

*Терлига В.С., аспірант,  
Соболь Х.С., доктор техн. наук, професор,  
Новицький Ю.Л., канд. техн. наук, ст. викладач,  
Національний університет «Львівська  
політехніка», м. Львів*

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІКОМПОНЕНТНИХ МОДИФІКОВАНИХ ТАМПОНАЖНИХ РОЗЧИНІВ З ПОНИЖЕНОЮ ГУСТИНОЮ

**Постановка проблеми.** Від якісного виконання досліджень тампонажних матеріалів суттєво залежить правильність вибору їх рецептур і режимів застосування, а отже, якість цементування та експлуатаційна довговічність свердловини. На сьогоднішній день цементна промисловість України не здатна забезпечити випуск тампонажних матеріалів, які в повному обсязі відповідали б вимогам, що обумовлюються різноманітними геологічними умовами цементування свердловин.

Використання хімічних додатків у тампонажних матеріалах відоме вже давно, однак дані модифікатори додавались до цементної суміші безпосередньо на свердловині, що не завжди забезпечувало отримання бажаного результату. Вирішити дану проблему можливо з використанням технології сухих будівельних сумішей (СБС). Виготовлення тампонажних матеріалів за такою технологією, а саме сухого змішування всіх компонентів (в'язуче, наповнювачі, хімічні добавки), дозволяє отримати суміші з регульованими властивостями, які проходять ретельний контроль перед потраплянням на бурову.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В роботах [1] представлені дослідження безклінкерного полегшеного тампонажного цементу, який складається з 50 % металургійного шлаку і 50 % полегшуючої мінеральної добавки – цеолітизованого туфу. Даний цемент одержується шляхом спільного помелу компонентів до тонини, яка відповідає залишкові на ситі № 008 10-15 %. Однак таке співвідношення компонентів не забезпечує необхідної ранньої міцності розчину.

В роботі [2] проведені дослідження з розробки рецептур сумішей з середньою густиною 1100 – 1500 кг/м<sup>3</sup>. У якості добавок-полегшувачів використовувались алюмосилікатні мікросфери, що характеризуються низькою насипною густиною та високою питомою поверхнею. Однак використання даних добавок, з одного боку значно підвищує седиментаційну стійкість розчинової суміші, адгезію розчину до обсадної колони, але з іншого, стінки зерен мікросфери не витримують тисків більше 20 МПа і руйнуються, що в свою чергу негативно впливає на густину розчинової суміші, призводячи до її різкого зростання у свердловині та обмежує галузь застосування даних композицій.

**Мета роботи:** дослідження та розробка полегшених тампонажних розчинів з високими якісними характеристиками

**Методи досліджень і матеріали.** У роботі були використані такі матеріали: портландцемент ПЦ І-500 виробництва ВАТ «Волиньцемент», цеоліт Сокирницького родовища та метаколін. У якості хімічних добавок-модифікаторів використано стабілізатори Walocel, а також пластифікатори Melflux на основі полікарбоксилатів та Melment на основі сульфованих меламінформальдегідних смол.

Цеоліт – це мінерал з групи водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних елементів, вулканічно-осадового походження з тетраедричним структурним каркасом, що включає порожнини, зайняті молекулами води. Цеоліт використовується, як активна мінеральна добавка при виробництві портландцементу, при виготовленні силікатної цегли та сухих будівельних сумішей. Позбавлений води цеоліт являє собою мікропористу кристалічну «губку», об'єм пор у якій складає до 50% об'єму його каркасу.

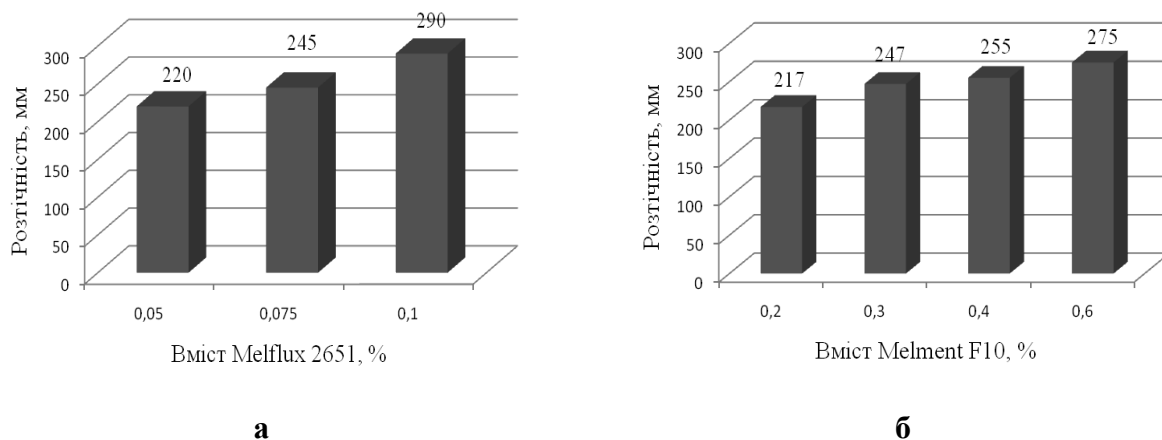
Метаколін являє собою продукт, який утворюється при термічній обробці каоліну. Хімічний склад каолініту  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , а у результаті термообробки в певному діапазоні температур кристалічна вода видаляється і утворюється аморфний силікат алюмінію, що має хімічну формулу  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Основними перевагами метаколіну, як наповнювача у полегшених тампонажних сумішах, є чітко підібраний гранулометричний склад та висока питома поверхня і низька насипна густина.

**Результати досліджень.** Дослідження використання мінеральних добавок з високою питомою поверхнею довело їх ефективність. Як полегшуючі мінеральні добавки використано цеоліт та метакаолін, на основі яких розроблено портландцемент полегшений (ПЦП-1) [3]. Заміна цими добавками 30 % портландцементу призводить до зменшення густини та стабілізації розчинової суміші (табл. 1).

**Таблиця 1 – Будівельно-технічні властивості портландцементу полегшеного (ПЦП-1)**

Склад, %			В/Т	Густина, г/см <sup>3</sup>	Розтічність, мм	Водовідділення, мл
ПЦ	Метакаолін	Цеоліт				
70	10	20	0,67	1,61	205	1

Тампонажні суміші повинні володіти достатньою розтічністю. Чим більша розтічність розчинової суміші, тим менша імовірність виникнення проблем з прокачуванням її в заколонний простір. Вона характеризується можливістю доставки розчину, без початку його тужавіння, на необхідну глибину. Отримання потрібної розтічності досягається шляхом введення в склад системи сучасних пластифікаторів. Використання їх у сухих будівельних сумішах вивчено досить широко, однак за умов високої температури та тиску їх властивості можуть суттєво змінюватись. З метою визначення впливу пластифікаторів на властивості тампонажної суміші на основі ПЦП-1, до її складу було введено добавки Melflux 2651 та Melment F 10 (рис.1). Перший володіє більш високим водоредукуючим ефектом, використання його в кількості 0,1 мас. %, дозволяє досягти розтічності 290 мм, за рахунок не тільки електростатичного (пластифікатор Melment F 10), але і стеричного ефекту, шляхом адсорбції гідрофобних ланцюгів полікарбоксилатного ефіру на поверхні цементних зерен. Майже такою самою розтічністю володіє суміш з використанням добавки Melment F 10, але вводять його в кількості 0,6 мас. %.



**Рисунок 1 – Розтічність тампонажної суміші з використанням пластифікаторів  
а) Melflux 2651 б) Melment F10**

Використання пластифікаторів викликає значне зростання водовідділення, що призводить до нестабільності системи і появи флюїдопровідних каналів, через які корисні копалини можуть потрапити на поверхню. Це призводить до забруднення навколишнього середовища, що, в свою чергу, може призвести до значних затрат при ремонті свердловини, або навіть до її ліквідації. Стабілізувати розчинову суміш і, відповідно, покращити її седиментаційну стійкість дозволяють водоутримувальні добавки. З цією метою до складу суміші було введено добавки на основі ефірів целюлози Walocel 15-01 і Walocel 400, які відрізняються різною ступінню в'язкості. Кожна з них володіє високими водоутримувальними властивостями і при їх використанні водовідділення фактично дорівнює нулю (табл. 2). Ефіри целюлози характеризуються високою розчинністю у воді і поверхневою активністю. Утворюючи водонепроникну плівку, вони утримують воду в системі протягом потрібного періоду. Однак використання добавки Walocel 15-01 в кількості 0,2 % і більше є недоцільним, оскільки понижується розтічність системи в присутності пластифікатора до значень 195-200 мм.

**Таблиця 2 – Вплив добавок- стабілізаторів на властивості тампонажної суміші на основі ПЦП-1**

Назва добавки		Вміст добавки, мас. %	В/Г	Розтічність, мм	Водовідділення,мл
0,1 мас. % Melflux	Walocel 15-01	0,2	0,67	194	0,3
		0,1	0,67	230	0,5
	Walocel 400	0,5	0,67	233	0
0,6 мас. % Melment	Walocel 15-01	0,2	0,67	218	0
		0,1	0,67	233	0,5
	Walocel 400	0,5	0,67	235	0,3

Кінцевою метою розробки суміші з оптимальним вмістом добавок-модифікаторів є отримання розчину з високими технологічними і експлуатаційними характеристиками: низьким водовідділенням, достатньою розтічністю, високою ранньою міцністю на розтяг при вигині і т.д. Найбільш повно такі властивості забезпечують рецептури суміші з розтічністю 230 мм і водовідділенням 0,5 мл. (табл. 3)

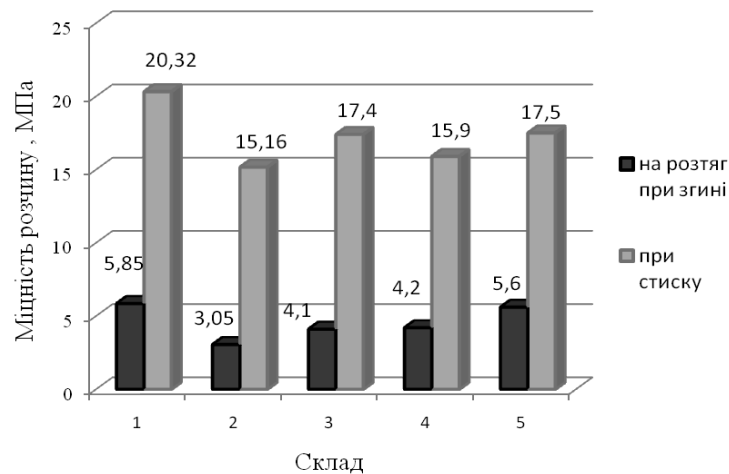
**Таблиця 3 – Склади тампонажних сумішей на основі ПЦП-1 з хімічними добавками**

№	Вміст добавок, мас. %			
	Melflux 2651	Melment F10	Walocel 400	Walocel 15-01
1	0,1	-	-	0,1
2	0,1	-	0,5	-
3	-	0,48	-	0,1
4	-	0,52	0,5	-
5	-	-	-	-

Висока міцність розчину у ранні терміни тверднення дозволяє продовжувати роботи з розробки свердловини, що в свою чергу, виключає витрати, пов'язані з простоем персоналу та обладнання, а це складає приблизно 6-8 тис. доларів у день. Введення до складу суміші водоутримувальної добавки Walocel 400 призводить до значного зниження міцності розчину, у порівнянні зі складом без добавок, яка складає 3,05 та 4,1 МПа залежно від обраного пластифікатора (рис. 2). Використання пластифікатора Melment F10, окрім низького водоредукуючого ефекту, призводить до зниження міцності розчину. Пластифікатор Melflux 2651 при високій поверхнево-активній реакції не впливає на терміни тужавіння розчинової суміші, що дозволяє досягти високої міцності розчину у ранньому віці. Найбільш оптимальним є використання добавок Melflux 2651 та Walocel 15-01 у кількості 0,1 мас. %, що призводить до покращення реологічних властивостей суміші і незначному зростанню міцності розчину при стиску і на розтяг при вигині на 16,1% та 4,5 % відповідно.

З метою визначення ефективності введених мінеральних та хімічних добавок було проведено рентгенофазовий та електронномікроскопічний аналіз звичайного портландцементу, полегшеного портландцементу (ПЦП-1) та полегшеного портландцементу з хімічними добавками (рис. 3). На дифрактограмах всіх досліджуваних складів цементів через 2 доби тверднення при температурі +75°C спостерігаються рефлекси негідратованих клінкерних мінералів ( $d/n = 0,720; 0,274; 0,278$  нм), інтенсивність яких для цементу без добавок вища, ніж для цементів з органо-мінеральними добавками. Вміст гідроксиду кальцію ( $d/n = 0,490; 0,260$  нм) в складах, що містять мінеральні добавки

є значно нижчий, ніж в контрольному складі. Це підтверджує активну структуроутворюючу роль мінеральних добавок – цеоліту і метаксаоліну. В системі полімінеральних тампонажних цементів, за рахунок наявності активних  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що вводяться мінеральними добавками, зокрема цеолітом і метаксаоліном, відбувається їх взаємодія з гідроксидом кальцію з утворенням гідратних сполук.



**Рисунок 2 – Вплив добавок-модифікаторів на міцність тампонажного розчину на основі ПЦП-1**

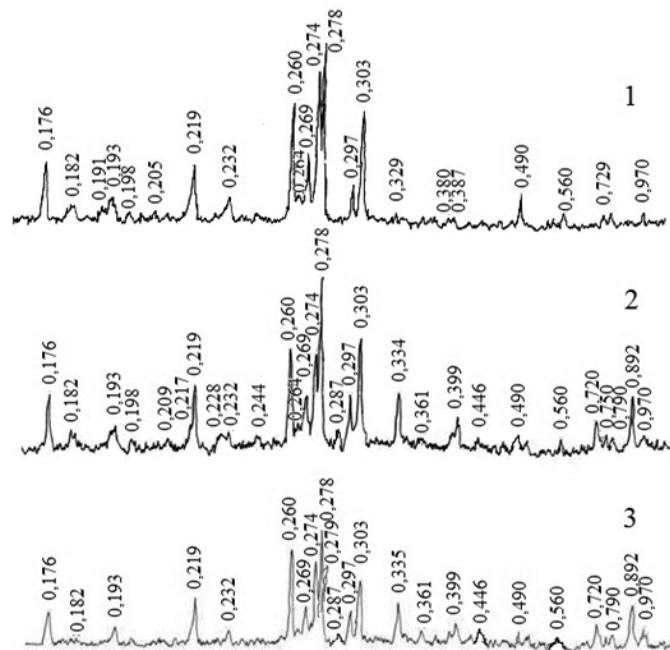
Особливість процесів гідратації тампонажних композицій, при температурі  $75\text{ }^\circ\text{C}$ , полягає в тому, що при високих водо-твердих відношеннях (В/Т) і одночасному введенні мінеральних добавок і переході до полегшених розчинів, формування гідратаційної структури видозмінюється. Характерно, що в цих умовах можливе початкове утворення аморфного еtringіту [4], а при температурі  $>50\text{ }^\circ\text{C}$  він переходить в моногідросульфат алюмінію кальцію. Лінії  $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$  ( $d/n = 0,892; 0,446; 0,399$ ) спостерігаються на дифрактограмах модифікованої тампонажної композиції через 2 доби гідратації (рис. 3).

Введення хімічних добавок-модифікаторів в систему тампонажних цементів позитивно впливає на процеси гідратації, активізуючи їх. В результаті цього прискорюється утворення гідратних фаз, які щільно колюматують поровий простір тампонажного каменю, збільшуючи його міцність.

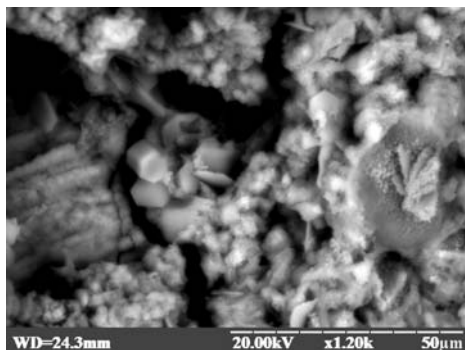
Використання методу електронної мікроскопії доповнює дані про формування структури цементного каменю. На другу добу тверднення на мікрофотографіях зразків (рис. 5, Б), що містить портландцемент + метаксаолін + цеолін + Melflux + Walocel спостерігається інтенсивний ріст гідратних утворень, зокрема велика кількість дуже дрібних голчастих кристалів гідросилікатів кальцію. В окремих місцях зустрічаються гексагональні пластини  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , які кристалізуються в порах у виді стовпчиків з чітко окресленими гранями (рис 5, А). Введення мінеральних добавок метаксаоліну і цеоліту в поєднанні з органічними модифікаторами створює ідеальні умови для самоармування гідросилікатної фази, що, в кінцевому рахунку, призводить до ущільнення і зміцнення тампонажного цементного каменю.

#### **Висновки:**

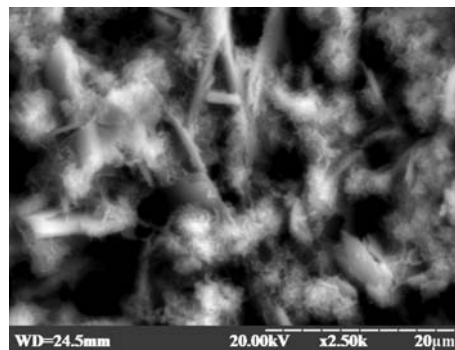
Розроблена полегшена суха тампонажна суміш характеризується високими якісними показниками – низьким водовідділенням та густиною, достатньою розтічністю розчинової суміші, високою ранньою міцністю розчину. Методами фізико-хімічного аналізу показано високу пуцоланічну активність полегшуючих мінеральних добавок цеоліту та метаксаоліну, які зв'язують гідроксид кальцію, що виділяється під час гідратації портландцементу. Підібрано оптимальний вміст комплексної добавки, яка завдяки високій поверхневій активності покращує реологічні властивості розчинової суміші та міцність тампонажного каменю.



**Рисунок 3 – Дифрактограми тампонажного каменю, гідратованого 2 доби при температурі тверднення  $75^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  1) без добавок; 2) з добавкою 20%-цеоліту, та 10%-метакаоліну; 3) з добавкою 20%-цеоліту, 10%-метакаоліну + 0,1% Melflux, 0,1% Walocel 15-01**



**А**



**Б**

**Рисунок 4 – Мікроструктура тампонажного цементного каменю з добавками метакаоліну, цеоліту і органічних модифікаторів, гідратованих 2 доби при температурі  $+75^{\circ}\text{C}$**

## ЛІТЕРАТУРА

1. Горський В. Ф. Тампонажні матеріали і розчини: Посібник – монографія. – Чернівці. – 2006. – с. 10
2. Создание рецептур облегченных тампонажных растворов плотностью 1100-1500 кг/м<sup>3</sup> с использованием акриламидных и эпоксиуретановых полимеров. Куценко Г. В., Зиновьев В. М., Карнаухов Н. А., Щербич Н. Е., Наумов Б. В. Сборник научных трудов и инженерных разработок: Ориентированные фундаментальные исследования – Федеральные целевые программы, наукоемкое производство, Москва, 2007. М.: Эксподизайн РА. 2007, с. 392-394. Рус.
3. Терлига В. С. Полегшені тампонажні суміші для цементування обсадних колон нафти і газу / 3<sup>rd</sup> international conference of young scientists “Geodesy, architecture and construction”. – Lviv, 25-27 November, 2010. – С. 102-103
4. Тейлор Х. Химия цемента. - М.: Мир, 1996. – 560 с.