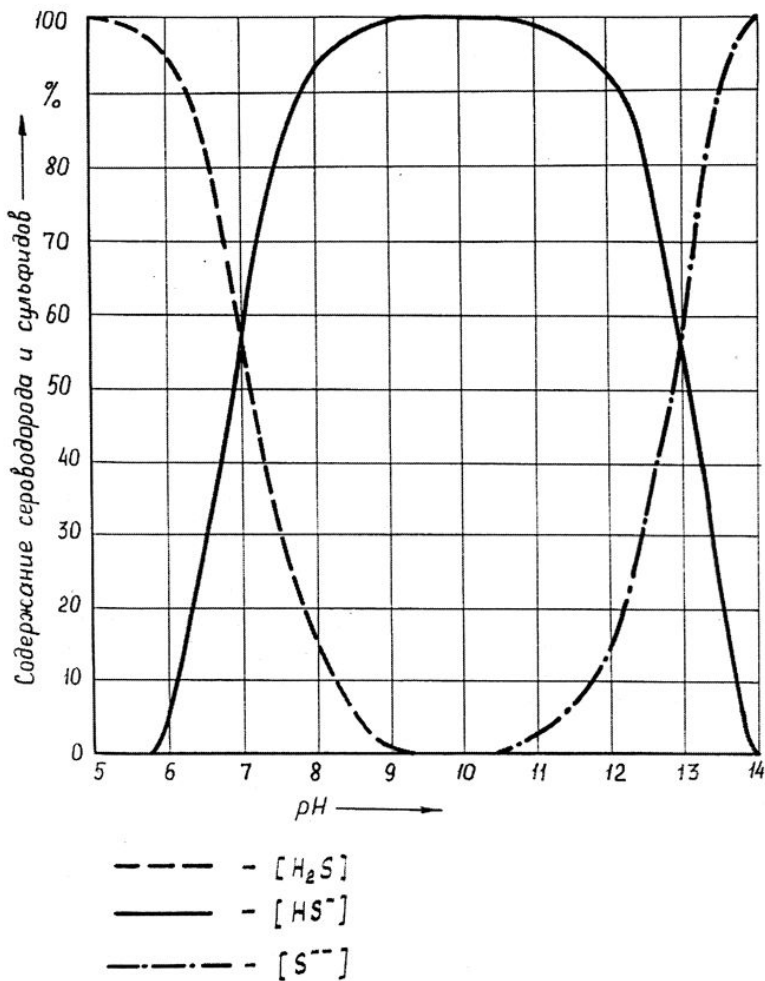
Сероводород (H_2S) является коррозионноактивным кислым газом, оказывающим интенсивное разрушающее действие не только на металлические конструкционные материалы (трубы, оборудование и т.д.), но также и на многочисленные неметаллические материалы, к которым относятся тампонажные цементы. Высокая токсичность газа создает серьезную опасность для окружающей среды в окрестности скважин, а также экологическому равновесию, как на поверхности, так и недр.

Схема диссоциации H₂S

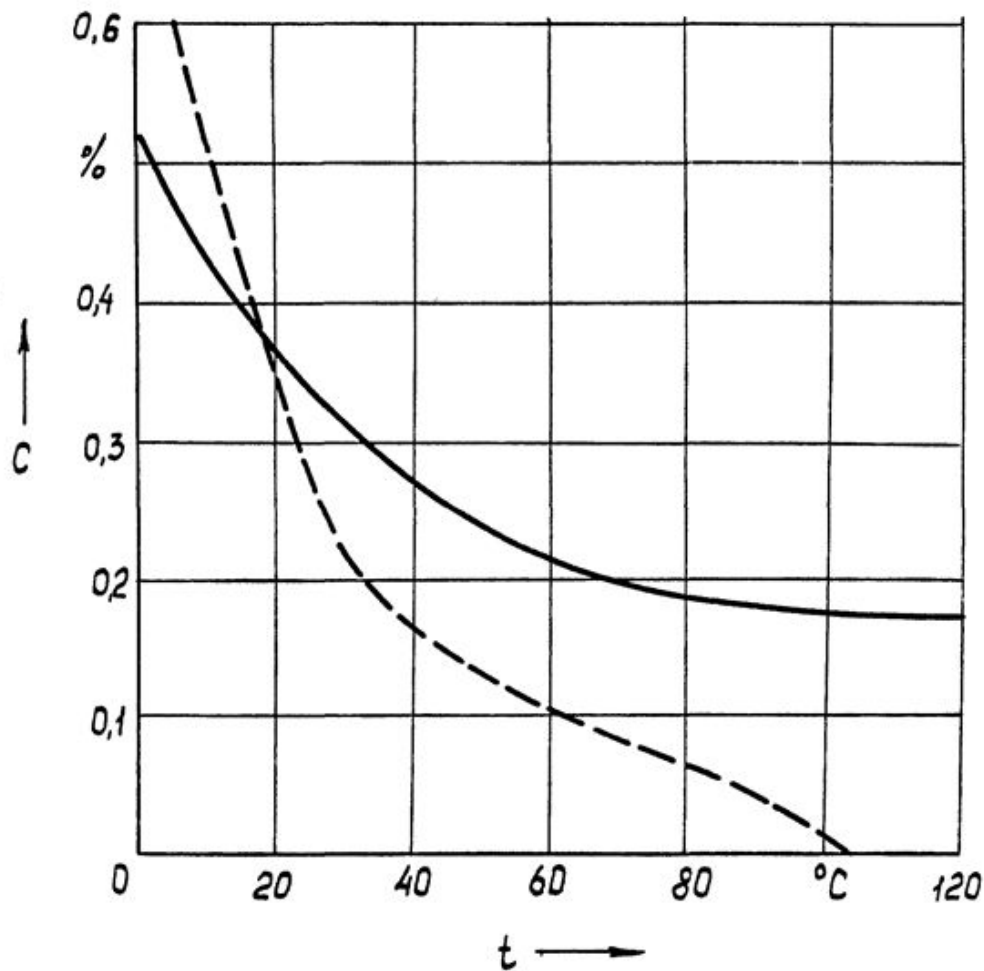


Уравнения реакции





Растворяясь в воде, сероводород образует слабую сероводородную кислоту, рН которой около 3,8-4,0. В воде сероводород может находиться как в молекулярном виде, так и в диссоциированном состоянии, причем диссоциация его протекает в две ступени со следующими преобладающими формами:



- - - - - в воде;
_____ в нефти

**Зависимость растворимости сероводорода от температуры
(при атмосферном давлении)**

Результаты расчетов реакций коррозии продуктов твердения цемента с сероводородом в присутствии метана

Номер реакции	Уравнение реакции коррозии	ΔZ^0 298, кДж/моль	Равновесное парциальное давление H ₂ S, МПа $P_{H_2S} = 10,728 P_{CO_2}$
1.	$1,3CaCO_{3(ТВ)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(ТВ)} + 1,3CO_{2(газ)} + H_2O_{(ж)}$	68,905	
2.	$0,65(2CaO \cdot 3SiO_2 + 2,5H_2O)_{(ТВ)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(ТВ)} + 1,95 SiO_{2(ТВ)} + 2,925H_2O_{(ж)}$	12,558	$10^{0,892}$
3.	$0,26(5CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O)_{(ТВ)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(ТВ)} + 1,56SiO_{2(ТВ)} + 2,73 H_2O_{(ж)}$	6,921	$10^{-0,031}$
4.	$0,217(6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O)_{(ТВ)} + 1,3 H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(ТВ)} + 1,56SiO_{2(ТВ)} + 2,73 H_2O_{(ж)}$	- 2,894	$10^{-1,702}$
5.	$0,325(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O)_{(ТВ)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(ТВ)} + 0,43Al(OH)_{3(ТВ)} + 6,5 H_2O_{(ж)}$	-19,984	$10^{-4,788}$
6.	$0,43(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O)_{(ТВ)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(ТВ)} + 0,86Al(OH)_{3(ТВ)} + 1,3CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(ТВ)} + 10,83 H_2O_{(ж)}$	-23,860	$10^{-5,46}$
7.	$1,3Ca(OH)_{2(ТВ)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(ТВ)} + 2,6 H_2O_{(ж)}$	-28,720	$10^{-6,313}$
8.	$0,43(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O)_{(ТВ)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(ТВ)} + 0,86Al(OH)_{3(ТВ)} + 2,6 H_2O_{(ж)}$	-32,340	$10^{-6,945}$
9.	$0,65(2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O)_{(ТВ)} + 1,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(ТВ)} + 1,3Al(OH)_{3(ТВ)} + 4,55 H_2O_{(ж)}$	-36,172	$10^{-7,614}$
10.	$1,3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10 H_2O + ,3H_2S_{(газ)} = 1,3CaS_{(ТВ)} + 2,63Al(OH)_{3(ТВ)} + 10,4 H_2O_{(ж)}$	-53,127	$10^{-10,573}$

**Устойчивость продуктов твердения
цемента в сероводороде**



- Наиболее уязвимы к сероводороду высокоосновные гидросиликаты кальция, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидроалюминаты кальция, соединения, содержащие оксиды железа.
- Наличие кислорода усиливает процесс поражения благодаря образованию гипса и гидросульфоалюминатов в порах цементного камня.
- Наличие углеводородов интенсифицирует процесс коррозии.

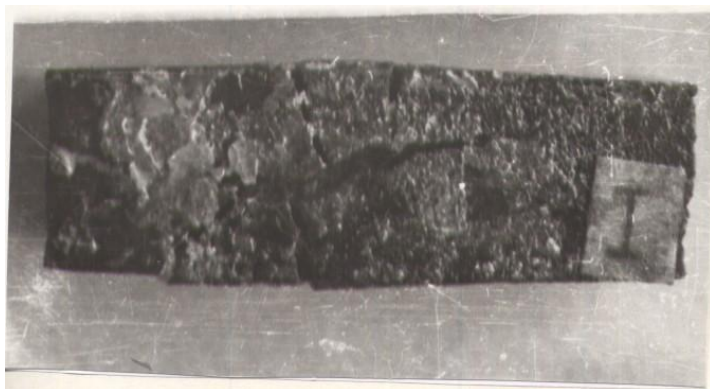
Изменение объема продуктов твердения цемента (%) при сероводородной коррозии

Продукты твердения	Условия реакции	
	Без кислорода	в присутствии кислорода
1. CaCO_3	- 28	+101
2. $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_{2,5}$	- 14	+ 61
3. $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{5,5}$	- 11	+75
4. $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$	+ 12	-
5. C_4AH_{19}	- 45	- 2
6. C_3AH_6	- 4	+ 98
7. C_2AH_8	- 36	+ 17
8. CAH_{10}	- 47	- 20
9. $\text{C}_3\text{AC}_s\text{H}_{31}$	- 48	-
10. C_3FH_6	- 31	+ 83
11. Ca(OH)_2	- 20	+ 123
12. Fe_2O_3	+ 224	+ 176
13. FeO	-	+ 280

Коррозия цементного камня под действием газообразного сероводорода

В условиях газовой сероводородной агрессии механизм поражения носит объемный характер, разрушение сопровождается объемными изменениями камня.

Коррозия камня из мономинералов в сероводороде



C_3S



C_3A



C_3S



C_4AF

Влияние углеводородов на процесс коррозии

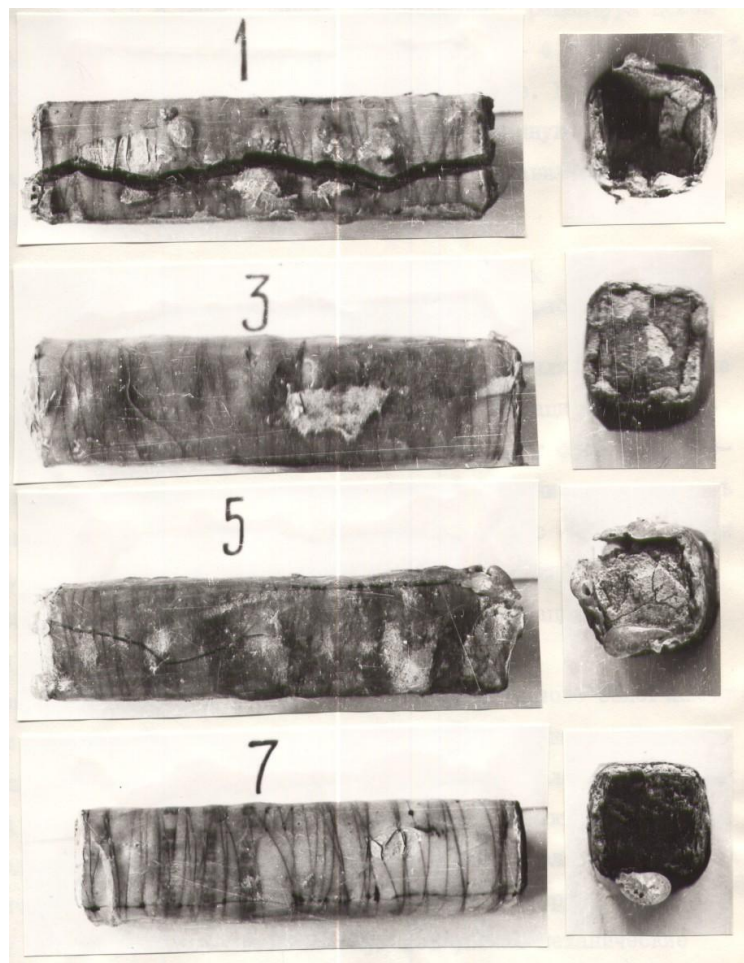


H₂S

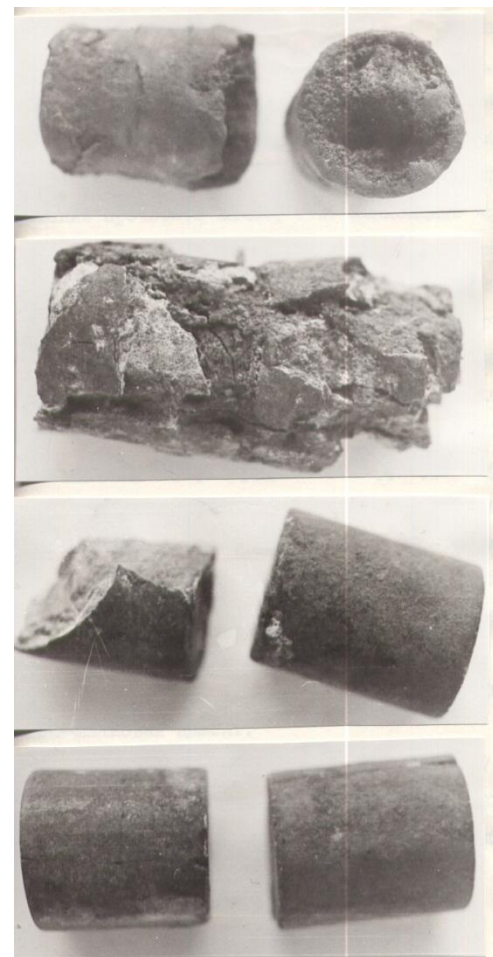


**H₂S +
конденсат**

Примеры поражения цементного камня сероводородом

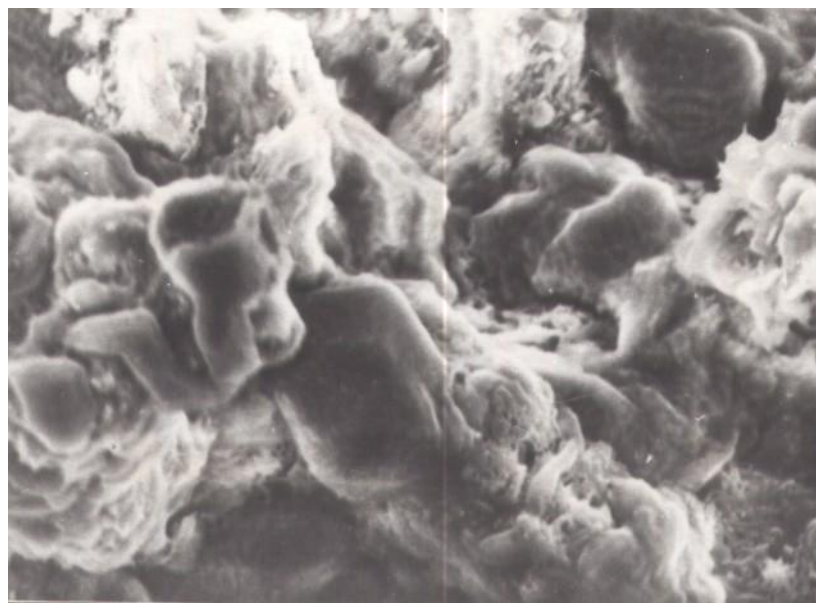
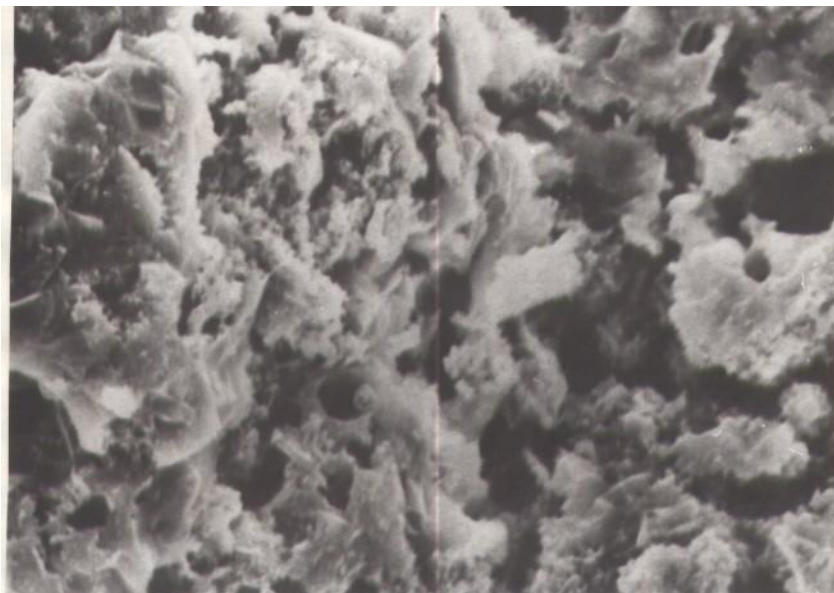


Астрахань

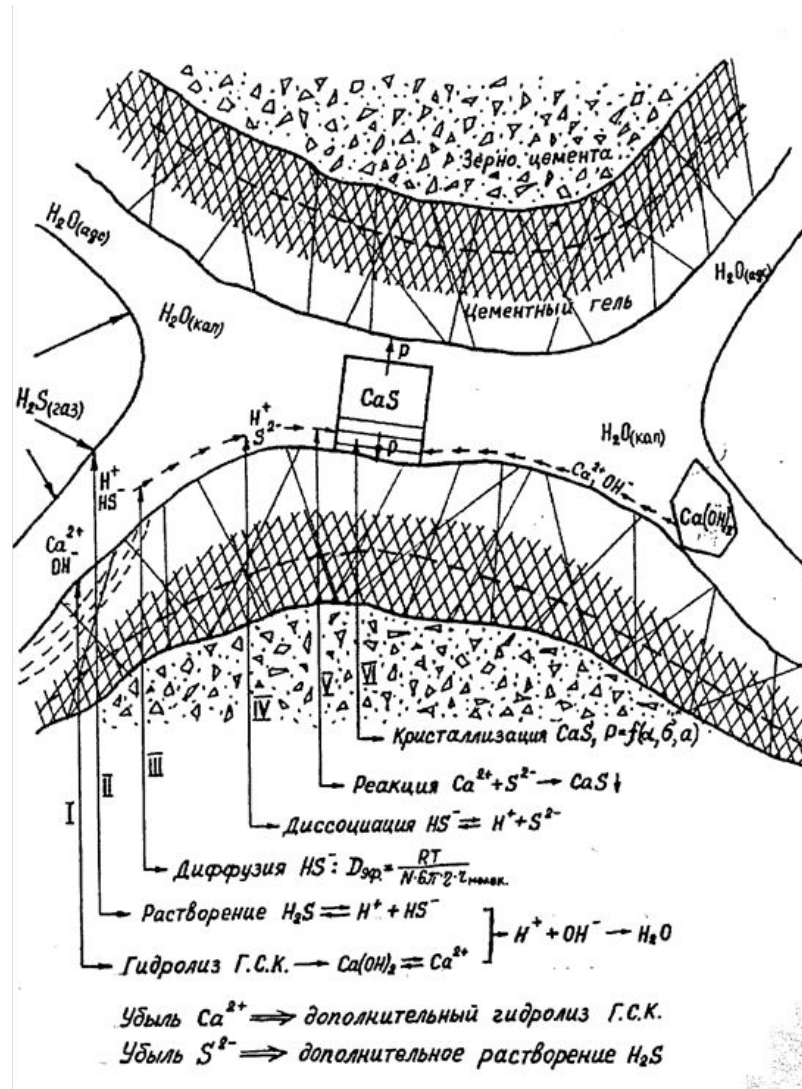


Оренбург

Микрофотографии образцов цементного камня до и после серовододной коррозии



Механизм газовой сероводородной коррозии цементного камня



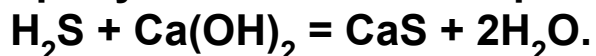
Даже небольшое количество продуктов коррозии, накопленное в порах или перегибах пор, вызывает резкое падение прочности и разрушение цементного камня в результате развития высоких кристаллизационных давлений и появления очагов разрушения в наиболее слабых местах камня.

Разрушение наступает, когда в химическое взаимодействие с агрессором вступила только небольшая часть продуктов твердения материала, в первую очередь, часть гидроксида кальция - наиболее активного по отношению к сероводороду. То есть достаточно прореагировать небольшому количеству гидроксида кальция, чтобы камень претерпел необратимые изменения своих структурно-механических характеристик.

Таким образом, основной причиной разрушения камня в условиях газовой сероводородной агрессии является развитие кристаллизационных давлений в отдельных точках камня (перегибах пор), играющих роль очагов поражения.

Уменьшение среднего размера пор и рационализация структуры порового пространства повышают его стойкость к газовой сероводородной коррозии.

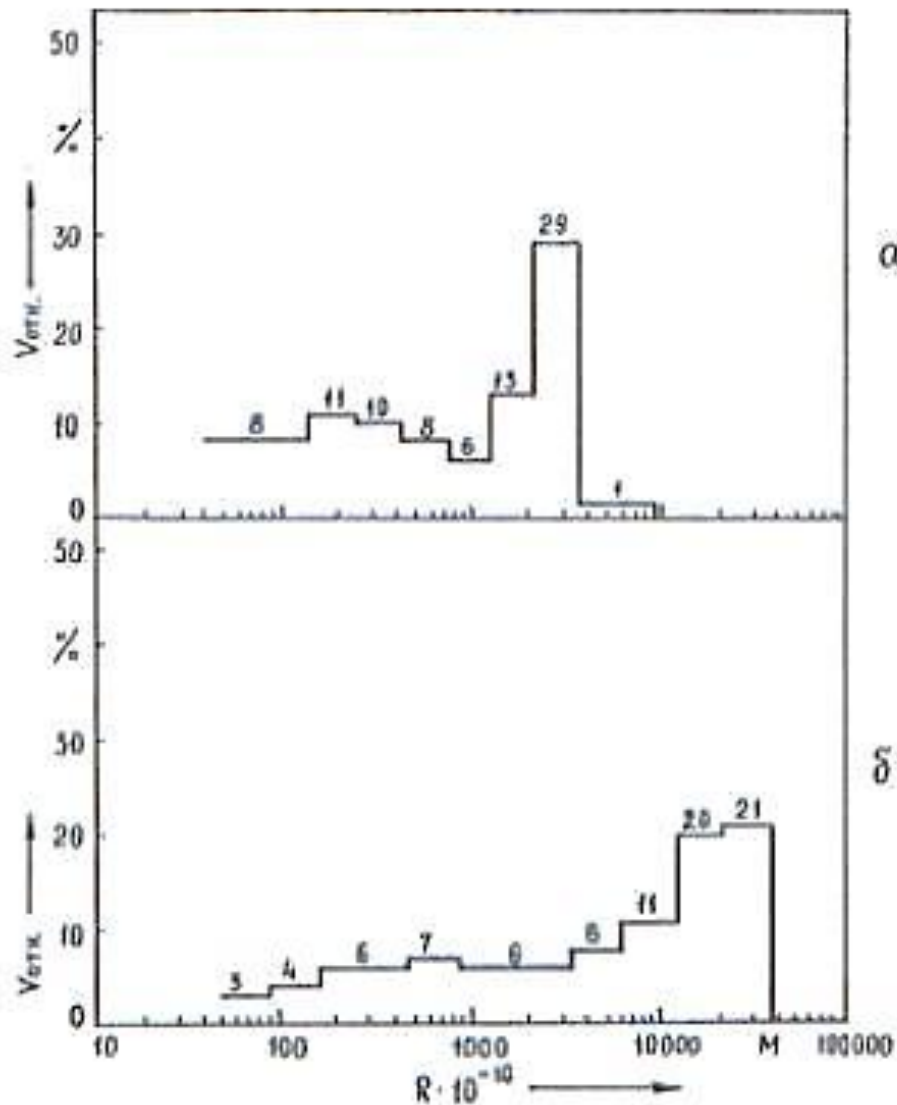
Данная схема справедлива только в том случае, когда сероводород взаимодействует с портландцементным камнем, имеющим $pH \geq 12,0$, и продуктом химической реакции является сульфид кальция CaS :



Когда с сероводородом контактирует цементный камень, имеющий в составе продуктов твердения низкоосновные гидросиликаты кальция ($pH \leq 11,0$), химическая реакция идет по схеме:



Гидросульфид кальция $Ca(HS)_2$, являясь легко растворимым соединением, остается в поровой жидкости, и через некоторое время между жидкой и твердой фазами наступает равновесие, т.е. процесс коррозии прекращается.



**Структура
цементного
камня
до и после
коррозии в
газообразном
сероводороде**

Тампонажные материалы, стойкие к газообразному сероводороду

- **Шлаковые цементы;**
- **Песчанистые цементы;**
- **Белитокремнеземистые цементы;**
- **Глиноземистый цемент;**
- **Сульфоалюминатный цемент.**

Коррозия цементного камня под действием растворенного сероводорода

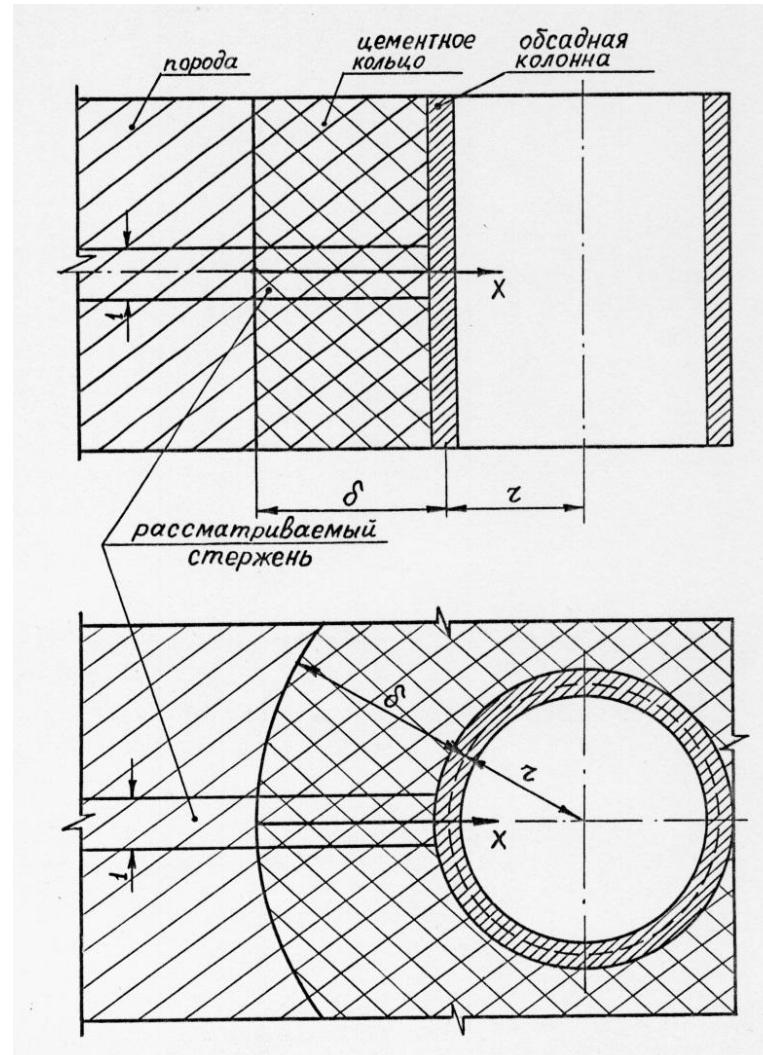
В зависимости от состава продуктов твердения цементный камень может иметь различную pH, и при контакте с сероводородной кислотой могут образоваться различные продукты коррозии.

При $\text{pH} \leq 11$ образуются продукты химической реакции в виде $\text{Ca}(\text{HS})_2$, которые являются хорошо растворимыми и выносятся в окружающую среду. При $\text{pH} \geq 12$ и более вероятно образование малорастворимого соединения CaS , выпадающего в осадок, который за счет взаимодействия с новыми порциями сероводорода переходит в $\text{Ca}(\text{HS})_2$.

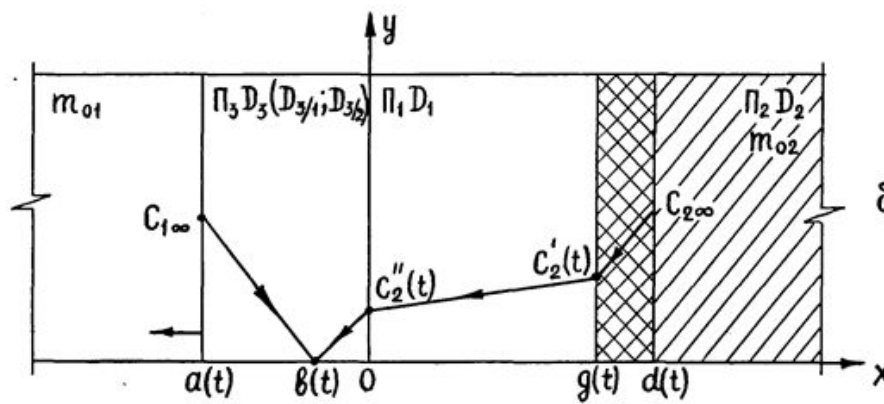
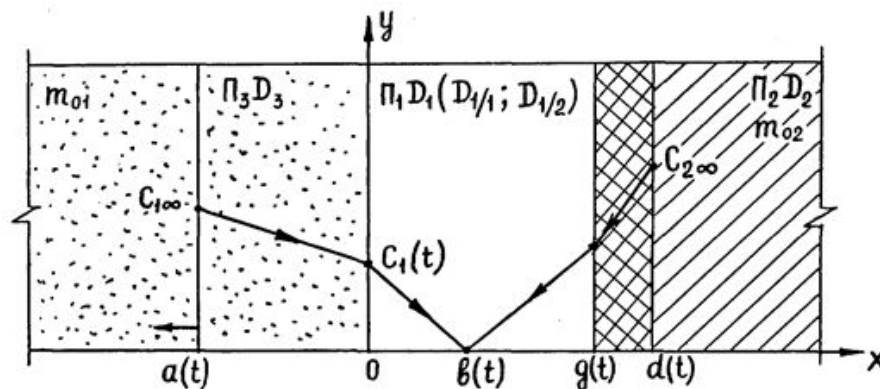
В результате химических реакций поровая жидкость обедняется щелочью, что приводит к нарушению термодинамического равновесия между твердой и жидкой фазами цементного камня. Продукты твердения продолжают растворяться и гидролизуются с выделением свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Прежде всего, разрушается твердая фаза, представленная кристаллическим гидратом окиси кальция, высокоосновными алюминатами, гидросиликатом и гидроферритом кальция. Следовательно, механизм сероводородной коррозии под действием растворенного сероводорода близок к кислотной коррозии.

Нерастворимая часть цементного камня, химически инертная по отношению к H_2S , образует буферную зону. Она представлена продуктами разложения гидратных фаз в виде гелей $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и продуктами коррозии в виде твердой (FeS , CaS) и жидкой фазы ($\text{Ca}(\text{HS})_2$). Она является более проницаемой, чем исходный камень, так как реакционноспособная часть цементного камня в процессе гидролиза и растворения перешла в раствор, а затем в виде хорошо растворимых продуктов коррозии - $\text{Ca}(\text{HS})_2$ удалилась в окружающую среду.

Схема коррозии цементного камня в скважине



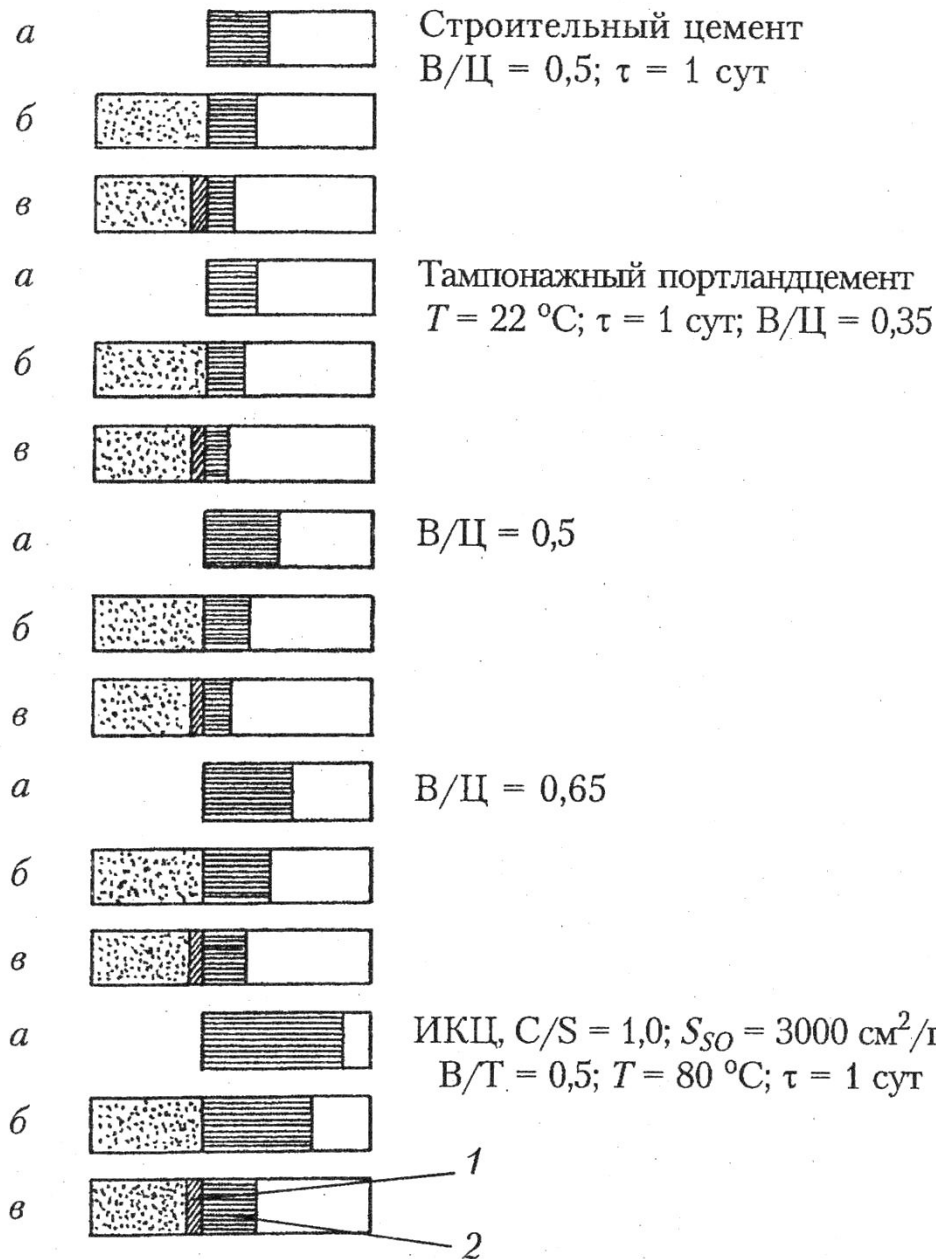
СХЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ С АГРЕССИВНОЙ СРЕДОЙ



С точки зрения долговечности крепи более предпочтительным является встреча потока агрессора и гидроксида кальция за пределами цементного камня, т.к. при этом внутрь камня не поступают ионы агрессивного флюида, не происходит депассивация металла обсадной колонны за счет сульфидов, гидросульфидов и гидрокарбонатов, а также исключается накопление в порах камня нерастворимых продуктов коррозии, обуславливающих возникновение внутренних напряжений в цементном камне и его объемное разрушение.

Практически все из этих величин являются управляемыми с помощью тех или иных технологических приемов, в частности:

- концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне – регулируется составом продуктов твердения;**
- концентрация H_2S в пристволевой части пласта - может быть снижена за счет замены части агрессивного флюида на инертный по отношению к цементному камню;**
- пористость цементного камня - может регулироваться начальным водосодержанием или технологией приготовления тампонажного раствора;**
- пористость пласта в пристволевой зоне - управляется кольматацией.**



Влияние свойств цементного камня и породы на глубину проникновения сульфид-ионов

а - прямой контакт цементного камня с сероводородной водой;

б – контакт через песчаник;

в – контакт через кольматированный песчаник

Требования к составу и свойствам цементов для условий сероводородной агрессии

Показатели	Агрегатное состояние	
	Растворенный	Газ
1. Реакционная емкость цементного камня	Максимальная	Не ограничивается
2. Равновесная рН продуктов твердения	Не ограничивается	<11
3. Скорость гидролиза структурных элементов цементного камня	Минимальная	
4. Структура камня	Обеспечивающая минимальную проницаемость	0,5 мкм не более 30%
5. Содержание оксида железа	Не ограничивается	<10%
6. Содержание оксида алюминия	Не ограничивается	$C_3A < 5\%$
7. Контракция при твердении	Минимальная	
8. Объемные изменения камня	Расширение при твердении	
9. Седиментационная устойчивость раствора	Водоотделение не более 2%	
10. Внутрипоровое ингибирование	Желательно	
11. Наличие ингибиторов коррозии металла	Желательно	



**Кинетика
коррозии
камня из
цементно-
известково-
зольного
вяжущего в
растворенном
сероводороде**

Результаты коррозионных испытаний цементов

Цемент	Условия твердения			Глубина зоны коррозии мм, через			Глубина зоны проникновения агрессивных ионов, мм, через		
	T,С	P,МПа	t,сут	3мес	6мес	9мес	3мес	6мес	9мес
ПЦ	22	0,1	28	3	7	9	11	15	18,5
ПЦ+ЗУ+ИВС	22	0,1	28	2,0	4,0	5,5	8	11	14
ШПЦС-20 0+ ИВС	120	20,0	0,5	2	5	6	12	16	19
ШПЦС-12 0	120	20,0	0,5	4	7	9	16	20	23

Стойкость тампонажных материалов дезинтеграторного приготовления в сероводородсодержащей нефти скв. 107 месторождения Жанажол

№	Наименование материала	Соотношение компонентов, %	В/Ц	Коэффициент стойкости
1.	Шлаковое гидрогранатное вяжущее ФТШ:СРШ:жид.ст	50:50:9	0,25	1,84
2.	Портландцементно-известково-зольное	70:15:15	0,65	1,18
3.	Портландцемент	100	0,45	0,94
	То же	100	0,50	0,75
	То же	100	0,60	0,44
4.	Портландцемент:зола	60:40	0,5	0,9
5.	Портландцемент:резина	90:10	0,55	0,85
6.	Портландцемент: зола:резина	70:20:10	0,50	0,88
7.	Портландцемент:керамзитовая пыль	65:35	0,55	0,8
8.	Портландцемент:глина	80:20	0,75	0,7

Пути повышения долговечности крепи скважин в агрессивных средах

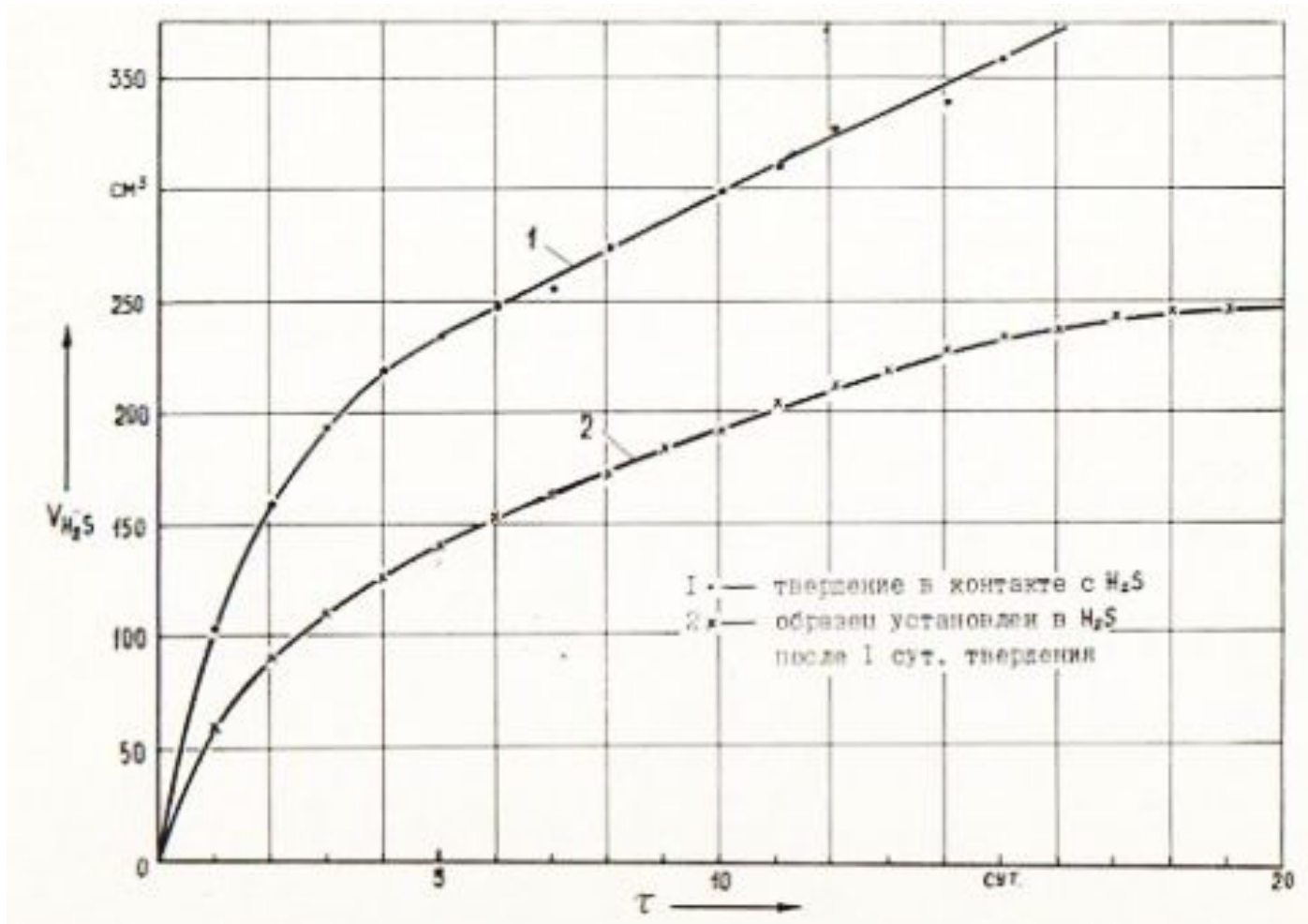
Материалы

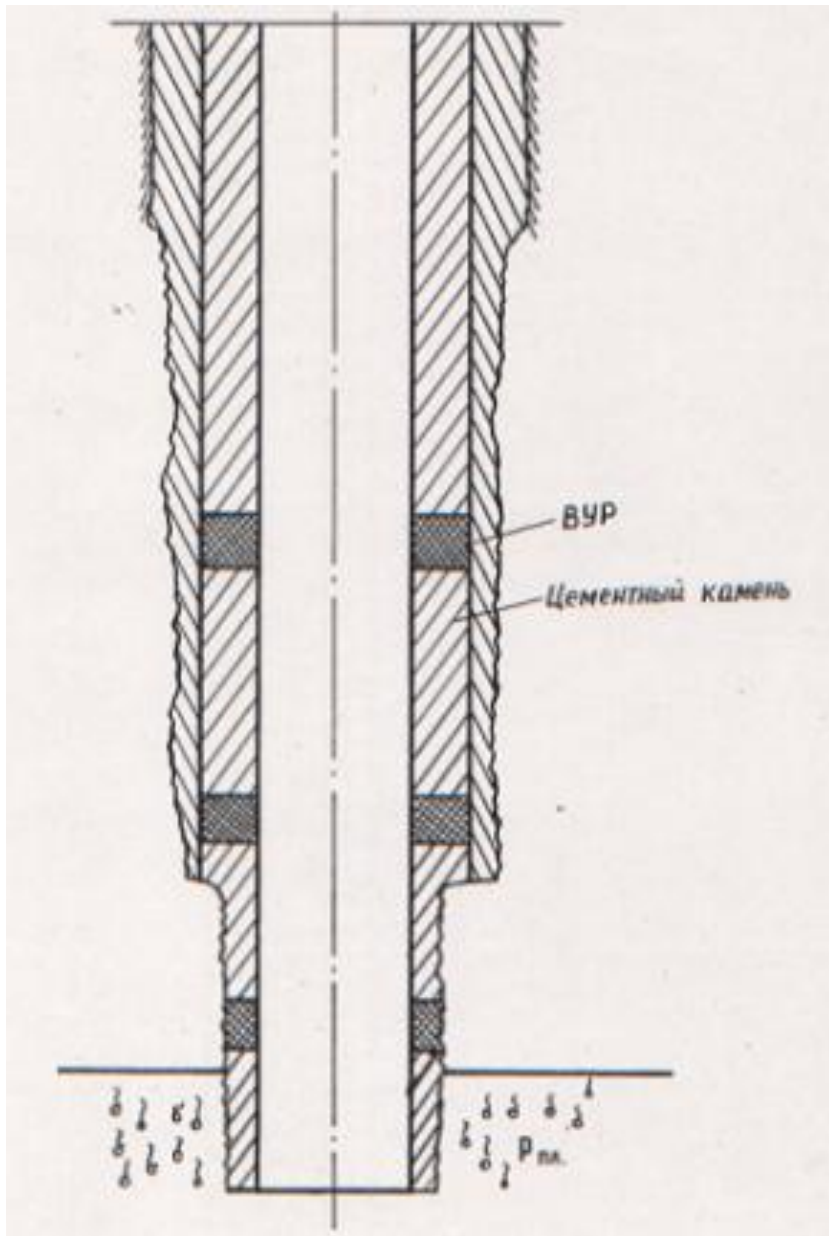
- **Регулируется реакционная емкость концентрация цементного камня;**
- **Добавки «жертвы»;**
- **Управление структурой цементного камня;**

Технология крепления

- **Снижение концентрации H_2S в пристволевой части пласта путем его частичной нейтрализации;**
- **Снижение пористость пласта в пристволевой зоне;**
- **Применение подвижных пакеров;**

Кинетика поглощения сероводорода при газовой коррозии





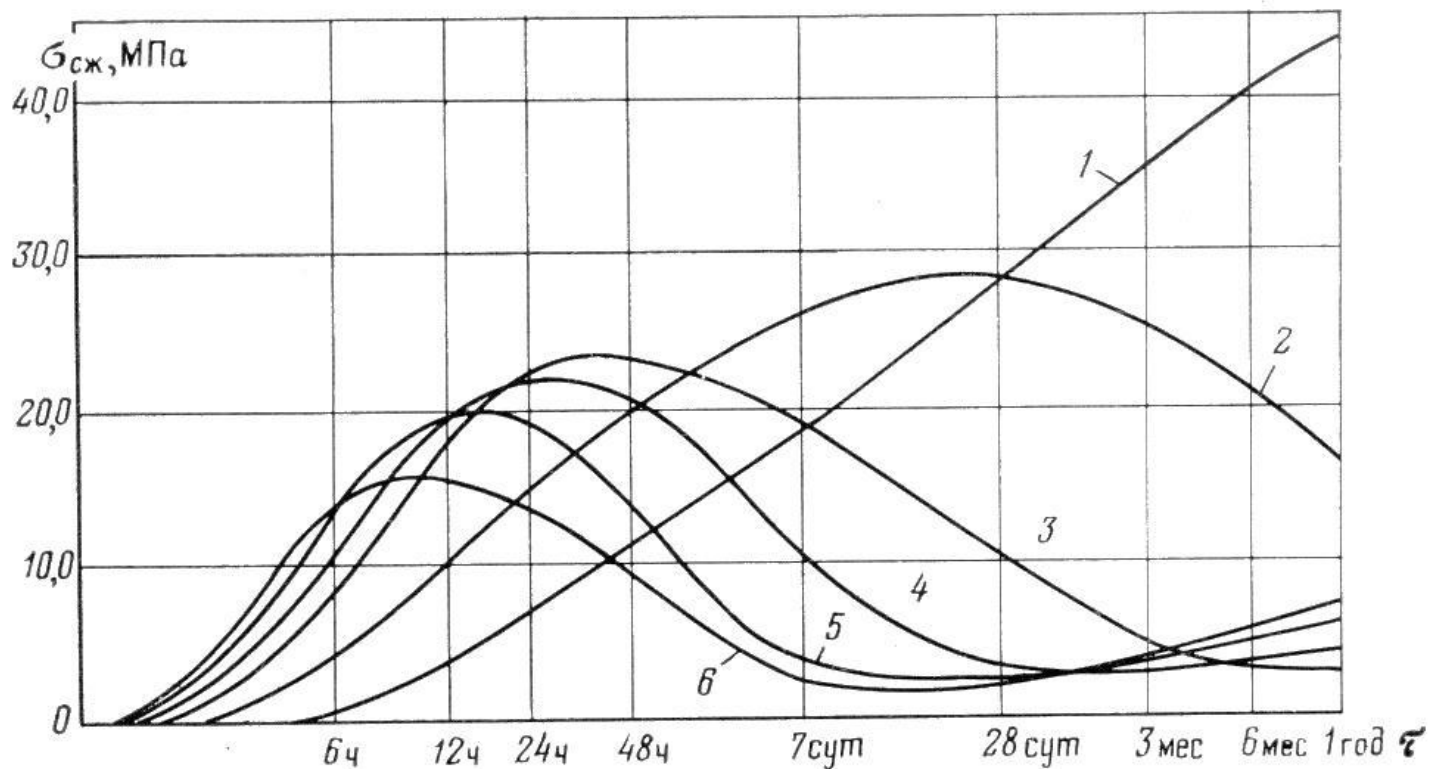
**Схема
цементирования
обсадных
колонн с
применением
подвижного
вязко-упругого
пакера**

Лекция 6

Управление термостойкостью тампоначных растворов.

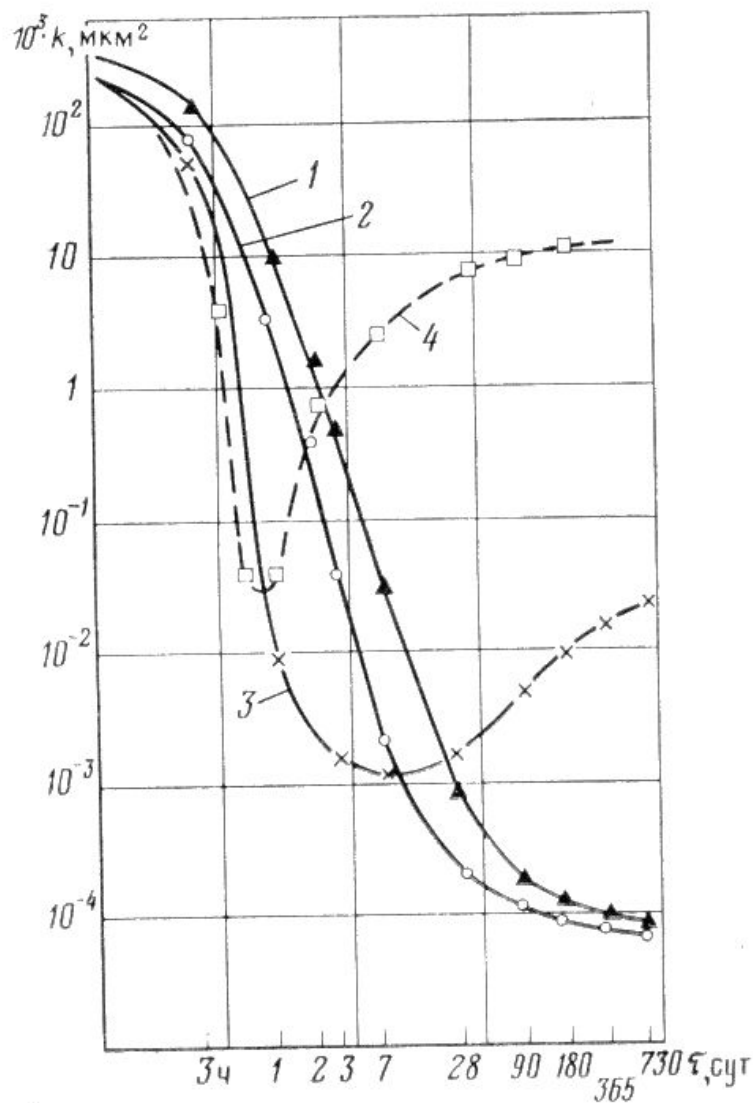
Термическая коррозия цементного камня

- **Термическая коррозия обусловлена термодинамической неустойчивостью продуктов твердения их перекристаллизацией и переходом в термодинамически более устойчивое состояние.**



№ кривой на рис.	1	2	3	4	5	6
Давление, МПа	0,1	0,1	20	60	80	120
Температура, °С	22	75	120	160	200	300

Кривые изменения прочности цементного камня из портландцемента во времени при различной температуре (В/Ц = 0,5)

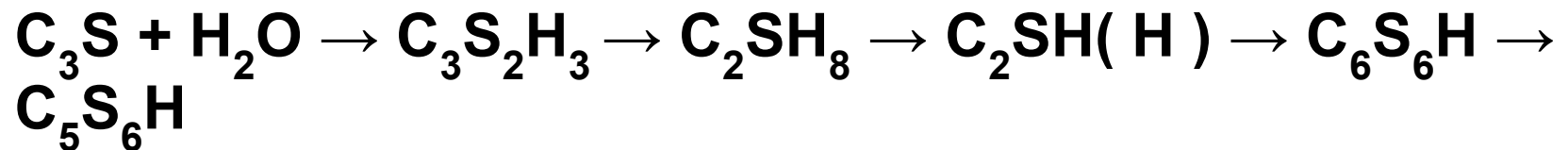


**Влияние температуры
и времени твердения на
водопроницаемость
цементного камня**
1 – 22°C ($S=2560 \text{ см}^2/\text{г}$);
2 – 22°C ($S=3600 \text{ см}^2/\text{г}$);
3 – 75°C ; 4 – 200°C

Внутрифазовая перекристаллизация, заключается в том, что образовавшие при твердении цемента мельчайшие продукты твердения начинают укрупняться.

Межфазовая перекристаллизация приводит к образованию кристаллических соединений иной кристаллической структуры.

Цепочка фазовых переходов продуктов твердения может быть представлена следующим образом:

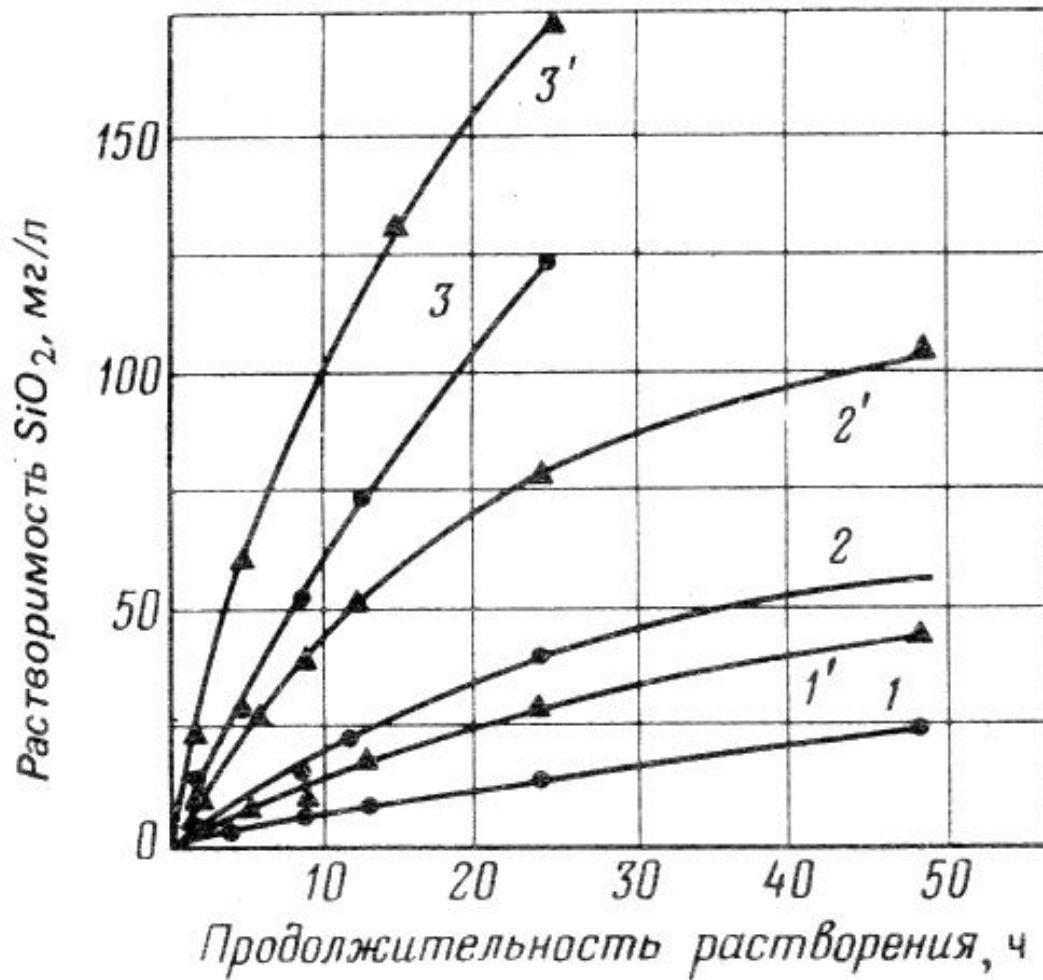


- Наибольшей склонностью межфазовых перекристаллизаций обладают высокоосновные продукты твердения, в которых $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = \text{C/S} > 1,2$.
- Примером таких продуктов может быть $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), у которого $\text{C/S}=1,4$.

$$\text{C/S} = 3 \times (40 + 16) / 2 \times (28 + 2 \times 16) = 3 \times 56 / 2 \times 60 = 168 / 120 = 1,4.$$

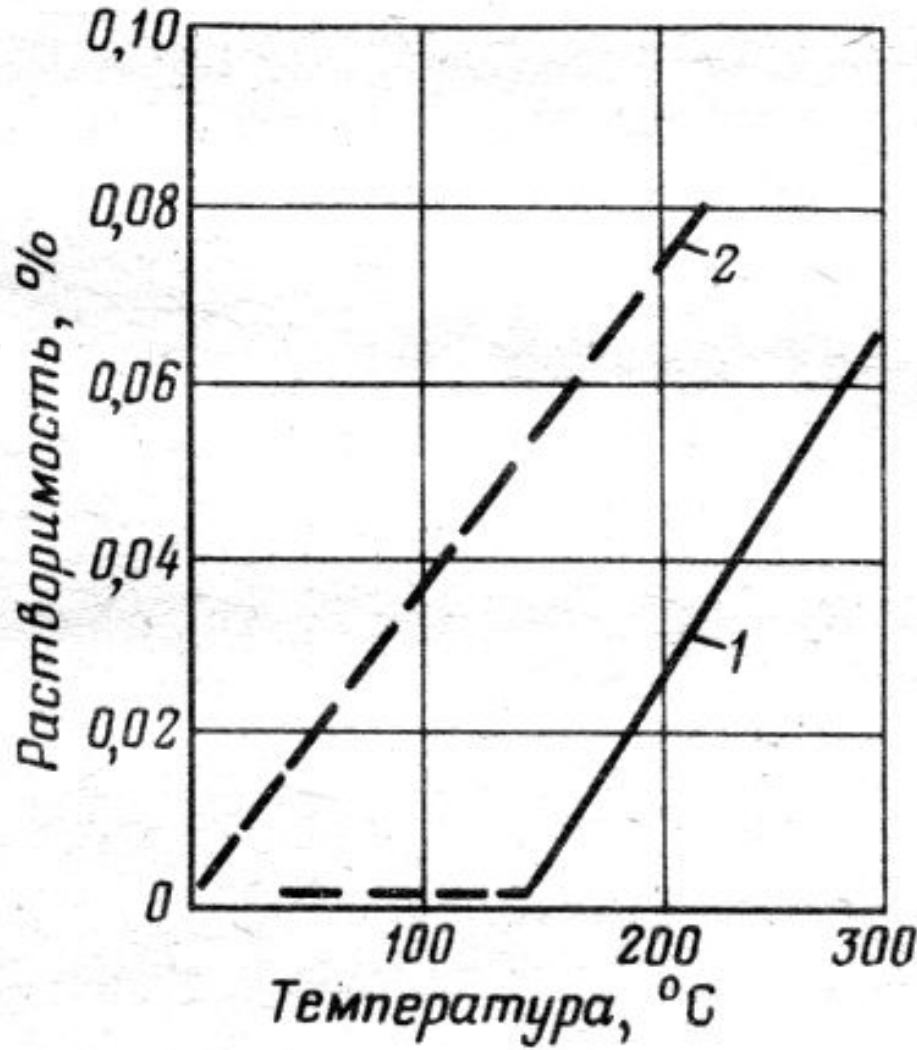
- Наиболее устойчивы к межфазовой перекристаллизациям низкоосновные соединения, в которых отношение $\text{C/S} \approx 1$.

- Наиболее эффективным способом предупреждения термической коррозии является уменьшение C/S в самом цементе.
- На практике этого можно достичь добавкой песка к цементу в количестве 40 - 45 %.
- Причем, чем выше температура твердения, тем больше должна быть крупность песка. Роль песка (SiO_2) сводится к связыванию свободного Ca(OH)_2 и понижению основности образующих продуктов твердения по уравнениям:
- $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca(OH)}_2$
- $\text{SiO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$.



Зависимость растворимости кварцевого песка от продолжительности растворения, температуры и удельной поверхности:

1 и 1' - $T = 173^\circ\text{C}$;
 2 и 2' - $T = 203^\circ\text{C}$;
 3 и 3' - $T = 223^\circ\text{C}$;
 1, 2, 3 - $S_{\text{уд}} = 80 \text{ см}^2/\text{г}$;
 1', 2', 3' - $S_{\text{уд}} = 390 \text{ см}^2/\text{г}$

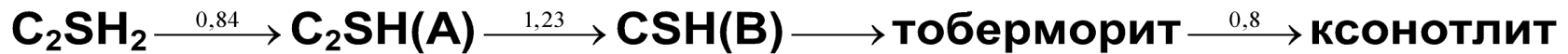


**Зависимость
растворимости
кварца 1
и аморфного
кремнезема 2
от
температуры**

Принципы получения высокотемпературных цементов

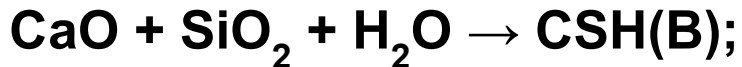
1. Понижение основности продуктов твердения;
2. Управление кинетикой фазообразования.

Цель исключение образования фазы $C_2SH(A)$.

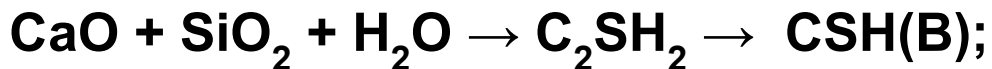


Пути образования $CSH(B)$:

- бесстадийный (из извести и кремнезема):



- одностадийный (в результате понижения основности гидрата C_2SH_2):



- двухстадийный (в результате понижения основности гидрата $C_2SH(A)$):



Термостойкие цементы

- **Портландцементно-песчаные
тампонажные смеси;**
- **Белито-кремнеземистые цементы;**
- **Известково кремнеземистый цемент;**
- **Цементы на основе доменных
шлаков**

Лекция 5

- **Специальные цементы**