

Б.А. Тершак

Особливості гідратації активованих тампонажних матеріалів

*Науково-дослідний і проектний інститут ВАТ «Укрнафта»,
76019, м. Івано-Франківськ, Північний бульвар ім. Пушкіна, 4, т. (0342) 776137,
E-mail: tershak@ndpi.ukrnapfta.com*

Викладено результати вивчення особливостей гідратації тампонажних матеріалів надлишковим тиском. Досліджені властивості тампонажних суспензій, сформованих в даному режимі. Вивчений механізм структуроформування запропонованого тампонажного матеріалу. Показані перспективи застосування методу приготування сумішей при кріпленні свердловин.

Ключові слова: тампонажний матеріал, структуроутворення, цементний камінь.

Стаття поступила до редакції 22.05.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

У суспензіях в'язучих матеріалів та бетонах у реакції з водою замішування та початковій гідратації бере участь приблизно третина зерен клінкеру, решта ж виконує роль мікронаповнювача, що не забезпечує необхідного рівня експлуатаційної надійності цементного каменю. Цю проблему успішно вирішують шляхом використання щойно виготовлених, високоактивних, швидко тверднучих, тонко розмелених цементів з питомою поверхнею 350-500 м²/кг. Однак, такий метод підвищення активності цементів нерациональний, дороговартісний і технологічно недоцільний, оскільки призводить до зниження продуктивності млинів, підвищення вартості цементу, а також швидкої втрати ним активності в процесі транспортування та зберігання. Наприклад, за питомою поверхні понад 350-450 м²/кг навіть при сприятливих умовах зберігання цементу протягом місяця міцність каменю знижується на 15-20 %. В практиці використовують звичайні портландцементи, розмелені до питомої поверхні 250-300 м²/кг, які мають середній розмір зерна 45-50 мкм. Тому, перспективніше використовувати тампонажні цементи з оптимальною питомою поверхнею, та відповідною подальшою активацією.

Згідно з принципами фізико-хімічної механіки, розвинутої академіком П.А. Ребіндером та його школою, для отримання матеріалів із певними властивостями необхідно керувати процесами структуроутворення сумішей на початковому етапі – коагуляційній стадії. Оскільки тампонажні матеріали, як правило, є двокомпонентними системами з цементу та рідини замішування, управління

властивостями кінцевого продукту можливе за рахунок активної дії саме на них. Активація тампонажних матеріалів – процес оброблення цементів, цементних сумішей та бетонів, під час якого більш повно використовуються потенційні можливості в'язучого.

На даний час у промисловій практиці найбільш широко використовують два основні способи підвищення якості тампонажних суспензій та каменю. Перший базується на активації сумішей з метою підвищення дисперсності та гомогенізації твердої фази. Другий спосіб полягає в застосуванні різних методів зниження в сумішах кількості рідини замішування.

Стосовно процесів кріплення глибоких свердловин основними завданнями вибору способу управління властивостями тампонажних сумішей є: найбільш повна реалізація потенційних можливостей в'язучого, створення максимально зруйнованої структури в момент доставки розчину в заданий інтервал свердловини, а також його прискорене структуроутворення після завершення технологічної операції [1]. Різноманітність цілей застосування тампонажних матеріалів ставить відповідні вимоги щодо їх властивостей, різні умови використання потребують можливості регулювання цих показників у широкому діапазоні.

Вищесказаним обґрунтовано актуальність мети дослідження: вивчення особливостей гідратації цементних суспензій під час їх активації в режимі цементування свердловини.

I. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Часова еволюція в'язучої системи – це послідовність процесів структуроутворення, причому кожний такий процес є фазовим переходом першого або другого роду.

З досліджень проф. Пащенко А.А., Круглицького М.М. та їх школи відомо, що процес гідратації цементних суспензій складається з чотирьох стадій структуроутворення [2, 3]. Перша починається з моменту замішування. Проходить через накопичення та початкову взаємодію гідратних новоутворень та триває до формування каркасу коагуляційної структури. На початку другої стадії виникають деструктивні явища, обумовлені переходом частинок етрингіту $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot H_{31}$ у моносольфатну форму, коли етрингіт кристалізується у вигляді призм та голок, а його модифікація – гексагональних пластинок. Під час третьої стадії спостерігається ріст кристалізаційного каркасу, сформованого з коагуляційної структури. Основний приріст міцності припадає на четверту стадію. На цьому етапі всередині матеріалу відбувається ріст кристалізаційного каркасу субмікроструктурних та гелеподібних гідросилікатних мінералів. Утворення кристалічної структури починається, коли розмір зародків твердої фази, які виникають на коагуляційній стадії тверднення, перевищує критичний, що визначається хімічною природою фаз тверднучої системи, ступенем пересичення розчинів гідратних новоутворень і коефіцієнтом поверхневого натягу на межі розподілу фаз. Швидкість утворення кристалічного каркасу визначається коефіцієнтом дифузії колоїдних частинок з пересичених розчинів гідратних новоутворень до зародків твердої фази. В процесі утворення кристалічної структури за рахунок зрощування мікроструктур та їх росту і зниження міцності внаслідок дії внутрішніх розтягуючих напружень. Вони виникають внаслідок кристалізаційного тиску, зумовленого ростом кристалів, пов'язаних між собою міцними контактами зрощування. Оскільки кристали гідратів цементних мінералів різні за формою і розмірами елементарних комірок, то в процесі їх росту інтенсивно утворюються лінійні дефекти структури – дислокації невідповідності та точкові дефекти-вакансії. Під дією механічних напружень вони інтенсивно розмножуються внаслідок наявності так званого „джерела Франка-Ріда” і утворюють області крихкості або текучості твердої фази, якими і відбувається руйнування цементного каменю. Шляхом спрямованого структуроутворення можна здійснювати своєрідний «синтез» міцності останнього [4].

Коагуляційним та кристалізаційним структуроутворенням можна керувати, регулюючи температуру тверднення, застосовуючи поверхнево-активні речовини або розчини електролітів, здійснюючи активацію цементного тіста тощо. Дослідженнями [2] доведено, що активацію

структуроутворення найдоцільніше виконувати на завершенні першої стадії, коли формується коагуляційний просторовий каркас, від якого в подальшому залежить кристалізаційна структура цементного каменю [2, 3].

На даний час, у практиці кріплення свердловин застосовується ряд методів активації цементів і тампонажних суспензій. До них, зокрема, належать: сухий і мокрий помел, віброактивація, віброперемішування, гідродинамічна, хімічна, електрохімічна, магнітна, ультразвукова, акустична, електрогідролітична дії тощо. Вказані методи активації забезпечують певне покращання міцнісних та структурно-механічних властивостей цементних розчинів. Однак широке застосування даних методів стримує складність конструкції та експлуатації активаторів, їх швидке зношування, а також певні технологічні проблеми застосування у швидкоплинному процесі кріплення свердловини [4].

Згідно з даними, наведеними у [5], під час термообробки тампонажних суспензій за рахунок виникнення знакозмінних напружень спостерігається диспергування частинок цементу. Встановлено, що така активація не тільки прискорює формування, але й сприяє утворенню дрібнокристалічної структури каменю. Такого ж ефекту можна досягнути застосуванням керованого впливу на цементні суспензії надлишковим тиском.

II. Виділення невирішених частин загальної проблеми

Незважаючи на очевидну перспективність застосування термобаричних методів впливу на цементні суспензії питання їх імпульсного оброблення надлишковим тиском в режимі цементування свердловини системно не вивчено. За нашою участю розроблено технологію, яка передбачає виконання активації суспензій в'язучого матеріалу шляхом керованого руйнування його структури [6], у тому числі й імпульсного оброблення надлишковим тиском. При цьому сумарний тиск у свердловині не повинен перевищувати тиску гідророзриву, а термін завершення операції – початку тужавіння тампонажної суспензії. Необхідно також дослідити поведінку матеріалів, сформованих із типових тампонажних цементів вітчизняного виробництва.

Постановка задачі. Вивчення впливу методу активації в'язучого, замішаного із застосуванням тампонажних цементів вітчизняного виробництва надлишковим тиском у режимі здійснення ізоляційних робіт у глибоких свердловинах, на особливості формування цементного розчину і каменю з серійних тампонажних матеріалів.

III. Методи та об'єкт дослідження

Для досліджень використовували: портландцемент тампонажний ПЦТ-І-100

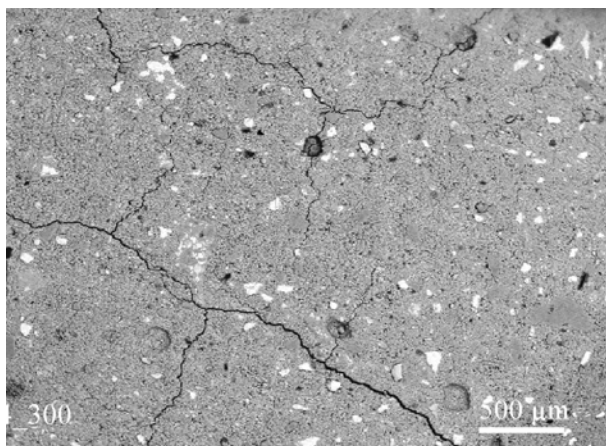


Рис. 1. Структура каменя з цементу ПЦТ-I-100 (Х 30).

виробництва ВАТ „Волинь”, що випускається згідно з ДСТУ Б.В.2.7-88-99 (ГОСТ 1581-96), та цемент ШПЦС-120 (ТУУ 320.001.36751.008-96) Константинівського ВАТ „Завод обважнювачів” з домішкою регулятора строків тужавіння (0,1% НТФК). Для оцінки фізико-хімічних параметрів використовували як стандартні обладнання і методики, так і спеціальне обладнання. Основні технологічні властивості матеріалів: густина, консистенція, водовіддача та водовідділення, строки тужавіння суспензій, газопроникність, міцність і корозійна стійкість цементного каменя визначали відповідно до методик [4, 7]. Вивчення впливу умов гідратації на кінетику структуроутворення проводили консистометром КЦ-3, а також методом диференційно-термічного аналізу [4]. Для дослідження диференційної пористості цементного каменя використовували метод ртутної порометрії [4]. Оцінка стану контактних зон проводилась за методикою [1]. Порівняльні дослідження мікроструктури каменя виконано із застосуванням електронної скануючої рентгеноскопії та рентгенівського мікроаналізу, на рентгенівському мікроаналізаторі «Superprobe – 733» (виробництва фірми QLA, Японія) в інституті проблем матеріалознавства АН України. Зйомку характерних ділянок поверхні зразків здійснено у режимі відбитих електронів (BEI) [8]. За таких умов кількість електронів, відбитих від зразка, пропорційна середньому атомному числу структурних компонентів, тому більш яскраві ділянки на знімках відповідають більшому атомному числу. Для встановлення якісного складу структури та рівномірності компонентного розподілу здійснювали зйомку типової ділянки поверхні у характеристичних випромінюваннях хімічних елементів, які було виявлено за результатами мікроаналізу.

Камінь, сформований з цементу ПЦТ-I-100 виробництва ВАТ «Волинь» (контрольний зразок), доволі неоднорідний, містить велику кількість рівновеликих пор. Для таких структур характерне

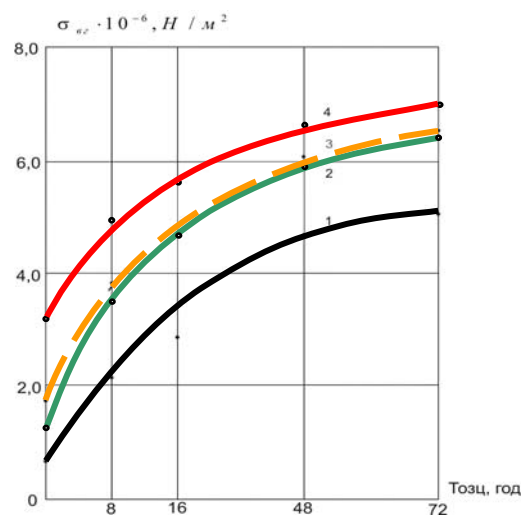


Рис. 2. Динаміка набору міцності цементного каменя з ПЦТ-I-100.

прискорене природне старіння [9]. Основною його причиною виступає перекристалізація гідратних новоутворень, зокрема перетворення гексагональних гідроалюмінатів, наприклад, $C_4 \cdot A \cdot H_{19}$, на кубічні $C_3 \cdot A \cdot H_6$, а також коалесценція дрібних волокнистих кристалів у більш крупні. Це викликає утворення в об'ємі каменю локальних областей концентрації напружень. Відомо, що коли локальні напруження в деякій приповерхневій чи внутрішній області цементного каменя перевищують границю міцності відповідної ділянки моноліту, утворюється тріщина, яка в подальшому виступає як новий концентратор напружень. Рух дефектів структури інтенсифікується, в результаті чого дрібні тріщини об'єднуються у великі магістральні (рис. 1).

Змінюючи мікроструктуру матеріалу, наприклад, шляхом його активації, можна керувати процесами тріщиноутворення та подальшого старіння каменю.

Докзано, що імпульсне оброблення надлишковим тиском може бути використано як ефективний метод активації серійних тампонажних матеріалів під час цементування свердловин.

Встановлено, що як з точки зору впливу на активовану суміш, так і технологічних особливостей процесу ізоляційних робіт в глибоких свердловинах, оптимальна кількість циклів навантаження знаходиться в межах від 8 до 15 при репресії 10...15% від величини гідростатичного тиску в свердловині.

Такий режим навантаження призводить до руйнування блокуючих плівок гідратних новоутворень на зернах цементу. Крім того, пульсація рідини в мікротріщинах зерен викликає в них додаткові напруження, розширення існуючих та утворення нових тріщин. Відбувається збільшення активної питомої поверхні зерен в'язучого матеріалу, поверхні розподілу фаз і зв'язування надлишкової води замішування. Процес структуроутворення набуває автокаталітичного характеру.

У результаті відзначається покращання основних технологічних властивостей суспензії, порівняно з контрольними зразками (табл. 1). Після активації у першу чергу за рахунок руйнування блокуючих

Таблиця 1

Технологічні властивості тампонажних матеріалів

Властивості тампонажних розчинів	Умови дослідження			
	T=75°C ; P=30 МПа		T=100°C ; P=30 МПа	
	контрольний з ПЦТ-I-100	активованій з ПЦТ-I-100	контрольний з ШПЦС-120	активованій з ШПЦС-120
Густина, кг/м ³	1810	1810	1760	1760
Початок тужавіння, T _{п.т.} , год-хв	4-50	4-10	5-10	4-40
T _{заг} /T _{п.т.}	0,73	0,80	0,72	0,78
Водовідділення, %	2,1	1,5	4,2	2,7
Водовіддача по УВЦ-1, см ³ /30хв	211	163	257	198
Напруження зсуву, МПа	0,70	1,20	0,38	0,47
Газопроникність каменя через 48 год, мкм 10 ⁻³	0,60	0,34	3,90	0,83
Міцність, МПа:				
на вигин	6,21	8,93	1,70	1,83
на стиск	18,7	23,1	11,3	13,2

плівок гідратних новоутворень на зернах цементу, гідратація тампонажних суспензій починає різко інтенсифікуватись. Спостерігається прискорений перехід в'язучого до третьої стадії структуроутворення. При цьому строки початку тужавіння скорочуються на 30-40 хв. За рахунок зв'язування вільної рідини в суспензії, стабільність останньої зростає. Водовіддача розчину зменшується в 1,3 рази. Водовідділення суміші, замішаної з цементу ПЦТ-I-100 зменшується з 2,5% до 1,5%, а суміші з цементу ШПЦС-120 – з 4,2% до 2,7 %, що особливо важливо для похило-спрямованих свердловин складної просторової архітектури. Підвищується міцність каменя, причому її приріст особливо інтенсивний на ранній стадії тужавіння (рис. 2). Одночасно зростають і контактні напруження зсуву. Газопроникність цементного каменя із активованого розчину ПЦТ-I-100 через 48 год формування структури практично вдвічі, а для цементу ШПЦС-120 вчетверо нижча, ніж у контрольних зразків, що особливо актуально з точки зору забезпечення надійності ізоляційного кільця.

Покращання міцнісних характеристик зразків насамперед викликано зміною мікроструктури цементного каменя, що підтверджується результатами ртутної порометрії (табл. 2) та дериваграфічних досліджень. Так, у активованого матеріалу із цементу ПЦТ-I-100 зменшується кількість макропор радіусом 1,52 - 0,85 мкм із 30,3% до 20,2 %. У той же час сумарна кількість мікропор розмірами менше 0,1 мкм зростає з 42,9 % до 47,6 %.

Під час диференційно-термічного аналізу (ДТА) порівняно з контрольними зразками у активованого тампонажного матеріалу нових гідратних фаз не виявлено. Однак, для нього характерна більша інтенсивність низькотемпературного ефекту від 50°C до 240°C, зумовленого виділенням адсорбційної води, а також дегідратацією гідроферитів, моно- і гідроалюмінатів тоберморитового геля. Втрата маси активованого розчину у даному діапазоні температур складає 14,2% порівняно з 12,4% у контрольного. Вказане як раз і свідчить про збільшення активної поверхні в'язучого. Аналогічна тенденція характерна і для ендотермічних ефектів у діапазонах температур від 460 °C до 570 °C та від 670 °C до 780 °C. Зокрема, перший з них, викликаний дегідратацією Са(ОН)₂, підтверджує висновок про те, що у активованій суміші процеси гідратації в'язучого перебігають інтенсивніше, ніж у контрольних з ПЦТ-I-100. Втрати маси, в перерахунку на СаО, становлять відповідно 7 % та 8,5 %. Цим і пояснюється прискорений набір міцності в ранній період формування каменя.

На рис. 3, а – 3, ж наведено рентгенограми не гідратованого в'язучого й тампонажного розчину з ПЦТ-I-100 під час гідротермального тужавіння останнього при температурі 80 °C. Встановлено, що через 1 год від початку замішування (рис. 3, б) концентрація вихідних компонентів клінкеру аліту ($d = \{1,761; 2,17; 2,30; 2,60; 2,73; 2,77\} \cdot 10^{-10}$ м), беліту ($d = \{2,04; 2,60; 2,73; 2,77\} \cdot 10^{-10}$ м), трьохкальцієвого алюмінату ($d = \{1,537; 1,917; 2,69\} \cdot 10^{-10}$ м),

Таблиця 2

Результати порометрії цементного каменя

№	Тип тампонажного розчину	Радіус пор, мкм						
		1,52-0,85	0,84-0,48	0,47-0,30	0,29-0,16	0,15-0,11	0,1-0,075	<0,074
1	Контрольний ПЦТ-I-100	30,3	10,1	4,6	6,6	5,5	5,6	37,3
2	Активованій ПЦТ-I-100	20,2	13,8	5,4	7,8	5,2	7,3	40,3

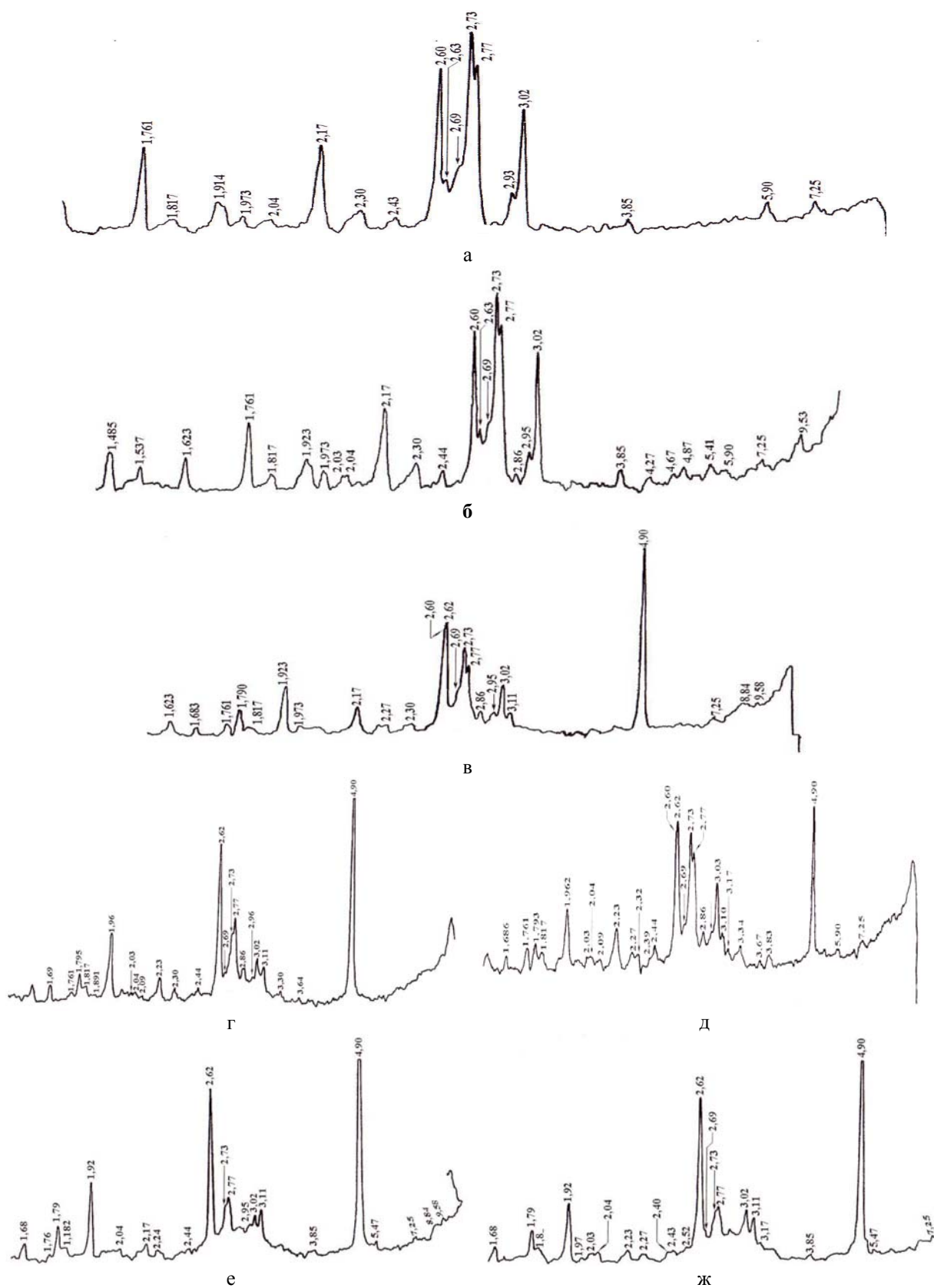


Рис. 3. Рентгенограми тампонажних матеріалів: а) негідратований цемент ПЦТ-I-100; б) суспензія ПЦТ-I-100, термін формування 1 год; в) суспензія ПЦТ-I-100, термін формування 4 год; г) суспензія ПЦТ-I-100, термін формування 8 год; д) суспензія ПЦТ-I-100 після активації, термін формування 8 год; е) цементний камінь ПЦТ-I-100, термін формування 24 год; ж) цементний камінь ПЦТ-I-100 після активації, термін формування 24 год.

чотирьохкальцієвого алюмофериту ($d = \{1,918; 2,03; 2,63\} \cdot 10^{-10}$ м). Ідентифікується поява незначної кількості первинних продуктів гідратації — еtringіту ($d = \{4,27; 4,67\} \cdot 10^{-10}$ м) та оксиду кальцію ($d = 4,87 \times 10^{-10}$ м). Через 4 год (рис. 3.в) формування суттєво знизилася концентрація вихідних компонентів клінкера ($d = \{1,537; 1,761; 1,914; 2,04; 2,17; 2,30; 2,60; 2,69; 2,73; 2,77\} \cdot 10^{-10}$ м) й зросла кількість новоутворень (це підтверджується як сильним ростом піків рефлексів характерних для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так і появою гідросилікатів кальцію ($d = \{1,79; 1,923; 2,62 3,11, 4,90\} \cdot 10^{-10}$ м). Після втрати рухливості процеси гідратації активованого в'язучого суттєво прискорюються (рис. 3.д). Зростає кількість первинних продуктів гідратації. Про це свідчить значно більша інтенсивність рефлексу в діапазоні $4,90 \cdot 10^{-10}$ м ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) на (рис. 3, д) у порівнянні з аналогічною на (рис. 3, г). У подальшому кінетика гідратації активованого матеріалу продовжує зростати, що підтверджують результати рентгенофазового аналізу зразків тампонажного розчину через добу формування. На діаграмі (рис. 3, е) видно, що концентрація вихідних компонентів менша $d = \{1,537; 1,761; 1,914; 2,04; 2,17; 2,30; 2,60; 2,69; 2,73; 2,77\} \times 10^{-10}$ м), а кількість новоутворень значно більша у порівнянні з контрольним матеріалом (рис. 3, ж).

Встановлено, що для активованого матеріалу характерний більш рівномірний розподіл гідратів у гелевій масі гідросилікатів, краща впорядкованість контактних зон зростання та підвищення кількості зрощених волокон в блоках гідросилікатів. Вказане призводить до формування щільнішої структури каменя та замиканню більшого числа активних центрів поверхні гідратів у контактних взаємодіях (рис. 4, б) порівняно з контрольним зразком, отриманим з цементу ПЦТ-I-100 (рис. 4, а).

Корозійна стійкість цементного каменя в 5 % розчинах MgCl і MgSO_4 вивчали у відповідності з рекомендаціями [5]. Встановлено, що у активованій суміші коефіцієнт стійкості через 12 місяців KC_{12} становить 0,84, що вище, ніж у контрольних зразків, для яких $\text{KC}_{12} = 0,77$. Вказане, у першу чергу, викликано покращанням мікроструктури активованої

суміші, що призводить до сповільненої дифузії агресивних іонів.

Успішні промислові випробування запропонованого способу активації тампонажних суспензій проведено під час встановлення ізоляційних цементних мостів на св. №100 Гадяцького газоконденсатного родовища.

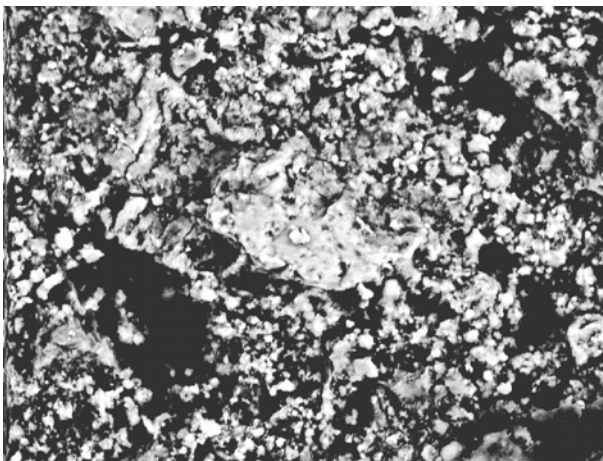
Висновки

Доказана можливість активації тампонажних сумішей, замішаних із застосуванням цементів вітчизняного виробництва: портландцементу тампонажного ПЦТ-I-100 виробництва ВАТ “Волинь”, що випускається згідно з ДСТУ Б.В.2.7-88-99 (ГОСТ 1581-96) та цементу ШПЦС-120 (ТУ У 320.001.36751.008-96) Константинівського ВАТ „Завод обважнювачів” імпульсною дією надлишкового тиску в режимі цементування свердловини.

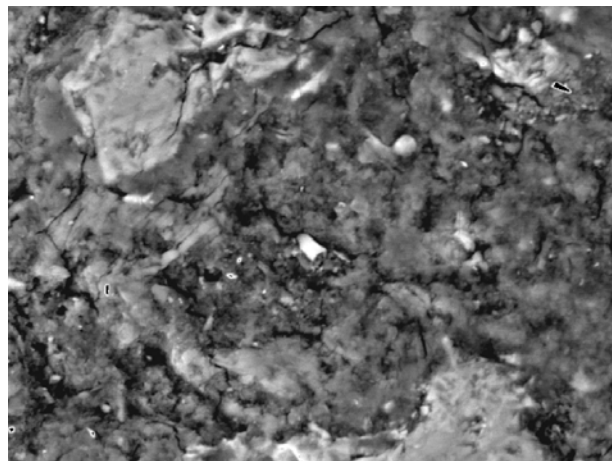
Встановлено, що як з точки зору впливу на активовану суміш, так і технологічних особливостей процесу ізоляційних робіт в глибоких свердловинах, оптимальна кількість циклів навантаження знаходиться в межах від 8 до 15 при репресії 10...15% від величини гідростатичного тиску в свердловині.

Механізм активації полягає у руйнуванні блокуючих плівок гідратних новоутворень на зернах цементу. Пульсація рідини в мікротріщинах зерен викликає в них додаткові напруження, що призводить до розширення існуючих тріщин і утворення нових, за рахунок чого відбувається збільшення активної питомої поверхні зерен в'язучого матеріалу і зв'язування надлишкової води замішування.

Досліджено та доказано позитивний вплив активації на зміну основних технологічних властивостей тампонажних матеріалів, покращання мікроструктури, причому процеси гідратації в'язучого перебігають інтенсивніше. У такий спосіб можна підвищувати довговічність і експлуатаційну надійність каменя.



а)



б)

Рис. 4. Мікроструктура каменя (X 860): а) – контрольний ПЦТ-I-100; б) – активований ПЦТ-I-100

- [1] А.И. Булатов *Формирование и работа цементного камня в скважине*. М., Недра, 408 с. (1990).
- [2] А.А. Пашенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. *Вязущие материалы*. К., Вища школа, 443 с. (1975).
- [3] Н.Н. Круглицкий, И.Г. Гранковский, Г.Р. Вагнер, В.П. Детков. *Физико-химическая механика тампонажных растворов*. К., Наукова думка, 288 с. (1974).
- [4] В.Ф. Горський *Тампонажні матеріали і розчини*. Посібник-монографія. Чернівці, 524 с. (2006).
- [5] Г.Р. Вагнер. *Физико-химия процессов активации цементных дисперсий*. К., Наукова думка, 200 с. (1980).
- [6] А.с. 1721214 СССР, МКИ Е 21 В 33/14. *Способ цементирования скважин*. Я.С. Коцкулич, Б.А. Тершак, Н.В. Сеньюшкович – Опубл. 23.03.92 р.
- [7] ДСТУ Б В.2.7-86-99 (ГОСТ 26798.1-96) *Цементи тампонажні*. Методи випробувань.
- [8] S.J.B. Reed. *Electron Microprobe Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge. 427 p. (1979).
- [9] М.М. Сычев *Твердение вяжущих веществ*. М., Стройиздат, 80 с. (1974).

B.A. Tershak

Peculiarity of Aqutation Activated of Plugging Materials

*Research and planning institute VAT «Ukrnafta»,
Pivnichnyy Bulvar named Pushkin 's, 4, Ivano-Frankivsk, 76019,
E-mail: tershak@ndpi.ukrnafta.com*

The results of study of peculiarities of plugging materials hydrated by excess pressure are given. The properties of plugging muds formed such conditions have been researched. The mechanism of structure formation of the given plugging material is studied. The perspectives of application of mixture preparing method while well fixing are described.