

54
A 88

Судин

АКАДЕМИИ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР

ОБЪЕДИНЕННЫЙ УЧЕБНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Т.Р.Хасенов

ВЛИЯНИЕ ВОДСРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ И РАЗРАБОТКА ТАМПОНАЖ-
НЫХ РАСТВОРОВ С ПОНИЖЕННОЙ ВОДОУДАЧЕЙ

(350 - технология силкатов)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Издательство "Фан" Узбекской ССР

Ташкент - 1969

75

СК

Работа выполнена в лаборатории цементных растворов Института геологии и разведки нефтяных и газовых месторождений МР СССР и в институте химии АН УзССР

Научные руководители:

1. Академик АН УзССР, доктор химических наук, профессор К.С. АХМЕДОВ.
2. Кандидат химических наук Ш.М. РАХИМБАЕВ.

Официальные оппоненты:

1. Член корр. АН УзССР, доктор химических наук, профессор И.С. КАНДЭПОЛЬСКИЙ.
2. Кандидат химических наук Ф.Л. ГЛЕКЕЛЬ.

Ведущее предприятие - Краснодарский филиал Всесоюзного научно-исследовательского нефть-газового института.

Автореферат разослан "6" ноября 1969 г.

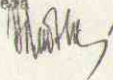
Защита диссертации состоится "11" декабря 1969 г. на заседании Объединенного ученого Совета по химии и химической технологии Академии наук УзССР (Черданцева, 19).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке АН УзССР.

Уважаемый товарищ

Направляю Вам автореферат, просим Вас принять участие в обсуждении диссертации или прислать свой письменный отзыв в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью Вашего учреждения, по адресу: г.Ташкент, ул. Гоголя, 70.

Ученый секретарь Совета
канд. техн. наук

 Н.Д. РЯБОВА/

Центральная научная
библиотека
Академии наук Киргизской ССР

54
A88

Несмотря на большие успехи в совершенствовании техники и технологии крепления скважин, в разработке составов новых эффективных тампонажных материалов все еще встречаются различные виды осложнений при креплении, наиболее распространенными из которых являются недоподъем цементного раствора в затрубном пространстве, межпластовые перетоки и открытые затрубные проявления флюидов.

С целью улучшения качества разобщения пластов все шире применяется бурение малоглинистыми и безглинистыми растворами, удаление глинистой корки со стенок скважин, вращение и расхаживание обсадных колонн при креплении. Наилучшие результаты при этом дает применение цементных растворов с малой водоотдачей. Эти растворы необходимы также при исправительном и ремонтном цементировании под давлением. В настоящее время нет общепринятой теории затрубных проявлений, но специалисты по креплению скважин, исходя из различных предпосылок, считают необходимым улучшение фильтрационных характеристик цементных растворов. Из-за незначительной потери воды и изменения объема растворы с малой водоотдачей обеспечивают лучшее заполнение затрубного пространства цементным камнем при твердении и незначительно загрязняют продуктивный пласт фильтратом.

В связи с этим в Советском Союзе и за рубежом ведутся исследования по изысканию новых составов цементных растворов с малой водоотдачей. В патентной и научной литературе описаны десятки рецептур растворов с малой водоотдачей, большинство из которых при подробном рассмотрении и, особенно жестких испытаниях, соответствующих

условиях скважин, оказались не представляющими интереса. Искания рецептов зачастую ведутся без учета специфических особенностей вязких веществ и химических реагентов.

Это снижает эффективность поисковых исследований по разработке новых рецептов тампонажных растворов с улучшенными фильтрационными свойствами.

В данной работе с позиции физико-химической механики исследуются вопросы регулирования фильтрационных свойств цементных и шлаковых суспензий с добавками водорастворимых полимеров, поверхностно-активных веществ, электролитов и их смесей на базе исследования Ребиндера П.А., Ахмедова К.С., Вощого С.С., Пасмского А.Г. и др. На основе этого предлагаются конкретные рекомендации по выбору хим. реагентов и их смесей в зависимости от состава функциональных групп, состава и свойств вязких, а также изысканию новых реагентов - позитителей, водоотдачи цементных суспензий. По полученным результатам разработан ряд рецептов цементных растворов с малой и пониженной водоотдачей. Некоторые из этих растворов успешно применены при цементировании ряда скважин в осложненных условиях.

Работа состоит из 5 глав и выводов, изложенных на 175 страницах машинописи, 32 таблиц, 55 рисунков и графиков. Список литературы содержит 148 ссылок.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В опытах применяли 20 партий тампонажного цемента для горячих скважин Кувасайского завода, а также отдельные партии тампонажных цементов Безмеинского и Карадагского заводов. Все партии цементов удовлетворили требованиям ГОСТ 1581-63.

Использованные в опытах молотые основные гранулированные шлаки Карагадинского и Малеевского металлургических заводов имели удельную поверхность $2600 \text{ см}^2/\text{г}$

$2000 \text{ см}^2/\text{г}$ по ПСХ-2 соответственно.

Для регулирования удельного веса цементных растворов применялись гематит, барит, магнетит, полиминеральная порожковая глина Нефтебадского месторождения, бентонитовая глина Махарадзевского месторождения и др.

Ниже приведены составы функциональных групп и некоторые свойства использованных в опытах полимеров (табл. I).

Т а б л и ц а I

Условное обозначение	Наименование	Основные функциональные группы	Вязкость : 1% водно-го раст-вора СПЗ
К-4		Карбоксил, амид, имид, нитрил	44
Гипан	Гидролизированный полиакрилонитрил	Карбоксил, амид, нитрил	10,9
ПАА	Полиакриламид	Амид	45
КМЦ	Натрий карбоксиметилцеллюлоза	Карбоксил, гидроксил	11
ПВС	Поливиниловый спирт	Гидроксил	2,7
МЦ-11,4	Метилцеллюлоза	Гидроксил, метоксил	11,4
МЦ-21,8	" "	" "	21,8
МЦ-68	Метилцеллюлоза	Гидроксил метоксил	68
ЭСЦ	Этансульфонатцеллюлоза	Сульфоновая, гидроксил	3,9
СП-1	Сульфированный полистирол	Сульфоновая	2,0

ЭТ-I состоит из смеси (-) - эпигаллокатехингаллата, (-) - эпикатехингаллата, (-) - эпикатехина, (+) - галлокатехина, (-) - эпигаллокатехина и их полуконденсатов, а также лейкоцианидина и лейкодильфинидина.

Реагент типа ЭТ содержит, кроме вышеуказанных компонентов, еще значительное количество (+) - катехина и соединения типа эллаговой кислоты. Реагенты типа ЭТ и ЭГ разработаны академиком А.С.Садиковым с сотрудниками, СП-I синтезирован в ИГИРБИМ, а остальные реагенты были заводского изготовления.

Приготовление цементных растворов и определение их свойств производились по общепринятой методике. Сроки загустевания растворов определялись при температуре забор скважины в процессе цементирования, т.е. при температуре на 20-30°C меньше, чем статическая температура на забое, на консистометре КЦ-3, а также на установке ПДП, сконструированной нами. Скорость водоотдачи измерялась на стандартном приборе БМ-6 и на фильтрационной установке конструкции А.И.Леонидовой при перепаде давления 60 атм.

Динамическая водоотдача измерялась на приборе типа ПВД конструкции У.Д.Мамаджанова.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОПРОСОВ ТЕОРИИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СКОРОСТИ ВОДООТДАЧИ ЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Скорость водоотдачи цементных суспензий в общем случае может лимитироваться фильтрационными свойствами самой суспензии, фильтра, корки или фильтрационной среды.

Для полуконтактного рассмотрения фильтрационных свойств самого столба цементной суспензии (при фильтрации воды сверху вниз) можно воспользоваться уравнением Пауэра, предложенным им для рассмотрения скорости водоотделения цементных суспензий, и упрощенных нами. При данных условиях эксперимента скорость водоотдачи через единицу поверхности фильтрации:

$$Q = K \cdot \frac{(E - W)^3}{S^2 \cdot (1 - E)^2}, \quad (1)$$

где

- K - константа для данного вида вяжущего;
- S - удельная поверхность твердой фазы;
- E - отношение объема, заполненного жидкостью, к объему суспензии;
- W - коэффициент, учитывающий часть воды, которая связана с твердой фазой и не участвует в водоотдаче;
- Q - вязкость жидкости.

Из уравнения (1) следует, что уменьшив скорость водоотдачи можно увеличением удельной поверхности частиц твердой фазы суспензий. Это достигается добавкой к ним высокодисперсных минеральных веществ, таких как глина, опоки, диатомиты, а также увеличением тонкости помола цемента и добавкой к цементам диспергирующих - диспергирующих реагентов. Удельная поверхность глинистых частиц, на порядок и более превосходит удельную поверхность частиц цемента. Кроме того, частицы глины имеют высокую г-рофильность и плоскую форму, которая способствует образованию плотной корки. Этим и объясняется незначительная водоотдача глинистых растворов несмотря на высокие водоглинистое отношение.

В цементно-глинистых растворах частицы цемента благодаря комовой форме не дают плоским глинистым частицам возможности образовать плотную упаковку. Из-за коагуляции их под влиянием жидкой фазы цементных суспензий наблюдается образование флокулянтной структуры со сравнительно большим размером частиц, поэтому добавка глины и других дисперсных материалов незначительно уменьшает скорость водоотдачи цементных растворов. Причиной недостаточной эффективности увеличения тонкости помола цемента и добавки минеральных веществ как понизителей водоотдачи цементных суспензий является также то, что они ухудшают реологические свойства

ства суспензий и поэтому параллельно с их вводом необходимо увеличивать водоцементное отношение, т.е. коэффициент ζ в уравнении (1). Это в значительной степени сводит на нет эффект снижения водоотдачи от увеличения удельной поверхности.

Наши опыты показали, что по способности уменьшать скорость водоотдачи минеральные добавки располагаются в ряд: бентонитовые глины > диатомит (трепелл) > опоки.

При обработке облегченных цементных растворов с высокодисперсными неорганическими добавками, реагентами-разжижителями и диспергаторами, позволяющими уменьшить коэффициент ζ в уравнении (1) при сохранении высокой подвижности растворов, а также понизить степень флокуленности суспензий, скорость водоотдачи может быть значительно уменьшена. При добавке к цементным и шлаковым суспензиям до 20-30% глины и 0,5-4% реагентов-диспергаторов скорость их водоотдачи может быть понижена в 5-10 раз.

Еще большего снижения скорости водоотдачи можно достичь комбинированной добавкой 10-30% бентонитовых глин и 5-20% реагентов-диспергаторов ссб, кссб, и т.п., но этот способ связан с большим расходом реагентов и сильным вспениванием растворов. Таким образом, указанные способы не обеспечивают значительное снижение водоотдачи цементных растворов до необходимого уровня.

Наши исследования показали, что вязкость жидкой фазы, отфильтрованной из обработанных водорастворимыми полимерами цементных суспензий, составляет в большинстве случаев 80-98% вязкости воды затвердения, содержащей реагенты. Исходя из этого в первом приближении можно под величиной ζ в уравнении (1) принять вязкость воды затвердения, которую легко измерять. Добавкой водорастворимых полимеров величину вязкости воды затвердения можно увеличить на порядок и более. Высокомолекулярные водорастворимые реагенты, особенно линейного строения, адсорбируясь на поверхности частиц твердой фазы, образуют адсорбционные оболочки. Избыток добавленного реагента образует в жидкой фазе суспен-

зий, связанные с ними силами Ван-дер-Ваальса фибриллярные и глобулярные надмолекулярные структуры, что увеличивает количество прочно удерживаемой иммобилизированной воды. В результате этого коэффициент ω в уравнении (1), учитывающий долю связанной воды, увеличивается.

Таким образом, добавки к цементным растворам водорастворимых полимеров оказывают сильное влияние на коэффициенты ζ и ω . Способность реагентов увеличивать коэффициент ω , по-видимому, связана с его способностью повышать вязкость жидкой фазы суспензий, т.е. с коэффициентом ζ .

Вязкость водных растворов реагентов определяется выражением $\zeta = K \cdot C^\alpha$ (2), где K и α - константы для одноклассового вещества, а C - концентрация реагентов в воде. Величину α в области низких концентраций реагентов в первом приближении принимаем равной единице. Тогда скорость водоотдачи растворов при прочих одинаковых условиях будет обратно пропорциональна концентрации реагентов в растворе.

Скорость водоотдачи суспензий с добавкой одинаковых количеств различных реагентов обратно пропорциональна коэффициенту K в уравнении (2), симбатному приведенной вязкости, а также вязкости 1% водного раствора реагентов. Величина K в уравнении (2) при малой концентрации реагентов в воде уменьшается в ряду: ПАА > К-4 > МЦ - 2Г,8 > ЭСЦ > ПВС > СП-1. В таком же ряду увеличивается скорость водоотдачи цементных суспензий с добавкой одинаковых количеств этих реагентов.

Количество реагентов, которые необходимо добавить для снижения скорости водоотдачи до одинакового уровня, обратно пропорционально вязкости их 1%-ных водных растворов (при отсутствии химического взаимодействия между реагентом и цементом).

В связи с этим рекомендуем для характеристики показателей водоотдачи цементных и глинистых суспензий приме-

вать их приведенную вязкость или вязкость I%-ного водного и ориентироваться на реагенты с максимальными величинами вязкости.

Так как у реагентов одинакового состава приведенная вязкость пропорциональна молекулярному весу, необходимо применять реагенты с большей степенью полимеризации, которая не уменьшает полноту растворения реагентов в воде.

Первоначальная величина эффективной вязкости жидкой фазы тампонажных суспензий сохраняется во времени лишь в том случае, когда полимер в растворе химически индифферентен по отношению к продуктам гидролиза и растворения вязких.

Известно, что жидкая фаза тампонажных растворов содержит polyvalентные ионы, выделяющиеся при растворении и гидролизе цементов. Эти polyvalентные ионы могут взаимодействовать с молекулами полимеров в растворе, уменьшая вязкость жидкой фазы, а в некоторых случаях даже вызывать коагуляцию и выпадение реагентов в осадок с дестабилизацией суспензий. В связи с этим важное значение имеет стабильность свойств растворов полимеров в присутствии ионов разных валентностей. Так как в некоторых случаях затвердение цементных растворов производится водой, содержащей до 25% хлористого натрия, необходимо изучение влияния на растворы полимеров также ионов натрия.

Наши эксперименты показали, что реагенты, основной функциональной группой которых является карбоксил (например, типан К-4 и другие сополимеры полиакриловой кислоты), активно взаимодействуют с ионами кальция и алюминия, а в присутствии избытка последних выпадает осадок кальциевых и алюминиевых солей поликислот в виде водонерастворимой пространственной сетки. В присутствии ионов натрия вязкость растворов этих реагентов понижается, но коагуляция не наблюдается даже в насыщенных растворах $NaCl$ и Na_2CO_3 .

Нешоногенные водорастворимые полимеры, основной функциональной группой которых является гидроксил (поливиниловый спирт и метилцеллюлоза), индифферентны по отноше-

нию к ионам кальция и алюминия, но коагулируют в растворах, содержащих одновалентные катионы, по-видимому, из-за высаливания.

Стойкость КМЦ, содержащей гидроксил и карбоксил, в растворах, имеющих ионы кальция, зависит от pH среды: при pH среды ниже 9-10 растворы КМЦ не коагулируют при добавлении в них до 5-10% $CaCl_2$, а при pH-II-III быстро коагулируют при добавлении вдвое - втрое меньших количества солей кальция.

Ионы алюминия коагулируют растворы КМЦ при различных pH среды. Добавление к растворам КМЦ ионов натрия вызывает снижение их вязкости, но даже в насыщенных растворах $NaCl$ они не коагулируют. Растворы крахмала ведут себя аналогично КМЦ.

Для повышения стойкости растворов КМЦ в присутствии polyvalентных катионов необходимо понижать степень замещения реагента, а для увеличения стабильности эффективной вязкости в солях натрия - повышать степень замещения КМЦ.

Растворы полиакриламида при комнатной температуре обладают высокой стойкостью в присутствии одно- и polyvalентных ионов. При повышенной температуре в щелочной среде наблюдается гидролиз амидогруппы с превращением ее в карбоксил, и ПАА приближается по своим свойствам к типану и К-4.

Вязкость растворов этилсульфоната целлюлозы и сульфированного полистирола незначительно снижается в присутствии ионов натрия и кальция. Растворы, содержащие polyvalентные катионы, вызывают коагуляцию этих реагентов при pH среды выше 10-10,5.

Мы исследовали также влияние температуры (до 90°C) на вязкость растворов К-4, гипана, ПАА, КМЦ. Опыт показал, что повышение температуры снижает вязкость реагентов в 3-5 раз. Чем выше концентрация полимера, тем сильнее падение его вязкости с повышением температуры.

На основе полученных экспериментальных данных рассчитана энергия активации вязкого течения растворов полимеров. Энергия активации при температуре до 90°C незначительно за-

висит от концентрации и равна в среднем для растворов К-4, ПАА и КМЦ 4,4:3,2:5,2 ккал/моль соответственно. Отсюда следует, что сильнее всего температура влияет на вязкость растворов КМЦ. Из величин энергии активации следует, что молекулы этих реагентов в растворе связаны водородными связями, прочность которых наибольшая у КМЦ.

Увеличение скорости водоотдачи при повышении температуры обусловлено падением вязкости жидкой фазы. Однако с повышением температуры ускоряются гидратация и гидрозоль цементов, что в конечном итоге уменьшает коэффициент ξ в уравнении (1), учитывающий долю свободной воды, увеличивает удельную поверхность твердой фазы S и коэффициент ω .

Влияние этих факторов в некоторых случаях может не раскрыть значение уменьшения вязкости, поэтому может наблюдаться даже падение скорости водоотдачи при повышении температуры, что наблюдалось нами в суспензиях с добавкой ПАА.

Во многих случаях скорость водоотдачи может лимитироваться не только фильтрационными свойствами столба цементной суспензии, но и проницаемостью стенки скважины или покрывающей ее корки. При малой водоотдаче для определения скорости фильтрации через систему капилляров в первом приближении можно использовать уравнение Пуазейля.

При данных условиях эксперимента скорость фильтрации через капиллярно-пористую среду определяется доступным для молекул жидкости радиусом капилляров и вязкостью жидкой фазы.

Опыты по фильтрации водных растворов полимеров без твердой фазы через трехслойный фильтр с размером отверстий 1-2 мк показали, что скорость ее приблизительно обратно пропорциональна концентрации реагентов, и убывает во времени, что объясняется коагуляцией пор фильтра в процессе фильтрации. Различные реагенты по скорости фильтрации располагаются в ряд, совпадающий с рядом эффективности понизителей водоотдачи цементных суспензий.

Вязкость фильтрата, прошедшего через фильтр в отсутствие твердой фазы, составляла 61-98,3% вязкости исходного раствора полимеров. Потеря вязкости возрастала с увеличением концентрации реагента, удлинением цепи полимера (т.е. степени полимеризации), зарядом молекул и т.п., которые приводили к развитию в растворах полимера глобулярной структуры. Таким образом, часть реагентов задерживалась на фильтре, по-видимому, за счет адсорбции на стенках капилляров, а часть механически. Это способствовало замедлению фильтрации из-за уменьшения эффективного радиуса капилляров и уменьшения их количества. С увеличением концентрации твердой фазы (цемента и др.) в растворе неомогенного полимера или полиэлектролитов, защищенных содой и ВК, увеличивается количество полимера, задерживаемого фильтром, что подтверждается уменьшением вязкости фильтрата, прошедшего через фильтр, и водонепроницаемости цементной корки. Увеличение приведенной вязкости реагента и его концентрации в растворе приводит к уменьшению толщины корки и ее водонепроницаемости. Скорость истечения фильтрата через корку также может быть приблизительно описана уравнением Пуазейля. Радиус пор этой корки определяется размером и формой частиц твердой фазы, плотностью их упаковки и содержанием в корке остаточной воды и полимера. При обезвоживании корки, образующейся в условиях малой фильтрационной способности цементного раствора под влиянием приложенного давления, а также сил капиллярной контракции, происходит сжатие корки, уменьшение радиуса ее пор. Этим объясняется уменьшение скорости водоотдачи тампонажных растворов с увеличением абсолютного давления, действующего на цементный раствор, отмеченное А.И.Леониной и Е.М.Соловьевым, а также замедление скорости водоотдачи со временем у растворов с малой водоотдачей. Очевидно, чем больше сжимаемость цементной корки под влиянием приложенного к ней давления, тем сильнее будет влияние его на скорость водоотдачи тампонажного раствора.

Проведенные нами исследования динамической водоотдачи

Таблица 2

20 различных рецептур цементных растворов показало, что при этом происходит эрозия цементной корки, образованной на фильтре, из-за смывания ее потоком. Зависимость количества отфильтрованной из растворов жидкости приближенно пропорциональна продолжительности фильтрации, тогда как в статике водоотдача со временем уменьшается.

Таким образом, фильтрация воды из цементного раствора в динамических условиях является стационарной, а в статических - нестационарной.

Чем меньше водоотдача растворов в статических условиях, тем меньше она в динамике.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ С ПОНИЖЕННОЙ СКОРОСТЬЮ ВОДООТДАЧИ

На основе приведенных выше результатов исследований были разработаны составы тампонажных растворов с пониженной скоростью водоотдачи с добавкой отечественных реагентов.

При этом ставилась задача изыскания составов растворов, обладающих, наряду с малой и пониженной скоростью водоотдачи, необходимыми сроками загустевания, сквашивания, высокими физико-механическими свойствами в условиях высоких температур и давлений.

Составы и температурные области рационального применения предложенных рецептур приведены в таблице 2.

Из приведенных в табл. 2 реагентов К-4, ПАА, ПВС, ЭСЦ, СП-1, некоторые виды метилцеллюлозы, растительные экстракты ЭТ и ЭГ как понизители водоотдачи тампонажных растворов исследованы нами впервые.

Опыты показали, что, как это следует из теоретических соображений, карбоксилсодержащие реагенты-КМЦ, гипан, К-4 - не понижают скорость водоотдачи цементных растворов. При добавке больших количеств гипана или К-4 (1-2%) наблюдается временная стабилизация растворов, однако в течение 5-30 минут, особенно при повышенных температурах, происходит коагуляция растворов с резким ростом водоотдачи и

Вязкость, %	Температура, °С	Реагент от веса смеси, %				Область применения (температура, °С)
		наименование	количественное	наименование	количественное	
100	-	К-4	0,3-1,0	ВКNa ^x	0,4-0,8	90-180
70-90	10-30	"	0,3-1,0	Na ₂ CO ₃	0,5-1,0	80-130
"	"	"	"	ВКNa ^{xx}	"	90-130
100	-	ПАА	0,2-0,4	-	-	60-100
100	-	"	"	ВКИ ^{xx}	0,5-0,8	100-180
-	100	"	0,3-0,8	-	-	130-200
100	-	"	0,3-0,6	БК ^{xxx}	0,5-0,8	80-150
10-20	80-90	"	0,2-0,3	-	-	100-130
100	-	ЭСЦ	0,6-1,5	ВКNa	0,3-0,7	90-130
70-90	10-30	ЭСЦ	0,6-1,5	ВКNa	0,3-0,7	90-130
10-20	80-90	"	0,5-0,8	-	-	80-130
100	-	КМЦ	0,5-1,0	ВКNa	0,5-1,0	90-130
10-20	80-90	"	0,3-0,8	-	-	100-130
100	-	МЦ	0,3-0,8	-	-	40-70
100	-	ЭТ-1	0,1-0,3	-	-	75-130
70-90	10-30	ЭТ-1	0,1-0,4	-	-	75-130
50-75	(температура)	"	0,1-0,25	-	-	75-130
100	-	ЭГ	0,05-0,20	-	-	75-130
100	-	СП-1	1,5-2,5	-	-	60-100
100	-	СП-1	1,5-2,5	КСБ	0,3-0,7	100-130
-	100	СП-1	1,5-2,5	-	-	120-160
100	-	ПВС	0,4-0,8	-	-	45-130

x) ВКNa - натриевая соль винной кислоты

xx) ВКИ - виннокислая известь

xxx) БК - борная кислота

ухудшением их реологических свойств. Причиной этого является образование слабо растворимой в воде кальцевой соли полимерных кислот. Растворы с добавкой полиакриламида более стабильны, но при повышенной температуре их свойства резко ухудшаются через 30-100 минут из-за гидролиза солей амидогруппы, которая превращается в свободной среде жидкой фазы портландцементного раствора в карбоксил, что вызывает коагуляцию реагента.

Для предотвращения этого нежелательного явления необходимо замедлить скорость растворения вяжущих путем введения на их частицах адсорбционных оболочек, замедляющих поступление в раствор ионов кальция и алюминия.

Наши опыты показали, что в качестве таких дополнительных реагентов пригодны кальцинированная сода и другие более основные ди- и триоксикарбоновые кислоты и их соли, наиболее доступными из которых являются винная кислота и ее соли, в частности, технические отходы пищевой промышленности. Вязкость фильтрата цементного раствора с добавкой 0,5% К-4 без ввода соды или виннокислого натрия равна вязкости воды, с добавкой последних мало отличается от вязкости воды затворения.

Оптимальная добавка К-4 составляет 0,4-1% ПАА-0,2-0,7%, гипана - 1-3,0%, а дополнительных реагентов - соды и солей винной кислоты - от 0,3 до 1,0%, в зависимости от условий применения. При увеличении добавки полимеров скорость водоотдачи уменьшается, а электролиты влияют в основном на стабильность величины водоотдачи во времени и сроки загустевания растворов. Хорошим стабилизатором растворов с добавкой ПАА является борная кислота. Растворы с добавкой ПАА стабилизируются при меньших дозировках виннокислых солей, чем гипан и К-4.

Растворы из портландцемента с добавкой КМЦ; К-4, гипана, содержащие еще кальцинированную соду, отличаются быстрым схватыванием и представляют интерес для борьбы с поглощением промывочных жидкостей. Добавка к цементу 10% и более глины, опок и других кремнеземистых материалов позво-

ляет резко замедлить схватывание растворов и применять их для цементирования скважин с температурой 120°C и выше.

Этансульфонат целлюлозы в связи с малой приведенной вязкостью является сравнительно слабым понизителем водоотдачи цементных и шлаковых растворов, расход его в 4-5 раз выше, чем К-4 и ПАА. Растворы из портландцемента с добавкой ЭСЦ более стабильны, чем с добавкой карбоксилсодержащих реагентов, но и они при температуре 100-130°C понижают водоотдачу лишь в течение 10-30 минут. Однако растворы с добавкой ЭСЦ, в отличие от К-4 и гипана, при этом не теряют подвижности, они имеют удовлетворительную прокачиваемость при температуре до 130°C. При дополнительной добавке 0,3-0,5% виннокислых солей водоотдача цементных растворов стабилизируется и начало их загустевания удлинится до 2 и более часов.

СП-1 также является сравнительно слабым понизителем водоотдачи тампонажных растворов, расход его на порядок выше, чем К-4 и ПАА, и составляет 2% и выше от веса цемента.

Портландцементные растворы с добавкой СП-1 сохраняют малую водоотдачу в течение 90 и более минут при высокой температуре и не требуют дополнительных реагентов-стабилизаторов. Шлаковые и шлако-цементные растворы еще более стабильны. СП-1 оказывает незначительное влияние на сроки загустевания и схватывания портландцементного раствора. Расширение температурного диапазона применения может достигаться с использованием необходимого количества замедлителей сроков схватывания.

СП-1 оказывает большее влияние на сроки загустевания шлаковых и шлакоцементных растворов, поэтому эти растворы с добавкой 2% СП-1 имеют удовлетворительные сроки загустевания при 120°C и выше.

Портландцементные растворы с добавкой ПЧ и ПВС не нуждаются в дополнительных стабилизаторах и сохраняют низкую водоотдачу до превращения в камень. Особенности цемент-

ных растворов с добавкой этих реагентов, а также ПАА и, по-видимому, других немономерных полимеров, является повышение водонепроницаемости цементного раствора. Их в/д на 20-40% выше, чем у растворов без добавки при одинаковой растекаемости. Недостаток МЦ — ухудшение растворимости и денатурация при температуре выше 50-70°C, поэтому растворы с добавкой МЦ могут применяться лишь при креплении скважин глубиной до 1500 м. ПВС и МЦ не являются столь сильными замедлителями сроков схватывания, как большинство других понизителей водоотдачи, поэтому растворы с добавкой этих реагентов пригодны для цементирования низкотемпературных скважин. Для цементирования скважин с рабочей температурой 100-150°C наибольший интерес представляют шлаковые и шлако-цементные растворы с содержанием цемента до 10-30%, обработанные для снижения скорости водоотдачи и регулирования сроков загустевания с добавкой КМЦ. Повышенная по сравнению с гипаном и К-4 стойкость КМЦ против агрессии ионов кальция при пониженной рН среды позволяет в растворах шлаков без портланд-цемента и с добавкой 10-20% портландцемента обойтись без дополнительных стабилизаторов. Для использования при температуре до 200°C целесообразно применять шлаковые растворы, обработанные полиакрилатами с добавкой дополнительных стабилизаторов или без них. При этом как понизители водоотдачи добавки К-4 и полиакриламида значительно эффективнее гипана.

Описанные выше цементные растворы при достаточной добавке водорастворимых полимеров имеют скорость водоотдачи на уровне глинистых растворов, т.е. в несколько десятков раз меньшую, чем у цементного раствора без добавок.

Мы разработали также рецептуры цементных растворов с добавкой растительных полимеров типа ЭТ и ЭГ. Скорость водоотдачи этих растворов из-за малой приведенной вязкости воды затвердения лишь в 2-4 раза меньше, чем у растворов без добавок. Эти реагенты являются слабыми разжижителями цементных растворов, поэтому их наиболее целесообразно применять для обработки утяжеленных цементных растворов. Пре-

имуществом этих растворов является также малый интервал между началом и концом схватывания и ускоренное твердение. Особенно эффективны эти реагенты как замедлители сроков схватывания засоленных цементных растворов. Эти утяжеленные растворы рекомендуются для цементирования газовых скважин с температурой на забое до 120-130°C и аномальными пластовыми давлениями. Целесообразно также применять их, особенно ЭГ, для обработки облегченных растворов с высокими водоцементными отношениями, так как эти реагенты ускоряют твердение цемента в ранние сроки. Для применения указанных в таблице 2 портландцементных растворов при температуре выше 110-120°C необходима добавка к ним 20-40% материалов, содержащих кварц.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ФИЛЬТРАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Тампонажные растворы с малой водоотдачей на базе молотого шлака, активизированного малым количеством цемента, с добавкой 0,35-0,8% КМЦ были применены на буровых предприятиях объединения "Узбекнефть".

Первые успешные опробования раствора были при цементировании эксплуатационной колонны скважины № I Западный Бурдалык (Н=4326 м, Т=120°C). Впоследствии указанный состав был успешно применен при цементировании эксплуатационных колонн ряда глубоких скважин: № I Учкуртан (Н=4260 м, Т=130°C), № 20 Наманган (Н=3370 м, Т=130°C) и № 18 Наманган (Н=3800 м, Т=130°C) и др. Раствор поднят до проектной высоты при небольшом продавочном давлении. Раствор из 70% шлака + 30% цемента + 0,3% КМЦ также был успешно применен при установке цементных мостов в скважине № I Западный Бурдалык в интервале 4315-4260 м.

Цементные растворы с добавкой ЭТ-I в основном были опробованы и внедрены на площадях Намук и Култук треста "Каринефтегазразведка" Министерства геологии УССР при цементировании эксплуатационных и технических колонн. Скважины эти являлись разблочными, они бурились на газ

и имели аномально высокие давления (по коэффициенту аномальности 2 и выше). Цементирование этих скважин являлось сложной задачей из-за опасности возникновения затрубных газопроявлений во время ОЦ и выбросов в процессе цементирования скважин. Температура забоя скважин составляла около 130°C при глубине около 3000-3300 м, подъем цемента производится до устья скважин в одну ступень. Расход реагента обычно составлял 0,07-0,35% от веса тампонажной смеси. Применялись цементные растворы на соленой воде с удельным весом $1,6 \text{ г/см}^3$ при цементировании эксплуатационных колонн на скважинах № 2 Гумбулак и спец. колонны - скважина № 10 Намук. Цементные растворы удельного веса 1,75-1,8 были применены при цементировании эксплуатационной колонны в скважине № 2. Оцепочная и технической колонны в скважине № 10 - площадь Намук. Цементный раствор на соленой воде с удельным весом 2 г/см^3 применен при цементировании эксплуатационной колонны в скважине № 4 - Намук. Растворы удельного веса 1,95-2,05 г/см^3 применялись при цементировании эксплуатационных колонн в скважинах № 5, 6, 7 и 10 - Култук и № 8 - Намук. В скважине № 5 Култук успешно были поставлены 3-цементных моста в интервале 3040-3110м. Во всех случаях цементирования проведены успешно: цементы, поднятые до устья при невысоком давлении, затрубные пространства герметичны, газопроявление не наблюдалось, хотя под башмаком колонны в некоторых скважинах были скопления газа с высоким давлением.

По данным Алексеева П.Д. и др., цементные растворы с низкой водоотдачей с добавкой ПАА успешно применялись в тресте "Пермвостокнефтегазразведка" (зацементировано более 30 скважин), а растворы с добавкой полимеров К-4 и ПАА применялись на буровых предприятиях объединения "Туркмен - нефть".

ВЫВОДЫ

1. Исследованы вопросы теории регулирования фильтрационных свойств цементных растворов и экспериментально оп-

ределено влияние водо-цементного отношения, вязкости жидкой фазы, удельной поверхности твердой фазы суспензий, температуры некоторых свойств фильтрационной среды на скорость водоотдачи цементных суспензий. На основе этого предложены конкретные рекомендации по изысканию рецептур тампонажных растворов с низкой водоотдачей с добавкой реагентов различного состава и строения.

2. Важнейшим методом уменьшения скорости водоотдачи цементных суспензий в десятки и сотни раз по сравнению с растворами без добавок является увеличение вязкости жидкой фазы добавкой водорастворимых полимерных соединений с максимальной приведенной вязкостью водных растворов. Снижение скорости водоотдачи цементных растворов с добавкой этих реагентов обусловлено ухудшением фильтрации жидкости через столб цементного раствора, коагуляцией микропор фильтрационной среды и цементной корки.

3. Под влиянием поливалентных ионов, содержащихся в жидкой фазе цементных суспензий, происходит коагуляция и выпадение в осадок ряда полиэлектролитов, добавляемых в суспензии.

Одновалентные катионы вызывают коагуляцию реагентов, основной функциональной группой которых является гидроксил (метилцеллюлоза и поливиниловый спирт), двух и трехвалентные - карбоксилсодержащие реагенты (гидролизированные полиакрилонитрил и другие сополимеры полиакриловой кислоты). Солейстойкость растворов КМЦ, содержащего и карбоната, и гидроксид, зависит от количественного соотношения этих групп в молекуле реагента, а также pH среды: растворы КМЦ коагулируют в присутствии избытка ионов Ca^{2+} при pH среды выше 9,5-10,5. Для повышения стойкости растворов КМЦ в присутствии ионов натрия необходимо увеличить степень их замещения, а в присутствии ионов Ca^{2+} - уменьшить ее. Аналогично КМЦ ведут себя растворы крахмала.

Высокой стойкостью в присутствии поливалентных ионов обладают полимеры, содержащие сульфид- и амидогруппы (ЭСЦ,

ПАА и СП-1). Однако в высокощелочной среде ПАА склонен к гидролизу, а ЭСЦ при повышении pH среды с поливалентными ионами образует водонерастворимые соединения.

4. Для получения стабилизированных цементных растворов с низкой водоотдачей с добавкой выпускаемых в промышленном масштабе реагентов, содержащих карбоксильные группы: К-4, глицана, полиакриламида, а также карбоксиметил-целлюлозы необходима добавка дополнительных стабилизаторов-электролитов.

5. Так как шлаки и их смеси с 10-20% цемента выделят в раствор мало извести и образуют жидкую фазу с пониженной pH среды, целесообразно их обрабатывать реактом - КМЦ. При температуре выше 150°C целесообразно обрабатывать их реагентом ПАА в связи с высокой термостойкостью последнего.

6. Изучено влияние температур на вязкость водных растворов некоторых водорастворимых полимеров. Для сохранения эффективности понизителей водоотдачи при высокой температуре, целесообразно применять полимеры, обладающие низким значением энергии активации вязкого течения.

7. Добавка к цементным и шлаковым растворам 0,5-2,0% низкомолекулярных ПАВ - диспергаторов - с вязкостью однопроцентного водного раствора до 1,1-1,3 СМЗ понижает скорость водоотдачи по сравнению с растворами без добавок лишь в несколько раз за счет пониженного водо-цементного отношения суспензий, диспергации твердой фазы и повышенной плотности цементной корки, образующейся в процессе диффузирования части жидкой фазы раствора.

8. Разработаны рецептуры цементных и шлаковых растворов и шлако-цементных растворов с низкой водоотдачей с добавкой К-4, КМЦ, ПАА, ЭСЦ, с дополнительным вводом защитных стабилизаторов, а также МЦ, НВС, ПАА, СП-1 без дополнительных стабилизаторов, пригодных для цементирования нефтяных и газовых скважин с температурой в нижней части ствола 40-200°C. Некоторые из них успешно опробованы в производстве.

9. Разработаны рецептуры пресных и засоленных цементных растворов с пониженной водоотдачей с добавкой до 0,4% реагента ЭТ-1, которыми успешно зацементированы скважины с аномально высокими давлениями.

10. Разработаны требования к понизителям водоотдачи цементных растворов.

а) Молекулярный вес полимера должен быть в пределах от нескольких сот тысяч до нескольких десятков миллионов, а вязкость однопроцентного водного раствора при комнатной температуре 20-50 спз. При этом реагент должен иметь высокое содержание гидрофильных функциональных групп, равномерно распределенных по длине цепи для обеспечения достаточной растворимости в воде.

б) Водные растворы реагента не должны коагулировать под влиянием насыщенного раствора гидрата окиси кальция, а также солей алюминия при pH среды до 13.

в) Для обеспечения возможности плавного регулирования сроков схватывания цементных растворов понизитель водоотдачи не должен быть сильным замедлителем схватывания. Этому требованию отвечают реагенты, содержащие только сульфогруппы или только гидроксильные группы в β или γ -положениях в линейной цепи или мета-положении в циклическом ядре.

г) Из совместного рассмотрения этого факта с изложенным в п.Б. следует вывод, что наибольший интерес как понизителя водоотдачи представляют, по-видимому, полимерные сульфокислоты и их соли.

д) Необходимо, чтобы реагент отличался высокой стойкостью при окислительной, термической деструкции, а также ферментативной устойчивостью.

В связи с этим желательно отсутствие в реагенте эфирной связи с С-О, а также глицероновых остатков.

Доклады и сообщения по материалам диссертации:

1. Юбилейная научно-техническая конференция, ИГИРИГИМ, май 1967 г., Ташкент.
2. Юбилейная научная конференция АН УзССР, сентябрь 1967 г., Ташкент.

3. Всесоюзная конференция дискуссий по теме "Технология цементирования скважин", май 1968 г., Краснодар.
4. Первая украинская научно-техническая конференция по термо-солеустойчивым промывочным жидкостям и тампонажным растворам, июнь 1968 г., Симферополь.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Влияние состава на солейстойкость водорастворимых полимерных реагентов, Узбекский химический журнал, № 1, Ташкент, 1969 г. (совместно с Ш.М.Рахимбаевым и К.С.Ахмедовым).
2. Шлаковые растворы для цементирования нефтяных скважин, депонировано 24/УУ-64 г. № 660-69 (совместно с Ш.М.Рахимбаевым и К.С.Ахмедовым).
3. Цементные растворы с малой водоотдачей с добавками полимера К-4. НТС, "Бурение", № 9, М., 1966 (совместно с Ш.М.Рахимбаевым и М.К.Тураповым).
4. Цементные растворы с низкой водоотдачей с добавками полиакриламида, Нефтяное хозяйство, № 10, М., 1966 (совместно с Ш.М.Рахимбаевым).
5. Стабилизированный цементный раствор с низкой водоотдачей с добавкой полиакриламида, текущая информация "Бурение", № 5, 1968 (совместно с Ш.М.Рахимбаевым).
6. Обработка цементных растворов поливиниловым спиртом и метилцеллюлозой, НТС, "Бурение", № 1, М., 1967 (совместно с Ш.М.Рахимбаевым).
7. Улучшение свойства цементных суспензий, используемых в бурении с помощью полиэлектролитов (совместно с Ш.М.Рахимбаевым и К.С.Ахмедовым). Тезисы докладов юбилейной научной сессии АН УзССР, посвященной 50-летию Советской власти, Ташкент, 1967.
8. К вопросу о принципах подбора цементных растворов с добавкой водорастворимых полимерных реагентов. Тезисы докладов первой научно-технической конференции по вопросам строительных материалов для железнодорожного, промышленного и гражданского строительства, Ташкент, 1966 (совместно с Ш.М.Рахимбаевым).

9. Опыт цементирования сверхглубокой скважины шлако-цементными растворами с низкой водоотдачей, журнал "Нефтяная и газовая промышленность Средней Азии", № 6, Ашхабад, 1967 (совместно с Ш.М.Рахимбаевым, В.К.Бабаком и др.).
10. Цементирование скважин с применением реагента ЭТ-1, НТС, "Бурение", № 1, М., 1968 (совместно с С.М.Тамзатовым, Ш.М.Рахимбаевым, А.К.Рахимовым, П.С.Трошиным).

Р-09656 Подписано в печать и свет 7/ X-69 г.
Окмп заказ 152/ Вид. № 332 Объем I, 0 п. л.
Тираж 175 экз.

Отпечатано в РВЦ ЦСУ, г. Ташкент, ул. Луначарское шоссе, 42.