УДК 691.5

Скорик В.В.

Руденко І.І.

Мазурок П.С.

Скочеляс А.Б.

Тургунов Т.Ш.

Скорик В.В., аспірант, молодший науковий співробітник,
Руденко І.І., кандидат технічних наук, старший науковий співробітник,
Науково-дослідний інститут в'яжучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського (НДІВМ) КНУБА, м. Київ,
Мазурок П.С., директор з управління,
Скочеляс А.Б., технічний директор,
Тургунов Т.Ш., керівник наукова-технологічного департаменту,
ТОВ «УкрСКС» групи компаній «Сервіс Кріплення Свердловин», м. Київ

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛУЖНОГО ТАМПОНАЖНОГО РОЗЧИНУ ТА ОСОБЛИВОСТІ ЇХ РЕГУЛЮВАННЯ

Важливою технологічною характеристикою тампонажного розчину – є консистенція і її збереження протягом певного часу в свердловині. При постійній необхідності збільшення глибини свердловин підвищується як температура, так і тиск в них, що створює необхідність розробки тампонажних розчинів з відповідними реологічними властивостями. В цьому зв'язку основною проблемою, вирішенню якої присвячено роботу, є комплексне вирішення таких задач: зниження в'язкості цементно-водних суспензій для поліпшення технологічних характеристик тампонажного розчину (ТР) при регульованій швидкості гідратації цементу і забезпеченні необхідних показників міцності та стійкості до фізичних впливів.. Показано, що особливості мікроструктури лужних цементів визначають більшу ефективність використання луговміщуючих систем у порівнянні з аналогами на основі клінкерних цементів в ТР, що працюють в перемінних умовах. Виявлено можливість регулювання реологічними властивостями ТР на основі лужних цементів шляхом їх модифікації багатоатомними спиртами, які визначають зниження значень пластичної в'язкості, статичного та динамічного напруження зсуву в інтервалі температур 22…75 °С. Ці речовини виконують роль хімічних добавок, що пластифікують і сповільнюють структуроутворення ТР на основі лужного цементу. Зроблено висновок про підвищення ефективності дії багатоатомних спиртів із збільшенням молекулярної маси і посиленням кислотних властивостей, тобто із зростанням кількості груп гідроксилу у молекулі спирту.

Формулювання проблеми.

Освоєння нових нафтогазових родовищ і підвищення ефективності видобутку на родовищах є найважливішим завданням розвитку паливно-енергетичної бази України. З кожним роком розширюється об'єм бурових робіт, що вимагає розробки нових, більш технологічних тампонажних матеріалів. Особливо важливою задачею є розробка високоякісних тампонажних матеріалів, що забезпечують герметичність заколонного простору при бурінні свердловин. Якісно зацементований затрубний простір сприяє підвищенню продуктивності свердловини, охороні надр та збереженню екології довкілля. Особливості мікроструктури лужних цементів, в т.ч. склад продуктів гідратації, їх понижена основність, тип хімічного зв'язку в них, морфологія їх кристалів, тип структури, ступінь конденсації тетраедрів оксиду кремнію в структурі, ступінь кристалізації гідратних новоутворень, їх значно нижча розчинність визначають більшу ефективність використання луговміщуючих систем у порівнянні з аналогами на основі клінкерних цементів в будівельних матеріалах, що працюють в перемінних умовах, наприклад, для одержання тампонажних матеріалах [1]. Так, наприклад, на теперішній час ринок потребує тампонажний матеріал, що найбільш повно відповідає наступним проектним вимогам: густина (ρ) – не більше 1,4 г/см^3, розтічність (Р) – не менше 240 мм, водовідділення (В) – не більше 4 мл; кінець тужавлення (при Т = 22 °С) – не пізніше 20 год; міцність при вигині (Rвиг.) через 2 доби тверднення при Т = 40 °С – не менше 2 МПа, при Т = 22 °С – не менше 0,7 МПа; пластична в'язкість (ПВ) при Т = 75 °С – не більше 20 сПз, динамічне напруження зсуву (ДНЗ) при Т = 75 °С – не більше 5 Па. В цьому зв'язку основною проблемою є комплексне вирішення наступних задач [2]: зниження в'язкості цементно-водних суспензій для поліпшення технологічних характеристик композиційного матеріалу (в даному випадку – тампонажного матеріалу) при регульованій швидкості процесів гідратації цементів і тверднення тампонажних розчинів, забезпеченні необхідних показниках міцності та стійкості до фізичних впливів.

Важливою технологічною характеристикою тампонажного розчину – є його консистенції і її збереження протягом певного часу в свердловині. Але при збільшенні глибини свердловини підвищуються температура та тиск в ній (термобаричні умови), що призводить до зміни реологічних властивостей тампонажного матеріалу – до збільшення пластичної в'язкості, динамічного та статичного напруження зсуву. Це обумовлено прискоренням структуроутворення цементу і процесу загущення тампонажного розчину та обмежує використання тампонажного матеріалу як в температурному діапазоні, так і в часі.

Аналіз досліджень і публікацій.

В результаті досліджень [3] показано принципову можливість одержання тампонажних розчинів на основі лужних цементів (на прикладі шлаколужних) для тампонування нафтогазових свердловин. Роботою [4] виявлено вплив виду та вмісту алюмосилікатного і лужного компоненту на реологічні та фізико-механічні властивості лужного тампонажного розчину (ЛТР).

Проблема регулювання реологічних характеристик при забезпеченні заданих фізико-механічних властивостях ускладнюється для полегшених ЛТР через високу чутливість показників активності лужних цементів до значень В/Ц [5, 6]. В цьому зв'язку виникає необхідність використання поверхнево-активних речовин (ПАР), що модифікують властивості ЛТР.

Методи підвищення консистенції бетонних сумішей на основі лужних цементів досліджено в роботах [7, 8]. Виявлено, що використання традиційних пластифікаторів в високолужному середовищі (pH=12...14) ускладнюється через їх структурну нестабільність. Роботою [9] показано, що багатоатомні спирти (поліоли) є ефективними поверхнево-активними речовинами (ПАР) для підвищення консистенції і її збереження в часі луговміщуючих цементних систем з показником pH>13, оскільки такі ПАР є сильнішими кислотами, ніж одноатомні спирти і утворюють солі не тільки в реакціях з активними металами, але і під дією їх гідроксидів. При цьому в роботі [10] вказано, що реакція між гідроксидом натрію і багатоатомним спиртом значно прискорюється в присутності іншої ПАР при відповідній природі основної діючої речовини. Дослідженнями [11, 12] показано принципову можливість пластифікації бетонів добавками на основі багатоатомних спиртів, що грунтується на формуванні ПАР у вигляді алкоголятів лужних та лужноземельних металів при гідратації лужного цементу. Відомий також пластифікований лужний цемент для бетонів і будівельних розчинів, який включає гідрофобізуючу поверхнево-активну речовину, наприклад, у вигляді полігідросилоксанів, і водоредукуючу поверхнево-активну речовину, наприклад, у вигляді лужних лігносульфонатів (ЛСТ), і який відрізняється від відомих тим, що вміщує багатоатомний спирт [13].

Мета.

Дослідження спрямовано на виявлення особливостей реологічних властивостей ЛТР модифікованого ПАР у вигляді багатоатомних спиртів.

Матеріали і методи.

В дослідженнях використано цемент типу ЛЦЕМ I відповідно до ДСТУ Б В.2.7-181:2009. Алюмосилікатний компонент цементу – Криворізький доменний гранульований шлак (ГОСТ 3476-74), $S_{пит.}$ = 4500 см^2/г (за приладом Блейна). Попередньо оптимізовано склад лужного компоненту цементу і використано у вигляді суміші кальцинованої соди технічної (Na_2CO_3) та 5-ти водного метасилікату натрію ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) – 1,67% і 3,33% від маси алюмосилікатного компоненту цементу, відповідно. Експериментально виявлено оптимальну витрату бентонітової глини, як водоутримуючої добавки для ЛТР, – 6% та гашеного вапна, як добавки з ефектом прискорення термінів тужавлення цементу, – 8%. В якості 2-атомного спирту використано етиленгліколь ($C_2H_6O_2$), в якості 3-атомного спирту – гліцерин ($C_3H_8O_3$), в якості 6-атомного спирту – сорбітол ($C_6H_{14}O_6$).

Ефект дії багатоатомних спиртів на реологічні характеристики ЛТР (пластичну в'язкість, динамічне напруження зсуву та статичне напруження зсуву) досліджено за допомогою ротаційного віскозиметра та атмосферного консистометра відповідно до методики ISO 10426-2:2003. Терміни тужавлення цементу визначено з використанням методики ДСТУ Б В.2.7-185:2009.

Результати і їх обговорення.

Аналіз реологічних характеристик ЛТР, модифікованого багатоатомними спиртами, свідчить про пластифікуючий ефект дії багатоатомних спиртів за показниками ПВ і ДНЗ. Умовна величина ПВ характеризує в'язкісний опір течії тампонажного розчину. При цьому значення ДНЗ побічно характеризують міцнісний опір тампонажного розчину до течії або, іншими словами, міцність дисперсійно-коагуляційної структури, яку необхідно зруйнувати для забезпечення течії. Значення ПВ і ДНЗ не залежать від дотичних напружень (тиску прокачування). Найбільший вплив на зниження значень ПВ (рис. 1) та ДНЗ (рис. 2) має спирт з максимальною кількістю гідроксилу в молекулі – сорбітол. При цьому зазначені реологічні характеристики практично не змінюються при підвищенні температури від 22 °С до 75 °С, що свідчить про сильний сповільнюючий ефект дії цього спирту. Натомість гліцерин та етиленгліколь забезпечують практично ідентичний до сорбітолу вплив на значення ПВ і ДНЗ лише при 22 °С. При підвищені температури до 75 °С значення ПВ підвищуються в 1,5…2 рази при використанні гліцерину і в 2,5…3 рази при використанні етиленгліколю (рис. 1). Аналогічний вплив справляють спирти на значення ДНЗ (рис. 2). Наведені результати свідчать про те, що ефективність дії багатоатомних спиртів, як ПАР для модифікації ЛТР, зростає із збільшенням кількості груп ОН- у молекулі спирту. Відповідно, можна передбачити, що доцільність використання додаткового виду ПАР (наприклад, ЛСТ) буде зростати при зменшенні кількості груп ОН- у молекулі спирту.

Результати наведені рис. 3 підтверджують зниження поверхневого натягу на границі розділу фаз в тампонажному розчині при використанні багатоатомних спиртів, що зменшує здатність ЛТР до утворення тиксотропного тіла і характеризується зменшенням значень статичного напруження зсуву (СНЗ).

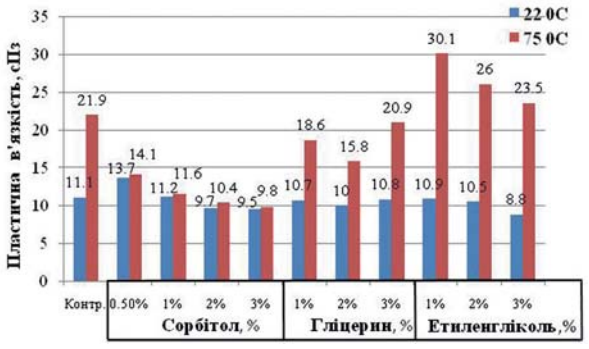

Рис. 1. Вплив багатоатомних спиртів на зміну пластичної в'язкості ЛТР в залежності від змінних температурних умов випробувань у порівнянні з контрольним складом

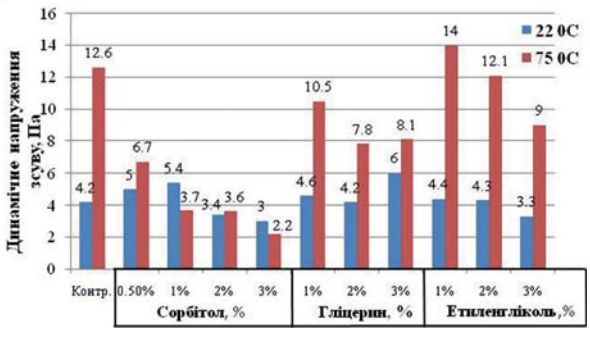

Рис. 2. Вплив багатоатомних спиртів на зміну динамічного напруження зсуву ЛТР в залежності від змінних температурних умов випробувань у порівнянні з контрольним складом

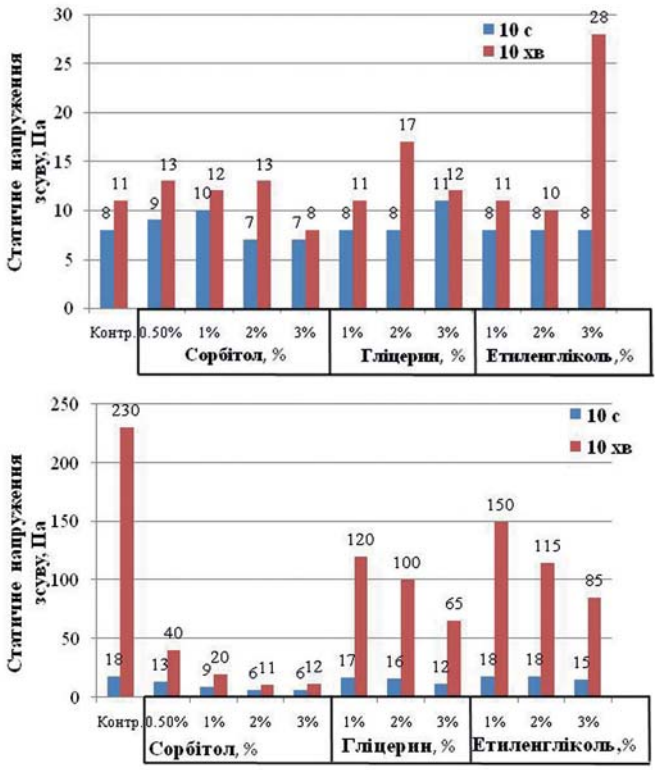

Рис. 3. Вплив багатоатомних спиртів на зміну статичного напруження зсуву ЛТР в залежності від зміни часу випробування та температури у порівнянні з контрольним складом:
а) при Т = 22 °С; б) при Т = 75 °С.

СНЗ визначає мінімальне дотичне напруження зсуву, при якому починається руйнування структури тампонажного розчину у стані спокою. СНЗ характеризує міцність тиксотропної структури та інтенсивність структуроутворення. Можливість регулювання цього параметра реологічних властивостей є важливим для технології цементування свердловин, а саме для передавання тиску верхнього шару тампонажного розчину на нижній. Особливо помітним цей ефект дії є при модифікації ЛТР сорбітолом. Так, при підвищенні температури до 75 °С спостерігається зниження показника СНЗ з 18 Па до 6…13 Па після десяти секунд витримування та від 230 Па до 12…40 Па – після десяти хвилин, тобто до найменших значень серед забезпечених шляхом використання багатоатомних спиртів.

Використання модифікуючих добавок у вигляді багатоатомних спиртів дозволяє управляти також термінами тужавлення ЛТР. При цьому сорбітол є найбільш ефективною добавкою серед використаних багатоатомних спиртів і визначає можливість подовжити початок тужавлення ЛТР з 30 хв до 95 хв, а кінець – з 45 хв. до 230 хв. Слід також зауважити, що ефект дії сорбітолу прямопропорційно залежить від його витрати, тоді як терміни тужавлення ЛТР, модифікованого гліцерином або етиленгліколем, практично не змінюються навіть при підвищенні їх концентрації.

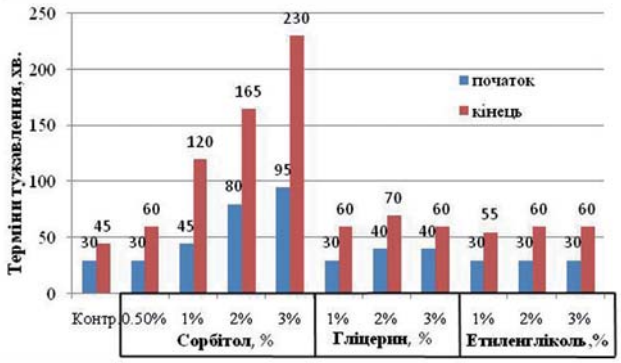

Рис. 4. Вплив багатоатомних спиртів на терміни тужавлення ЛТР у порівнянні з контрольним складом (при Т=75 °С.

Висновки.

Виявлено можливість регулювання реологічними властивостями ЛТР шляхом їх модифікації речовинами з ряду багатоатомних спиртів, які визначають зниження значень пластичної в'язкості, статичного та динамічного напруження зсуву в інтервалі температур 20…75 °С. Ці речовини виконують роль ПАР, що пластифікують і сповільнюють структуроутворення ЛТР. Ефективність дії багатоатомних спиртів зростає із збільшенням кількості груп гідроксилу у молекулі спирту, тобто із зростанням кислотних властивостей і молекулярної маси.

Література:

1. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Гоц В.И. Щелочеактивированные цементы и бетоны – будущее строительной индустрии [Текст] / IX Междунар. науч.-практ. конф. «Дни современного бетона», Запорожье, 2010. – С. 77-86.

2. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика [Текст]. – 2-е изд. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.

3. Азимов А.А. Особенности твердения шлакощелочных песчаных бетонов и тампонажных растворов при повышеных температурах и давлениях [Текст]: Автореф. дис. канд. техн. наук. / КНУСА. – Киев, 1983. – 24 с.

4. Маматкулов А.М. Полегшені шлаколужні тампонажні розчини [Текст]: Автореф. дис. канд. техн. наук. / КНУБА. – Київ, 2000. – 19 с.

5. Кривенко П.В., Петропавловський О.М., Вознюк Г.В., Пушкар В.І. Оцінка товарних лужних цементів в бетонах [Текст] / Збірник «Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка». – К., 2010. – Вип. 35. С. 14-18.

6. Кривенко П.В., Петропавловский О.М., Вознюк Г.В., Пушкарь В.І. Сучасні шлаколужні цементи і направлене управління їх властивостями [Текст] / Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. Наук.-техн. зб. – 2008. – С.63-68.

7. Krivenko P.V., Guziy S.G., Petropavlovskii O.N., Gelevera A.G. Use of the admixture «RELAXOL» for improving rheological properties and workability of the slag alkaline concrete // X Int. Conference Durable and Safe Road Pavements, Kielce, 11-12 May, 2004 Poland. Warzawa: Road and Bridge Research institute.- pp. 83-89.

8. Krivenko P.V., Guziy S.G., Petropavlovskii O.N., Effect of admixtures of the «RELAXOL» type on physical-mechanical properties of the slag alkaline cements and concretes // Chemical and mineral additives in concret /Edit. by A.Usherov-Marshak. Kharkov: «Color», 2005.-pp.207-214.

9. Collepardi M., Grossi G., Pellizon Birelli M., Ventura G. Influence of D-sorbitol on the properties of binders to immobilize acid nuclear wastes / 8th CANMET/ACI Int.Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Sorrento (Italy),2006. – P.525-531.

10. US Patent #4.267.396 Production of sodium and potassium alkoxides.

11. Руденко І.І., Гергало А.О., Скорик В.В. Принципова можливість пластифікації шлаколужних бетонів добавками на основі багатоатомних спиртів [Текст] / Вісник ОДАБА. – Одеса "Зовнішрекламсервіс», 2010. – Вип. 39, частина 2. С. 198-205.

12. Руденко І.І., Гергало А.О., Скорик В.В. Добавка комплексної дії для лужних цементів [Текст] / Науково-технічний збірник «Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка». – К., 2010. – Вип. 38. С. 37-42.

13. Пат. на корисну модель 82216 Україна, МПК, С04В 7/153 (2006.01). Пластифікований лужний цемент для бетонів і будівельних розчинів [Текст] / Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Руденко І.І., Гергало А.О., Скорик В.В. (Україна); заявники та патентовласники Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Руденко І.І., Гергало А.О., Скорик В.В. – № u 2013 01617; заявл. 11.02.2013; опубл. 25.07.2013, Бюл. №14. – 2 с.