

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 553.7+622.245.4

Г. М. ГУЛЬЯНЦ, А. Х. АВАКЯН

ВЛИЯНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД
НА ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ

Прочность цементного камня является основным показателем, по которому оцениваются свойства тампонажного вяжущего материала, затвердевшего в затрубном пространстве обсадной колонны. Для скважин на минеральные воды, содержащие спонтанные и растворенные углекислые газы, не менее важным показателем является устарение цемента (коррозия) от длительного контактирования с агрессивной средой при наличии промывов и коррозионных дыр в обсадной колонне. В нашей стране и за рубежом проведен ряд исследований, посвященных определению прочностных характеристик затвердевшего цементного камня, с целью повышения качества изоляции напорных водоносных горизонтов в скважинах на минеральные воды при проектировании их на длительное время эксплуатации.

В настоящее время проводятся исследования цементного камня с целью выявления причин снижения его прочности:

1) механизм нарушения процесса гидратации и твердения цементного камня в условиях непосредственного контактирования углекислых газов и минерализованных вод с цементным раствором во время его прокачки в затрубное пространство;

2) устарение цемента при содержании затвердевших образцов в среде углекислого газа и минерализованных хлоридно-натриевых вод.

На месторождениях минеральных вод Северного Кавказа углекислый газовый фактор скважин равен от 2 до 10 и часто дебит спонтанного газа превышает 4—12 кг/с.

Суммарная концентрация углекислоты составляет от 2 до 14 г/л.

Средняя движущая сила процесса десорбции в интервале 0—60 м, где начинается выделение спонтанного газа из воды, определяется по формуле, усовершенствованной авторами:

$$\Delta C_{cp} = \frac{C_{60} - C_{устыя}}{2,44 \lg \frac{C_{60}}{C_{устыя}}}.$$

ΔC_{cp} составляет от 1,2 до 6,4 кг/м³.

На отдельных объектах часть углекислоты остается в растворенном виде, и суммарный дебит составляет от 8 до 40 кг/с (скв. № 40 в г. Пятигорске).

Углекислота агрессивно влияет на тампонажный материал при их контактировании и проникновении углекислого газа в цементный раствор. Пузырьки газа замедляют твердение, тем самым нарушают процесс гидратации цемента.

Для исследования механизма нарушения гидратации и структурообразования цементного камня была разработана (совместно с В. А. Блощицыным) опытная автоклавная установка.

Исследования гидратации и испытания устарения цементного камня проводились в среде углекислого газа, углекислоты и пресной воды в статических и динамических условиях. Длительность выдержки образцов цементного камня принималась различной—от нескольких часов до нескольких лет. Результаты испытания образцов на изгиб приведены в табл. 1 и 2. Согласно исследованиям, выдержка цементных образцов в углекислой и пресных водах обеспечивала рост прочности твердения цементного камня в течение первых 30 суток. Затем у образцов цемента в углекислой среде величины первоначальной прочности начинали заметно снижаться и к концу трехлетней выдержки они оказались в 1,4—1,8 ниже, чем в пресной воде. Твердение цементного камня зависело от наличия спонтанного углекислого газа и содержания хлоридно-натриевой минерализации в воде.

Рентгеноструктурный анализ образцов цемента показал, что в минеральной воде заметно возросло содержание гидратных соединений кальция, в которых выдерживались цементные материалы. Гидратные соединения кальция, как известно, являются агрессивной составляющей в цементном клинкере во время его твердения.

Нами установлено, что эти факторы являются причиной снижения прочности цементного камня в условиях влияния углекислоты, вследствие выщелачивания и выстулнения гидрата кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в соединение с отдельными солями, содержащимися в минеральной воде. Прочность у образцов цемента, поддержанных в среде спонтанного углекислого газа, оказалась намного ниже, чем у цементов, содержащихся в углекислой воде.

Визуально просматривались увеличение пористости и нарушения наружной поверхности цементных образцов. Добавление кварцевого песка и нефелина увеличивали прочность цементного камня в 1,5—2 раза, снижали растекаемость до 18 см по конусу АзНИИ и увеличивали плотность тампонажного раствора до 1980—2100 кгс/м³.

Исследование процесса разрушения структуры цементного камня в ранний период его затвердения, а также определения пористости и проницаемости в образцах цементного камня после воздействия на них агрессивной среды проводились в специально разработанной для этого лабораторной установке—«камере насыщения».

Давление газовой смеси в «камере насыщения» на протяжении эксперимента оставалось постоянным—0,3—0,4 МПа, т. е. соответствовало тому давлению, при котором углекислый газ (CO_2) растворяется в минеральной воде. Расход жидкости выдерживался постоянным, а его

Таблица 1

Данные прочности цементных образцов в агрессивной и пресной средах

Марка цемента	Водоцементное отношение (В/Ц)	Растекаемость с.м	Среда выдержки и ее химический состав	Прочность цемента на изгиб, МПа						
				Время выдержки в агрессивной среде, сутки						
				1	2	3	30	60	90	180
Портландцемент марки "400" Новороссийского завода (для холодных сква- жин)	0,5	22,5	Углекислая вода-назан (Ессентуки, № 17)	0,6 1,2	1,0 1,6	1,6 2,1	2 2,6	1,6 2,2	1,4 1,8	0,9 1,6
			CO_2 2,2 М 2,3 $\frac{\text{HCO}_3,50\text{SO}^430}{\text{Ca}23}$	2,8 2,4	3,2 2,8	3,7 3,1	4,8 3,2	5,3 3,4	6,1 3,4	6,1 3,3

Показатели прочности цемента на изгиб

Среда выдержи- ки образцов цемента	Сопротивление изгибу после твердения МПа						
	2 сут.	1 мес.	6 мес.	12 мес.	18 мес.	24 мес.	36 мес.
1. Углекислый газ	1,8	2,8	2,4	1,8	1,0	1,8	0,3
	2,0	2,4	2,0	1,4	1,0	0,7	0,4
	1,8	2,5	2,2	2,1	1,6	1,2	0,4
2. Углекислая вода	2,8	1,9	2,6	2,4	2,1	1,8	1,4
	2,2	2,5	2,3	2,1	1,7	1,4	0,9
	2,2	2,4	2,2	2,0	1,6	2,1	1,6
	2,7	2,8	2,6	2,1	1,7	1,3	1,0
3. Воздушная среда	2,2	4,5	4,2	4,0	3,6	3,1	2,7
	2,7	4,8	4,6	4,1	3,7	3,3	3,0

величина задавалась условиями эксперимента. В результате исследований выявлено следующее:

а) в образцах цемента образовались каналы и промывы, расположенные по контакту с внутренней поверхностью цилиндра «камеры насыщения». Аналогичные явления отмечаются на обсадных колоннах труб в скважинах;

б) цементные образцы, находясь в среде углекислого газа в камере насыщения, неодинаково затвердевали, верхняя часть каждого образца представляла собой густую полутвердевшую массу, процесс гидратации которых продолжался на воздухе;

в) нижняя часть образцов цементного камня, находясь в минеральной воде, имела достаточную прочность, с видимыми каналами и порами по наружной поверхности образцов;

г) цемент не схватывался из-за влияния движущегося потока газа и воды на цементный образец внутри камеры насыщения и нарушал процесс гидратных соединений C_3S и C_2S ;

д) соединения магния и катионы Mg^{++} в минеральной воде влияют отрицательно на твердение цемента.

В практике принято считать цемент стойким, если образцы тампонажного материала не имеют признаков слоистости, разрыхления и других видов нарушений, после содержания их в агрессивной среде, аналогично скважинной среде. При этом коэффициент прочности

$$K = \frac{\sigma_{изг}'}{\sigma_{изг}''} \gg 0,85,$$

где: $\sigma_{изг}'$ — прочность при первичном испытании, МПа;

$\sigma_{изг}''$ — прочность цемента после 1 года нахождения его в агрессивной среде, МПа.

Для скважины на минеральные воды с высоким содержанием растворенного углекислого газа вышепринятый срок погружения образцов в агрессивную среду не дает качественной оценки стойкости цемента, если не учитывается наличие перепада перетоков между изолирующими водоносными горизонтами или трещинно-жильными водами. В лабораторных условиях переток газовой смеси был смоделирован камерой на-

сыщения и специальным устройством. На основании многочисленных исследований можно отметить, что долговечность цементного камня в зависимости от назначения скважины должна быть оценена показателем стойкости, особенно для крупных месторождений минеральных вод с длительными сроками эксплуатации.

Для скважин на минеральные воды с высоким содержанием углекислого газа нами принят коэффициент стойкости не ниже $0,6 \div 0,7$, по данным практики крепления скважин и расчета поправки на изменение прочности, при контактировании газоводяной смеси с цементным раствором в течение одного года по следующей формуле:

$$\Delta\sigma_{изг} = \frac{Q\rho}{P_{пл} : T},$$

где: Q —дебит газоводяной смеси, $м^3/сут.$;

ρ —плотность газоводяной смеси на заданной глубине, $кг/м^3$;

$P_{пл}$ —пластовое давление, $МПа$;

T —время, принятое 1 год, $сут.$

При прочих равных условиях основное влияние на стойкость цемента оказывают нарушение гидратированной части при затвердевании пор и дефекты в цементном камне, снижающие пластичные свойства.

В скважине процесс движения газоводяной смеси в пласте непрерывный, поэтому в местах контакта цементного раствора с углекислой минеральной водой разубоживание раствора происходит сразу же, начиная с момента его закачки в скважину. Первое—необходимо максимально сократить время твердения тампонажных растворов, т. е. ускорить гидратацию вяжущих портландцемента; ускорить не только сам процесс затвердения цементного раствора, но, что особенно важно, сократить процесс начала схватывания, чтобы уменьшить время влияния на цементный раствор свободного углекислого газа.

Для сокращения времени ОЗЦ и начала схватывания цементного раствора были проведены лабораторные и производственные исследования по введению в цементный раствор различных ускорителей схватывания, в качестве которых использовались: жидкое стекло (Na_2SiO_3) хлористый кальций ($CaCl_2$) и поваренная соль ($NaCl$) в различных пропорциях. Наилучшие результаты получены при введении в цементный раствор жидкого стекла в количестве 20—30% от объема затворяемого раствора; кроме того, необходимо исключить проникновение углекислого газа в скважину путем закачки глиноцементной смеси в затрубное пространство выше водоносного горизонта, являющейся изоляционным материалом против разубоживания цементного раствора минерализованной газоводяной смесью.