

622.245.422

0-66

В. М. Орловський

ТАМПОНАЖНІ МАТЕРІАЛИ,
ЩО РОЗШИРЮЮТЬСЯ
ПРИ ТВЕРДІННІ

Полтавський національний технічний університет
імені Юрія Кондратюка

В. М. Орловський

**ТАМПОНАЖНІ МАТЕРІАЛИ,
ЩО РОЗШИРЮЮТЬСЯ ПРИ ТВЕРДІННІ**

Полтава
2015

УДК 622.245.422

ББК 33.131.043.01

О-66

Рецензенти:

В. С. Білецький – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри обладнання нафтових і газових промислів Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка;

В. М. Світлицький – доктор технічних наук, професор, ДК „Укргазвидобування”;

Г.Ж. Горобець – доктор технічних наук, професор кафедри збагачення корисних копалин Національного гірничого університету

Рекомендовано до друку вченою радою Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка

Протокол №8 від 26.12.2014 р.

О-66 Орловський В. М. Тампонажні матеріали, що розширюються при твердінні: [монографія] / В.М. Орловський. – Полтава: ПолтНТУ, 2015. – 129 с.

ISBN 978-966-616-133-1

У монографії проаналізовано проблему підвищення якості розмежування гірських порід і нафтогазоносних горизонтів. Викладено результати теоретичних та експериментальних досліджень тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні, на основі золкових та цементно-доломітових сумішей.

Роботу розраховано на інженерно-технічних і наукових працівників нафтогазової галузі, а також вона може бути використана студентами вищів при вивченні тампонажних матеріалів для кріплення нафтових та газових свердловин.

Табл. 23, рис. 21, список літ. – 176 назв.

УДК 622.245.42
ББК 33.131.043.01

ISBN 978-966-616-133-1

Полтавський національний технічний
університет імені Юрія Кондратюка

© В.М. Орловський

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	5
Вступ	7
Розділ 1	
Проблема розмежування пластів в ускладнених умовах	9
1.1. Аналіз причин виникнення заколонних перетоків на етапах будівництва та експлуатації свердловини	9
1.1.1. Характеристика умов кріплення свердловин на площах ДДз.....	9
1.1.2. Статистичні дані про заколонні перетоки у свердловинах на площах ДДз	10
1.2. Причини втрати герметичності заколонного простору свердловин	12
1.3. Техніко-технологічні заходи для запобігання пластивим перетокам.....	14
1.3.1. Застосування термостійких тампонажних матеріалів.....	14
1.3.2. Застосування тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні	16
1.3.3. Фізико-хімічні особливості гідратації термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні	21
Розділ 2	
Експериментальні дослідження термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні.....	27
2.1. Методика проведення експериментальних досліджень	27
2.1.1. Вивчення фізичних властивостей порошкоподібних матеріалів ..	27
2.1.2. Дослідження хімічного і фазового складу вихідних матеріалів та продуктів гідратації	27
2.1.3. Визначення технологічних властивостей тампонажних розчинів..	28
2.1.4. Дослідження технологічних властивостей цементного каменю.....	29
2.2. Характеристика вихідних матеріалів	35
2.3. Визначення оптимального складу тампонажних матеріалів.....	41
2.4. Планування експерименту при оптимізації процесу одержання тампонажних матеріалів.....	43
2.5. Кінетика розширення і фазовий склад продуктів твердіння.....	46
2.5.1. Дослідження залежності деформації розширення від фізико-хімічних процесів, які відбуваються в тампонажних матеріалах на ранніх стадіях твердіння	49
2.5.2. Дослідження фазового складу продуктів твердіння при підвищених температурах і тривалому автоклауванні	58
Розділ 3	
Технологічні властивості тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні, та їх регулювання за допомогою хімічних реагентів	66
3.1. Дослідження технологічних властивостей тампонажних розчинів.	66
3.1.1. Густина	66

3.1.2. Водоутримуюча здатність	67
3.1.3. Реологічні властивості	68
3.1.4. Дослідження та регулювання часу загуснення	71
3.1.5. Вплив умов твердіння на величину розширення	75
3.2. Дослідження властивостей цементного каменю	75
3.2.1. Механічна міцність	78
3.2.2. Газопроникність цементного каменю і міцність його зчеплення з обсадними трубами.....	83
3.2.3. Корозійна стійкість	89
Розділ 4	
Технологія цементування свердловин тампонажними матеріалами на основі золених і цементно-доломітових сумішей, що розширюються при твердінні	95
4.1. Технологія приготування тампонажних сумішей і їх зберігання на складах сипучих матеріалів.....	95
4.2. Приготування тампонажних розчинів та їх закачування в свердловину.....	97
4.3. Підготовка свердловини до цементування	97
4.4. Промислове випробування і впровадження тампонажних сумішей та технології їх застосування	100
Висновки	115
Література	117

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АКЦ	– акустичний контроль цементування
АНПТ	– аномально низький пластовий тиск
БМ	– блок маніфольда
БПТС	– блок для приготування тампонажних сумішей
Вс	– умовна одиниця консистенції Бердена
ВКК	– винно-кам'яна кислота
В/С	– водосумішеве відношення
ГНВП	– газонафтоводопрояв
ДДз	– Дніпровсько-Донецька западина
Дк.	– декстрин
ДМН	– доломітове борошно (мука) напівобпалене
ЗВ	– зола висококальцієва
ЗК	– зола кисла
ЗК _к	– зола кисла Курахівської ТЕС
ЗК _л	– зола кисла Ладизинської ТЕС
ЗС	– золова суміш
КБР	– комбінована буферна рідина
К _{осн.}	– коефіцієнт основності
К _{с.}	– коефіцієнт корозійної стійкості
МТ	– міжколонний тиск
м. ч.	– масова частка
НТФК	– нітрлотриметилфосфонова кислота
НЦ	– напружений цемент
ОТЦ	– очікування твердіння цементу
ПСГ	– підземне сховище газу
ПЦТІ-100	– портландцемент тампонажний для помірних та підвищених температур
РТМ	– тампонажний матеріал, який розширюється при твердінні
РФА	– рентгенофазовий аналіз
СКЦ	– станція контролю цементування
ТЕС	– теплова електростанція
ЦА	– цементувальний агрегат
ЦДС	– цементно-доломітова суміш
ЦЗ _к С	– цементно-золова суміш з використанням золи-виносу Курахівської ТЕС
ЦЗ _л С	– цементно-золова суміш з використанням золи-виносу Ладизинської ТЕС
ЦЗМ	– цементно-змішувальна машина
ЦЗС	– цементно-золова суміш
ШПЦС	– шлакопіщаний цемент сумісного помелу
СаО _в	– вільний оксид кальцію
С ₃ АН ₆	– трикальцієвий гідроалюмінат

C_4AH_{13}	– чотирикальцієвий гідроалюмінат
C_4AH_{19}	– чотирьохкальцієвий гідроалюмінат
$CSH(B)$	– гідросилікат кальцію (низькоосновний)
C_2S_2H	– двокальцієвий гідросилікат (низькоосновний)
$C_2SH(A)$	– двокальцієвий гідросилікат (високоосновний)
C_2SH_2	– двокальцієвий гідросилікат (високоосновний)
$C_2S_3H_2$	– гіроліт
$C_3S_2H_3$	– афвіліт
$C_5S_6H_3$	– тоберморит
C_6S_6H	– ксонотліт
A	– Al_2O_3
C	– CaO
F	– Fe_2O_3
S	– SiO_2

ВСТУП

При бурінні свердловин трапляються випадки неякісного цементування обсадних колон. Найбільш актуальною ця проблема є для експлуатаційних колон і зумовлена тим, що кріплення геологічного розрізу експлуатаційною колоною є етапом закінчення свердловини, а неякісне цементування може звести нанівець результати всього процесу її будівництва. Від якості розмежування пластів залежать термін функціонування свердловини, тривалість її безводної експлуатації, можливість використання різних методів впливу на пласт та надійність роботи нафтових і газових свердловин.

З метою охорони навколишнього середовища в свердловині повинно виключатися сполучення продуктивних пластів з непродуктивними та з поверхнею Землі через заколонний простір. Надійність і довговічність розмежування пластів забезпечується непроникністю цементного кільця та якісним його контактом з обсадними трубами, гірськими породами розрізу свердловини, а також термо- й корозійною стійкістю цементного каменю в умовах високих температур і тисків та дії агресивних середовищ.

Наслідком неякісного цементування експлуатаційних колон є виникнення заколонних ГНВП і міжколонних перетоків. З аналізу промислових даних бачимо, що від 10 до 60 % свердловин на родовищах газу в Україні мають заколонні перетоки, що свідчить про їх непридатність до експлуатації. Для ліквідації заколонних ГНВП і перетоків потрібні значні фінансові затрати. Крім того, такі роботи не завжди ефективні й потребують великих затрат часу.

Розв'язанням проблеми вдосконалення технології розмежування пластів у складних гірничо-геологічних умовах присвячено численні дослідження вітчизняних і зарубіжних учених: Ахметова Р.А., Ашраф'яна М.О., Банатова В.П., Бережного О.І., Булатова А.І., Відовського А.Л., Гайворонського А.А., Горського В.Ф., Грачова В.В., Данюшевського В.С., Карімова Н.Х., Колісника В.І., Коцкулича Я.С., Кочкодана Я.М., Криха Б.В., Кузнецова Ю.С., Куксова А.К., Леонова Є.Г., Мавлютова М.Р., Малеванського В.Д., Маріампольського Н.А., Мірзаджанзаде А.Х., Мочернюка Д.Ю., Навроцького Б.І., Обозіна О.М., Овчинникова В.П., Рахімбаєва А.М., Соловійова Є.М., Татарінова А.В., Тершака Б.А., Цибіна А.А., Черненка А.В., Ясова В.Г. та інших. Але на сьогодні ця проблема розв'язана ще не достатньою мірою.

У наш час при цементуванні свердловин бурові підприємства України використовують переважно стандартний тампонажний портландцемент ПЦТІ-100, ЦЗС на базі ПЦТІ-100 і ЗК ТЕС, будівельний портландцемент ПЦІ-500-Н та спецементи ШПЦС, ПЦТНІ-Пол 5-100, ЦТП 1,5-100, ЦТО-100, ОШЦ. Водночас дослідженнями [1, 2] доведено, що при твердінні цементний камінь з багатьох тампонажних цементів має тенденцію до деформації усадки, дія якої є негативним фактором для надійного розмежування пластів. Як правило, це є головною причиною неякісного

цементування. Тому актуальною є проблема надання тампонажним цементам властивості розширюватись у процесі тужавіння.

Цементи, що розширюються при тужавінні, є змішаними в'язучими матеріалами, які складаються здебільшого з основи і розширювального компонента. Технологія їх одержання складна, а вартість таких матеріалів, урахувавши дороговизну вихідних матеріалів, досить висока [3, 4]. До того ж на роботи з кріплення припадає значна сума (20 – 22%) від загальної вартості робіт з будівництва свердловин. Тому й сьогодні проводяться роботи зі створення недорогих і ефективних тампонажних матеріалів, які розширюються при твердінні.

Протягом останніх десятиріч нафтові й газові свердловини досягли великих глибин, у зв'язку з цим виникла необхідність застосування термостійких тампонажних матеріалів, які розширюються при твердінні. Сировиною для таких тампонажних матеріалів є малоактивні мінеральні відходи промисловості.

Результати досліджень [5] показали, що сировинна база України має можливості для виробництва всіх необхідних тампонажних матеріалів. У процесі видобування і переробки значна частина природної мінеральної сировини перетворюється у відходи або побічні (техногенні) продукти промисловості. Щорічно в нашій державі утворюється велика кількість відходів доломітового виробництва та золошлакових відходів ТЕС, з яких утилізується не більше ніж 12%. Ці техногенні продукти в комбінації з іншими в'язучими матеріалами можуть широко застосовуватись для виробництва термостійких тампонажних сумішей, які розширюються в процесі твердіння.

Питанням використання мінеральних відходів промисловості при виробництві в'язучих матеріалів присвячено численні дослідження вітчизняних та зарубіжних учених: Будникова П.П., Бутта Ю.М., Волженського О.В., Булатова А.І., Новохатського Д.Ф., Боженова П.І., Діброва Г.Д., Іванова І.А., Книгіної Г.І., Пашенка О.О., Рахімбаєва Ш.М., Данюшевського В.С. та ін. Завдяки їх дослідженням, у процесі цементування свердловин широко використовують такі відходи, як доменні шлаки, паливні золи і шлаки, нефелінові шлами, відходи сланцепереробної промисловості тощо. Проте проблема забезпечення бурової галузі термостійкими тампонажними матеріалами, що розширюються при твердінні, й до цього часу є актуальною. Тому одним із шляхів розв'язання проблеми вдосконалення технології розмежування пластів у складних гірничо-геологічних умовах є застосування термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні, з використанням мінеральних відходів промисловості.

РОЗДІЛ 1

ПРОБЛЕМА РОЗМЕЖУВАННЯ ПЛАСТІВ В УСКЛАДНЕНИХ УМОВАХ

Заколонні перетоки, що виникають у процесі освоєння та експлуатації нафтових і газових свердловин, унаслідок неякісного цементування обсадних колон, є однією з найгостріших проблем, яка спричиняє непоправні втрати нафти й газу, забруднення надр, погіршення екологічної обстановки, створює загрозу пожеж.

Збільшення кількості свердловин із заколонними перетоками [6] свідчить про недостатню ефективність технологій їх кріплення, що застосовують на цей час (недосконалість технічних засобів і тампонажних матеріалів), які не запобігають виникненню каналів у цементному камені та на контакті його з породою й обсадною колоною, руйнуванню цементного кільця від різних навантажень.

Статистичний аналіз якості кріплення нафтових і газових свердловин за останнє десятиріччя стандартними тампонажними матеріалами свідчить про недостатню якість зчеплення цементного каменю з обсадною колоною [2] (табл. 1.1).

1.1. Аналіз причин виникнення заколонних перетоків на етапах будівництва та експлуатації свердловини

1.1.1. Характеристика умов кріплення свердловин на площах ДДз

За різними даними, на площах ДДз від 60 до 65% нерозвіданих запасів вуглеводневої сировини залягає на глибинах від 3500 до 6000 м [7]. Кріплення свердловин тут ведеться в складних гірничо-геологічних умовах [8], які характеризуються:

- високими геостатичними температурами пластів (до 423 К);
- високими пластовими тисками з градієнтами від 0,005 до 0,022 МПа/м;
- градієнтами тисків гідророзриву пластів від 0,015 до 0,023 МПа/м;
- хомогенними відкладами, схильними до пластичних деформацій;
- відкладами глинистих порід (здебільшого аргілітів), схильних до осипання та обвалювання;
- широкими діапазонами зміни кутів падіння пластів та їх значною крутизою (до 90^0);
- агресивними пластовими водами з високою та різнотипною мінералізацією;
- значним заводненням продуктивних горизонтів природного і техногенного походження;
- неоднорідними колекторськими властивостями продуктивних горизонтів.

У таблиці 1.1 наведено статистичні дані якості кріплення свердловин на нафту і газ в геологічних підприємствах ДП “ПНГГ” та ДП “ЧНГГ”.

Таблиця 1.1 – Статистичний аналіз якості кріплення нафтових і газових свердловин по геологічних підприємствах ДП “ПНГГ” та ДП “ЧНГГ”

Підприємство	Тампонажний матеріал	Якість контакту цементного каменю з обсадною колоною, за даними АКЦ, %		
		щільний контакт	ослаблений контакт	слабкий контакт
ДП “Полтавнафтогазгеологія”	ШПЦС-120	19,6	12,4	68,0
	ЦЗкС	44,2	48,6	7,2
ДП “Чернігівнафтогазгеологія”	ШПЦС-120	20,1	13,7	66,2
	ЦЗлС	36,4	53,3	10,3

1.1.2. Статистичні дані про заколонні перетоки у свердловинах на площах ДДз

Аналіз якості кріплення на бурових підприємствах України за останні двадцять років свідчить, що міжпластові перетоки спостерігаються майже у 30% свердловин.

Так, за даними [9], у свердловині № 102 Яблунівського ГР було зафіксовано відсутність зчеплення цементного каменю з експлуатаційною колоною в інтервалі залягання продуктивного горизонту (3905 – 3915 м) та заколонні перетоки пластової води по каналах між колоною і цементним кільцем унаслідок чого на свердловинах № 76, 102 родовища виникло обводнення горизонту В-17.

Унаслідок неякісного кріплення, у ВАТ “Укрнафта” за останні роки більшість фонду видобувних свердловин експлуатується з рівнем обводнення понад 70%, однією із причин якого є виникнення заколонних перетоків води між пластами з різним тиском на різних стадіях розроблення родовища [10].

МТ виникають як у процесі закінчування, так і експлуатації свердловин. Аналіз, проведений по деяких родовищах нафти і газу за період з 1976 р. [11], свідчить, що МТ виявлено у значній кількості свердловин ще до здавання їх в експлуатацію. Наприклад, в НГВУ “Полтаванафтогаз” ВАТ “Укрнафта” 23,5% газових свердловин, у яких МТ виникли на стадії спорудження, в ГПУ “Полтаванафтогазвидобування” таких свердловин 16,7%.

За даними [11], у процесі закінчування свердловин на родовищах ДП “Укрбургаз” лише за п’ять років (з 1976 р.) МТ в експлуатаційних колонах зафіксовано в Шебелинському ВБР на 14 свердловинах (51, 53 Кременівська, 597, 624, 634, 638, 640 Шебелинська, 50 Новоселівська, 35, 57, 79, 90

Меліхівська, 50 Миродлюбівська, 56 Дружелюбівська); Хрестицинському ВБР на 6 свердловинах (77 Розпашівська; 77 Стрільківська; 176, 213, 221, 262 Хрестицинська); Полтавському ВБР на 1 свердловині (59 Гадяцька), Лисичанській ЕГБ на 1 свердловині (14 Лобачівська).

За даними аналізу ПВ УкрДГРІ за вісім років (з 1980 р.), у ДП “ПНГТ” і ДП “ЧНГТ” на етапі закінчення свердловин в експлуатаційних колонах зафіксовано сім випадків заколонних перетоків пластових флюїдів з МТ (2 Шевченківська, 21 Куличихінська, 12, 21 Матвіївська, 60 Перещепинська, 2 Мачуська, 15 Іскрівська), десять випадків негерметичності експлуатаційної колони, однією з причин якої була негерметичність цементного кільця (2 Голіковська, 1 Коробчинська, 21, 22 Куличихінська, 2 Комишнисянська, 2 Краснозаярська, 22 Котелевська, 13 Шевченківська, 60 Перещепинська, 422 Східно-Розумовська), у двох випадках, за даними акустичного цементоміра (АКЦ), контакт цементного каменю з експлуатаційною колоною був відсутній або частково відсутній (2 Мачуська, 11 Голіковська).

За даними [11], в НГВУ “Полтаванафтогаз” ВАТ “Укрнафта” протягом шести років (з 1995 р.) у різний час знаходилося від 81 до 102 свердловин, у яких середній відсоток з МТ становив 6,7%. У ГПУ “Полтавагазвидобування” ДК “Укргазвидобування” протягом п’яти років (з 1995 р.) середній відсоток з МТ становив 1,3% від загальної кількості (від 265 до 313) свердловин. Аналіз даних по цих підприємствах свідчить, що кількість свердловин з МТ зростає внаслідок уведення в експлуатацію нових свердловин, виникнення МТ у процесі експлуатації свердловин та після невдалих ремонтних робіт з їх ліквідації.

Згідно з аналізом [11], на початок вересня 1995 року на балансі ГПУ “Полтавагазвидобування” ДК “Укргазвидобування” було 135 малодобітних свердловин, з дебітом не більше ніж 20 тис. м³/добу. Внаслідок часткового або повного обводнення, вірогідними причинами якого могли бути заколонні перетоки, на 62-ох свердловинах відбулося зниження дебіту або їх повне зупинення.

За даними [12–14], на підземних сховищах газу (ПСГ) також спостерігаються МТ. Кількість свердловин з МТ тут коливається від 10 до 60% [15]. Із 300 свердловин на ПСГ у 25 виявлено МТ з різними величинами (на 50% свердловин МТ до 0,1 МПа, на 25% – 0,1 – 1,0 МПа, на 20% – 1,0 – 3,0 МПа, на 5% – 3,0 – 5,0 МПа, на деяких свердловинах МТ вищі ніж 5,0 МПа).

За даними аналізу промислового матеріалу [16], на всіх ПСГ Прикарпаття є свердловини здані в експлуатацію з МТ, кількість яких у середньому становить 6,6% від загального фонду свердловин. З 96 свердловин на ПСГ, пробурених у 1986 році Стрийським ВБР у західному регіоні України, 23% виявились негерметичними внаслідок неякісного цементного кільця і негерметичності експлуатаційної колони [17].

Операції з ліквідації МТ потребують багато часу, значних матеріальних витрат і часто неефективні. За даними [11], протягом шести років (з 1995 р.) у

НВГВУ “Полтаванафтогаз” ВАТ “Укрнафта” МТ виникли повторно на 70,5% газових свердловин, де вже проводились ремонтно-ізоляційні роботи, в ГПУ “Полтавагазвидобування” МТ виникли повторно на 41,7% свердловин. За статистичними даними [18], в об’єднаннях “Головтюменьнафтогазу” (Росія) час на ліквідацію міжпластових перетоків на 21% перевищував середню тривалість проводки свердловини, а витрати становили 13% від вартості свердловин.

1.2. Причини втрати герметичності за колонного простору свердловин

Необхідною умовою для якісного розмежування пластів є правильно підібрана технологія процесу цементування за колонного простору свердловини. Залишки в затрубному просторі каналів, заповнених буровим розчином з низьким значенням динамічного напруження зсуву, визначають шляхи перетоків пластового флюїду. Можливим шляхом для міграції пластового флюїду є фільтраційна кірка, за наявності якої на межі розділення гірської породи та цементного каменю можуть утворюватися порожнини внаслідок втрати води фільтраційною кіркою.

Ліготський М.В., Наритник І.І. [10] виділяють зони, в яких можливі міжпластові перетоки внаслідок перепаду тиску між ізольованими пластами. Це зони контакту цементного кільця зі стінками свердловини і стінками обсадної колони та тріщини і порушення цілісності цементного кільця, що виникли в процесі експлуатації свердловини.

Іванків О.О., Остафійчук А.М. [19] виділяють одну з найпоширеніших причин виникнення МТ – утворення у цементному камені сполучених між собою вертикальних тріщин і каналів.

Каналом, який проводить пластовий флюїд із затрубного простору, може бути також пухка кірка глинистого розчину, особливо обважененого [20].

На основі аналізу промислового матеріалу встановлено, що основними причинами міжпластових перетоків є:

- тріщини, які виникають у гірському масиві в процесі буріння свердловини;
- неповне витіснення промивної рідини в процесі цементування;
- незмита глиниста кірка;
- канали, утворені в тампонажному розчині на контакті з іншими поверхнями, внаслідок відділення води;
- канали, утворені газом, що піднімається по стовпу тампонажного розчину;
- порожнини в тілі цементного каменю, який не встиг набрати достатньої міцності, заповнені надлишковою водою замішування;
- щілини між глинистою кіркою і гірською породою, заповнені водою;

– пустоти між глинистою кіркою і цементним каменем, заповнені водою, які виникають унаслідок синерезису фаз промивної рідини і тампонажного розчину;

– проміжки між цементним каменем та обсадними трубами і стінками свердловини, що утворюються внаслідок відділення з тампонажного розчину надлишкової води й контракції;

– тріщини, які з'являються в цементному камені в процесі перфорації продуктивного горизонту.

Нестабільність технологічних параметрів тампонажного розчину в процесі його приготування призводить до формування в затрубному просторі неоднорідного стовпа тампонажного розчину, седиментації твердої фази та відділення надлишкової води. Внаслідок цього в заколонному просторі утворюються заповнені водою пустоти, а в похило-спрямованих свердловинах може формуватись канал вірогідної міграції флюїду.

Під дією депресії на сформований скелет цементного каменю відбувається фільтрація вільної рідини замішування, а потім і пластового флюїду, внаслідок чого в ньому утворюються суфозійні канали [21].

За дослідженнями [22], осмотичне переміщення води через цементний камінь призводить до підвищення його проникності й сприяє утворенню у ньому каналів.

Шляхами міграції пластових флюїдів можуть стати канали, утворені внаслідок порушення контакту між обсадною колоною і цементним каменем при створенні надлишкового тиску в обсадній колоні під час ОЦ, випробуванні колони на герметичність, перфорації та від механічної дії під час проведення робіт у свердловині.

Формування шляхів міграції флюїдів може відбуватись і в процесі зниження міцності та різкого зростання проникності каменю з тампонажного портландцементу внаслідок фазових перетворень під дією високих температур і тисків [23, 24].

За даними [25, 26], при цементуванні свердловин звичайними тампонажними матеріалами в інтервалах залягання непроникних порід і міжколонного простору утворюється камінь з деформацією усадки й високою проникністю. В таких інтервалах контакт каменю з обсадною колоною та породою поганий. Це може бути однією з причин міграції флюїдів.

На думку Булатова А.І., причинами каналоутворення та міжпластових перетоків можуть бути контракція, корозія цементного каменю, механічне порушення цементного кільця внаслідок температурних деформацій обсадної колони, тріщиноутворення спричинене фізико-хімічними процесами [22].

1.3. Техніко-технологічні заходи для запобігання пластовим потокам

1.3.1. Застосування термостійких тампонажних матеріалів

Сьогодні для якісного розмежування пластів у свердловинах застосовують переважно тампонажні композиції, в яких основним в'язучим матеріалом є портландцемент. Згідно з ДСТУ БВ.2.7–88–99, залежно від хіміко-мінералогічного складу, тампонажні портландцементи розділяють на класи для різних температурних умов експлуатації від 288 до 423 К.

Дослідження кількох авторів [23–25] показали, що в процесі застосування портландцементів у геотермальних умовах глибоких свердловин виникають проблеми довговічності тампонажного каменю. Висока активність портландцементу є причиною температурної нестабільності тампонажного каменю в глибоких свердловинах, що викликає деструктивні процеси, зокрема утворення гідросилікату $C_2SH(A)$, внаслідок чого поступово знижується міцність і підвищується проникність, навіть у термостійких цементів. Це може стати причиною формування одного із шляхів ГНВП.

Гамзатов С.І. [26] вважає, що граничний діапазон температури, при якому можна використовувати тампонажні портландцементи для помірних температур, становить 363 – 368 К. У працях [27, 28] стверджується, що тампонажний портландцемент відповідає своєму призначенню до температури близько 358 К, тобто до глибини 2500 – 3000 м. За даними [23], навіть при температурі 348 К на пізніх стадіях твердіння тампонажного портландцементу (через 28 діб) міцність каменю починає знижуватись.

Найважливішою умовою термостійкості цементу є утворення в процесі його твердіння термодинамічно стійких при високих температурах сполук. Крім того, необхідно, щоб ці сполуки мали добрі структуроутворюючі властивості, оскільки без цього не можна одержати високої міцності й низької проникності цементного каменю [29].

Отже, в умовах тривалої гідротермальної дії на процеси твердіння і деструкції цементного каменю для його термостійкості найважливіше значення мають процеси виникнення структуроутворюючих фаз. Данюшевський В.С. [25] виділяє два можливих напрями в одержанні стійких новоутворень на ранніх стадіях твердіння: а) вибір в'язучого з найменшою, але достатньою для забезпечення необхідної швидкості твердіння хімічною активністю; б) утворення довговічних в умовах високих температур і тисків гідросилікатів та гідрогранатів кальцію внаслідок реакції між портландцементом та введеними кремнеземом та глиноземом. Ця задача на практиці зводиться до розроблення тампонажних композицій з малоактивними в'язучими матеріалами й добавками до них.

Уперше термостійкий тампонажний цемент одержали шляхом добавки до тампонажного портландцементу тонкомеленого кварцового піску [25].

Такі суміші дістали широке застосування завдяки універсальності добавки піску, який добре поєднується з різними типами цементів і практично не впливає на інші властивості цементного розчину.

Сьогодні відомий широкий спектр малоактивних кальцієвмісних компонентів, які наявні у відходах металургійної, енергетичної, гірничорудної й хімічної промисловості (шлаки, шлами, огарки, золи, пил, горілі породи тощо). Цементи з таких матеріалів найбільш економічні та термостійкі [29, 30]. Для тампонажних робіт найширше застосування серед техногенних матеріалів дістали доменні шлаки. Їх хімічний склад близький до складу портландцементного клінкера і відрізняється, як правило, меншим вмістом оксиду кальцію. Згідно з ДСТУ Б В.2.7–261:2011, доменні шлаки, залежно від коефіцієнта якості й хімічного складу, поділяють на три сорти. Коефіцієнт якості враховується при оцінюванні їх гідравлічних властивостей. У працях [31–33] показано, що при підвищенні температури процеси гідролізу та гідратації доменних шлаків значно інтенсифікуються і вони стають достатньо активними в'язучими матеріалами. Враховуючи ці якості, на основі доменних шлаків розроблено шлакові та піщано-шлакові цементи для високотемпературних (до 473 К) свердловин [24, 32, 34].

Фізико-механічні властивості цементних розчинів на основі доменних шлаків залежать від хіміко-мінералогічного складу вихідного шлаку і способу його охолодження. Для температурних умов 373–473 К використовують шлаки з коефіцієнтом якості, не меншим ніж 1,65, для температур 473 – 573 К, не меншим ніж 1,45. При температурах, нижчих за 373 К, для активації шлаків добавляють тампонажний портландцемент [35, 36]. Недоліком тампонажних розчинів на основі доменних шлаків, який обмежує їх використання, є велика густина (1800 – 2000 кг/м³), унаслідок чого зменшується висота підйому тампонажного розчину в глибоких свердловинах в один ступінь.

Для низьких, нормальних і помірних температур використовують тампонажний шлакопортландцемент з добавкою електротермофосфорного шлаку [37].

Відомі тампонажні композиції для цементування свердловин у температурному інтервалі 393 – 473 К, у процесі твердіння яких задіяно фізико-хімічні процеси взаємодії в системах $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\beta = \text{C}_2\text{S} - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ [23]. До цієї групи належать вапняно-піщані, нефеліново-піщані (біліто-кремнеземисті) в'язучі матеріали та ін. [23 – 25].

Широко застосовують цементо-золіві тампонажні суміші, в яких для підвищення термостійкості використано пуцоланову добавку – кислотну золю-винос ТЕС [38 – 41]. Доведено можливість використання таких композицій у температурному діапазоні 323 – 473 К [42].

Отже, аналіз досліджень багатьох авторів дає підстави стверджувати, що запобігання ГНВП, унаслідок деструктивних процесів у цементному камені, можна досягти підвищенням термостійкості тампонажних матеріалів у глибоких свердловинах шляхом застосування малоактивних тампонажних

композицій на основі широкого спектра мінеральних відходів промислового комплексу.

1.3.2. Застосування тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні

Дослідження і практика показують, що при існуючій техніці й технології цементування нафтових і газових свердловин звичайними тампонажними розчинами якісний контакт цементного каменю з обсадною колоною і стінками свердловини утворюється в інтервалах залягання проникних порід, де відбувається фільтрація надлишкової води замішування у пласт, а також доступ води іззовні. В інтервалах залягання твердих непроникних порід, які є кривлею продуктивних горизонтів або роз'єднувальною перегородкою між проникними пластами, а також в інтервалах міжколонного простору утворюється камінь з усадковою деформацією і високою газопроникністю, де контакт цементного каменю з обсадною колоною і породою поганий [25, 26]. Як правило, це є головною причиною неякісного цементування та формування каналів міжпластових перетоків.

Експериментальним шляхом встановлено, що в нормальних умовах твердіння бетонів на основі портландцементу відбувається деформація їх усадки внаслідок випаровування води і карбонізації цементу, лінійна величина якої становить 0,05 – 0,1% [43].

Керцман А.З. [44] відзначає, що деформація усадки спостерігається не лише у стандартних портландцементів, але й у шлакових та цементо-зольних тампонажних матеріалів, на що вказує джерело [2].

Для одержання стійкого герметичного і довговічного контакту цементного кільця з обсадною трубою та стінками свердловини та достатнього ступеня ущільнення фільтраційної кірки на пористих гірських породах для запобігання виникненню заколонних міжпластових перетоків, перспективним шляхом розв'язання проблеми є створення тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні, й технології їх застосування для гірничо-геологічних умов нафтових та газових свердловин.

Досліди, проведені з цементо-зольними розчинами, які розширюються при твердінні, з використанням золи висококальцієвої (ЗВ) естонських сланців показали, що в розширювальних матеріалів сили зчеплення на контакті цементного кільця з металом обсадних труб у декілька разів більші, ніж у звичайного цементу [45]. Результати досліджень свідчать про високу герметизуючу здатність цементів, які розширюються при твердінні, при обмеженій деформації розчину, котрий твердіє, по бічній поверхні профілю свердловини.

Промислове застосування тампонажних матеріалів, які розширюються при твердінні, в інтервалах залягання близькорозташованих продуктивних і водоносних пластів забезпечило отримання безводної продукції у свердловинах з перепадом тиску між пластами 3,0 – 5,0 МПа [6]. Цей приклад

доводить високу ефективність застосування тампонажних матеріалів, які розширюються при твердінні, для надійного розмежування пластів у свердловинах.

Отже, для запобігання ГНВП через проміжки між тампонажним каменем і обсадними трубами та стінками свердловини, а також через інші можливі пори в тілі цементу стає актуальною проблема розроблення нових тампонажних матеріалів, що розширюються в гідробаротермальних умовах глибоких свердловин, безусадкових та напружених цементів.

Фундаментальні дослідження фізико-хімічних процесів твердіння і структуроутворення цементного каменю, проведені вітчизняними й зарубіжними вченими Бабушкіним В.І., Будниковим П.П., Габаладзе Т.Г., Дібровим Г.Д., Кравченком І.В., Круглицьким М.М., Кузнецовою Т.В., Кутателадзе К.С., Михайловим В.В., Мchedловим-Петросяном О.П., Пашенко А.А., Пономарьовим І.Ф., Філатовим Л.Г., Шпиновою Л.Г., Шейкіним А.Е., Калоусеком Ж., Лафюма А., Клейном А., Мета П. та іншими, дозволили створити різноманітні розширювальні й напружені тампонажні цементы.

Існує низка гіпотез стосовно причин розширення цементів у процесі гідратації, значна частина яких належить до пояснення явища розширення сульфатовмісних цементів, що розширюються при твердінні. На думку більшості дослідників, основною причиною збільшення об'єму цементного каменю з розширювального цементу є утворення гідросульфоалюмінату кальцію (етрингіту). Механізм розширення вчені пояснюють по-різному.

Розширення цементного каменю за гіпотезою Лосьє–Лафюма викликає лише наявність етрингіту, який утворюється при взаємодії розчину гіпсу з твердими (попередньо не розчиненими) алюмінатами кальцію. Виникнення ж кристалів етрингіту з розчину розширення системи не викликає [46].

У працях Кравченка І.В. [4], Сегалової Е.Е. і Ребіндера П.О. [47] показано, що причиною розширення є кристалізаційний тиск, викликаний кристалами етрингіту, які ростуть з розчину.

Однією з модифікацій “сульфоалюмінатних” гіпотез розширення є гіпотеза Шассевана–Штігліца, яка в головних положеннях збігається з точкою зору Михайлова В.В. [48]. Ці вчені вважають основною причиною розширення цементного каменю утворення в момент замішування цементу з водою метастабільного гідросульфоалюмінату кальцію низькосульфатної форми, яка потім повільно переходить у високосульфатну з одночасним збільшенням об'єму. Подальші дослідження [49 – 51], які заперечують таку гіпотезу, показали, що спочатку утворюється етрингіт, який потім може переходити в низькосульфатну форму.

На відміну від “сульфоалюмінатних” гіпотез, Шейкін А.Е. запропонував гіпотезу розширення цементу під дією осмотичних сил, згідно з якою причиною розширення є градієнт концентрації рідкої фази каменю, що твердіє [52]. Згідно з нею на деякій відстані від поверхні зерен в'яжучого навколо них утворюються напівпроникні плівки гідросульфоалюмінату кальцію. Концентрація розчину в проміжку між плівкою і зерном буде

вищою, ніж у навколишньому капілярному просторі, в результаті чого виникає осмотичний тиск, який, на думку автора, є причиною розширення.

Найбільш популярна з існуючих на сьогодні "сульфоалюмінатних" гіпотез стверджує, що розширення цементів відбувається внаслідок накопичення в тілі цементного каменю кристалів еtringіту, їх зростання і тиснення на навколишні елементи твердої фази викликає збільшення об'єму взірця [53].

Критичний аналіз існуючих гіпотез [54] показує, що вони не завжди підтверджуються даними експериментів, не можуть пояснити вплив усіх факторів і характеристик зміни об'ємних деформацій у часі. Безсумнівно, що розширення цементів в процесі твердіння викликано характером і кінетикою процесів кристалізації нових фаз, які утворюються під час гідратації вихідного в'язучого.

Слід зазначити, що цементи сульфоалюмінатного розширення переважно не термостійкі (руйнуються при температурах вищих ніж 373 К), швидко тужавіють, а терміни їх загуснення важко піддаються регулюванню, тому використання реакцій утворення гідросульфоалюмінату кальцію для одержання розширювальних композицій більш характерне в будівельних варіантах в'язучих [1, 55, 56]. Крім того, доведено, що цементи з розширювальною фазою кристалами еtringіту внаслідок малого розширення (до 1%) не завжди можуть достатньо ізолювати затрубний простір, оскільки не забезпечують усунення негативного ефекту фільтраційної кірки. Розрахунки показують, що кірка товщиною 0,003 м у свердловині діаметром 0,245 м з обсадною колоною діаметром 0,168 м ущільнюється на 37×10^{-4} м. Забезпечити ж достатню герметизацію затрубного простору за наявності фільтраційної глинистої кірки можна при об'ємному розширенні тампонажного цементу не менше ніж 1,95% [57].

Ще однією з проблем цементів сульфоалюмінатного розширення є проблема пізнього розширення. Часто розширення відбувається в період, коли коагуляційно-кристалізаційна структура вже сформувалась і модуль пружності цементного каменю досить високий [58]. Проблема пізнього розширення може бути розв'язана лише при точному регулюванні швидкості цієї складної хімічної реакції [1], тому, як правило, реакція утворення еtringіту використовується для одержання цементів з невеликим розширенням, де допускаються менш жорсткі вимоги до обмеження періоду розширення.

Одним із видів розширювальних цементів є напружений цемент. При твердінні НЦ спочатку виникає низькосульфатна форма гідросульфоалюмінату $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, яка потім переходить у високосульфатну форму $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ [59], тому, на відміну від цементу, який розширюється, що збільшується в об'ємі лише на початковій стадії твердіння, замішаний з водою напружений цемент спочатку тужавіє і набирає міцність, а потім розширюється, як тверде тіло, і напружує цементний камінь.

Працями багатьох учених [60 – 62] встановлено, що, крім сульфатоалюмінатного розширення, ефективно розширення забезпечується наявністю у в'язучому не зв'язаних при обпалюванні клінкеру оксидів кальцію й магнію, які одержують обпалюванням вихідних карбонатів кальцію й магнію або доломітів [63]. Дослідження показали, що такі в'язучі значно більше придатні для тампонажних цементів [52, 64], оскільки внаслідок високої температури випалювання вони мають малу хімічну активність оксидів і в глибоких свердловинах, з підвищеними температурами, забезпечують технологічно необхідні терміни загуснення. Розширення відбувається внаслідок кристалізації важкорозчинних гідроксидів кальцію й магнію, які утворюються при гідратації оксидів, оскільки кристали гідроксидів займають більший об'єм, ніж вихідні оксиди. Процес розширення супроводжується збільшенням об'єму твердих фаз при гідратації CaO – на 112 %, MgO – на 123% [65, 66].

Слід підкреслити, що використання розширювальних цементів на основі оксидів кальцію і магнію є досить перспективним, оскільки гідроксиди кальцію та магнію є стійкими сполуками, в яких відсутні фазові перетворення, що ведуть до порушення структури каменю, а швидкість їх гідратації піддається регулюванню [67]. Крім того, введення добавки, яка розширюється, для одержання цементів цієї групи здешевлює виробництво. Але такі добавки мають обмежений термін зберігання внаслідок гідратації під впливом вологи повітря [68].

Працюючи в цьому напрямі, Олексієнко П.В. [69] установив можливість регулювання об'ємних деформацій цементного каменю шляхом добавки до цементу 1 – 5% CaO .

Серед цементних матеріалів гідроксидної групи розширення відома безусадкова композиція на основі гідрофобізованого кремнійорганічної речовиною ГКЖ-94 портландцементу з добавкою до води замішування 5 – 10% меленого негашеного вапна з невеликим лінійним розширенням [52, 70].

Тампонажний матеріал для температур 293 – 453 К готується на основі портландцементу і кварцового піску та 5 – 20% добавки залишку содового виробництва, обпаленого при 1123 – 1173 К, у якому міститься оксид кальцію з об'ємною деформацією розширення 1,80 – 1,98% [24, 71].

Необхідно відзначити, що при температурах, вищих ніж 365 К, процес гідратації CaO проходить дуже швидко і значна частина оксиду кальцію перетворюється в гідроксид ще до утворення структури, не спричиняючи розширення каменю. Але якщо частинки вільного оксиду кальцію поміщено всередині частинок клінкеру, то вони гідратуються значно повільніше, ніж оксид кальцію, добавлений у вигляді негашеного вапна з тією ж температурою випалювання.

Існує два шляхи одержання клінкеру портландцементу, що містить вільний оксид кальцію: із сировинної суміші, підбраної з розрахунком на одержання не менше ніж 60% трикальцієвого силікату, шляхом короткотривалого обпалювання при температурі 1373 – 1623 К до залишку

вільного вапна у клінкері від 3 до 15% або звичайним обпалюванням клінкеру з коефіцієнтом насичення 1,10 – 1,20 замість стандартного 0,85 – 0,95 [48]. На основі таких клінкерів розроблено цемент, який розширюється, для кріплення свердловин у температурному інтервалі 323 – 393 К. Він добре зберігається, на відміну від цементів, які розширюються, з добавкою негашеного вапна, що мають високу гігроскопічність і при тривалому зберіганні втрачають активність від контакту з вологою повітря [72].

Розроблено тампонажний матеріал, який розширюється при твердінні, на основі анілітового клінкеру, у якого в продукті обпалення міститься вільний оксид кальцію та модифікований хлором [73].

Відомий тампонажний розчин, який розширюється при твердінні, на основі портландцементу і висококальцієвої золи горючих сланців для температури 348 – 373 К з деформацією розширення до 20% [74].

Відомі тампонажні матеріали на основі портландцементу, замішаного на 8 – 10% розчинах шламів магнієвих електролізерів і карналітового хлоратора, в яких деформація розширення відбувається внаслідок утворення додаткової гідроксидної структури [75].

Тампонажні матеріали для температур 273 – 348 К, з деформацією розширення до 10%, розроблено на основі портландцементу з 10 – 30% добавкою, яка містить оксиди кальцію і магнію [61, 76, 77].

Відомі тампонажні композиції на основі напівобпалених відходів доломітового виробництва і кислої золи-виносу ТЕС для температури 323 – 393 К з деформацією розширення до 4% [44].

У тампонажному матеріалі з добавкою каустичного магnezиту або доломіту, обпаленого при температурі 973 – 1173 К, як розширювальну домішку використано хімічно менш активний оксид магнію або суміш оксидів магнію і кальцію [1, 61, 73, 78].

У будівельних і тампонажних роботах дістали застосування магnezіальні цементи, які розширюються, на основі каустичного магnezиту та доломіту, замішані на розчинах концентрованих солей хлорного або сірчанокислого магнію [79 – 82].

Відомий тампонажний цемент, який розширюється при твердінні, для температур 393 – 453 К з добавкою 50% оксиду магнію, обпаленого при 1473 – 1573 К [1, 73]. Для температур, вищих 433 К, домішку, яка розширюється при твердінні, – металургійний магnezитовий порошок – обпалюють при 1773 – 1873 К, при цьому магnezит переходить у периклаз.

Практичного застосування набув спосіб надання цементному каменю властивостей розширюватись уведенням до тампонажного розчину хімічних речовин, які утворюють при взаємодії між собою або з хімічними компонентами цементного розчину газоподібні продукти. В ході таких реакцій відбувається збільшення кількості газу і підвищення температури, що викликає розширення бульбашок газу та виникнення власних напружень цементного каменю. Такий спосіб застосовують для цементів, які твердіють

на поверхні й при цементуванні зон поглинань, оскільки розширенню бульбашок газу в свердловині протидіє гідростатичний тиск [1, 25, 29, 73, 83].

1.3.3. Фізико-хімічні особливості гідратації термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні

Золи-виносу ТЕС є перспективною сировиною для виробництва термостійких тампонажних сумішей, які розширюються при твердінні. Вони відносно дешеві й доступні та не потребують транспортування на великі відстані, оскільки ТЕС розміщені у багатьох регіонах України. Золи утворюються при спалюванні твердих мінеральних палив (горючих сланців, кам'яного вугілля й ін.) на ТЕС і у великих кількостях накопичуються в системі фільтрового очищення газоподібних продуктів згоряння. За хімічним і мінералогічним складом золи близькі до обпалених глин. Їх активність залежить від температури, якій вони піддавались у процесі спалювання палива, а хімічний склад – від виду мінерального палива. З підвищенням температури утворення активність золи знижується [80].

У більшості випадків золи від спалювання вугілля вміщують значну кількість SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , а золи горючих сланців – CaO , MgO [84]. Деякі золи вирізняються підвищеною нерівномірністю складу, оскільки вони вміщують CaO не лише у зв'язаному, але й у вільному стані (CaO_v). Наприклад, золи Кансько-Ачинського вугільного басейну (Росія) містять CaO_v до 20 %, а естонських сланців – до 14,1% [84, 85].

Фізико-хімічною особливістю зол є їх амфотерна структура і наявність значної кількості скловидних частинок. Зола складається з вихідної вугільної речовини, коксових частинок, різнорідних частинок, сплавлених в агрегати, скловидних частинок, які повністю пройшли стадію розплаву та ін. [41].

На сьогодні найбільш повно досліджено шляхи використання зол горючих сланців, кам'яного і бурого вугілля. Їх застосування розвивається в трьох основних напрямках: використання зол як сировинного компонента при одержанні клінкеру [85 – 88], використання як активної мінеральної домішки до цементів [89, 85, 90, 91], у виробництві будівельних деталей при автоклавній обробці з використанням в'язучих властивостей золи [84, 92, 93].

Хімічний склад золи розглядають переважно як характеристику її потенційної здатності до гідратації, але при цьому значна роль належить її мінералогічним показникам. Основне значення мають кількість і склад зольного скла, наявність у деяких золах аморфізованих глинистих алюмосилкатів, вільного CaO (CaO_v) та нерозкладеного карбонату, який знижує в'язучі властивості. Пуцоланова активність золи залежить від її дисперсності, хімічного та фазового складу, особливо від вмісту скловидної фази [94].

Залежно від хімічного складу і фазового стану пиловидні золи розділено на три групи [92]:

1) висококальцієві низькосульфатні золи, що утворюються при спалюванні торфу бурого вугілля і містять CaO більше ніж 20%, SO₃ менше ніж 5%;

2) висококальцієві сульфатні золи, які утворюються при спалюванні горючих сланців із вмістом CaO більше ніж 20%, SO₃ більше ніж 5%;

3) низькокальцієві кислі та надкислі золи, які утворюються при спалюванні антрациту, кам'яного і бурого вугілля, торфу й містять CaO менше ніж 20%.

Такий поділ зол зумовлений різним вмістом CaO, SO₃ і безпосередньо пов'язаний з відмінностями у процесах твердіння зольних в'язучих та дією активаторів твердіння.

Дослідженнями [95] встановлено, що в'язучі властивості висококальцієвої пиловидної золи естонських горючих сланців, яка складається з клінкерних мінералів 2CaO·SiO₂, CaO·Al₂O₃, вільного вапна, ангідриту (CaSO₄), склофази та нерозчинних у кислотах мінералів, залежать від взаємного співвідношення цих фаз і складу склофази. При формуванні цементного каменю основними компонентами є склофаза, клінкерні мінерали та нерозчинна частина, яка становить близько 2/3 від маси золи. Але активність сланцевої золи реалізується лише за наявності в ній певної кількості активаторів твердіння вільного CaO_в і CaSO₄. Її гідралічна активність тим вища, чим вища активність склофази, тобто чим більший вміст глинозему і кремнезему.

Процес твердіння висококальцієвої сланцевої золи включає: взаємодію CaO·Al₂O₃ з гіпсом, гідратацію 2CaO·SiO₂, активізацію склофази вапняно-гіпсовим розчином, що утворюється при замішуванні золи з водою – шламове твердіння, взаємодію гідроксиду кальцію, який утворюється при гідратації CaO з наявними в золі найдрібнішими зернами кварцу – пуцоланове твердіння [96]. Виходячи з мінералогічного складу висококальцієвих пиловидних зол, прийнято вважати, що при нормальних умовах їх твердіння відбувається за рахунок цементних мінералів, Ca(OH)₂ та утворення гідросульфоалюмінату кальцію [97].

Дослідження показали, що полімінеральний склад сланцевих пиловидних зол найповніше використовують в умовах автоклавного твердіння при підвищеному тиску [90, 96].

У працях [92, 97] встановлено напрями процесів твердіння в'язучих на основі висококальцієвих торф'яних і сланцевих зол при їх автоклавній обробці з тиском 0,8 – 1,6 МПа. Гідратація клінкерних мінералів золи β – C₂S та алюмоферитної фази відбувається з утворенням, за рахунок двокальцієвого силікату, спочатку гідросилікату кальцію C₂SH(A), потім гідросилікату кальцію CSH(B) та гідрогранатів за рахунок алюмоферитної фази. Гідроліз алюмосилікатної аморфізованої речовини золи й шламового скла в лужному середовищі відбувається з кристалізацією гідрогранатів і виділенням гелевидних низькоосновних гідросилікатів кальцію. Взаємодія гідрату окису кальцію з кварцом відбувається з поступовим утворенням гідросилікатів

кальцію $C_2SH(A)$ та $CSH(B)$. Додаток до зольного в'язучого гіпсу пришвидшує гідроліз і збільшує кількість гелевидних новоутворень, частина гіпсу виділяється у вигляді ангідриду.

При гідратації в'язучого на основі пиловидної золи в газобетоні утворюються α -гідрат C_2SH і низькоосновні волокнисті гідросилікати. При додавці глинисто-золотого й глинистого аглопориту у співвідношенні 1:1 утворюється тоберморитова фаза [93].

У роботі [41] відзначено, що при гідротермальних реакціях за участю золи-виносу утворюються гідрогранати, які різко знижують концентрацію вапна.

Експериментальні дослідження, проведені з в'язучими на основі низькокальцієвих пиловидних зол [80, 92], показали, що вони характеризуються зниженою гідравлічною активністю, але при активізації вапном і гіпсом на їх основі можна одержати в'язучі матеріали в умовах пропарювання або автоклавного твердіння. При автоклавній обробці паром у температурному інтервалі 448 – 473 К та вище, суміші вапна й зол енергійно взаємодіють між собою з утворенням гідрогранатів середнього складу $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (0,5-0,7)SiO_2 \cdot (5-4,6)H_2O$, а також зумовлюючих їх твердіння гідросилікатів кальцію. Якість зол погіршується за наявності в них домішок вугілля, яке не згоріло, та сірчаного ангідриду SO_3 . Достатньої стійкості такі в'язучі матеріали набувають при низькому вмісті в золах органічних речовин (до 7 – 10% при спалюванні вугілля і до 5% при спалюванні торфу). Вміст сірчаного ангідриду в золах, який викликає сульфатну корозію цементного каменю, діючим стандартом обмежений до 3%.

Фундаментальні праці в галузі досліджень в'язучих властивостей зол ТЕС, використання їх гідравлічної активності й підвищеної дисперсності провели вчені Будников П.П., Боженів П.І., Бутт Ю.М., Бузов Ю.С., Волженський О.В., Ділакторський Н.Л., Попов Н.А., Баранов А.Т., Бужевич Г.А., Горайнов К.Е., Крашенніков А.Н., Ківісельг Ф.П., Розенфельд Л.І., Федінін Н.І., Чукреєв Н.Г. та інші.

Огляд доповідей VII Міжнародного конгресу з хімії цементів свідчить, що використання зол сприяє підвищенню міцності бетонів, особливо у пізні терміни його твердіння [98]. Встановлено, що мінералогічний і гранулометричний склади зол впливають на міцність, довговічність та сульфатостійкість цементного каменю [99 – 103].

Перспективною сировиною для виробництва тампонажних матеріалів, які розширюються при твердінні, слід уважати і доломіти [73]. Залежно від температури обпалювання, можна одержати доломіти різного складу і призначення: каустичний доломіт, котрий складається з MgO та CaO й утворюється при температурі близько 823 К; доломітовий цемент, що складається з MgO , CaO і $CaSO_3$, який одержують при температурі 1073 – 1123 К; доломітове вапно, що складається з MgO , CaO , яке утворюється при температурі 1173 – 1273 К; металургійний доломіт, який обпалюється до спікання при температурі 1673 – 1773 К.

У процесі виробництва металургійного доломіту в обертових печах утворюється значна кількість відходів частково декарбонізованого пилю, який уловлюється в пилоосаджувальних камерах, батарейних циклонах та електрофільтрах. Сьогодні лише незначна частина доломітового пилю використовується в народному господарстві, а решта йде у відвали, хоча за своїм хімічним і мінералогічним складом це продукт обпалення доломіту, який містить до 50% CaO та MgO, які можуть забезпечувати розширення цементного каменю. Наявність вільного оксиду кальцію не дозволяє віднести ці відходи до сировини для приготування традиційних в'язучих, що замішуються на концентрованих розчинах солей. Ці відходи можна порівняти з романцементом, який одержують з доломітизованого мергелю і замішують на звичайній воді [104]. В той же час велика кількість MgO зумовлює враховувати особливості гідратації оксиду магнезю.

Єдиною відомою формою вільного оксиду магнезю є периклаз – ізотропний кристалічний мінерал, гідратація якого супроводжується збільшенням об'єму. Швидкість гідратації оксиду магнезю, на відміну від оксиду кальцію, невелика і залежить від температури обпалювання, розміру його зерен та від зовнішніх умов [105, 106]. Невелика швидкість гідратації периклазу пояснюється особливостями будови оксиду магнезю. З підвищенням температури обпалювання доломіту збільшується амплітуда коливальних елементів кристалічної решітки периклазу, усуваються дефекти її будови, внаслідок чого підвищується частка периклазу й знижується його хімічна активність. Особливість будови кристалічної решітки периклазу полягає в тому, що іон Mg^{2+} має невеликий іонний радіус – $0,78 \times 10^{-10}$ м оточений іонами O^{2-} з іонним радіусом $91,36 \times 10^{-10}$ м. Таким чином, за рахунок іонів кисню утворюється щільна оболонка, яка перешкоджає проникненню гідроксильних іонів до магнезю [107].

Дослідники по-різному намагались розв'язати проблему пізньої гідратації периклазу, бо це призводить до збільшення об'єму і викликає внутрішні напруження утвореного каменю та виникнення характерних “магнезійальних” тріщин.

Воробйов Х.С. [108] провів дослідження, які забезпечують одержання магнезійального вапна, що швидко гаситься, шляхом обпалювання карбонатних порід у вихрових печах. У вихровій печі матеріал перебуває 0,005 секунди, тому навіть при температурі 1673 – 1713 К одержали вапно, час гасіння якого не перевищує 35 хвилин.

Відомі праці, в яких автори обґрунтували збільшення швидкості гідратації оксиду магнезю зниженням температури обпалювання. Певзнер С.Д. установив, що найбільшу гідратаційну здатність оксид магнезю має після обпалювання при температурі 1073 К [109].

Традиційні способи приготування магнезійальних в'язучих, які полягають в замішуванні їх на концентрованих солях хлористого або сірчаноокислого магнезю, зумовлені тим, що в розчинах цих солей розчинність оксиду магнезю значно підвищується, при цьому утворюються оксихлориди

або оксисульфати магнезію, котрі забезпечують утвореному каменю високу міцність [110]. Інші дослідники для підвищення розчинності оксиду магнезію пропонують добавляти борну кислоту й буру, а для прискорення процесу гідратації периклазу – хлористий кальцій [84].

Книгіною Г.І. реалізовано використання магнезіального вапна шляхом добавки 6 – 8 масових часток (м. ч.) % тонкомеленого трепелу (діатоміту). Ефект дії діатоміту пояснюється утворенням гідросилікатів магнезію або кальцію при реакції активного кремнезему з вапном, що надає утвореному каменю достатню початкову міцність і здатність протидіяти внутрішнім напруженням від запізнілої гідратації оксиду магнезію. Крім того, не прореагований трепел має здатність сприймати на себе пружні деформації під час гасіння оксиду магнезію [111].

Дослідженнями Певзнера Є.Д., Кржемінського С.А., Кучерявої Є.А., Блудова Б.Ф., Ведя Є.І., Жарова Є.Ф. перелік гідралічних добавок був розширений за рахунок використання глин, меленого бою глинистої цегли, метакооліну, горілих порід, керамзиту, перліту, золи-виносу, шлаків і т. д. [112 – 115].

На основі досліджень Роса І. [116] встановлено, що кращі стабілізуючі властивості магнезіальним в'язучим надає зола-винос ТЕС. Результати досліджень зразків магнезіального цементу, стабілізованого золою-виносу, на міцність при розтягуванні й стисненні, після восьмирічного зберігання у воді, показали, що зразки не лише зберегли стабільний об'єм, але в них постійно зростає міцність, що пояснюється утворенням гідросилікатів магнезію.

До недавнього часу вважали, що гідросилікати магнезію не мають в'язучих властивостей. Лише з 30-их років ХХ століття почали з'являтися праці, присвячені вивченню природних силікатів магнезію. Дослідженнями Мчедлова-Петросяна О.П., Боженова П.І., Сальникової В.С., Канцпольського І.С., Жабицького М.С., Бутта Ю.М., Рашковича Л.Н., Ведя Є.І., Жарова Є.Ф., Блудова Б.Ф., Виноградова Б.Н., Боуена Н.Л., Туттла О.Ф. та багатьох інших учених показали, що на основі мінералів, які вміщують оксид магнезію в автоклавних умовах можуть бути одержані гідросилікати магнезію, переважно серпентини, котрі забезпечують утворення штучного каменю, що має високі характеристики міцності. Деякі автори [117, 118] вважають, що стійкість до карбонізації, вилуговування і дії агресивних середовищ у гідросилікатів магнезію значно більша, ніж у гідросилікатів кальцію за рахунок пониженої розчинності $Mg(OH)_2$ у порівнянні з вапном.

Проте, незважаючи на свої технологічні переваги, магнезіальні цементи не дістали широкого застосування, оскільки вони належать до повітряних в'язучих, які мають слабкий спротив дії води, що вимиває з них розчинні солі. При введенні до складу магнезіальних в'язучих пуцоланових домішок, наприклад золи, їх водостійкість різко підвищується [119, 120]. Для поліпшення умов утворення водостійких колоїдних продуктів гідратації та інтенсифікації реакції між оксидом магнезію і пуцоланами запропоновано процес твердіння проводити при підвищених температурах [121, 122].

Слід відзначити, що для тампонажних магнезіальних матеріалів, котрі працюють в умовах глибоких свердловин, запізнiла гiдратацiя периклазу не є такою небезпечною, як при використаннi їх у будiвельнiй галузi при нормальних умовах твердiння. За даними [123], час, необхідний для гiдратацiї 95% оксиду магнiю в доломiтовому вапнi, обпаленому при температурi близько 1273 К, становить:

температура гiдратацiї, К	298	328	358	377	392	409	429
час гiдратацiї, годин	1800	180	35	7,7	4,1	1,9	1,1.

Дослiдження Полевухiної Л.П. i Малахова О.М. [124] дали можливiсть установити, що причиною руйнування бетону при гiдротермальнiй обробцi є не лише запiзнiла гiдратацiя оксиду магнiю, але й значний тиск, який створюється анизотропними кристалами гiдросилiкатiв, що виникають пiд час синтезу їх в автоклаві. Цi дослiдження показали, що на базi вапна-кипiлки iз умiстом оксиду магнiю вiд 5 до 36 м. ч. % можна одержати якiснi зразки, якщо виникаючий кристалiзацiйний тиск нейтралiзувати шляхом створення в твердiючiй масi певної пустотностi за рахунок пiдвищеного вiдсотку вiдношення, тому проблема кристалiзацiйного тиску не загрожуватиме цiлiсностi цементного каменю.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОСТІЙКИХ ТАМПОНАЖНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЩО РОЗШИРЮЮТЬСЯ ПРИ ТВЕРДІННІ

2.1. Методика проведення експериментальних досліджень

У процесі проведення експериментальних досліджень золових і цементно-доломітових матеріалів нами було використано методику, яка дозволяє мінімальною кількістю експериментів повністю схарактеризувати основні фізико-хімічні та технологічні властивості порошків, які вивчаються, тампонажного розчину й каменю на його основі.

2.1.1. Вивчення фізичних властивостей порошкоподібних матеріалів

Густина порошків визначалася з допомогою пікнометра [73]. Знання величини об'ємної (насипної) маси порошкоподібних матеріалів необхідне для розрахунку кількості матеріалу при об'ємному дозуванні, наприклад, у бункері цементнозмішувальної машини. Цей параметр визначався в пухкому й ущільненому стані [125].

Питома поверхня порошків визначалась на приладі ПСХ-2 методом повітропроникності [125].

2.1.2. Дослідження хімічного і фазового складу вихідних матеріалів та продуктів гідратації

Хімічний аналіз зол-виносу проводився згідно з ДСТУ БВ.2.7-72-98, який поширюється на методи хімічного аналізу зол-виносу ТЕС, а доломіту згідно з ДСТУ 3305.3-96, що поширюється на доломіти, магнезити і вироби з них.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою апарата ДРОН-2 при мідному катоді з монохроматором, установленим на відбитому пучку випромінювання. Зйомку рентгенограм проводили за таких умов. Розмір щілин, які обмежують пучок рентгенівських променів, дорівнював 0,002 x 0,004 м, розмір щілин перед лічильником – 0,0025 x 0,008 м; досліджуваним матеріалом навантажували кювету діаметром 0,0275 м і глибиною 0,005 м; при зніманні кювета оберталась у горизонтальній площині з постійною швидкістю 20 об/хв. Швидкість обертання лічильника становила 2 градуси на хвилину. Напруга на катоді дорівнювала 29 кВ, сила струму – 19 мкА, швидкість руху стрічки досягала 0,72 м/год.

2.1.3. Визначення технологічних властивостей тампонажних розчинів

Приготування (замішування) тампонажних розчинів здійснювалося стандартним способом за допомогою змішувача лопатевого зі швидкістю обертання лопатевого пристрою (1500 ± 100) об/хв, згідно з ДСТУ БВ.2.7–86–99, з використанням води з водопровідної мережі, кількість якої добавлялась відповідно з визначеним водосумішевим відношенням (В/С).

Водосумішеве відношення визначалось виходячи з розтічності розчинів ЗС і ЦДС за допомогою приладу КР–1 конструкції АзНДІ [73]. Згідно з ДСТУ БВ.2.7–86–99, розтічність тампонажних розчинів повинна бути в межах $0,18 - 0,22$ м розпливу на крузі.

Властивості розчинів оцінювались седиментаційною стійкістю та швидкістю водовіддачі, які визначались за стандартною методикою [73].

Густина тампонажних розчинів визначалась за допомогою відкаліброваного пікнометра місткістю 100 см^3 з попередньо визначеною (у чистому і сухому вигляді) масою m_1 у грамах.

Водовідділення визначалось за стандартною методикою [73]. Згідно з ДСТУ БВ.2.7–86–99, для тампонажних портландцементів величина водовідділення повинна становити не більше ніж $7,5 \pm 10$ мл.

Дослідження реологічних властивостей тампонажних розчинів виконувались на ротаційному віскозиметрі марки Реотест–2. Досліди проводилися з використанням циліндрів із проміжком $0,0037$ м. Дисперсії перемішувались за допомогою змішувача лопатевого, потім 50 мл дисперсії заливали у вимірювальний циліндр і через 2 хвилини починали вимірювання в усьому діапазоні швидкостей обертання внутрішнього із двох коаксіальних циліндрів і відповідно різних обертальних моментів, що діють на внутрішньому циліндрі, знімалися показники відхилення пружини, перетворені у результати на шкалі індикаторного приладу – α . Потім множенням цих показників на відповідний коефіцієнт K , який змінюється залежно від діаметра змінного внутрішнього циліндра, вираховували дотичне напруження за формулою

$$\tau = K\alpha. \quad (2.1)$$

У подальшому будувалася залежність $\tau = f(\dot{\gamma})$ в діапазоні швидкостей $0,6 - 243,0$ об/хв (усього 12 швидкостей), власне, реологічні криві.

Час загуснення тампонажних розчинів визначався на консістометрі КЦ–3, відтарованому з допомогою тарувального пристрою ПТ–1, що призначений для тарування консістометрів КЦ–3, КЦ–4, КЦ–5, в одиницях консістенції Бердена (Вс), відповідно до метрологічної системи ДСТУ Б В.2.7–88–99, яка є безрозмірною величиною і не перебуває в прямому взаємозв'язку з в'язкістю. Згідно з ДСТУ Б В.2.7–86–99, часом загуснення цементного тіста є термін часу від початку замішування цементу з водою до

моменту досягнення цементним тістом консистенції 30 Вс. Для тампонажних портландцементів, за нормальних умов, час загуснення становить не менше ніж 90 хвилин.

Визначення деформації розширення зразків ЗС і ЦДС проводилися за допомогою модифікованої, у порівнянні з описаною в роботі [126], приставки до консистометра (рис. 2.1), котра дає можливість одержати криву розширення тампонажного матеріалу при високих температурах і тисках. На відміну від відомої конструкції [126], до складу приставки введено: корпус (2), виконаний як одне ціле з плунжерною парою (4); втулку (9) для фіксації рівня тампонажного розчину в стакані й зручності його видалення після затвердіння; стакан (5) має зйомне дно (7) для зручності видалення каменю. Модифікована приставка складається з двох основних частин. Верхня частина включає тарільчастий регулятор (1), який одночасно є площадкою, у котру впирається голка консистометра, корпус (2) та плунжерну пару (4) і кріпиться до консистометра за допомогою стопорних гвинтів на місці лопатевого пристрою консистометра. Тампонажний розчин ЗС або ЦДС, що досліджується, заливають у стакан (5), у котрому встановлено втулку (9), в яку упирається обмежувач (8). При розширенні тампонажний розчин тисне на обмежувач і поршень плунжерної пари, який через тарільчастий регулятор зв'язаний з голкою консистометра. Осьове переміщення голки консистометра призводить до зміни електричного поля диференційно-трансформаторного датчика, яке реєструється самописним електронним потенціометром на діаграмній стрічці. Встановлення стрілки самописця на "нуль" проводиться за допомогою тарільчастого регулятора.

Відносна величина лінійного розширення ЗС і ЦДС (Δh), у відсотках, визначається за формулою

$$\Delta h = \frac{h_1 - h}{h} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

де h – висота зразка тампонажного матеріалу до початку розширення, м;

h_1 – висота зразка тампонажного матеріалу після закінчення розширення, м;

$h_1 - h$ – абсолютне розширення зразка, м.

2.1.4. Дослідження технологічних властивостей цементного каменю

Автоклавування взірців проводилось в установці АУ-1-71-ІЭ, конструкції Полтавського відділення УкрНДГРІ, яка розрахована на максимальний робочий тиск 100 МПа і максимальну температуру 523 К. Автоклава установка складається з п'яти автоклавів, електричної й гідравлічної об'язки, контрольно-вимірювальних і реєструючих приладів температури, тиску та сили струму в системі нагріву автоклавів [127].

Заданий температурний режим в автоклавах підтримувався за допомогою електронагрівачів і регулювався автоматично та реєструвався

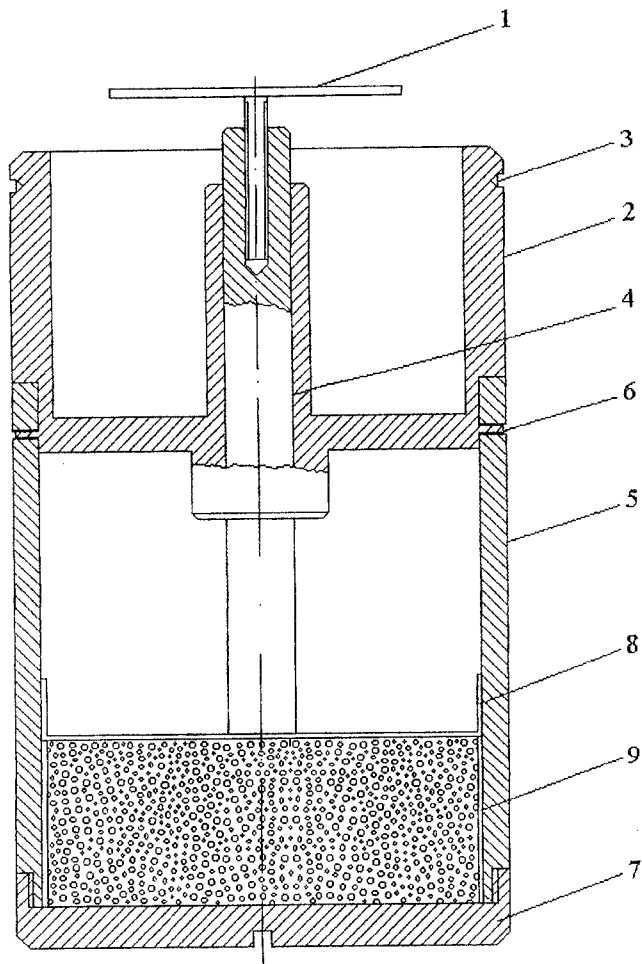


Рис. 2.1. Приставка до консистометра для вивчення динаміки розширення цементних взірців:

- 1 - тарілчастий регулятор;
- 2 - корпус;
- 3 - гніздо кріплення з консистометром;
- 4 - плунжерна пара;
- 5 - корпус стакану;
- 6 - швидкознімне з'єднання;
- 7 - дно стакану;
- 8 - обмежувач;
- 9 - втулка

потенціометрами типу КВП-503 з хромель-копелевими термопарами. В процесі проведення експериментів інтенсивність підйому температури підтримувалась 1 К за хвилину. Можливе відхилення від заданої температури ± 3 К. Заданий тиск створювався за допомогою гідравлічного преса і нагріву робочої рідини автоклава. Контроль за робочим тиском здійснювався за допомогою електроконтактних та зразкових манометрів.

Взірці виготовлялись у формі циліндрів діаметром 0,03 м і висотою 0,03 м та балочок розміром 0,04 x 0,04 x 0,16 м. Форми збирали у батареї, відповідно до робочого об'єму автоклавів, і поміщали в попередньо підігріте середовище.

Незважаючи на те, що механічна міцність утвореного каменю не може повною мірою відтворити всі технологічні властивості тампонажних матеріалів, на сьогодні вона є однією з основних його оціночних характеристик. Визначення границь міцності золотого і цементно-доломітового каменю проводилося за типовими методиками [73]: при вигині, згідно з ДСТУ БВ.2.7-86-99, на приладі для випробування взірців-балочок на розтягування при вигині, при стикуванні – на пресі ПСУ-10.

Визначення газопроникності взірців золотого і цементно-доломітового каменю здійснювалось на установці ГК-5 за методикою, яка описана в роботі [128].

Міцність контакту золотих і цементно-доломітових зразків, що розширюються при твердінні, з обмежувальною металевою поверхнею оцінювалася зчепленням затверділого каменю з металевим стрижнем і оцінювалася як дотична напруга зсуву, при котрій порушується контакт “цемент-метал” під час витискування стрижня. Для вивчення сили зчеплення зразків каменю з металом використовувався лабораторний прес ПСУ-10 з гідравлічним приводом та спеціальною приставкою для вивчення адгезії. Приставка (рис. 2.2) складається з двох основних частин: плити (1), у якій встановлено пуансон (2) і фіксатор плити (3), й корпусу (4), в якому розміщене гніздо з отвором для встановлення взірця цементного каменю (5) із сталевим стрижнем (7), поміщеного в циліндричну форму (6), і безпечного видавлювання цементного взірця.

Зразки тверділи при заданому автоклавному режимі у спеціальних циліндричних формах діаметром 0,03 м і висотою 0,03 м з коаксіально розміщеними в них сталевими циліндричними стрижнями діаметром 0,02 м, довжиною 0,04 м та шорсткістю поверхні $R_z = 40 \dots 80$. Сталеві циліндричні стрижні за шорсткістю металу моделюють обсадні труби у свердловині. Дослідження взірців проводилося шляхом витискування стрижнів за допомогою пресу ПСУ-10 та описаної приставки. Величина сили витискування фіксувалася автоматично. Силу зчеплення τ_a в МПа розраховували за формулою

$$\tau_a = \frac{0,1P}{\pi D l}, \quad (2.3)$$

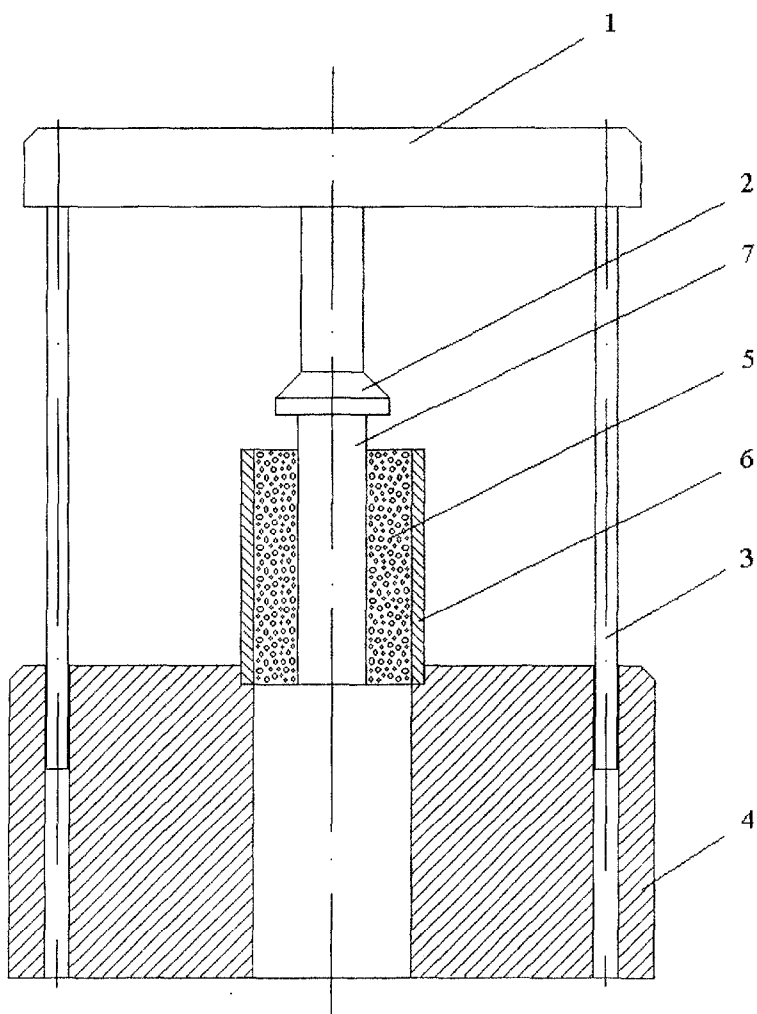


Рис. 2.2. Приставка до преса для вивчення адгезії зрізів цементного каменю:

- 1 - плита;
- 2 - пуансон;
- 3 - фіксатор плити;
- 4 - корпус;
- 5 - зразок цементного каменю;
- 6 - циліндрична форма;
- 7 - сталевий стрижень

де P – витісняюча сила у кГ;

D – зовнішній діаметр металевого циліндричного стрижня, м;

ℓ – довжина робочої частини металевого циліндричного стрижня, м.

Для оцінки сили зчеплення використовувалось середнє арифметичне значення результатів випробування чотирьох взірців.

У проникних породах поряд з різними видами вуглеводнів велике поширення мають пластові води, які характеризуються складним мінералогічним умістом та великим значенням мінералізації, яка залежить від району й глибини залягання. Хімічний склад і мінералізація підземних вод нафтогазоносних родовищ Дніпровсько-Донецької западини (ДДз) наведено в таблиці 2.1. З таблиці бачимо, що в умовах ДДз переважає хлоркальцієвий і хлорнатрієво-калієвий та хлоридний і хлормагнієвий тип вод із загальною мінералізацією 100 – 190 г/л [129].

Характер мінералізації пластових вод та різна концентрація агресивних іонів у їх складі дозволяє передбачити, що пластові води нафтогазових родовищ ДДз можуть викликати в зольному і цементно-доломітовому камені одночасно корозію декількох видів з переважанням одного виду над іншим в залежності від співвідношення агресивних компонентів. Тому для дослідження корозійної стійкості ЗС і ЦДС в лабораторних умовах були вибрані: дистильована вода, 4% розчин хлориду магнію і 5% розчин сульфату магнію. Обмеження вмісту солей у штучних корозійних середовищах до 4 – 5% дає можливість не допустити зміни характеру корозії і розвитку процесів, які практично не відбуваються в умовах свердловини [130].

Дослідження корозійної стійкості цементного каменю ґрунтувалось на порівнянні міцності зразків, що тверділи у водопровідній воді з міцністю взірців, які тверділи в модельному агресивному середовищі однакові терміни часу при однаковій температурі [29]. Дослідження проводились за такою методикою. ЗС і ЦДС (50:50 мас. часток %) заливали у форми розміром 0,03 x 0,03 м у розрахунку по чотири взірці на кожен термін випробування та кожну рецептуру. Водосумішewe відношення підбирали виходячи з розтічності на конусі КР-1 – 0,20 м. Взірці тужавіли в автоклавах протягом двох діб при температурі 348 К і тиску 30 МПа. Потім їх виймали з форм та по чотири взірці кожної рецептури й серії випробовували відразу, решту клали в ексікатори для подальшого зберігання в агресивних середовищах та у водопровідній воді при температурі 348 К. Зміну агресивних розчинів проводили щомісячно. Для оцінки корозійної стійкості брали терміни твердіння 30, 90, 180, 360 діб [29]. Після закінчення кожного терміну зберігання взірці випробовували на міцність при стисканні за методикою [73] і визначали відношення:

$$K_c = R_c / R_0. \quad (2.4)$$

Таблиця 2.1 – Хімічний склад та мінералізація підземних вод нафтогазових родовищ ДДз (середньобарифметичне значення)

Геологічний індекс водоносного комплексу	Концентрація, мг/л:						Мінералізація, г/л
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
Q	85,0	118,9	308,0	83,4	69,7	54,3	0,7
P ₃	95,4	155,3	298,0	88,0	82,9	30,7	0,8
P ₂	379,7	137,2	357,7	322,1	68,5	22,3	1,3
K	144,4	184,7	372,9	122,4	123,4	33,0	1,0
K _{2ст} - K ₁	331,9	96,4	345,1	276,5	48,6	32,1	1,1
I ₃	3630,7	221,1	330,4	2086,1	373,3	34,9	6,7
I ₂ + I ₁	13524,08	315,83	307,16	8119,0	568,05	135,55	22,7
T	30906,3	616,4	176,9	16926,2	2012,0	608,0	51,2
P ₂	61223,0	709,0	96,0	32989,0	4248,0	1151,0	100,8
P ₁	115057,0	1234,0*	159,0*	61419,0*	8499,0	2123,0	188,8
C ₃	115084,0*	393,0	108,0	55803,0	12275,0*	2591,0*	186,7
C ₂	83556,0	302,0	138,0	42660,0	7807,0	1436,0	136,2
C ₁	101995,0	389,0	157,0	52136,0	9899,0	1497,0	166,4
D	116551,0	988,0	122,0	60712,0	11139,0	1340,0	191,0

*Максимальна концентрація, мг/л: Cl⁻ – 201125; SO₄²⁻ – 6778; HCO₃⁻ – 2245; Na⁺ + K⁺ – 130576; Ca²⁺ – 76414; Mg²⁺ – 9854.

За критерій корозійної міцності золових і цементно-доломітових зразків приймає коефіцієнт стійкості (2.4) [131], який характеризує відношення границь міцності на стиснення зразків, що зберігалися в агресивних середовищах (R_c) та зразків, які тужавили у водопровідній воді (R_0).

2.2. Характеристика вихідних матеріалів

У процесі переробки горючих сланців і кам'яного вугілля на теплову енергію утворюється значна кількість відходів. Ці відходи за фізичним станом можна розділити на три основні типи [84]:

- зола – сипка маса, яка складається з неоплавлених або оплавлених на поверхні дрібних зерен, які утворюються при відносно низьких температурах;
- шлак котельний – спечена, пориста, достатньо міцна маса, яка складається з окремих шматків неправильної форми розміром 0,01 – 0,20 м, що утворюється переважно на колосниковій решітці при температурах вищих 1273 К;

- шлак, який утворюється після охолодження розплавленої при температурі, вищій ніж 1573 К мінеральної частини палива – щільна (з високою міцністю) скловидна або закристалізована маса.

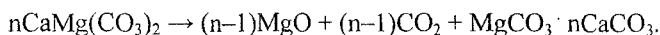
Для використання як тампонажних матеріалів найбільш придатні пиловидні золи, що не потребують додаткових технологічних затрат, зокрема розмелювання. Тому при розробленні термостійких тампонажних сумішей, котрі розширюються при твердінні, як в'язучу основу брали ЗВ від спалювання горючих сланців, багату на оксид кальцію, а як пуцоланову (кремнеземисту) домішку ЗК від спалювання кам'яного вугілля.

Золи горючих сланців поставляють у вигляді суміші двох різновидів: циклонної й електрофільтрової (табл. 2.2), де частка електрофільтрової золи в два рази більша від циклонної.

Відомо, що важливою характеристикою пуцоланових домішок, які впливають на величину міцності та корозійну стійкість цементного каменю, є їх активність. Установлено, що більшу корозійну стійкість має цементний камінь, до складу якого входить пуцоланова домішка найбільшої активності [132].

Хімічний склад кислих зол-виносу ТЕС та їх активність наведено в таблиці 2.3. Найбільшу активність має зола-винос Курахівської ТЕС (32,84 мг CaO/r).

У процесі випалювання доломітова сировина проходить низку фізико-хімічних змін. При температурах 373 – 393 К відбувається її висушування. По мірі переміщення доломіту в печі в інтервалі температур 823 – 873 К дегідратуються домішки глинистих мінералів. При температурі 973 – 1023 К відбувається реакція декарбонізації значної частини вуглекислого магнею:



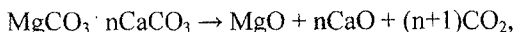
Таблиця 2.2 – Хімічний склад золи висококальцевої ТЕС горючих сланців

Різновиди золи	Хімічний склад, мас. часток %										п.п.п.
	CaO (CaO ₈)	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	CO ₂		
Циклонна	42,2 (11,3)	4,6	26,9	6,3	4,8	2,6	0,2	4,8	6,2		1,1
Електрофільтрова	31,7 (6,6)	4,4	30,4	7,9	4,4	4,4	0,2	7,4	7,6		1,1
Змішана	35,2 (8,2)	4,5	29,2	7,4	4,5	3,8	0,2	6,5	7,1		1,1

Таблиця 2.3 – Хімічний склад кислих золи-виносу ТЕС та їх активність

Різновиди зол	Хімічний склад, мас. часток %										Активність, мг СаО/г
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п.п.		
Курахівської ТЕС	2,2-2,8	2,0-3,0	50,0-52,0	15,0-24,0	17,0-22,0	1,5-3,0	0,2-0,4	0,4-0,8	3,4-3,7		32,84
Ладжинської ТЕС	2,0-5,0	1,7-2,0	55,0-57,0	17,0-23,0	9,0-11,0	1,2-1,5	0,6-0,8	0,4-0,7	5,1-5,4		18,19
Добротворської ТЕС	3,4-4,2	2,4-2,8	44,0-49,0	16,0-24,0	8,0-14,0	1,0-1,8	0,3-0,5	0,2-0,6	4,8-5,0		16,43

Утворюється тверда суміш дуже бідна на $MgCO_3$ – каустичний доломіт. Дали при температурі біля 1173 К відбувається повна декарбонізація доломіту:



яка закінчується при температурі близько 1273 К.

При випалюванні доломіту в обертових печах утворюється велика кількість пиловидних відходів – частково декарбонізованого доломітового пилу, або ДМН. Видалення відходів здійснюється за методом протитечії, коли доломітова сировина обпалюється і рухається до одного краю, а пил потужним повітряним потоком направляється до протилежного кінця печі. Процес видалення та збору пиловидних відходів відбувається в пилоосаджувальних камерах, батарейних циклонах й електрофільтрах.

У таблиці 2.4 наведено хімічний склад пиловидних побічних продуктів доломітового виробництва з пилоосаджувальних камер, батарейних циклонів і електрофільтрів Сіверського доломітового комбінату – доломітової муки напівобпаленої. З таблиці видно, що у відходів доломіту різних видів видалення є значні відхилення за хімічним складом. Це викликано тим, що різні за розмірами (фракціями) пиловидні відходи виносяться з різних температурних зон і перебувають різний термін часу в печі, внаслідок чого вони мають не однакову глибину обпалювання, що призводить до різного ступеня карбонізації пилу.

Відомо, що обпалювання при температурах більше ніж 1273 К веде до повної декарбонізації й розпаду доломіту, значного перепалювання MgO і втрати активності оксиду кальцію. Тому при розробленні ЦДС в якості домішки, що розширюється, брали частково декарбонізований пил з пилоосаджувальних камер, який піддається оптимальній температурі обпалювання та є найбільшою за об'ємом (60% усього об'єму відходів), у порівнянні з фракціями, що відбираються циклонами (25%) та електрофільтрами (15%).

Тампонажний портландцемент ПЦТІ-100 виготовляється згідно з ДСТУ БВ.2.7–88–99. У таблиці 2.5 наведено хімічний склад тампонажного портландцементу бездобавочного ПЦТІ-100 для помірних температур.

Фізико-хімічною особливістю зол є їх амфотерна структура та наявність значної кількості скловидних частин коксу. Етапи перетворення вихідної вугільної речовини можна представити в такому вигляді: вихідна вугільна речовина; коксові частини; різномірні частини, сплавлені в агрегати; частини, оплавлені з поверхні, які мають скловидну оболонку і ядро, що складається з різномірних мікрокомпонентів; скловидні частини, які повністю пройшли стадію розплаву; скловидні частини з деякою кількістю речовини, що перейшла у кристалічну фазу [93]. Крім того, зола-винос містить до 5% ценосфер – порожнистих алюмосилікатних кульок діаметром 5 – 500 мкм, які мають підвищену термостійкість, хімічно інертні й мають міцність при стисненні 15,0 – 28,0 МПа.

Таблиця 2.4 – Хімічний склад ДМН

Різновиди ДМН	Хімічний склад, мас. часток %								п.п.л.
	CaO (CaO _н)	MgO (MgO _н)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃			
3 пилосаджувальних камер	40,87 (18,6) ± 1,71	21,86 (15,7) ± 2,67	8,30 ± 2,64	4,76 ± 0,28	4,00 ± 1,38	5,72 ± 0,92			15,48 ± 1,82
3 батарейних циклонів	45,30 ± 4,09	26,30 ± 2,01	3,60 ± 2,06	1,60 ± 0,43	2,80 ± 1,35	10,10 ± 1,15			9,70 ± 2,02
3 електрофільтрів	21,30 ± 2,04	25,0 ± 1,96	18,20 ± 3,02	8,80 ± 0,54	6,60 ± 1,68	8,50 ± 1,25			11,00 ± 2,48

Таблиця 2.5 – Хімічний склад тампонажного поргланцементу ПЦП-100

Хімічний склад, мас. часток %							
CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O+Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
64,0–68,0	0,1–5,0	19,0–23,0	4,0–8,0	3,0–6,0	0,8–1,4	0,3–1,0	0,1–0,3

Отже, сукупність неорганічних частин золи слід розглядати як сполучення скловидних і кристалічних компонентів. За даними петрографічного аналізу, їх переважну кількість (85%) відносять до скловидних компонентів. Це переважно безбарвні частини кулевидної форми з показником світлозаломлення $N = 1,525 - 1,635$. Приблизно їх можна вважати мелілітом ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) або геленітом ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) в скловидній формі. Крім того, у невеликій кількості наявні бурі й темно-бурі частини з показником заломлення $1,700 - 1,734$ і вищим, які вміщують переважно магнетит у скловидній формі.

До кристалічної фази ЗК (рис. 2.3, крива 1) входять зерна кварцу – $d=(1,545; 1,67; 2,12; 2,28; 2,46; 3,34; 4,25) \times 10^{-10}$ м, муліту – $d=(2,51; 2,88; 5,40) \times 10^{-10}$ м, корунду – $d=(1,82; 2,54; 3,64) \times 10^{-10}$ м, гематиту – $d=(1,60; 2,20; 2,69) \times 10^{-10}$ м; (крива 2) зерна кварцу – $d=(2,13; 2,285; 2,42; 3,335; 4,3) \times 10^{-10}$ м, муліту – $d=(2,208; 2,52; 2,94) \times 10^{-10}$ м, корунду – $d=(1,576; 1,85; 2,06; 3,44) \times 10^{-10}$ м, гематиту – $d=(2,52; 2,68; 3,58) \times 10^{-10}$ м.

До кристалічної фази ЗВ (рис. 2.3, крива 3) входить оксид кальцію – $d=(1,694; 2,397; 2,77) \times 10^{-10}$ м, ангідрит – $d=(1,865; 1,908; 3,48) \times 10^{-10}$ м, портландит – $d=(1,79; 2,62; 4,93) \times 10^{-10}$ м, кальцит – $d=(2,28; 2,85; 3,02; 3,87) \times 10^{-10}$ м, корунд – $d=(2,095; 2,185; 2,49) \times 10^{-10}$ м і невелика кількість кремнезему – $d=(3,33; 4,26) \times 10^{-10}$ м.

Побічні продукти виробництва металургійного доломіту являють собою комплекс мінералів (рис. 2.3, крива 4), до складу якого входять: необпалений слабодисоційований доломіт – $d=(1,791; 2,20; 2,90) \times 10^{-10}$ м, невелика кількість оксидів кальцію – $d=(1,701; 2,79) \times 10^{-10}$ м і магнію – $d=(2,11; 2,42) \times 10^{-10}$ м, ангідрит – $d=(1,859; 2,30; 3,87) \times 10^{-10}$ м, кальцит – $d=(1,608; 1,81; 1,88; 1,92; 2,69; 3,06) \times 10^{-10}$ м, у невеликій кількості магнезит – $d=(2,02; 2,50) \times 10^{-10}$ м, муліт – $d=(2,53; 3,36) \times 10^{-10}$ м та кремнезем – $d=(3,72; 4,31; 4,53) \times 10^{-10}$ м. У процесі зберігання і транспортування оксид кальцію частково гідратується, що призводить до виникнення у відходах гідроксиду кальцію – $d=(1,55; 2,64; 4,96) \times 10^{-10}$ м.

До кристалічної фази негідратованого портландцементу ПЦП-100 (рис. 2.3, крива 5) уходить трикальцієвий силікат (аліт) – $d=(1,624; 1,76; 1,924; 2,048; 2,28; 2,315; 2,60; 2,73; 3,02; 5,95) \times 10^{-10}$ м, В-форма двокальцієвого силікату (беліт) – $d=(2,18; 2,45; 2,75) \times 10^{-10}$ м, трикальцієвий алюмінат $d=(2,09; 2,38; 4,07) \times 10^{-10}$ м, алюмоферит – $d=(1,538; 1,815; 2,64; 7,25) \times 10^{-10}$ м, сліди кремнезему – $d=(3,32) \times 10^{-10}$ м та карбонату кальцію, який з'являється в процесі карбонізації цементу – $d=(3,86) \times 10^{-10}$ м.

У таблиці 2.6 наведено фізичні характеристики сировинних матеріалів. Їх аналіз показує, що питома поверхня і фракційний склад порошкоподібних відходів близькі до дисперсності портландцементів, особливо золи-виносу. Густина відходів нижча від стандартних портландцементів, що передбачає можливість одержання на їх основі полегшених тампонажних розчинів.

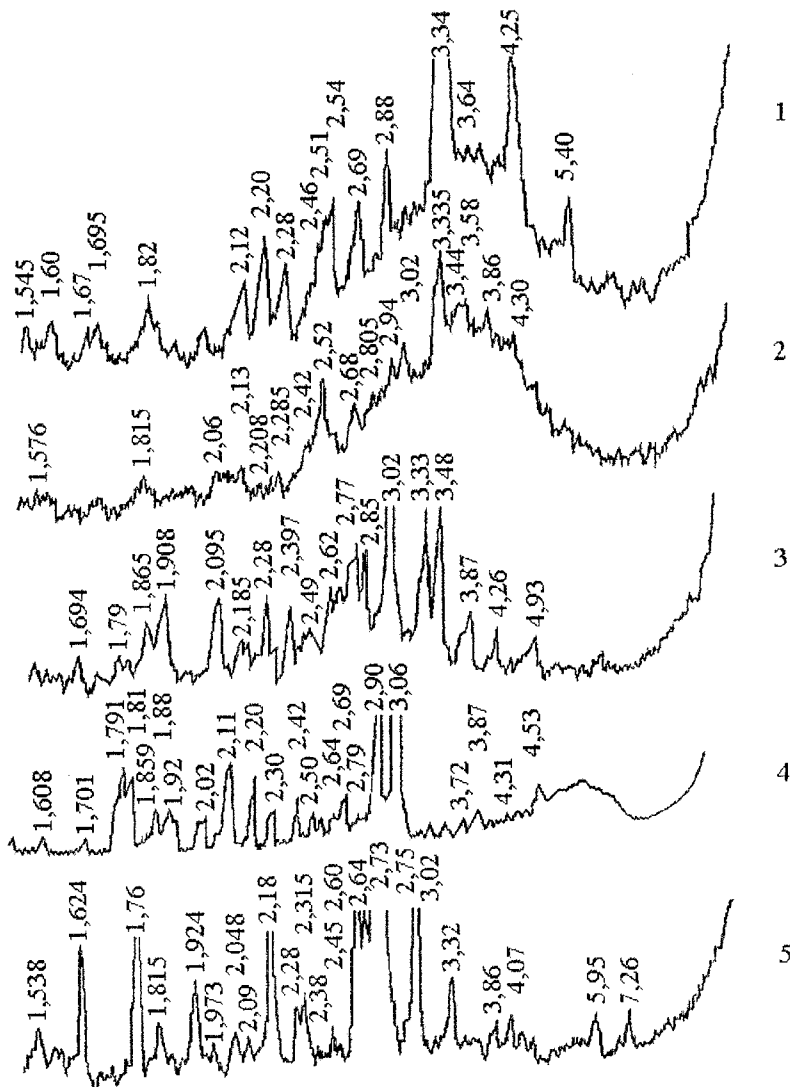


Рис. 2.3. Рентгенограми негідратованих вихідних матеріалів:

- 1 - ЗК Курахівської ТЕС;
- 2 - ЗК Ладизжинської ТЕС;
- 3 - ЗВ горючих сланців;
- 4 - ДМН (з пилоосаджувальних камер);
- 5 - ПЦТІ-100

Таблиця 2.6 – Фізичні характеристики сировинних матеріалів

Сировинний матеріал	Густина, кг/м ³	Питома поверхня, м ² /кг	Об'ємна (насіпна) маса (в ущільненому / пухкому стані), кг/м ³
ЗВ (змішана)	2800 – 2950	260 – 300	1200 / 1000
ЗК Курахівської ТЕС	1950 – 2050	350 – 400	1130 / 903
ЗК Ладжинської ТЕС	2300 – 2500	230 – 250	1800 / 1500
ДМН (з пилоосаджуваль- них камер)	2700 – 2850	260 – 290	1414 / 1136
ПЦТІ–100	3100 – 3180	300 – 350	1400 / 1200

Оцінюючи дані хімічного й мінералогічного складу та фізичні характеристики відходів промисловості, можна стверджувати, що ЗВ і ЗК ТЕС та відходи доломіту – ДМН – є перспективними мінеральними матеріалами, які можуть бути використані для одержання термостійких тампонажних сумішей для кріплення нафтових і газових свердловин.

2.3. Визначення оптимального складу тампонажних матеріалів

Основними критеріями вибору оптимального співвідношення компонентів ЗС і ЦДС, які розширюються при твердінні, може бути величина лінійного розширення тампонажного каменю, його гранична міцність, міцність контакту каменю з обмежувальною поверхнею, газопроникність і корозійна стійкість.

Для обґрунтування оптимального використання пиловидних зол ТЕС як в'язучих матеріалів і добавок до них звернемось до їх класифікації. На сьогодні існує декілька класифікацій шлаків та зол за походженням, хімічним і мінералогічним складом тощо, але жодна з них не дістала практичного застосування. Найчастіше використовувалася класифікація за модулем основності ($M_{осн}$) й активності ($M_{акт}$), покладена в основу ДСТУ Б В.2.7–261:2011 на доменні гранульовані шлаки для виробництва цементу. Але дослідження і досвід промисловості показали відсутність закономірності між величиною цих модулів і властивостями матеріалу [84]. Очевидно, це пов'язане з тим, що вони є виключно емпіричними коефіцієнтами, які одержані на основі статистичних даних у процесі дослідження конкретної групи матеріалів.

У цій праці зроблено спробу використати в процесі підбору оптимального кількісного складу ЗС коефіцієнт основності ($K_{осн}$), запропонований Боженовим П.І.:

$$K_{\text{осн.}} = \frac{(CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O) - (0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3 + 1,3CO_2)}{0,93SiO_2}$$

який урахує не лише співвідношення, але й деякою мірою динаміку реакції між найголовнішими оксидами в процесі твердіння [133]. Перший член чисельника ($CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O$) показує загальний (валовий) уміст (у відсотках) “умовного” CaO , і чим його більше, тим активнішим є цей матеріал. Другий член чисельника ($0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3 + 1,3CO_2$) визначає кількість CaO , яка зв’язується відповідними оксидами і не бере участі в утворенні силікатів. У цілому чисельник показує, скільки відсотків “умовного” CaO залишається вільним для утворення силікатів кальцію. Знаменник $0,93SiO_2$ показує, скільки потрібно CaO (у відсотках) для зв’язування SiO_2 у моносилікат кальцію, і чим більший знаменник, тим більше в суміші може бути силікатів кальцію, а їх основність можна визначити за $K_{\text{осн.}}$.

Відомо, що низькоосновні гідросилікати кальцію і магнію надають цементному каменю високу міцність, термо- й корозійну стійкість у баротермальних умовах глибоких свердловин. Тому необхідно добиватись їх кількісної переваги у складі цементуючої зв’язки. $K_{\text{осн.}}$ ЗВ, яка утворюється при спалюванні горючих сланців на електростанціях, становить 0,823 та, за класифікацією Боженова П.І., цей матеріал відносять до нейтральної сировинної групи (матеріали автоклавного твердіння) [84].

Згідно з дослідженнями [25], найбільша міцність і термостійкість каменю при тривалій гідротермальній обробці в чисто силікатній системі досягається при мольному відношенні $CaO/SiO_2 \leq 0,8$ для температур 333 – 363 К і $CaO/SiO_2 \leq 0,6$ для температур 363 – 393 К. Це в переважній більшості випадків відповідає $K_{\text{осн.}} - 0,3 \div 0,7$ [84]. Розраховані значення $K_{\text{осн.}}$ для різних складів зольних сумішей показано в таблиці 2.7. Аналізуючи одержані дані, можна передбачити, що найбільша міцність зольного каменю буде відповідати складам, які включають 20 – 50 мас. часток % добавки ЗК. Для перевірки цього передбачення зразки ЗС різного складу піддавались автоклавуванню протягом двох діб при температурі 348 К і тиску 30 МПа (табл. 2.7). Випробування однієї з важливих характеристик золотого каменю – границі міцності при стисненні – показали близькі до теоретичних передбачень результати вибору оптимального кількісного складу тампонажних композицій на основі розрахованого коефіцієнта основності. Найкращі показники міцності мають зразки, у складі яких міститься 30 – 50 мас. часток % ЗК. Ураховуючи, крім міцності, й інші характеристики золотого каменю (відносне лінійне розширення, силу зчеплення з металом, газопроникність, корозійну стійкість при вилуговуванні), оптимальний кількісний склад золотих композицій дещо змінюється і відповідає складам, які включають 30 – 70 мас. часток % ЗК.

$K_{\text{осн.}}$ ДМН, яка утворюється при випалюванні доломітової сировини в обертових печах, становить 6,889 і, за класифікацією Боженова П.І., цей

Таблиця 2.7 – Визначення оптимального складу ЗС, що розширюються при твердінні

Тампонажний матеріал, мас. часток %		В/С	Коефіцієнт основності	Відносне лінійне розширення каменю, %	Границя міцності каменю при стисненні, МН/м ²	Міцність зчеплення каменю з металом, МН/м ²	Газопроникність каменю, мкм ² ·х10 ⁻³	Коефіцієнт стійкості при вилугуванні через 360 діб
ЗВ	ЗК							
100	–	0,55	0,823	3,33	0,40	2,20	6,30	0,80
90	10	0,55	0,716	3,29	0,70	2,40	3,93	0,813
80	20	0,55	0,609	3,26	2,50	2,90	2,10	0,84
70	30	0,55	0,504	3,21	13,90	3,70	0,98	0,96
60	40	0,55	0,396	3,18	13,00	4,43	0,595	0,97
50	50	0,55	0,289	3,00	11,00	4,75	0,58	0,97
40	60	0,55	0,182	1,84	8,80	4,45	0,76	0,97
30	70	0,55	0,074	0,68	6,00	3,00	1,54	0,97
20	80	0,55	-0,031	0,045	0,90	0,43	3,50	0,85
10	90	0,55	-0,138	0,02	0,26	0,11	6,70	0,83
–	100	0,55	-0,245	–	–	–	–	–

Примітка. Умови тужавіння: температура 348 К, тиск 30 МПа, час 2 доби.

матеріал належить до ультраосновної сировини [84].

Розраховані значення $K_{осн}$ для різних складів ЦДС показано в таблиці 2.8. Для визначення оптимального складу зразки ЦДС різного складу піддавались автоклавуванню протягом двох діб при температурі 348 К і тиску 30 МПа (табл. 2.8). Найкращі технологічні показники каменю (границя міцності при стисненні, відносне лінійне розширення, міцність контакту з металом, газопроникність, корозійна стійкість при вилугуванні) мають зразки, у складі яких міститься 50 – 70 мас. часток % ДМН, що відповідає оптимальному кількісному складові ЦДС.

2.4. Планування експерименту при оптимізації процесу одержання тампонажних матеріалів

Параметри, які характеризують процес:

y_1 – величина відносного лінійного розширення (Δh %);
 y_2 – критерії якості тампонажного каменю (гранична міцність при стисненні (МН/м²), міцність контакту каменю з обмежувальною поверхнею металу обсадних труб (МН/м²), газопроникність (мкм²·х10⁻³ (мД), корозійна стійкість).

y_1 – параметр оптимізації, y_2 – параметр обмеження.

Таблиця 2.8 – Вибір оптимального складу ЦДС, які розширюються при твердінні

Тампонажний матеріал, мас. часток %		В/С	Коефіцієнт основності	Відносне лінійне розширення каменю, %	Границя міцності каменю при стисненні, МН/м ²	Міцність зчеплення каменю з металом, МН/м ²	Газопроникність каменю, мкм ² ·х10 ⁻³	Коефіцієнт стійкості при вилугуванні через 360 діб
ПЦЦП-100	ДМН							
100	–	0,50	3,262	0	9,50	0,77	0,90	1,00
90	10	0,56	3,625	0,01	9,20	0,85	0,84	0,985
80	20	0,56	3,987	0,015	8,85	1,00	0,76	0,97
70	30	0,56	4,350	0,025	8,35	1,40	0,67	0,96
60	40	0,56	4,713	0,099	7,70	2,40	0,58	0,95
50	50	0,56	5,076	2,00	6,70	3,60	0,50	0,944
40	60	0,56	5,438	2,50	5,45	4,50	0,55	0,939
30	70	0,56	5,801	3,30	4,20	4,80	0,90	0,92
20	80	0,56	6,164	3,42	3,40	4,32	2,05	0,84
10	90	0,56	6,526	3,435	3,00	3,50	4,60	0,81
–	100	0,56	6,889	3,45	2,70	2,50	8,50	0,80

Примітка. Умови тужавіння: температура 348 К, тиск 30 МПа, час 2 доби.

Задачею оптимізації є досягнення необхідної відносної величини розширення за якості тампонажного каменю, яка задовольняє вимоги розмежування пластів нафтових і газових свердловин. Для надійної герметизації затрубного простору, об'ємний коефіцієнт розширення має бути не меншим ніж 0,1 – 1,95% [57]. Верхня межа коефіцієнта розширення регламентується гранично допустимою міцністю обсадних труб на змінання.

Якість тампонажної суміші як ізолюючого матеріалу визначається насамперед характеристикою цементного каменю (міцність, міцність зчеплення каменю з металом, газопроникність, корозійна стійкість), утвореного в процесі твердіння та розширення кристалічної структури, оскільки процес розширення може безпосередньо впливати на ці параметри. На думку багатьох авторів [134 – 136], мінімально допустима границя міцності тампонажного матеріалу при стисненні становить від 0,91 до 3,5 МН/м² за дотримання вимог стосовно інших властивостей каменю. За мінімальну величину граничнодопустимої величини газопроникності тампонажного каменю можна вважати проникність до 2 – 4 мкм²х10⁻³. Автори [137, 138] вважають, що така величина проникності тампонажного каменю не призводить до перетоків рідин і газів, тобто забезпечує герметичне розмежування пластів. Мінімальний коефіцієнт корозійної стійкості $K_c \geq 0,85$. Мінімальну граничну величину сили зчеплення тампонажного каменю з металом обсадних труб, що забезпечує герметичне розмежування пластів, як параметр обмеження для оцінки якісних властивостей каменю, можна використати у відносному значенні, виходячи з мінімального гранично-допустимого значення показників.

$$\begin{aligned} y_2^1 &\geq 0,91 \text{ МН/м}^2; \\ y_2^1 &\leq 4 \text{ мкм}^2 \times 10^{-3}. \end{aligned}$$

Процес одержання тампонажного розчину, який розширюється при твердінні, визначають такі фактори:

x_1 – співвідношення сипучих інгредієнтів, %;

x_2 – водосумішеве відношення, %;

x_3 – час твердіння, год.-хв.;

x_4 – температура в автоклаві під час проведення експерименту, К;

x_5 – тиск в автоклаві під час проведення експерименту, МПа.

Прийнято рішення в дослідях змінювати перші два фактори:

x_1 – співвідношення сипучих інгредієнтів, %;

x_2 – водосумішеве відношення, %.

Час твердіння, температуру і тиск підтримуємо постійними: $x_3 = 2$ доби; $x_4 = 348$ К; $x_5 = 30$ МПа.

Для ЗС основний рівень інтервалів варіації вибираємо на основі даних лабораторних досліджень (табл. 2.9). Границі співвідношень ЗВ : ЗК–30 : 70 – 70 : 30. Границі співвідношень В/С – 0,54 – 0,56.

Згідно з методикою планування експерименту [139] необхідна кількість експериментів:

$$N = 2^k, \tag{2.5}$$

де k – кількість факторів, що розглядаються;

2 – кількість точок.

Таблиця 2.9 – Рівні факторів та інтервали варіації

Фактори	-1	0	+1	J – інтервал варіації	Розмірність
x ₁	30 : 70	50 : 50	70 : 30	20	мас. часток %
x ₂	0,54	0,55	0,56	0,01	мас. часток

Оскільки досліджуються два фактори (співвідношення сипучих інгредієнтів у тампонажній суміші і В/С), мінімальна кількість експериментів дорівнює:

$$N = 2^2 = 4.$$

На основі експериментальних даних будуюмо матрицю планування результатів експерименту (табл. 2.10).

Результати експерименту з чотирьох повторних дослідів у координатах “час / величина відносного лінійного розширення” зображено на рисунку 2.4 (1–3).

Для ЦДС основний рівень інтервалів варіації вибираємо на основі даних лабораторних досліджень (табл. 2.11). Границі співвідношень ПЦП-100 : ДМН – 30 : 70 – 50 : 50. Границі співвідношень В/С – 0,55 – 0,57.

Згідно з формулою (2.5), мінімальна кількість експериментів становить 4.

На основі експериментальних даних будуюмо матрицю планування результатів експерименту (табл. 2.12).

Результати експерименту з чотирьох повторних дослідів у координатах “час / величина відносного лінійного розширення” зображено на рисунку 2.5 (4–6).

2.5. Кінетика розширення і фазовий склад продуктів твердіння

Вивчення змін фазового складу тампонажних матеріалів при тривалому автоклавуванні в умовах, наближених до реальних, дає можливість прогнозувати поведінку тампонажного матеріалу в свердловині, характер змін його технологічних характеристик, які впливають на ізолюючі властивості, міцність і корозійну стійкість під дією агресивних пластових вод.

Як відомо, найбільш термодинамічно стійкими сполуками є низькоосновні гідросилікати кальцію тоберморитової групи, гідросилікати магнію та гідрогранати різних складів. Тому необхідно досягати їх кількісної переваги в продуктах гідратації в'язучого.

Таблиця 2.10 – Матриця планування і результати експерименту при дослідженні ЗС

№ дослідів в матриці	Порядок реалізації дослідів		Дата проведення дослідів		Y ₁ – величина відносного лінійного розширення, %		Y ₂ – критерій якості тапонажного матеріалу						Примітки	
	Код	Масових часток %	Код	Масових часток %	Повторні досліді	Середній результат	Гранична міцність при стисненні, МН/м ²		Міцність зчеплення каменю з металом, МН/м ²		Газо-проникивість, мкм ² ·х10 ⁻³		Початок розширення, год.-хв.	Кінець розширення, год.-хв.
1	-	30:70	-	0,54	0,70	0,69	6,02	3,00	1,52	8-00	16-00			
		70:30		0,68	3,21	3,22	6,00	3,02	1,50	8-05	16-05			
2	+	30:70	-	0,54	3,21	3,22	13,88	3,70	0,95	8-00	16-00			
		70:30		0,68	3,23	13,90	3,72	0,93	8-03	16-03				
3	-	30:70	+	0,56	0,66	0,67	5,98	2,98	1,48	8-05	16-05			
		70:30		0,68	0,68	6,00	3,00	1,50	8-08	16-08				
4	+	30:70	+	0,6	3,21	3,20	13,90	3,70	0,97	8-00	16-00			
		70:30		3,19	13,92	3,68	0,95	8-02	16-02					

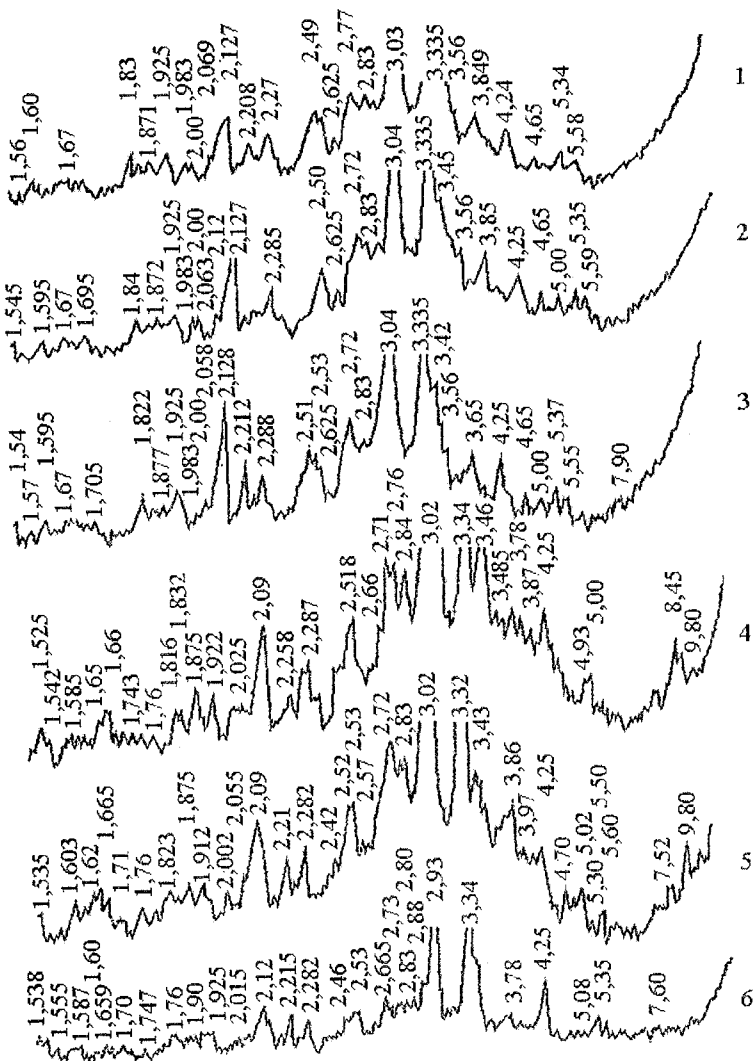


Рис. 2.4. Рентгенограми зольних сумішей (ЗВ:3К-50:50, В/С=0,56):
умови тужавління: температура 348 К, тиск 30 МПа:

- 1 - час 1 год;
- 2 - час 4 год;
- 3 - час 24 год;
- 4 - час 2 доби;
- 5 - час 7 діб;
- 6 - час 28 діб

Таблиця 2.11 – Рівні факторів та інтервали варіації

Фактори	-1	0	+1	J – інтервал варіації	Розмірність
x_1	30 : 70	40 : 60	50 : 50	10	мас. часток %
x_2	0,55	0,56	0,57	0,01	мас. часток

2.5.1. Дослідження залежності деформації розширення від фізико-хімічних процесів, які відбуваються в тампонажних матеріалах на ранніх стадіях твердіння

Проблема одержання розширення цементного каменю зводиться до утворення і регулювання власних напружень. Для того, щоб власні напруження привели до розширення без погіршення властивостей цементного каменю, він повинен бути здатним до специфічної пластичної деформації, у процесі якої порушені зміцнення контакти між елементами структури відновлювалися б. Саме після такого відновлення відбувається твердіння при наступному твердінні. Але в міру гідратації вихідного в'язучого матеріалу кількість та міцність структурних зв'язків збільшується і одночасно зменшується його здатність до подібної пластичної деформації [25]. У той же час тиск розширення залежить від міцності структури, із збільшенням міцності збільшується і тиск розширення.

Отже, якщо структура цементного каменю має велику міцність і малу пластичність, то вона здатна без руйнування сприймати лише незначне розширення, але при цьому повинна передавати на навколишнє середовище великий тиск. Якщо ж новоутворена структура цементного каменю ще не міцна і пластична, то вона може не тільки сприймати значно більшу величину розширення, а й самозаліковувати мікротріщини, якщо вони виникають у процесі розширення. З цього випливає, що ефективне розширення, при невеликому значенні тиску розширення, може бути одержане лише на ранніх стадіях твердіння тампонажного каменю до утворення в структурі міцних кристалізаційних контактів.

Формування конденсаційно-кристалізаційного каркаса структури суміші ЗВ і ЗК відбувається протягом перших двох – п'яти годин. Тому цей інтервал часу слід уважати оптимальним з точки зору безпечності та ефективного проходження процесу розширення у тампонажному розчині й камені.

Наявність у ЗС вільних оксидів кальцію та сульфат-іонів зумовлює можливість розширення золової речовини як на основі оксидів, так і внаслідок утворення еtringіту. Розглянемо залежність деформації розширення від фізико-хімічних процесів, які відбуваються в золовому розчині під час твердіння.

Таблиця 2.12 – Матриця планування і результати експерименту при дослідженні ЦДС

№ досліджу в матриці	Порядок реалізації дослідів		Дата проведення дослідів		x ₁		x ₂		y ₁ – величина відносного лінійного розширення, %		y ₂ – критерій якості та міцності матеріалу						Примітки	
	Код	Масових часток %	Код	Масових часток %	Повторні досліді	Середній результат	Гранична міцність при стисненні, МН/м ²	Міцність зчеплення каменю з металом, МН/м ²		Газо-проникність, мкм ² × 10 ⁻³		Початок розширення, год.-хв.		Кінець розширення, год.-хв.				
1	1	30:70	-	0,55	3,32	3,31	4,20	Повторні досліді	Середній результат	Повторні досліді	Середній результат	0,92	0,91	8-00	16-00			
	2	30:70	-	0,55	3,30	3,31	4,22	4,78	4,79	0,90	0,90	8-00	16-00					
2	3	40:60	+	0,55	2,50	2,51	5,45	4,48	4,49	0,55	0,56	8-00	16-00					
	4	40:60	+	0,55	2,52	2,51	5,43	4,50	4,50	0,57	0,57	8-02	16-02					
3	5	30:70	-	0,57	3,28	3,29	4,18	4,82	4,81	0,90	0,89	8-03	16-03					
	6	30:70	-	0,57	3,30	3,29	4,20	4,80	4,80	0,88	0,88	8-00	16-00					
4	7	40:60	+	0,57	2,48	2,49	5,47	4,50	4,51	0,55	0,54	8-05	16-05					
	8	40:60	+	0,57	2,50	2,49	5,45	4,52	4,52	0,53	0,53	8-03	16-03					

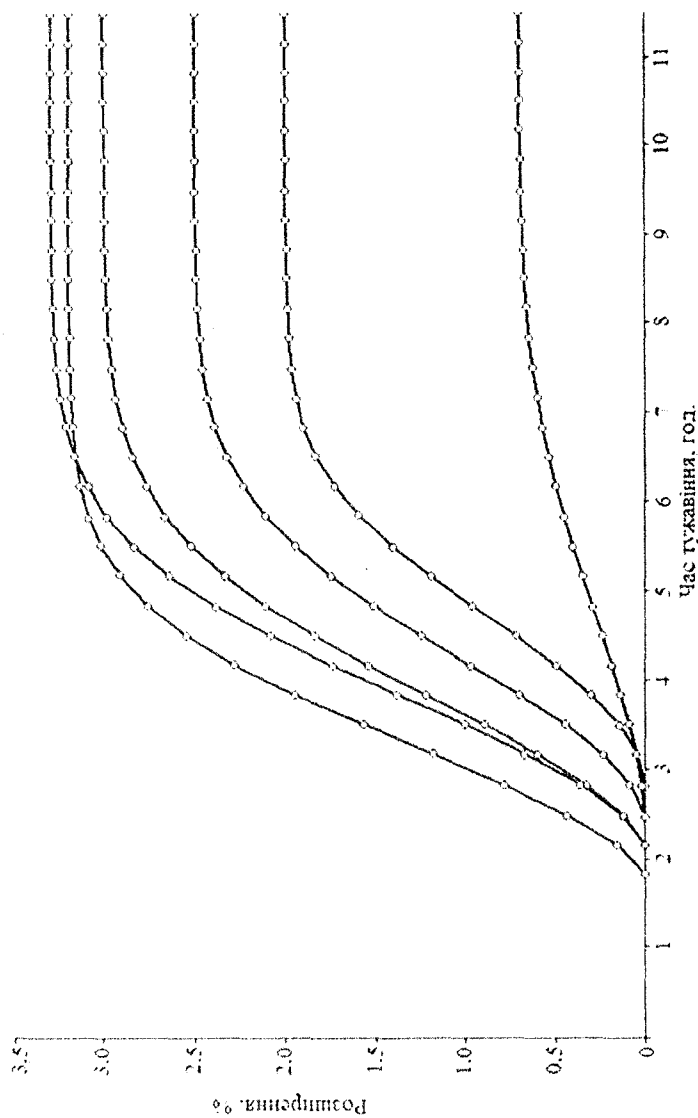


Рис. 2.5. Залежність величини розширення від співвідношення компонентів у суміші.

1, 2, 3 - ЗВ:ЗК відповідно 70:30, 50:50, 30:70, В/С = 0,55;

4, 5, 6 - ПЦПТ-100:ДМН відповідно 30:70, В/С = 0,57, 40:60, 50:50, В/С = 0,56;
 умови тужавння: температура 348 К, тиск 30 МПа

На рисунку 2.4 показано рентгенограми гідратованих зразків золкових сумішей ЗВ та ЗК Курахівської ТЕС у співвідношенні 50:50 масових часток % на ранніх стадіях твердіння. На початковому етапі гідратації при контакті полімінеральних частинок золи з водою на контактній поверхні починають проходити реакції розчинення кристалів безводних мінералів, і в першу чергу оксиду кальцію, внаслідок чого рідка фаза виявляється насиченою й перенасиченою по відношенню до $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Очевидно, що гідроксид кальцію, який утворюється в результаті гідратації, буде взаємодіяти з активним кремнеземом і глиноземом, утворюючи сполуки гідросилікатного та гідроалюмінатного складу, які сприяють формуванню достатньо міцного й водостійкого каменю.

Через одну годину гідратації (рис. 2.4, крива 1) фазовий склад золової суміші представлений карбонатом кальцію – $d=(1,871; 2,83; 3,03; 3,849)10^{-10}$ м, ангідритом – $d=(1,83; 2,00; 2,77)10^{-10}$ м, слідами оксиду кальцію – $d=(1,67; 2,27)10^{-10}$ м, кремнеземом – $d=(2,49; 3,335; 4,24)10^{-10}$ м та продуктами гідратації – гідроксидом кальцію – $d=(1,60; 1,925; 2,625)10^{-10}$ м, двоосновним гідросилікатом C_2SH_2 – $d=(1,56; 1,983)10^{-10}$ м, гідроалюмінатом кальцію C_4AH_{19} – $d=(2,069; 3,56; 5,34)10^{-10}$ м.

Кристали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюють осади у вигляді густої кірки на поверхні частинок в'язучого, які утруднюють дифузію води до непрореагованої його частки і сповільнюють тим самим процес гідратації. Це положення добре узгоджується з кінетикою структуроутворення золкових сумішей.

Процес розширення починається через дві години гідратації на початковій стадії твердіння, коли система перебуває в аморфно-кристалічному стані, а виникаючий кристалізаційний тиск легко компенсується в розчині (рис. 2.5, криві 1, 2, 3).

Нами виведено аналітичну залежність відносної величини розширення (Δh) від часу твердіння (τ) тампонажного матеріалу, яка описується гіперболічним тангенсом і має такий загальний вигляд:

$$\Delta h = a \cdot \frac{e^{b(\tau-c)^d} - e^{-b(\tau-c)^d}}{e^{b(\tau-c)^d} + e^{-b(\tau-c)^d}}; \quad (2.6)$$

$$\text{або } \Delta h = a \cdot \tanh \cdot b(\tau - c)^d, \quad (2.7)$$

де коефіцієнти a , b , c , d – відображають характеристику конкретної кривої розширення, їх величина залежить від кількості добавки, яка розширюється, температури і тиску; чим більша кількість добавки, температура й тиск, тим більша абсолютна величина значення коефіцієнтів a , b та менша коефіцієнтів c , d ;

a – регулює абсолютну величину розширення;

b – задає темп набору (крутизну кривої) до величини насичення;

c – регулює час початку розширення;

d – регулює темп прогину на участку набору величини розширення.

Це відображається на графіках розширення (рис. 2.5), чим більше абсолютне значення коефіцієнтів a , b , тим відповідно більша крутизна кривої, яка відповідає динамічному процесу збільшення величини розширення, та її абсолютне значення. Чим менше абсолютне значення коефіцієнтів c , d , тим відповідно процес розширення починається раніше, а величина прогину кривої збільшення величини розширення менша.

За допомогою одержаної залежності можна прогнозувати процес розширення золкових і цементно-доломітових сумішей. У таблиці 2.13 наведено експериментальні й аналітичні, одержані за допомогою рівняння (2.7), величини відносного розширення золowego каменю залежно від співвідношення компонентів у суміші. Максимальне розходження між ними для золкових та цементно-доломітових сумішей при заданих у таблиці умовах твердіння не перевищує 0,58%, тобто ця модель може вважатись адекватною.

Через 4 години гідратації (рис. 2.4, крива 2) поряд із збільшенням кількості гідроксиду кальцію – $d=(1,545; 1,595; 1,695; 1,925; 2,625)10^{-10}$ м серед продуктів гідратації ідентифікуються двоосновний гідросилікат C_2SH_2 – $d=(1,54; 1,983; 2,12)10^{-10}$ м, еtringіт – $d=(2,127; 3,45; 4,65; 5,00; 5,59)10^{-10}$ м і гідроалюмінат кальцію C_4AH_{19} – $d=(2,063; 3,56; 5,35)10^{-10}$ м. На цьому етапі відбувається значне розширення зразків (таблиця 2.13; рис. 2.5, криві 1, 2, 3).

Розширення завершується після восьми годин твердіння, поки ще не сформувалась достатньо жорстка кристалічна структура каменю, і тому його руйнування в процесі розширення виключається.

Через 8 годин гідратації (таблиця 2.13; рис. 2.5, криві 1, 2, 3) величина лінійного розширення зразків досягає максимального значення (0,65 – 3,20%) і в подальшому стабілізується на одному рівні.

Значні зміни фазового складу золкових сумішей відбуваються через 24 години гідратації. В цей період відбувається формування кристалізаційної структури зразків за рахунок переходу двоосновного гідросилікату кальцію C_2SH_2 у низькоосновний – $CSH(B)$ та утворення низькоосновного гідросилікату C_2S_2H , що підтверджується даними рентгенофазового аналізу. Так, серед новоутворень на рентгенограмі відзначаються дифракційні максимуми – $d=(1,54; 1,67; 1,822)10^{-10}$ м (рис. 2.4, крива 3), що відповідає низькоосновному гідросилікату кальцію $CSH(B)$, сліди двоосновного гідросилікату C_2SH_2 – $d=(1,983; 2,212)10^{-10}$ м, лінії дифракційних максимумів – $d=(2,00; 2,53; 3,65)10^{-10}$ м, які відповідають низькоосновному гідросилікату C_2S_2H та рефлекси дифракційних максимумів еtringіту – $d=(2,128; 3,42; 4,65; 5,00; 5,55)10^{-10}$ м. Чотирикальцієвий гідроалюмінат C_4AH_{19} дегідратується і на його місці утворюється C_4AH_{13} , що ідентифікується рефлексами ліній – $d=(1,57; 1,705; 2,72)10^{-10}$ м.

Таким чином, на основі даних рентгенофазового аналізу, хід гідратації й кінетику розширення золкових сумішей на ранніх стадіях твердіння можна описати таким чином. Гідратація починається з утворення гідроксиду

Таблиця 2.13 – Залежність величини розширення ЗС і ЦДС від співвідношення компонентів

Температурні умови тужа-віння матеріалів	Температура, К	Тиск, МПа	Аналітична залежність величини розширення від часу тужавіння	Відносне лінійне розширення, % через τ год. тужавіння:																	
				3		4		5		6		7		8		9					
				Експериментальні	Аналітичні	Експериментальні	Аналітичні	Експериментальні	Аналітичні	Експериментальні	Аналітичні	Експериментальні	Аналітичні	Експериментальні	Аналітичні	Експериментальні	Аналітичні	Експериментальні			
ЗВ:ЗК-70:30	348	30	$3,24 \pm 0,25(\tau - 1,67)^{1,50}$	1,17	1,17	2,29	2,28	2,92	2,91	3,14	3,13	3,19	3,19	3,20	3,20	3,20	3,20	3,20	3,20		
ЗВ:ЗК-50:50			$3,04 \pm 0,20(\tau - 2,00)^{1,50}$	0,59	0,59	1,54	1,54	2,34	2,33	2,78	2,77	2,94	2,93	2,98	2,98	2,98	3,00	3,00	3,00	3,00	
ЗВ:ЗК-30:70	348	30	$0,74 \pm 0,125(\tau - 2,33)^{1,50}$	0,05	0,05	0,18	0,18	0,35	0,35	0,49	0,49	0,60	0,60	0,65	0,65	0,68	0,68	0,68	0,68		
ПЦП-100: ДМН-30:70			$3,34 \pm 0,20(\tau - 2,00)^{1,55}$	0,65	0,65	1,73	1,74	2,63	2,64	3,08	3,09	3,24	3,25	3,28	3,29	3,30	3,30	3,30	3,30	3,30	
ПЦП-100: ДМН-40:60	348	30	$2,54 \pm 0,18(\tau - 2,33)^{1,60}$	0,23	0,23	0,97	0,97	1,76	1,75	2,24	2,23	2,44	2,43	2,49	2,48	2,50	2,50	2,50	2,50		
ПЦП-100: ДМН-50:50			$2,04 \pm 0,15(\tau - 2,67)^{1,80}$	0,04	0,04	0,49	0,49	1,19	1,19	1,74	1,73	1,95	1,94	1,99	1,99	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	

кальцію. Паралельно цьому процесу алюмінатна складова золи гідратується з утворенням гідроалюмінатів кальцію, що мають склад C_4AH_{19} . На 4 годину гідратації з'являється еtringіт, а вільний CaO майже весь переходить у гідроксиди. Завдяки цьому виникає значний кристалізаційний тиск у системі, зумовлюючи процес розширення суміші. Деформації розширення починають розвиватися після першої години гідратації та закінчуються на восьмій годині, коли структура набирає достатню жорсткість. На восьму годину гідратації величина розширення максимальна (0,65 – 3,20%, залежно від співвідношення компонентів у суміші) та в подальшому вона не змінюється протягом усього наступного періоду твердіння. У період часу від 4 до 24 годин гідратації частина гідроксиду кальцію вступає в хімічну взаємодію з активним кремнеземом золи з утворенням високоосновного гідросилікату кальцію C_2SH_2 . На 24-у годину гідротермальної обробки збільшується концентрація SiO_2 в рідкій фазі в результаті розчинення нових порцій кремнезему золової суміші. Як наслідок цього, багатий вапном гідросилікат кальцію C_2SH_2 стає метастабільним в даних умовах і переходить в низькоосновний гідросилікат $CSH(B)$. На 24-у годину гідратації основу кристалізаційної структури зразків золової суміші утворюють: портландит $Ca(OH)_2$, низькоосновні гідросилікати кальцію $CSH(B)$ і C_2S_2H , гідроалюмінат кальцію C_4AH_{13} , еtringіт і гідромоноссульфоалюмінат кальцію. Як бачимо, в золових сумішах через 24 години гідратації серед новоутворень наявні як високосульфатна, так і низькосульфатна форми гідросульфоалюмінату кальцію. Це може свідчити про те, що еtringіт, який має невисоку термостійкість (до 333 К) [140], під дією високої температури (в досліді 348 К) починає переходити в низькосульфатну форму гідросульфоалюмінату кальцію.

Формування конденсаційно-кристалізаційного каркаса структури ЦДС відбувається протягом перших двох-шести годин, тому цей інтервал часу слід вважати оптимальним з точки зору безпечності й ефективності проходження процесу розширення у тампонажному розчині, який тужавів.

Наявність у складі ДМН вільних оксидів кальцію і магнею, а також сульфат-іонів зумовлює можливість розширення цементно-доломітових сумішей як на основі оксидів, так і внаслідок утворення еtringіту.

Розглянемо детальніше залежність деформації розширення від фізико-хімічних процесів, що відбуваються в цементно-доломітових сумішах на ранніх стадіях твердіння. У початковий період гідратації при контакті цементно-доломітової суміші з водою на контактній поверхні доломітових частинок починаються реакції розчинення зневоднених мінералів. У першу чергу в реакцію вступає оксид кальцію, в результаті чого рідка фаза насичується і перенасичується по відношенню до $Ca(OH)_2$. Через 1 годину гідратації (рис. 2.6, крива 1) на рентгенограмі ідентифікуються дифракційні максимуми – $d = (1,792; 1,922; 2,602) \cdot 10^{-10}$ м, що відповідають гідроксиду кальцію.

Як відзначає автор [141], доломітовий заповнювач не може залишатись інертним по відношенню до рідкої фази, насиченої гідроксидом кальцію,

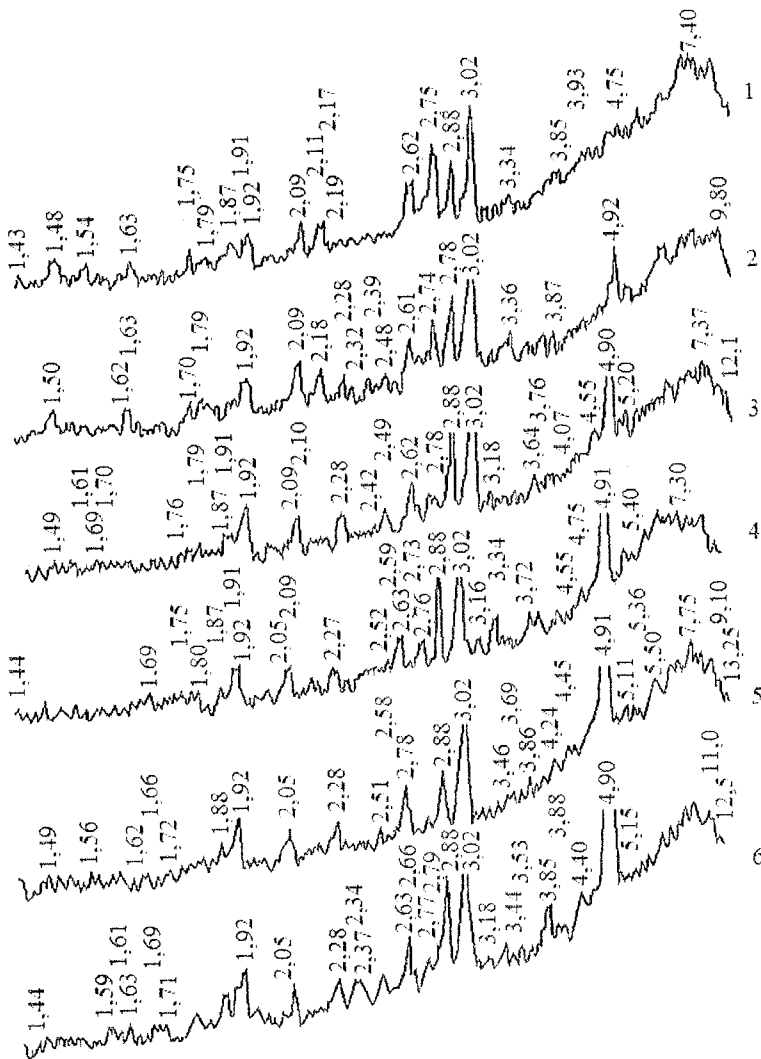
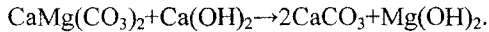


Рис. 2.6. Рентгенограми ЦДС (ПЦП-100:ДМН-50:50, В/С = 0,56):
умови тужавіння: температура 353 К, тиск 30 МПа;

- 1 - час 1 год.;
- 2 - час 4 год.;
- 3 - час 24 год.;
- 4 - час 2 доби;
- 5 - час 7 діб;
- 6 - час 28 діб

отже, в цьому середовищі повинна відбуватись реакція дедоломітизації за схемою:



Можливість такої реакції підтверджується й дослідженнями Матуліса Б.Ю. і Вектариса Б.І. [142], які вивчали взаємодію доломіту з вапном в порівнянні з магнезитом, кварцовим піском і опокою при температурах 293 – 353 К і вищих. Вони встановили, що найбільш активним виявився магнезит, на другому місці доломіт, а на третьому – кварц. Унаслідок хімічної взаємодії виникали гелевидні новоутворення, які складаються з гідроксидів магнію та кальцію. Це зумовлено тим, що розчинність $\text{Mg}(\text{OH})_2$ значно нижча за розчинність доломіту, а розчинність CaCO_3 нижча від розчинності гідроксиду кальцію. Підвищення температури позитивно впливало на швидкість проходження реакції, оскільки розчинність гідроксиду магнію при цьому зменшується, а карбонатів збільшується. Таким чином, у початковий період гідратації, крім гідроксиду кальцію, утворюється й дрібнокристалічний гідроксид магнію в результаті реакції дедоломітизації, який на початку знаходиться в рентгеноаморфному стані, про що свідчить відсутність на рентгенограмі характерних для нього ліній дифракційних максимумів.

Алюмінатна складова цементно-доломітової суміші через 1 годину гідратації дає як продукт гідратації кристали чотирьохкальцієвого алюмінату C_4AH_{19} , які на рентгенограмі ідентифікуються рефлексами ліній – $d = (1,625; 2,09; 2,178; 4,75) \cdot 10^{-10}$ м. Крім того, серед новоутворень на рентгенограмі ідентифікуються дифракційні максимуми трьохсульфатної форми гідросульфоалюмінату кальцію (етрингіту) – $d = (2,75; 3,85; 7,4) \cdot 10^{-10}$ м.

Кристали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюють осади у вигляді щільної кірки на частинках в'язучого, які затрудняють дифузію води до непрореагованої його частини, сповільнюючи процес гідратації.

Через 1 годину гідратації розширення зразків не відбувається, оскільки система має ще невелику міцність і виникаючий кристалізаційний тиск легко компенсується в розчині. Розширення ЦДС починається після першої години гідратації (таблиця 2.13; рис. 2.5 криві 4, 5, 6), на початковій стадії твердіння.

Через 4 години гідратації (рис. 2.6, крива 2) поряд із збільшенням кількості гідроксиду кальцію в продуктах гідратації з'являється гідроксид магнію – $d = (1,498; 1,79; 2,74) \cdot 10^{-10}$ м і двоосновний гідросилікат кальцію C_2SH_2 – $d = (1,628; 2,097; 2,78) \cdot 10^{-10}$ м, а також збільшується інтенсивність ліній, які характеризують чотирьохкальцієвий алюмінат C_4AH_{19} та еtringіт ($3\text{CaAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). На цьому етапі відбувається значне лінійне розширення зразків (таблиця 2.13; рис. 2.4, криві 4, 5, 6), яке пояснюється кристалізаційним тиском, що виникає в системі внаслідок гідратації оксидів кальцію і магнію та утворення еtringіту.

Розширення завершується після восьми годин твердіння, поки ще не сформувалась достатньо жорстка кристалічна структура каменю, і тому його

руйнування в процесі розширення виключається. Через 8 годин гідратації (таблиця 2.13; рис. 2.4, криві 4, 5, 6) величина лінійного розширення зразків досягає максимального значення (1,99–3,28%) і в подальшому стабілізується на одному рівні.

Через 1 добу гідратації (рис. 2.6, крива 3) відбувається формування кристалізаційної структури зразків за рахунок переходу двоосновного гідросилікату C_2SH_2 в низькоосновний гідросилікат $CSH(B)$ та утворення чотирикальцієвого гідроалюмінату C_4AH_{13} унаслідок дегідратації C_4AH_{19} . На рентгенограмі фіксуються дифракційні максимуми новоутворень $d = (2,78; 7,37; 12,1) \cdot 10^{-10}$ м, що відповідає низькоосновному гідросилікату $CSH(B)$, дифракційні максимуми чотирикальцієвого гідроалюмінату C_4AH_{13} – $d = (1,693; 1,615; 3,76) \cdot 10^{-10}$ м, гідроксидів кальцію і магнею, еtringіту та сліди двоосновного гідросилікату C_2SH_2 і гідроалюмінату C_4AH_{19} .

Таким чином, на основі даних рентгенофазового аналізу, хід гідратації й кінетику розширення ЦДС на ранніх стадіях твердіння можна представити таким чином. Гідратація починається з утворення гідроксиду кальцію, який взаємодіє з карбонатами по реакції дедоломітизації з утворенням дрібнокристалічного $Mg(OH)_2$. Паралельно з цим процесом алюмінієва складова ДМН гідратується з утворенням C_4AH_{19} – C_4AH_{13} . Протягом першої години гідратації утворюються також кристали еtringіту. Протягом чотирьох годин гідратації майже весь CaO і частково MgO переходять у гідроксиди, створюючи з кристалами еtringіту значний кристалізаційний тиск в системі та викликаючи процес розширення тампонажного матеріалу. Деформація розширення розвивається протягом другої – восьмої години гідратації, коли структура набуває достатньої жорсткості. Через 8 годин гідратації величина розширення досягає максимального значення (1,99 – 3,28%, залежно від співвідношення компонентів у суміші) й у подальшому не змінюється протягом всього наступного періоду твердіння. Збільшення часу гідротермальної обробки до 24 годин призводить до зростання SiO_2 в рідкій фазі та, як наслідок цього, багатий вапном двоосновний гідросилікат кальцію C_2SH_2 стає метастабільним і переходить у низькоосновний $CSH(B)$. Тому через 24 години гідратації основу кристалізаційної структури зразків цементно-доломітової суміші утворюють: еtringіт, $CSH(B)$, гідроксид кальцію, який утворюється під час перекристалізації двоосновного гідросилікату кальцію C_2SH_2 , чотирикальцієвий гідроалюмінат та гідроксиди кальцію й магнею.

2.5.2. Дослідження фазового складу продуктів твердіння при підвищених температурах і тривалому автоклауванні

Дослідженнями, проведеними багатьма авторами [64, 143], встановлено, що основними факторами, які суттєво впливають на фазовий склад тампонажних матеріалів, що працюють в умовах глибоких свердловин з

великою агресивністю пластових вод є температура, тиск і час. Причому з двох перших факторів найбільше впливає температура.

Існують різні пояснення негативного впливу температури на технологічні властивості цементного каменю, але більшість дослідників пов'язує зниження характеристик міцності, при температурах, вищих за 373 К, з утворенням високоосновного гідросилікату $C_2SH(A)$ замість міцних низькоосновних гідросилікатів групи тобермориту.

У працях Некрасова В.П., Волженського О.В., Кржеміньського С.А., Боженова П.І., Бутта Ю.М. показано, що добавка кварцового піску до цементу значно підвищує міцність каменю. Виявилось, що при високих температурах продукти гідратації цементу взаємодіють з кремнеземом піску, причому в результаті реакції утворюються різні речовини залежно від дозування. При малих добавках піску він увесь зв'язується з гідроксидом кальцію, який виділяється при гідратації в'язучого і при цьому утворюється $C_2SH(A)$, тобто збільшується вміст небажаного компоненту. Якщо кремнезему додати більше, ніж його може зв'язатися з $Ca(OH)_2$ до утворення $C_2SH(A)$, то починається реакція цього мінералу з кремнеземом і утворюються низькоосновні гідросилікати кальцію групи тобермориту, що сприяє підвищенню міцності каменю. Цим можна пояснити досягнення максимальної міцності в оптимальних складів ЗС, які вміщують 50 масових часток % добавки ЗК. За даними Бутта Ю.М. та Рашковича Л.Н. [123], таким гідросилікатом є $CSH(B)$ за структурою й властивостями дуже близький до гідросилікатів, які утворюються при гідратації силікатних мінералів клінкеру в звичайних температурних умовах. Крім того, при підвищених температурах може відбуватися взаємодія гідроалюмінатів і активного кремнезему з утворенням сульфатостійких гідрогранатів типу $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot (6-2x)H_2O$ [92].

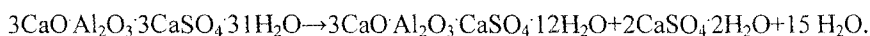
Оскільки найвірогіднішим є одержання міцної цементуючої зв'язки на основі низькоосновних гідросилікатів при співвідношенні ЗВ і ЗК 50: 50 мас. часток %, нами вивчався вплив температури і тиску автоклавування на фазовий склад продуктів гідратації золових сумішей цієї рецептури.

Цей етап праці полягає в дослідженні впливу часу автоклавування на зміни фазового складу продуктів гідратації золотого каменю.

Відомо, що при тривалій гідротермальній дії на зміни фазового складу в'язучих сильно впливають перекристалізаційні процеси. Причому як показали дослідження кількох авторів [25, 143, 144], повністю позбутися процесів перекристалізації ніколи не вдається. Якщо навіть ці процеси відбуваються без зміни фазового складу, то й тоді за рахунок укрупнення частинок гідратних новоутворень зменшується поверхня твердої фази. Процеси, пов'язані з перекристалізацією продуктів гідратації, можна сповільнити шляхом використання хімічно малоактивних матеріалів, направлених на утворення термодинамічно стійких, у даних умовах, сполук. До таких сполук належать гідросилікати кальцію тоберморитової групи, гідросилікати магнею і гідрогранати різного складу.

Дослідження впливу тривалості автоклавування на зміни фазового складу каменю проводились при температурах 348 і 393 К, оскільки процес розширення золотого тампонажного матеріалу ефективно проявляється в цьому термічному інтервалі.

Аналіз рентгенограм зразків утвореного каменю, що автоклавувався 2 доби при температурі 348 К і тиску 30 МПа (рис. 2.4, крива 4), свідчить про наявність серед новоутворень низькоосновних гідросилікатів кальцію CSH(B) – $d = (1,525; 1,66; 1,832) \cdot 10^{-10}$ м і $C_2S_2H - d = (2,025; 3,78; 8,45) \cdot 10^{-10}$ м, гідроалюмінату $C_4AH_{13} - d = (1,585; 1,65; 2,09; 2,71) \cdot 10^{-10}$ м, еtringіту – $d = (1,743; 3,485; 9,90) \cdot 10^{-10}$ м. Невеликі дифракційні максимуми на рентгенограмі – $d = (1,542; 2,258; 2,76) \cdot 10^{-10}$ м свідчать про те, що до цього часу вже починається частковий розпад еtringіту, викликаний дією гідротермальної обробки, і перехід його в гідромосульфоалюмінат кальцію за схемою [145]:



Слід зазначити, що така перекристалізація еtringіту в мосульфоалюмінат кальцію повинна призвести до деякої деструкції цементного каменю. У складі зразка цементного каменю також ідентифікуються поргландит (продукт гідратації оксиду кальцію) – $d = (1,922; 2,66; 4,93) \cdot 10^{-10}$ м і кальцит – $d = (1,875; 2,287; 2,84; 3,02; 3,87) \cdot 10^{-10}$ м, що утворюється в процесі карбонізації оксиду кальцію.

У зразків, автоклавованих протягом 7 діб при температурі 348 К і тиску 30 МПа (рис. 2.4, крива 5), зберігаються новоутворення, аналогічні дводобовим зразкам. На рентгенограмі ідентифікуються: низькоосновні гідросилікати кальцію CSH(B) – $d = (1,535; 1,665; 5,30) \cdot 10^{-10}$ м і $C_2S_2H - d = (2,53; 3,97; 5,50) \cdot 10^{-10}$ м, гідроалюмінат $C_4AH_{13} - d = (1,62; 1,71; 2,72) \cdot 10^{-10}$ м, еtringіт – $d = (2,002; 2,09; 3,86; 5,02; 5,60; 9,80) \cdot 10^{-10}$ м, гідромосульфоалюмінат кальцію – $d = (1,823; 2,055; 4,70) \cdot 10^{-10}$ м, та продукти його розпаду – гідроалюмінат $C_3AH_6 - d = (1,603; 2,42; 3,43) \cdot 10^{-10}$ м і дводобний гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O - d = (1,912; 2,21; 7,52) \cdot 10^{-10}$ м, також поргландит – $d = (1,76; 1,912; 2,57) \cdot 10^{-10}$ м і кальцит – $d = (1,875; 2,83; 3,02) \cdot 10^{-10}$ м.

У зразках із співвідношенням ЗВ:ЗК – 30:70 і 70:30, що тверділи протягом 7 діб при температурі 348 К і тиску 30 МПа (рис. 2.7, криві 1, 2), ідентифікуються аналогічні новоутворення.

У зразках, які автоклавувалися протягом 28 діб (рис. 2.4, крива 6), серед продуктів гідратації зникає еtringіт. На рентгенограмі ідентифікуються низькоосновні гідросилікати кальцію CSH(B) – $d = (1,538; 1,659; 5,35) \cdot 10^{-10}$ м, $C_2S_2H - d = (2,015; 2,53; 3,78) \cdot 10^{-10}$ м, гідроалюмінат $C_4AH_{13} - d = (1,587; 1,60; 1,70; 2,73) \cdot 10^{-10}$ м, низькосульфатна форма гідромосульфоалюмінату кальцію – $d = (1,555; 2,80; 2,88) \cdot 10^{-10}$ м і продукти його розпаду – гідроалюмінат $C_3AH_6 - d = (2,282; 2,46; 5,08) \cdot 10^{-10}$ м та сліди гіпсу – $d = (2,215; 7,60) \cdot 10^{-10}$ м, який під впливом високої температури втрачає воду і переходить

в ангідрит $\text{CaSO}_4 - d = (1,747; 1,925; 2,12) \cdot 10^{-10}$ м, а також портландит $- d = (1,76; 1,90; 2,665) \cdot 10^{-10}$ м та сліди кальциту $- d = (2,83; 2,93) \cdot 10^{-10}$ м.

У зразках тампонажного каменю, що автоклаувались при вищих температурах, бачимо дещо іншу картину. У рецептурі із співвідношенням ЗВ і ЗК – 50: 50 мас. часток % після 2 діб твердіння при температурі 393 К та тиску 50 МПа (рис. 2.8, крива 1) такий склад новоутворень у продуктах гідратації: гідросилікат складу $\text{C}_2\text{SH}_2 - d = (2,00; 2,21; 2,42) \cdot 10^{-10}$ м, низькоосновні гідросилікати кальцію $\text{CSH(B)} - d = (1,67; 2,845; 3,03) \cdot 10^{-10}$ м і $\text{C}_2\text{S}_2\text{H} - d = (1,602; 1,845; 4,25) \cdot 10^{-10}$ м, гідроалюмінат складу $\text{C}_3\text{AH}_6 - d = (1,602; 1,67; 1,71; 2,285) \cdot 10^{-10}$ м. Наявність на рентгенограмі невеликих дифракційних максимумів $- d = (1,82; 2,095; 2,26; 2,42) \cdot 10^{-10}$ м та відсутність еtringіту свідчить про те, що до цього часу під дією гідротермальної обробки вже відбувся його розпад і перехід в гідромоносульфоалюмінат кальцію за вищенаведеною схемою.

У зразках каменю 7 добового твердіння суттєвих змін не відбувається. Серед новоутворень (рис. 2.8, крива 2) наявні гідросилікат складу $\text{C}_2\text{SH}_2 - d = (2,005; 2,185; 2,43; 2,74) \cdot 10^{-10}$ м, низькоосновні гідросилікати кальцію $\text{CSH(B)} - d = (2,832; 3,03; 5,25) \cdot 10^{-10}$ м і $\text{C}_2\text{S}_2\text{H} - d = (1,647; 1,88; 2,52; 4,25) \cdot 10^{-10}$ м, низькосульфатна форма гідромоносульфоалюмінату кальцію $- d = (1,82; 2,10; 2,25; 2,43) \cdot 10^{-10}$ м і продукти його розпаду гідроалюмінат $\text{C}_3\text{AH}_6 - d = (1,677; 1,712; 2,285; 2,33) \cdot 10^{-10}$ м та гіпс $- d = (1,525; 1,78; 2,208) \cdot 10^{-10}$ м, який під впливом високої температури втрачає воду й переходить в ангідрит $\text{CaSO}_4 - d = (1,595; 1,75; 3,49; 3,85) \cdot 10^{-10}$ м.

Склад зразків каменю 28 добового твердіння відрізняється значними змінами (рис. 2.8, крива 3). В продуктах гідратації зникають гідросилікати кальцію C_2SH_2 і CSH(B) , гідромоносульфоалюмінат кальцію, зменшується кількість гідроалюмінату C_3AH_6 та з'являються гіроліт ($\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$) $- d = (2,25; 2,28; 3,65) \cdot 10^{-10}$ м, афвіліт складу $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 - d = (1,995; 2,747; 5,05) \cdot 10^{-10}$ м та тоберморит складу $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5 - d = (2,005; 2,217; 2,52; 11,50) \cdot 10^{-10}$ м.

У зразках із співвідношенням ЗВ:ЗК – 30:70 і 70:30, які тверділи протягом 28 діб при температурі 393 К і тиску 50 МПа (рис. 2.8, криві 4, 5), ідентифікуються аналогічні новоутворення.

У зразках каменю досліджуваної рецептури, що автоклаувались протягом 180 діб (рис. 2.8, крива е) утворюються ксонотліт складу $\text{C}_6\text{S}_6\text{H} - d = (1,644; 1,695; 1,75) \cdot 10^{-10}$ м і гідрогранат складу $\text{C}_3\text{ASH}_4 - d = (1,99; 2,21; 2,73) \cdot 10^{-10}$ м та зникає гідроалюмінат. Крім того, на рентгенограмі ідентифікуються: низькоосновний гідроалюмінат кальцію $\text{C}_2\text{S}_2\text{H} - d = (2,84; 3,69; 4,26) \cdot 10^{-10}$ м, гіроліт $- d = (1,822; 1,866; 1,99; 2,28) \cdot 10^{-10}$ м, афвіліт $- d = (2,10; 2,42; 5,05) \cdot 10^{-10}$ м та тоберморит складу $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5 - d = (2,21; 2,24; 2,51; 3,06; 3,50; 11,30) \cdot 10^{-10}$ м.

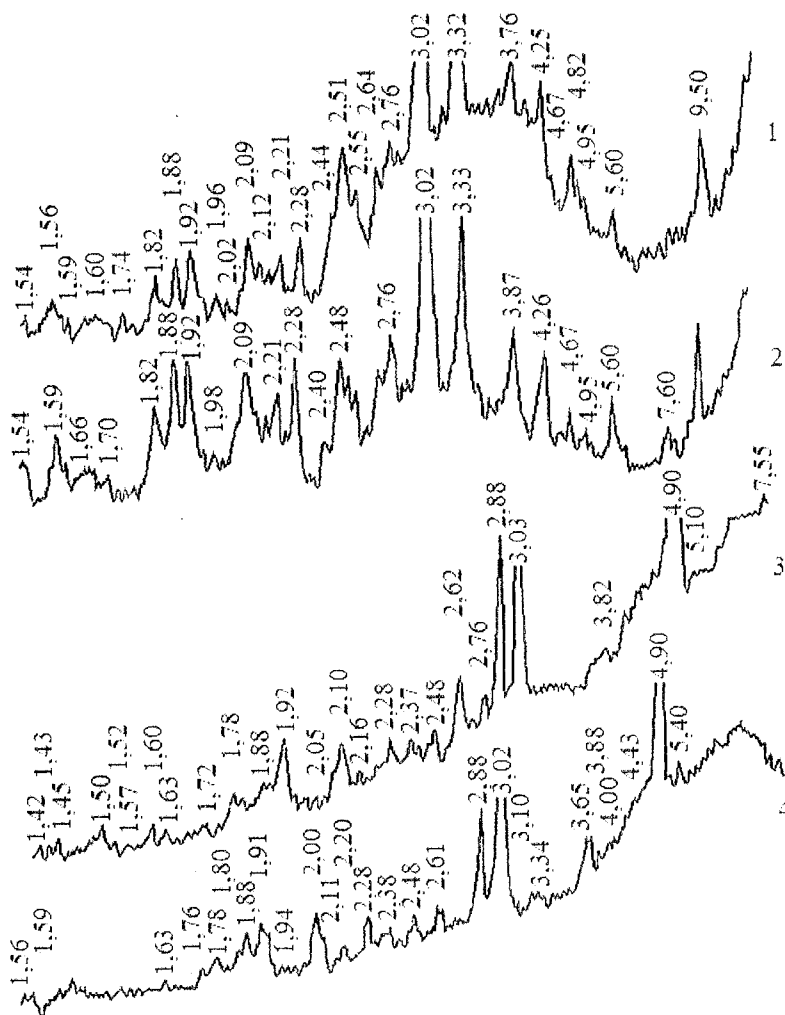


Рис. 2.7. Рентгенограми ЗС і ЦДС:

1 - ЗВ:ЗК-30:70, В/С = 0,55;

2 - ЗВ:ЗК-70:30, В/С = 0,55;

3 - ПЦТІ-100:ДМН-40:60, В/С = 0,56;

4 - ПЦТІ-100:ДМН-30:70, В/С = 0,56;

умови гужавіння: 1, 2 - температура 348 К, тиск 30 МПа, час 7 діб;

3, 4 - температура 353 К, тиск 30 МПа, час 28 діб

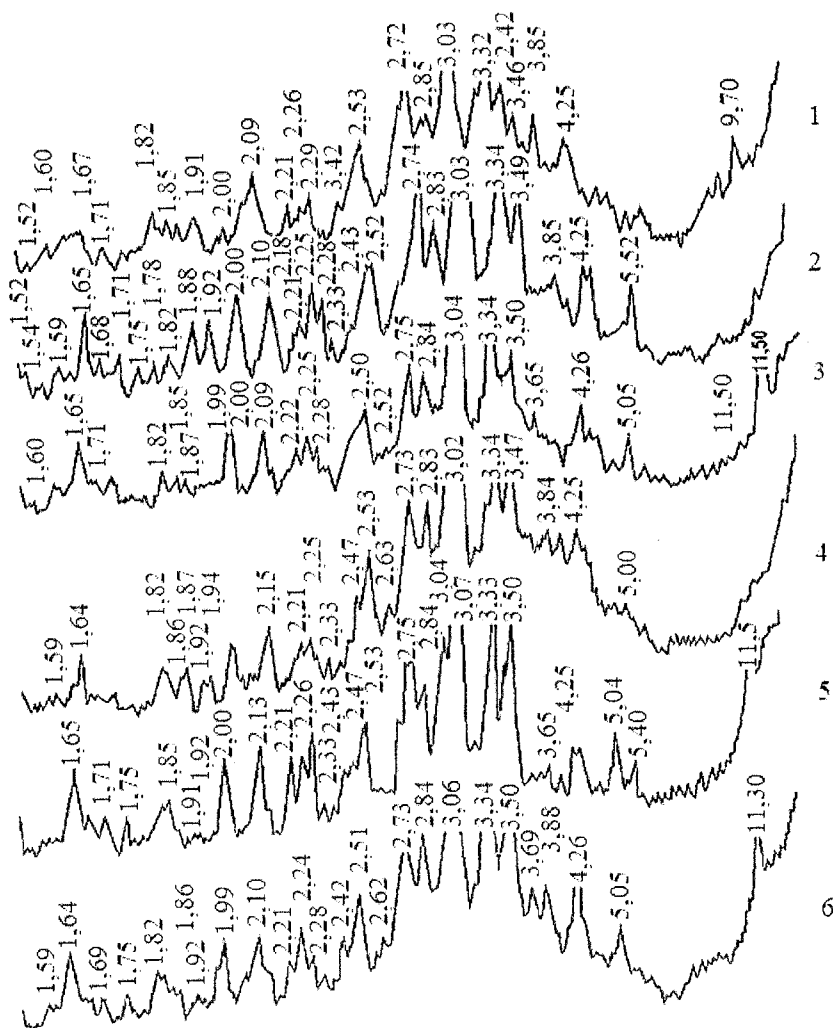


Рис. 2.8. Рентгенограми ЗС:

1, 2, 3, 6 -ЗВ:ЗК-50:50, В/С = 0,55;

4 -ЗВ:ЗК-30:70, В/С = 0,55;

5 -ЗВ:ЗК-70:30, В/С = 0,55;

умови гужавіння: температура 393 К, тиск 50 МПа;

1 - час 2 доби;

2 - час 7 діб;

3, 4, 5 - час 28 діб;

6 - час 6 місяців

З аналізу рентгенограм зразків тампонажного каменю із ЗС бачимо, що під дією гідротермальної обробки з високими температурами тут переважають низькоосновні гідросилікати кальцію, які характеризуються термодинамічною стабільністю.

Оскільки в ЦДС найвірогіднішим є одержання міцної цементуючої зв'язки з ефективним розширенням тампонажного каменю при співвідношенні ПЦП-100:ДМН – 50:50 мас. часток %, нами вивчався вплив тиску і температури автоклавування на фазовий склад продуктів гідратації цього складу.

Дослідження впливу тривалості автоклавування на зміни фазового складу каменю проводились при температурі 353 К, оскільки процес розширення ЦДС ефективно проявляється в цьому термічному інтервалі.

Аналіз рентгенограм зразків каменю, які автокладувались протягом 2 діб при температурі 353 К і тиску 30 МПа (рис. 2.6, крива 4), свідчить про наявність серед новоутворень низькоосновного гідросилікату кальцію CSH(B) – $d = (2,095; 2,76; 5,4) \cdot 10^{-10}$ м, чотирикальцієвого гідроалюмінату C_4AH_{13} – $d = (1,915; 2,27; 4,55) \cdot 10^{-10}$ м, трисульфатної форми гідросульфо-алюмінату кальцію (етрингіту) – $d = (1,755; 2,52; 7,30) \cdot 10^{-10}$ м, гідроксидів кальцію – $d = (1,44; 1,69; 1,925; 2,62; 2,627; 3,16; 4,91) \cdot 10^{-10}$ м та магнею – $d = (1,799; 4,75) \cdot 10^{-10}$ м. Наявність на рентгенограмі невеликих дифракційних максимумів – $d = (1,873; 2,05; 2,595; 2,73) \cdot 10^{-10}$ м дає змогу допустити, що до цього часу вже починається частковий розпад еtringіту, викликаний дією гідротермальної обробки й перехід його в гідромоноссульфоалюмінат кальцію. Необхідно відзначити, що така перекристалізація еtringіту в гідромоноссульфоалюмінат кальцію повинна призвести до деякої деструкції цементного каменю, але в той же час вона може слугувати одним із факторів, який пояснює чому утворення еtringіту не спричиняє змін лінійних деформацій цементно-доломітового каменю.

Через сім діб автоклавування (рис. 2.6, крива 5) продукти гідратації представлені гідросилікатом кальцію CSH(B) – $d = (1,665; 5,50; 13,25) \cdot 10^{-10}$ м, чотирикальцієвим гідроалюмінатом C_4AH_{13} – $d = (1,568; 3,86; 7,75) \cdot 10^{-10}$ м, еtringітом – $d = (1,492; 2,78; 3,698) \cdot 10^{-10}$ м, гідромоноссульфоалюмінатом кальцію – $d = (3,46; 9,10) \cdot 10^{-10}$ м, тоберморитом – $d = (1,72; 2,285; 2,51) \cdot 10^{-10}$ м. Крім того, на рентгенограмі фіксуються лінії – $d = (4,45; 5,11; 5,36) \cdot 10^{-10}$ м, що відповідають трикальцієвому гідроалюмінату C_3AH_6 . Утворення цього з'єднання пов'язане з розпадом моноссульфатної форми гідромоноссульфоалюмінату кальцію на C_3AH_6 та гіпс – $d = (1,623; 2,58; 4,24) \cdot 10^{-10}$ м.

При збільшенні терміну автоклавування до 28 діб (рис. 2.6, крива 6) відбувається частковий перехід двоводного гіпсу в ангідрит, про що свідчать лінії на рентгенограмі – $d = (3,18; 3,44; 3,85) \cdot 10^{-10}$ м, які належать ангідриту. Серед новоутворень виділяються низькоосновний гідросилікат кальцію CSH(B) – $d = (2,77; 11,0; 12,5) \cdot 10^{-10}$ м, чотирикальцієвий гідроалюмінат C_4AH_{13} – $d = (1,615; 2,665; 3,88) \cdot 10^{-10}$ м, гідромоноссульфоалюмінат кальцію – $d = (1,635; 2,345; 4,40) \cdot 10^{-10}$ м, тоберморит – $d = (1,71; 2,28; 3,53) \cdot 10^{-10}$ м, а

також портландит – $d = (1,445; 1,688; 1,922; 2,63; 4,90)10^{-10}$ м і брусіт – $d = (2,375; 2,75; 2,79)10^{-10}$ м. Крім того, на рентгенограмі фіксуються лінії – $d = (1,595; 2,05; 5,15)10^{-10}$ м, що відповідають трикальцієвому гідроалюмінату C_3AH_6 .

При співвідношенні цементно-доломітової суміші 40:60 і 30:70 мас. часток % через 28 діб суттєвих відмінностей не відбувається, на рентгенограмах ідентифікуються новоутворення аналогічні попередній рецептурі (рис. 2.7, криві 3, 4).

Таким чином, з аналізу рентгенограм зразків тампонажного каменю із ЦДС видно, що під дією гідротермальної обробки з високими температурами тут переважають низькоосновні гідросилікати кальцію, які характеризуються термодинамічною стабільністю.

РОЗДІЛ 3

ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТАМПОНАЖНИХ МАТЕРІАЛІВ, ЩО РОЗШИРЮЮТЬСЯ ПРИ ТВЕРДІННІ, ТА ЇХ РЕГУЛЮВАННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ

Технологічні властивості тампонажних матеріалів – це комплекс параметрів, до яких відносять його реологічні властивості, водовідділення, абразивність, седиментаційну стійкість, здатність зберігати рухливість під час проведення цементувальних робіт і швидко тужавіти після їх закінчення, здатність до збільшення об'єму в процесі твердіння та ін.

На якість цементування свердловин значною мірою впливає навколишнє середовище, в якому формується і в подальшому перебуває цементний камінь.

Глибокі свердловини розкривають товщі гірських порід, які різняться за фізико-хімічними й механічними властивостями. В розрізі свердловин зустрічаються пласти з аномальним пластовим тиском і високою температурою, різноманітні за складом солі та інші породи, зони поглинання і пласти, схильні до гідравлічного розриву, вмісні флюїди різної агресивності. Тому склад та технологічні параметри тампонажних розчинів підбираються залежно від геолого-технічних умов у свердловині.

3.1. Дослідження технологічних властивостей тампонажних розчинів

Процес цементування свердловин значною мірою визначається властивостями цементного розчину. Основними параметрами, які характеризують технологічні властивості тампонажних розчинів є густина, розтічність, реологічні характеристики цементного тіста, водовтримуюча здатність, час загуснення при різних пластових умовах та величина розширення.

3.1.1. Густина

Густина є важливим параметром цементних розчинів і служить одним з критеріїв оцінювання якості тампонажного матеріалу в процесі закачування його в свердловину. Стабільність густини тампонажного розчину при цементуванні підтверджує, що розчин однорідний, а водоцементне відношення практично постійне.

При визначенні вимог до густини тампонажного розчину можна виходити з таких міркувань [136]: густини бурового розчину з урахуванням попередження можливості викиду із свердловини або поглинання тампонажного розчину і протискувальної рідини, максимального витіснення промивної рідини тампонажним розчином, можливостей тампонажного цементу та добавок до нього.

Очевидно, що верхня межа густини тампонажного розчину обмежується міцністю гірських порід, а нижня – виходячи із забезпечення повноти витіснення промивної рідини тампонажним розчином.

Шищенко Р.І. і Єсьман Б.І. встановили [146], що процес витіснення проходить нормально при позитивній різниці густин тампонажного розчину та промивної рідини. Теоретично для кращого витіснення доцільно збільшувати позитивну різницю густин. Як показали праці Булатова А.І., Уханова Р.Ф., Ашраф'яна М.О., Давидова І.М. й американських дослідників, різниця густин тампонажного розчину і промивної рідини повинна дорівнювати приблизно 200 кг/м^3 . Звідси випливає, що при цементуванні свердловин у звичайних умовах густина тампонажних розчинів не повинна перевищувати $1400 - 1700 \text{ кг/м}^3$.

При збільшенні кількості води замішування густина розчину знижується, але при цьому змінюються всі інші технологічні властивості тампонажного розчину: погіршується стабільність, підвищується водовідділення, збільшуються терміни тужавіння й усадка затверділого каменю і т. п.

ЗС і ЦДС мають широкий спектр густин тампонажних розчинів, який дає змогу значно розширити діапазон їх застосування. Для оптимальних зольних композицій, які розширюються при твердінні, з використанням ЗК Курахівської ТЕС густина тампонажного розчину, залежно від співвідношення компонентів, коливається в межах $1500 - 1620 \text{ кг/м}^3$, при використанні ЗК Ладиженської ТЕС – від 1680 до 1790 кг/м^3 . Для оптимальних ЦДС, які розширюються при твердінні, густина тампонажного розчину, залежно від співвідношення компонентів, коливається в межах $1710 - 1790 \text{ кг/м}^3$. Це дозволяє віднести ці матеріали як до класу полегшених (до 1640 кг/м^3), так і до тампонажних розчинів нормальної густини та застосовувати їх при цементуванні свердловин у складних гірничо-геологічних умовах, зокрема при кріпленні пластів із зонами АНПТ, схильних до гідророзриву.

З порівняння характеристик золених розчинів з домішками ЗК Курахівської та Ладиженської ТЕС бачимо, що водопотреба Курахівської золи більша. Це відображається значеннями водоцементного відношення і пояснюється більшою питомою поверхнею Курахівської золи.

Згідно з [147], водопотреба не є сталою величиною, а коливається в інтервалі значень від мінімального до максимального. Якщо кількість води замішування, яка береться для приготування тампонажного розчину, відповідає якій-небудь величині всередині встановленого інтервалу, то тампонажний розчин буде придатний для цементування свердловини.

3.1.2. Водоутримуюча здатність

На якість цементувальних робіт у свердловині суттєво впливає водовідділення тампонажних розчинів. Водовідділення при цементуванні свердловин проявляється в результаті двох процесів – седиментації під дією

сили тяжіння і фільтрації в пористе середовище під дією перепаду тисків. Обидва ці процеси, розширювання під дією сили тяжіння по висоті стовпа та водовідділення під тиском, негативні явища. При значній величині водовідділення розчин загущується, зменшується його об'єм, утворюються заповнені водою канали. Разом з водою відфільтровується частина продуктів гідратації. В результаті суттєво змінюються реологічні властивості розчину, наприклад, різко збільшується опір зсуву. Відомо багато випадків, коли цементний розчин не вдавалось повністю витіснити в затрубний простір і частина його залишалась в обсадній колоні тому, що тиск під час протискування досягав небезпечних меж.

Критеріями для встановлення граничнодопустимого рівня водовідділення можуть служити три основні положення [146]: збереження прокачуваності розчину протягом усього процесу цементування, здатність до седиментаційної стійкості, вплив проникнення фільтрату розчину на зміну колекторських властивостей продуктивного пласта.

Водовідділення тампонажних розчинів залежить від хіміко-мінералогічного складу, тонкості помелу, водоцементного відношення, температури, стану фільтраційної поверхні й перепаду тиску на її межах.

Усебічне дослідження водовідділення тампонажних розчинів, у тому числі й полегшених, провів Шадрін Л.Н. [24]. Він установив, що введення в розчин тонкодисперсних (бентоніт, трепел) і волокнистих (азбозурит) матеріалів супроводжується зниженням водовідділення.

У таблиці 3.1 приведено дані про водовідділення ЗС і ЦДС. Як бачимо, водоутримуюча здатність тампонажних розчинів на основі ЗС та ЦДС досить висока. Водовідділення таких розчинів мало відрізняється від цього параметра у тампонажних портландцементів.

3.1.3. Реологічні властивості

Реологічні властивості є важливою характеристикою тампонажного розчину, які визначають величину гідравлічних опорів у процесі цементування спердловини і значною мірою впливають на повноту витіснення промивної рідини тампонажним розчином.

Відомо, що поряд з рідинами, які підпорядковуються закону в'язкості Ньютона,

$$\tau = \mu \gamma, \quad (3.1)$$

де τ – напруження зсуву;

μ – динамічна в'язкість;

γ – градієнт швидкості зсуву

існує широкий спектр рідин, які відхиляються від нього. Такі рідини, згідно з [148, 149] поділяють на псевдопластичні тіла, тиксотропні тіла (тіло

Оствальда), неньютонівські рідини, пластичні тіла (тіло Бінгама), в'язко-пластичні тіла (тіло Шведова), тиксотропно-пластичні тіла та ін.

Таблиця 3.1 – Вплив складу ЗС і ЦДС на водовідділення тампонажних розчинів

ЗВ	Склад суміші, мас. часток %				В/С	Водовідділення, мл
	Зола кисла		ПЦТІ-100	ДМН		
	ЗК _к	ЗК _л				
30	–	70	–	–	0,40	10,0
50	–	50	–	–	0,50	15,0
70	–	30	–	–	0,45	10,0
30	70	–	–	–	0,55	6,0
50	50	–	–	–	0,55	12,0
70	30	–	–	–	0,55	10,5
–	–	–	30	70	0,57	7,0
–	–	–	30	70	0,60	8,8
–	–	–	40	60	0,56	7,5
–	–	–	40	60	0,60	10,0
–	–	–	50	50	0,56	8,8
–	–	–	50	50	0,60	11,3

Найбільш важлива стадія при цементуванні свердловин – індукційний період. У зв'язку з цим головною задачею фізико-хімічної механіки стосовно тампонажних матеріалів є вивчення властивостей розчинів саме в цей період, коли вони мають необхідну прокачуваність.

Концентровані цементні дисперсії, крім в'язкопластичних, виявляють також тиксотропні властивості, а саме – здатність відновлювати структурно-механічні параметри після руйнування, причому така тиксотропія не є зворотною. Замість одних структурних зв'язків у процесі гідратації виникають інші. Такі обставини значно ускладнюють дослідження структурно-механічних (реологічних) властивостей цементних дисперсій. Для повної характеристики даних нестійких систем, крім динамічного напруження зсуву і пластичної в'язкості, необхідно використовувати додаткові параметри.

Ураховуючи те, що в наших експериментах тампонажних розчинів величина V/C , як правило, $\geq 0,5$ у першому наближенні пружними і тиксотропними властивостями системи можна знехтувати [150].

Форму реологічних кривих залежності $\tau = f(\dot{\gamma})$ (розд. 2.1.3) можна описати за допомогою рівняння

$$\tau = \theta + \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}, \quad (3.2)$$

де θ – статичне напруження зсуву.

Така реологічна модель відповідає типу в'язко-пластичного тіла Шведова.

Аналіз даних свідчить, що в діапазоні швидкостей 45 – 243 об/хв з деякою похибкою можна перейти до спрощеної моделі пластичного тіла Бінгама, яка підпорядковується залежності

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}, \quad (3.3)$$

де τ_0 – динамічне напруження зсуву, що відповідає напруженню, при якому починається руйнування структури тампонажного розчину із сталою швидкістю;

η – пластична в'язкість.

При цьому в одиницю часу руйнується стільки контактів між частками цементу, скільки виникає нових. Пластична в'язкість у цьому інтервалі перестає залежати від градієнта швидкості зсуву.

Згідно з законом Ньютона, в'язкість визначається як відношення величини прикладеного дотичного напруження до величини градієнта швидкості й рівняння (3.3) можна представити у вигляді

$$\tau = \eta^* \dot{\gamma} \quad (3.4)$$

Після нескладних перетворень маємо:

$$\eta^* = \eta + \tau_0/\dot{\gamma}, \quad (3.5)$$

де η^* – ефективна в'язкість.

Ефективна в'язкість відіграє значну роль у гідравліці в'язко-пластичних рідин, тому що в більшості практичних випадків за цією величиною можна досить повно схарактеризувати поведінку таких рідин у потоці.

Зокрема, при розрахунку гідравлічних утрат у процесі цементування використовують коефіцієнт гідравлічного опору λ , який залежить від узагальненого параметра Рейнольдса (Re^*) $\lambda = \kappa(Re^*)^n$ [146, 151]. У свою чергу $(Re^*) = f(\eta^*)$.

При розгляді течії в'язко-пластичних рідин більш об'єктивну інформацію про стан системи дає не пластична, а ефективна в'язкість, яка характеризує

рівновагу між процесами руйнування і відновлення. При малих напруженнях зсуву η^* має максимальне значення, що дорівнює ньютонівській в'язкості практично незруйнованої структури. При великих напруженнях зсуву η^* зменшується до граничних значень в'язкості, яке відповідає повному руйнуванню структури.

У наших експериментах величина η^* вимірювалась при максимально можливих швидкостях течії практично зруйнованої структури тампонажних розчинів ($\gamma = 1,3 \cdot 10^3$ 1/с).

У таблиці 3.2 наведено результати досліджень реологічних властивостей золових і цементно-доломітових розчинів протягом перших 20 – 30 хвилин при температурах 293, 348, 363 К.

3.1.4. Дослідження та регулювання часу загуснення

Однією з важливих умов, які ставляться перед тампонажними розчинами, є визначення технологічного часу для транспортування їх у затрубний простір, поки розчини достатньо рухливі та в системі переважають слабкі коагуляційні зв'язки. В іншому випадку, під час цементування великих інтервалів в глибоких свердловинах з малими кільцевими проміжками у затрубному просторі, загальний протитиск на стінки свердловини може виявитись більшим від тиску гідророзриву окремих пластів, особливо при достатньо великій швидкості протискування.

Від початку замішування цементу водою в процесі гідратації розвивається його кристалічна структура. У цей час змінюється ефективна в'язкість, або консистенція тампонажного розчину, яка визначає ступінь його прокачуваності та можливість застосування для цементування свердловин.

Час загуснення тампонажного розчину залежить від низки факторів, причому природа цементу суттєво впливає на проходження цього процесу. Деяке збільшення вмісту у складі цементної речовини трикальцієвого алюмінату сприяє різкому прискоренню процесу загуснення тампонажного розчину. Збільшення тонкості помелу в'язучого також сприяє прискоренню загуснення розчину, а збільшення водоцементного відношення – його сповільненню. Сильно впливають на загуснення цементних розчинів температура, тиск та коливання тисків. Зі зростанням температури час загуснення зменшується, і при температурах близько 373 К для тампонажних поргладцементів він становить приблизно 15 – 30 хвилин.

У таблиці 3.3 наведено дані досліджень часу загуснення ЗС і ЦДС залежно від співвідношення компонентів у суміші та умов випробування. Зменшення часу загуснення із збільшенням домішки ЗВ в ЗС та поргладцементу в ЦДС та температури випробувань обумовлено не лише підвищенням швидкості гідратації, що безумовно має місце, але, як було показано в розділі 2, пов'язано і з якісними змінами в продуктах гідратації ЗС і ЦДС. Тому для

Таблиця 3.2 – Реологічні параметри тампонажних сумішей, які розширюються при твердінні

Тампонажний матеріал	В/С	Густина, кг/м ³	Умови випробувань:											
			температура 293 К			температура 348 К			температура 363 К					
			τ , Н/м ²	η , Н/м ² ·с	η^* , Н/м ² ·с	τ , Н/м ²	η , Н/м ² ·с	η^* , Н/м ² ·с	τ , Н/м ²	η , Н/м ² ·с	η^* , Н/м ² ·с			
3О:3Кк-30:70	0,55	1540	4,73	0,0390	0,0426	6,93	0,0260	0,0313	7,73	0,0320	0,0380			
3О:3Кк-50:50	0,55	1570	5,61	0,0540	0,0580	7,81	0,0410	0,0470	8,60	0,0470	0,0536			
3О:3Кк-70:30	0,55	1620	6,50	0,0710	0,0760	8,70	0,0370	0,0440	9,50	0,0430	0,0503			
ПЦТІ-100: ДМН-30:70	0,57	1730	2,60	0,6830	0,6850	4,80	0,6700	0,6740	28,50	0,0024	0,0243			
ПЦТІ-100: ДМН-40:60	0,56	1760	7,40	0,4730	0,4787	9,60	0,4600	0,4674	24,30	0,0021	0,0208			
ПЦТІ-100: ДМН-50:50	0,56	1790	12,80	1,7130	1,7228	15,00	1,6000	1,6115	20,00	0,0017	0,0171			

Таблиця 3.3 – Залежність часу загуснення ЗС і ЦДС від співвідношення компонентів та умов випробувань

Склад суміші, мас. часток %					В/С	Час загуснення, год.-хв.			
ЗВ	ЗК _{к.}	ЗК _{л.}	ПЦТІ -100	ДМН		Умови випробувань:			
						323 К, 20 МПа	348 К, 30 МПа	373 К, 40 МПа	398 К, 50 МПа
100	–	–	–	–	0,55	3–30	1–30	0–40	0–25
70	30	–	–	–	0,55	4–30	2–30	1–00	0–35
50	50	–	–	–	0,55	6–20	3–30	1–10	0–40
30	70	–	–	–	0,55	7–10	4–00	1–20	0–45
70	–	30	–	–	0,45	3–40	1–50	0–40	0–25
50	–	50	–	–	0,50	4–50	2–40	1–00	0–30
30	–	70	–	–	0,40	5–50	3–20	1–20	0–40
–	–	–	–	100	0,57	3–00	1–45	0–55	–
–	–	–	30	70	0,57	2–40	1–30	0–55	–
–	–	–	40	60	0,56	2–00	1–20	0–52	–
–	–	–	50	50	0,56	1–50	1–10	0–50	–
–	–	–	30	70	0,60	2–55	1–45	1–05	–
–	–	–	40	60	0,60	2–15	1–35	1–00	–
–	–	–	50	50	0,60	2–05	1–25	0–55	–

забезпечення технологічного часу, необхідного для транспортування тампонажного розчину в затрубний простір глибоких свердловин із вибіною температурою рівною 348 К і вище, необхідно збільшити індукційний період і змістити на більш пізні терміни стадію інтенсивного розвитку просторової структури.

Збільшення часу загуснення тампонажних розчинів можна досягнути використанням сповільнювачів процесу структуроутворення, якість і кількість яких слід підбирати з урахуванням конкретних умов свердловини.

Нами була досліджена дія таких сповільнювачів, як Дк., Дк.+CuSO₄, ВКК, НТФК. Механізм дії цих сповільнювачів ґрунтується на їх адсорбції і створенні непроникних шарів на поверхні вихідних частинок в'язучого і продуктах гідратації, що утруднює процес структуроутворення. Вплив деяких сповільнювачів на час загуснення ЗС і ЦДС наведено в таблиці 3.4. Як бачимо, не всі сповільнювачі однаковою мірою впливають на час загуснення розчинів. Найбільш ефективним сповільнювачем слід визнати НТФК, добавка якого 0,05% від маси сухого в'язучого здатна забезпечити

Таблиця 3.4 – Вплив сповільнювачів на час загуснення ЗС і ЦДС

Тампо-нажний матеріал	Умови випробувань		Сповільнювач, мас. часток %				Час загуснення, год.-хв.
	Температура, К	Тиск, МПа	Дк.	Дк.+CuSO ₄	ВКК	НТФК	
ЗС (50:50 мас. часток %, В/С=0,55)	373	40	0,3	–	–	–	2–50
			0,4	–	–	–	3–15
			0,5	–	–	–	3–30
			–	0,15+0,15	–	–	3–20
			–	0,20+0,20	–	–	4–05
			–	0,25+0,25	–	–	4–35
			–	–	0,05	–	3–00
			–	–	0,10	–	3–25
			–	–	0,15	–	4–05
			–	–	0,20	–	4–35
			–	–	–	0,05	3–30
			–	–	–	0,10	4–10
ЦДС (50:50 мас. часток %, В/С=0,56)	353	30	0,50	–	–	–	3–00
			0,60	–	–	–	3–35
			0,75	–	–	–	4–00
			–	0,15+0,15	–	–	3–10
			–	0,20+0,20	–	–	3–35
			–	0,25+0,25	–	–	4–05
			–	–	0,15	–	3–10
			–	–	0,20	–	3–45
			–	–	0,25	–	4–05
			–	–	–	0,08	3–25
			–	–	–	0,09	3–50
			–	–	–	0,10	4–10

Примітка. Час загуснення визначався при досягненні розчином консистенції 30 Вс.

час загуснення, технологічно необхідний для транспортування тампонажних розчинів на глибину до 4500 м. Але й інші реагенти, з числа досліджених, здатні продовжити індукційний період ЗС та ЦДС при введенні їх в оптимальних кількостях у тампонажний розчин.

Таким чином, сповільнення часу загуснення золених і цементно-доломітових тампонажних розчинів, при підвищених температурах та тисках, забезпечується шляхом застосування поширених у практиці цементування сповільнювачів процесу структуроутворення.

3.1.5. Вплив умов твердіння на величину розширення

У розділі 2 було показано, як впливає кількісний склад домішки ЗК у ЗС і портландцементу в ЦДС на величину розширення тампонажного матеріалу. Встановлено, що із збільшенням відсотка вмісту алюмосилікатної складової величина розширення ЗС зменшується. Із збільшенням процентного вмісту портландцементу величина розширення ЦДС також зменшується.

У цьому розділі наведено результати досліджень впливу температури і тиску на величину розширення тампонажних сумішей (рис. 3.1). У таблиці 3.5 подано експериментальні та аналітичні дані, одержані за допомогою залежності (2.2), величини відносного лінійного розширення золених і цементно-доломітового каменю залежно від умов тужавіння. Максимальне розходження між ними не перевищує 1,04 %, тобто запропонована в розділі 2 модель може вважатись адекватною.

Як бачимо, загальною тенденцією збільшення величини розширення ЗС і ЦДС є підвищення температури і тиску. Отже, головним фактором, який впливає на розширення сумішей є температура, яка значно інтенсифікує реакційну здатність компонентів, насамперед взаємодію між гідроксидом кальцію і кремнеземом. У результаті швидко утворюються гідросилікати кальцію, які мають сильно виражену структуротвірну здатність, унаслідок чого розчин швидко загущується, зростає міцність структури і відповідно збільшується величина розширення ЗС і ЦДС. Тиск, навпаки, виступає "пригнічуючим" фактором, однак при зростанні тиску розширення ЗС залишається в межах 0,50 – 3,66%, а ЦДС – 0,66 – 3,32%.

3.2. Дослідження властивостей цементного каменю

Важливими властивостями тампонажного каменю є міцність, об'ємні зміни, проникність, стійкість в агресивних середовищах та інші.

Особливістю тампонажного каменю є постійні зміни його властивостей у часі. Процес структуроутворення, який призводить тампонажний розчин до кристалізаційного твердіння, продовжується в міру проходження реакцій гідратації. Але ще до повного завершення цих реакцій у тампонажному камені починаються деструктивні процеси [1], час настання та інтенсивність яких треба враховувати при виборі типу в'язучого і необхідної рецептури.

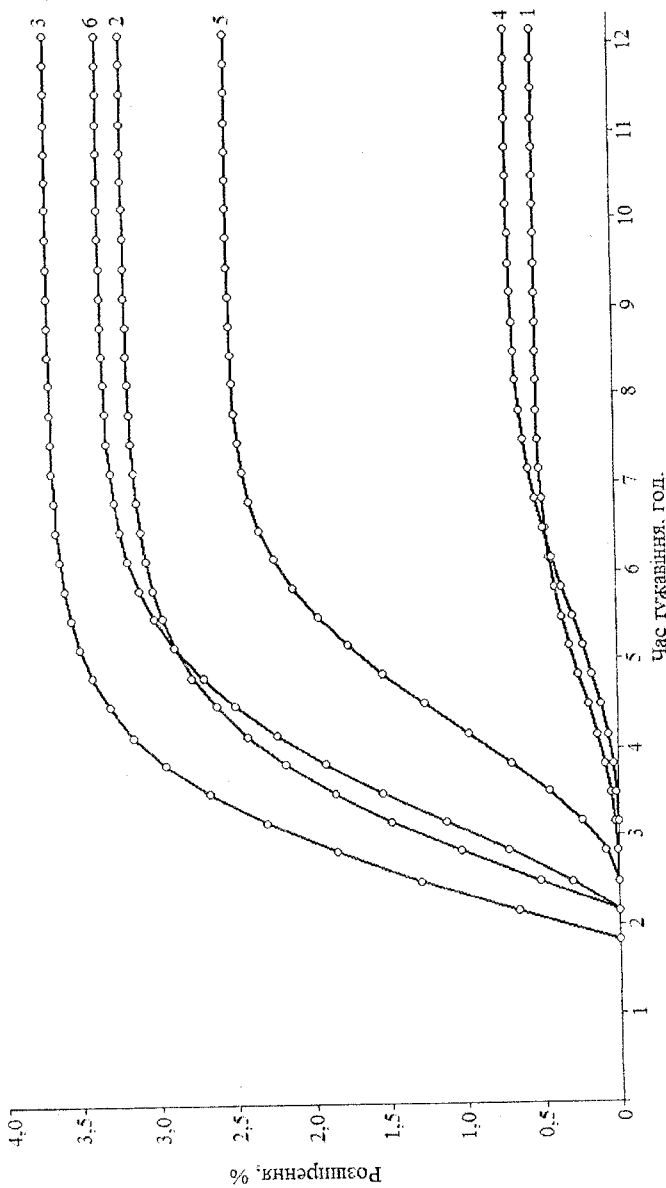


Рис. 3.1. Залежність величини розширення від температури і тиску:

1, 2, 3 - ЗВ:ЭК-50:50, В/С = 0,55;

4, 5, 6 - ПШПІ-100:ДМН-50:50, В/С = 0,56;

умови тужавня: 1, 4 - температура 323 К, тиск 20 МПа;

2, 6 - температура 373 К, тиск 40 МПа;

3 - температура 433 К, тиск 60 МПа;

5 - температура 348 К, тиск 30 МПа

Таблиця 3.5 – Залежність розширення ЗС і ЦДС від умов тужавіння

Температура, К	Умови твер-ділля	Аналітична залежність величини розширення від часу тужавіння	Відносне лінійне розширення, % через τ год. тужавіння:																	
			3		4		5		6		7		8		9					
			Експерим.	Аналітичні	Експерим.	Аналітичні	Експерим.	Аналітичні	Експерим.	Аналітичні	Експерим.	Аналітичні	Експерим.	Аналітичні	Експерим.	Аналітичні				
3В:ЗК-50:50	323	20	0,02	0,14	0,14	0,31	0,44	0,44	0,49	0,49	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50					
	373	40	1,46	2,41	2,41	2,86	3,05	3,06	3,12	3,13	3,14	3,15	3,15	3,16						
	433	60	2,29	3,14	3,14	3,48	3,60	3,61	3,64	3,65	3,65	3,66	3,66	3,67						
ІНЦЛ-100: ДІМН-40:60	323	20	0	0,07	0,07	0,22	0,41	0,41	0,56	0,56	0,64	0,64	0,66	0,66						
	348	30	0,23	0,96	0,97	1,74	2,22	2,23	2,42	2,43	2,47	2,48	2,49	2,50						
	373	40	1,12	2,21	2,22	2,87	3,16	3,17	3,27	3,28	3,30	3,31	3,32	3,33						

3.2.1. Механічна міцність

Міцність цементного каменю є однією з важливих характеристик, яка визначає придатність тампонажного матеріалу для розмежування пластів. Механічна міцність каменю нестабільна в часі величина і залежить від низки факторів, основними з яких є хіміко-мінералогічний склад, питома поверхня в'язучого матеріалу, водоцементне відношення, наявність хімічних добавок та умови твердіння, більшою мірою температура [1].

Міцність тампонажного каменю при різних способах навантаження неоднакова. Міцність при згині становить 0,25 – 0,50 від міцності при стисканні, а міцність при розтягуванні – 0,10 – 0,15 від міцності при стисканні. На ранніх стадіях твердіння ця різниця менша, на пізніх більша [1].

Мінімально допустима границя міцності тампонажного матеріалу при стискуванні становить від 0,91 до 3,50 МН/м² при дотриманні вимог у відношенні інших властивостей каменю [134 – 136].

На рисунках 3.2 – 3.5 наведено динаміку набору міцності зразків золотого і цементно-доломітового каменю різних складів залежно від умов твердіння. У розділі 2 відзначалось, що при температурах, більших від 373 К, при твердінні відбуваються дещо відмінні структуротвірні процеси, ніж при нижчих температурах, тому досліджуваний термічний інтервал застосування ЗС можна розділити на дві області 323 – 348 К і 373 – 433 К, а ЦДС відповідно на 323 – 348 К і 373 К.

Основну величину міцності при 323 – 348 К золоті зразки отримують на сьому добу автоклавування. Можна відзначити більш високу міцність у зразків з меншою кількістю добавки ЗК. Очевидно, це пояснюється відсутністю фазових переходів у низькоосновних гідросилікатів кальцію CSH(V) і збільшенням їх кількості з плином часу. Наявні протягом перших семи діб твердіння деструктивні явища, пов'язані з розпадом гідросульфоалюмінатів кальцію, напевно, компенсуються за рахунок загального збільшення цементуючої зв'язки у зразків і утворення низькоосновного гідросилікату C₂S₂H.

Зразки ЦДС основну величину міцності при 323 – 348 К отримують також на сьому добу автоклавування. Вищу міцність зразків з більшим умістом ПЦП-100, очевидно, можна пояснити відсутністю фазових переходів у низькоосновних гідросилікатів кальцію CSH(V) і збільшенням їх кількості у часі. Виникаючі протягом цього часу деструктивні явища, пов'язані з розпадом гідросульфоалюмінатів кальцію, очевидно, компенсуються за рахунок збільшення кількості цементуючої зв'язки та утворення трикальцієвого гідроалюмінату. В процесі тужавіння ЦДС при температурі 348 К – 373 К на сьому добу твердіння відзначається деякий спад інтенсивності набору міцності, пов'язаний, очевидно, з розпадом гідросульфоалюмінатів кальцію. В подальшому міцність стабілізується за рахунок загального збільшення цементуючої зв'язки у зразків та утворення тобермориту і трикальцієвого гідроалюмінату.

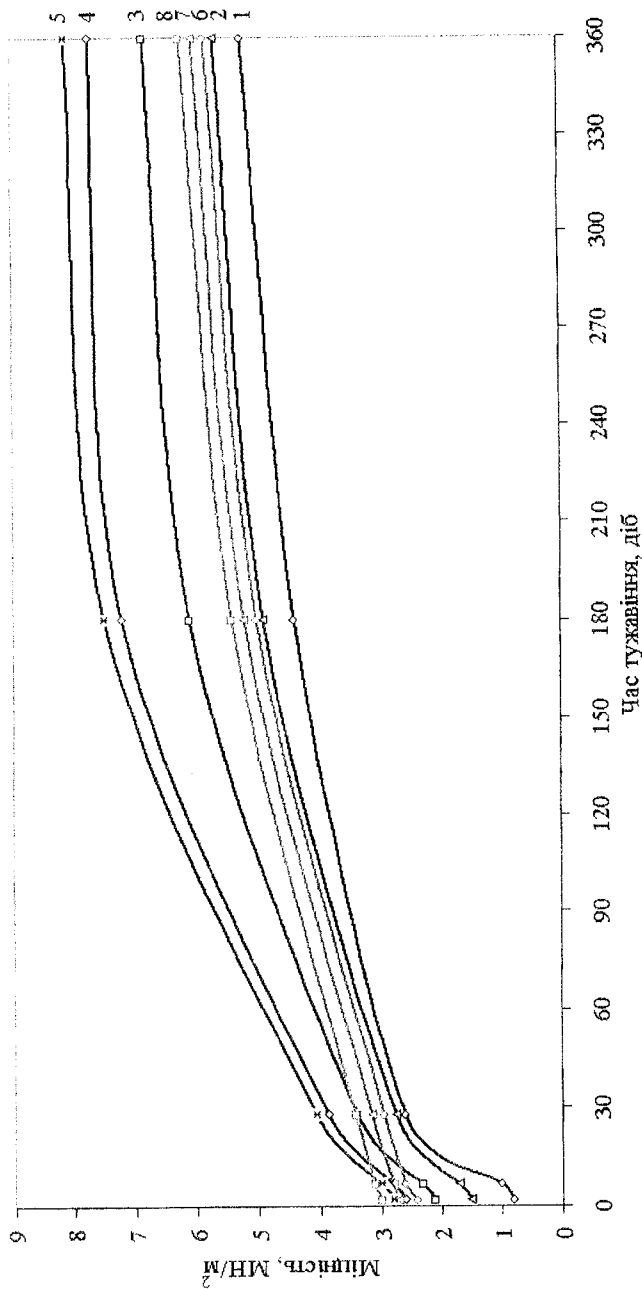


Рис. 3.2. Міцність при стисненні золотового і цементно-доломітового каменю:
 1, 2, 3, 4, 5 - ЗВ:ЗК відповідно 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, В/С = 0,55;
 6, 7, 8 - ПЦПІ-100:ДМН відповідно 30:70, В/С = 0,57, 40:60, 50:50, В/С = 0,56;
 умови тужавіння: температура 324 К, тиск 20 МПа

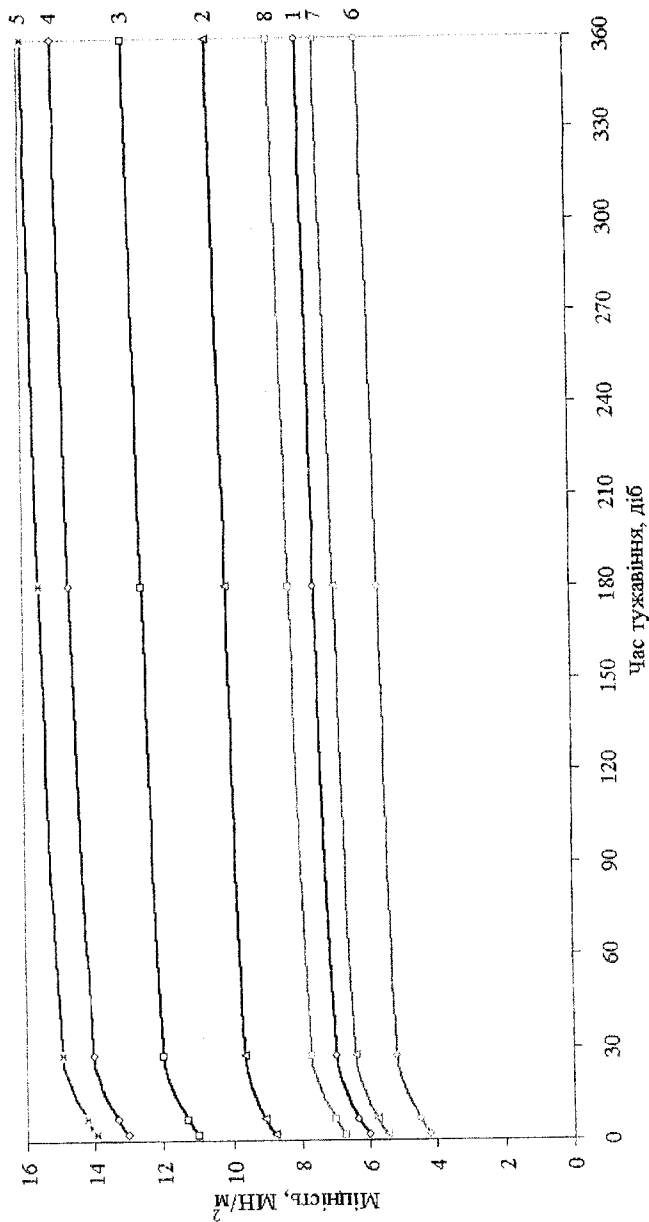


Рис. 3.3 Міцність при стисненні залізобетону і цементно-доломітового каменю:
 1, 2, 3, 4, 5 - ЗВ:ЗК відповідно 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, В/С = 0,55;
 6, 7, 8 - ШЦП-100:ДМН відповідно 30:70, В/С = 0,57, 40:60, 50:50, В/С = 0,56,
 умови тижавіння: температура 348 К, тиск 30 МПа

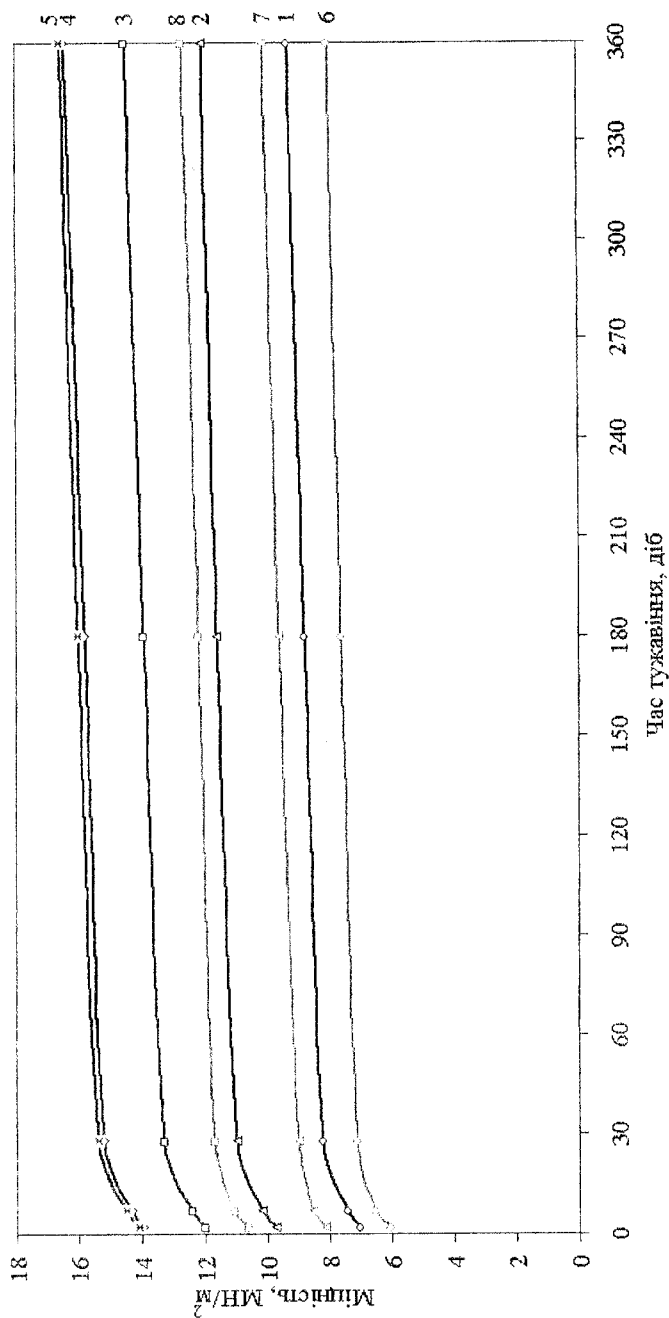


Рис. 3.4. Міцність при стисненні жовтого і цементно-доломітового каменю:

1, 2, 3, 4, 5 - ЗВ:ЗК відповідно 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, В/С = 0,55;

6, 7, 8 - ПЦПТ-100:ДМН відповідно 30:70, В/С = 0,57, 40:60, 50:50, В/С = 0,56;

умови тужавління: температура 373 К, тиск 40 МПа

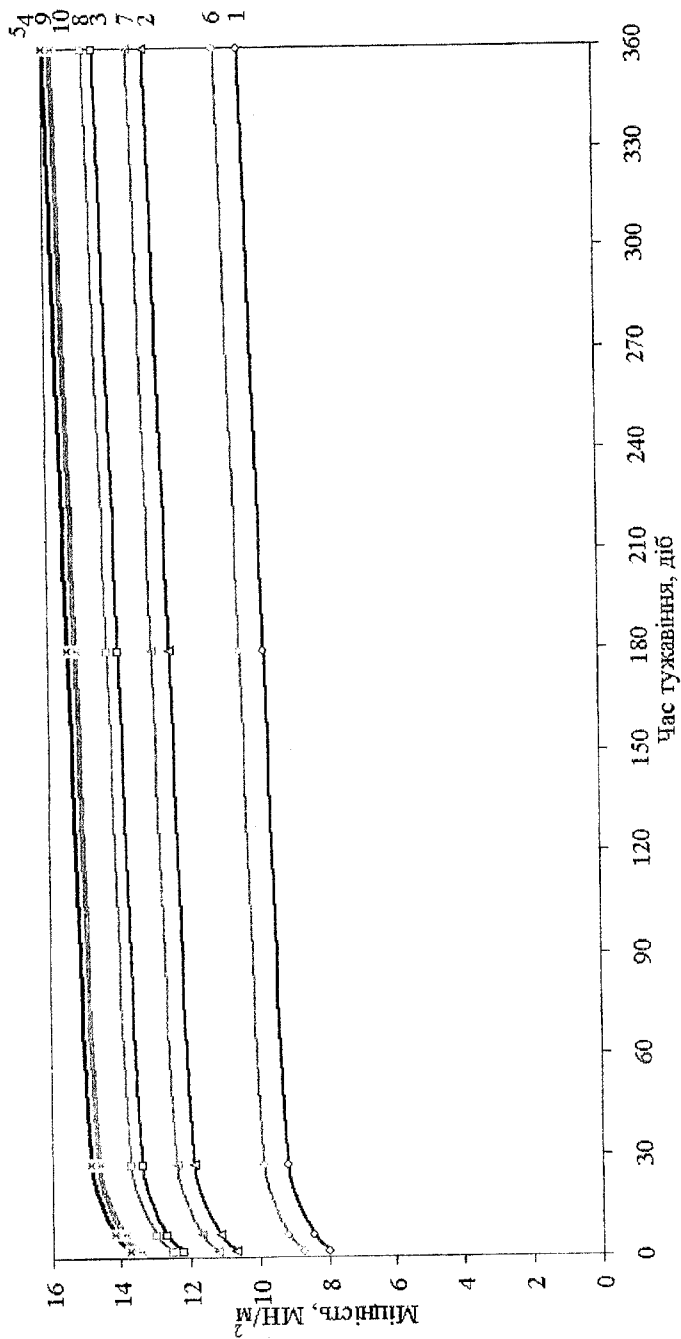


Рис. 3.5. Міцність при стисненні золотового каменю:

1, 2, 3, 4, 5 - ЗВ:ЗК відповідно 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, В/С = 0,55;

умови тужавіння: температура 393 К, тиск 50 МПа;

6, 7, 8, 9, 10 - ЗВ:ЗК відповідно 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, В/С = 0,55;

умови тужавіння: температура 433 К, тиск 60 МПа

Слід відзначити, що ЗС і ЦДС мають низькі показники міцності на ранніх стадіях тужавіння при температурах гідратації, менших від 348 К, тому необхідно підходити досить обережно до їх вибору і використання при кріпленні свердловин, які мають високонапірні газові пласти.

В інтервалі температур 373 – 433 К інтенсифікуються процеси гідратації і твердіння золотого в'язучого і зразки швидко набирають міцність. Набір основного значення міцності для всіх складів цементного каменю досягається на сьому добу твердіння. Потім відбувається деякий спад інтенсивності набору міцності, викликаний, можливо, фазовими переходами продуктів гідратації – перекристалізацією низькоосновного гідросилікату кальцію $CSH(B)$ і гідромоноссульфоалюмінату кальцію. В подальшому міцність стабілізується за рахунок новоутворених низькоосновних гідросилікатів кальцію гіроліту, тобермориту, афвіліту й ксонотліту та утворення мінералу гідросульфоалюмінатного ряду – гідрогранату складу C_3ASH_4 .

Таким чином, вивчення впливу тривалості зберігання зразків, які твердіють у різних гідробаротермальних умовах, на механічну міцність дає підстави вважати ЗС і ЦДС тампонажними матеріалами, що забезпечують надійне розмежування продуктивних горизонтів у глибоких нафтових та газових свердловинах у температурних інтервалах відповідно 323 – 433 К та 323 – 373 К.

Винятком для використання ЗС і ЦДС є встановлення цементних мостів при забурюванні нових стовбурів, установлення мостів при наступному спуску випробовувача пластів, а також установлення невеликих мостів при високих пластових тисках газу або рідини, де потрібна велика початкова міцність каменю.

3.2.2. Газопроникність цементного каменю і міцність його зчеплення з обсадними трубами

Низька проникність тампонажного каменю для рідин і газів є одним з основних показників, який визначає можливість використання його як ізолюючого матеріалу в свердловині. Проникність для рідин та газів залежить від наявності в цементному камені зв'язаної системи пор [1].

Деякі дослідники [152] вважають, що більш суттєвими (ніж міцність) критеріями, котрі визначають якість тампонажного цементу як ізолюючого матеріалу могли б бути проникність і ступінь корозійної стійкості тампонажного каменю. Проникність каменю залежить від низки факторів, серед яких найбільш важливими є структура тампонажного матеріалу, водоцементне відношення, умови (температура, тиск) і терміни твердіння. Суттєво впливає хімічний склад вод, які контактують з твердіючим та затверділим тампонажним матеріалом.

Сьогодні не існує визначеної нормативної величини для проникності, проте деякими авторами висловлюється думка, що проникність тампонажного каменю до 2 – 4 мД ($\text{мкм}^2 \times 10^{-3}$) не може бути причиною обводнення свердловин і перетоку газу [137].

На рисунках 3.6, 3.7 показано динаміку газопроникності зразків золотого і цементно-доломітового каменю різних складів, залежно від часу та умов твердіння, досліджену протягом чотирьох повторних дослідів. Зразки золотого й цементно-доломітового каменю з оптимальним співвідношенням інгредієнтів мають низьку газопроникність відповідно $0,08 - 2,00 \text{ мкм}^2 \times 10^{-3}$ і $0,2 - 0,75 \text{ мкм}^2 \times 10^{-3}$. Причому з підвищенням температури і часу твердіння газопроникність знижується.

Ефективна пористість (по газу), яка характеризує кількість сполучених пор у зразку, для оптимальних ЗС з В/С = 0,55 перебуває в межах 35 – 37%, для оптимальних ЦДС при В/С = 0,56 – у межах 32 – 34%.

Отже, величина газопроникності та ефективної пористості як золотого, так і цементно-доломітового каменю невелика, що вказує на його щільну структуру. Ущільнення структур відбувається внаслідок кольматації порового простору каменю дрібнокристалічними продуктами гідратації, що сприяє підвищенню їх ізолюючої здатності й добре узгоджується з максимальною міцністю зразків цих складів ЗС і ЦДС.

При значному відхиленні золотих і цементно-доломітових складів від оптимального, ефективна пористість зростає до 40 – 45% і збільшується газопроникність каменю. Структурі з меншою щільністю відповідає менша міцність зразків.

З практики відомо, що однією з основних причин обводнення свердловин є нещільний контакт цементного каменю з обсадними трубами і гірськими породами. Підвищити якість контакту можна шляхом використання тампонажних цементів, які розширюються при твердінні. За даними Гераніна М.П., Ломоносова В.В., Чжао П.Х. [55], газопроникність контакту з глинистою обмежувальною поверхнею в тампонажного цементу, який розширюється при твердінні, приблизно в тисячу разів нижча, ніж у звичайного портландцементу.

Якість зчеплення тампонажного каменю з обмежувальними поверхнями залежить від багатьох факторів, але в першу чергу визначається складом тампонажної суміші й температурою навколишнього середовища. Тиск також впливає на якість зчеплення [153].

Журавльовим В.Ф. і Штейнером М.М. за допомогою рентгенофазового аналізу встановлено, що в контактуючому шарі цементу з металом обсадних труб відбуваються реакції, які супроводжуються утворенням напівкальцієвого фериту, завдяки ущільненню й старінню котрого з часом якість зчеплення підвищується [154].

На рисунках 3.8, 3.9 наведено залежність сили зчеплення золотого і цементно-доломітового каменю з металом обсадних труб залежно від температури та часу тужавіння. На основі результатів досліджень можна зробити висновки, що з підвищенням температури автоклавування до 348 К

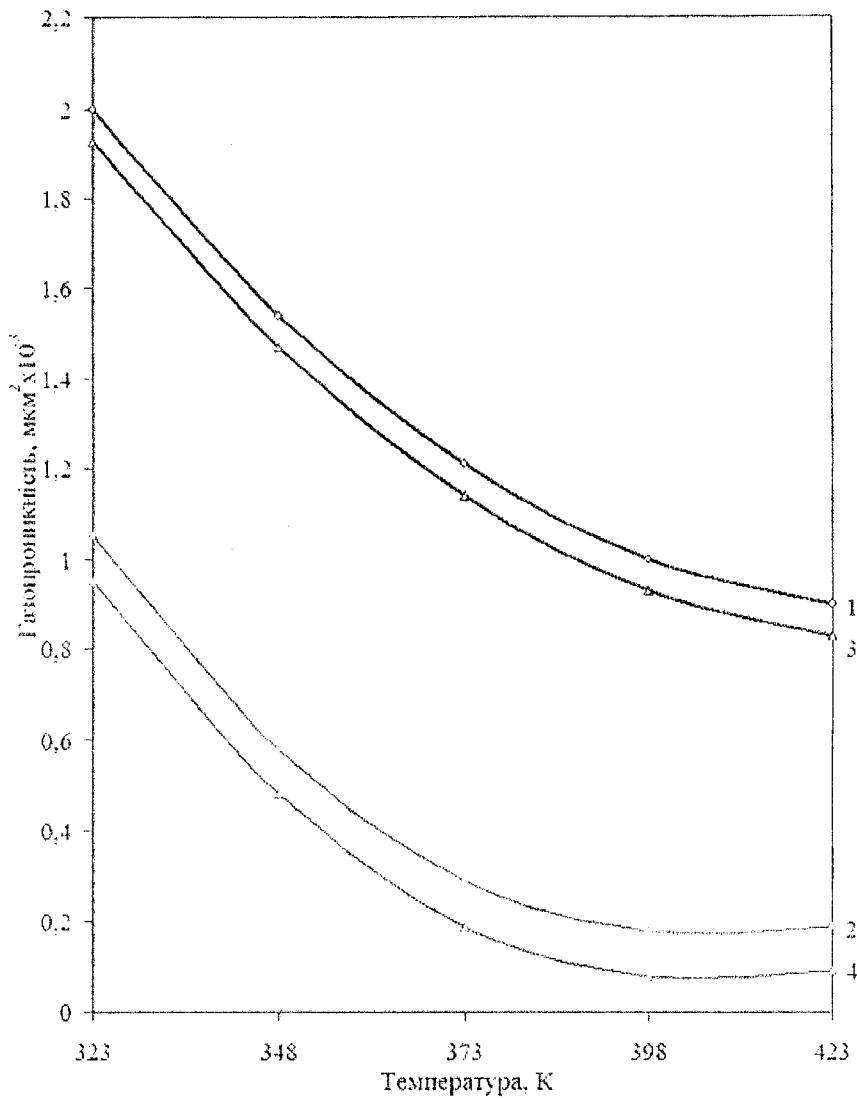


Рис. 3.6. Залежність газопроникності золотого каменю від температури і часу автоклавування:

1, 3 - ЗВ:ЗК - 30:70 мас. часток %;

2, 4 - ЗВ:ЗК - 50:50 мас. часток %;

1, 2 - час тужавіння 2 доби;

3, 4 - час тужавіння 7 діб

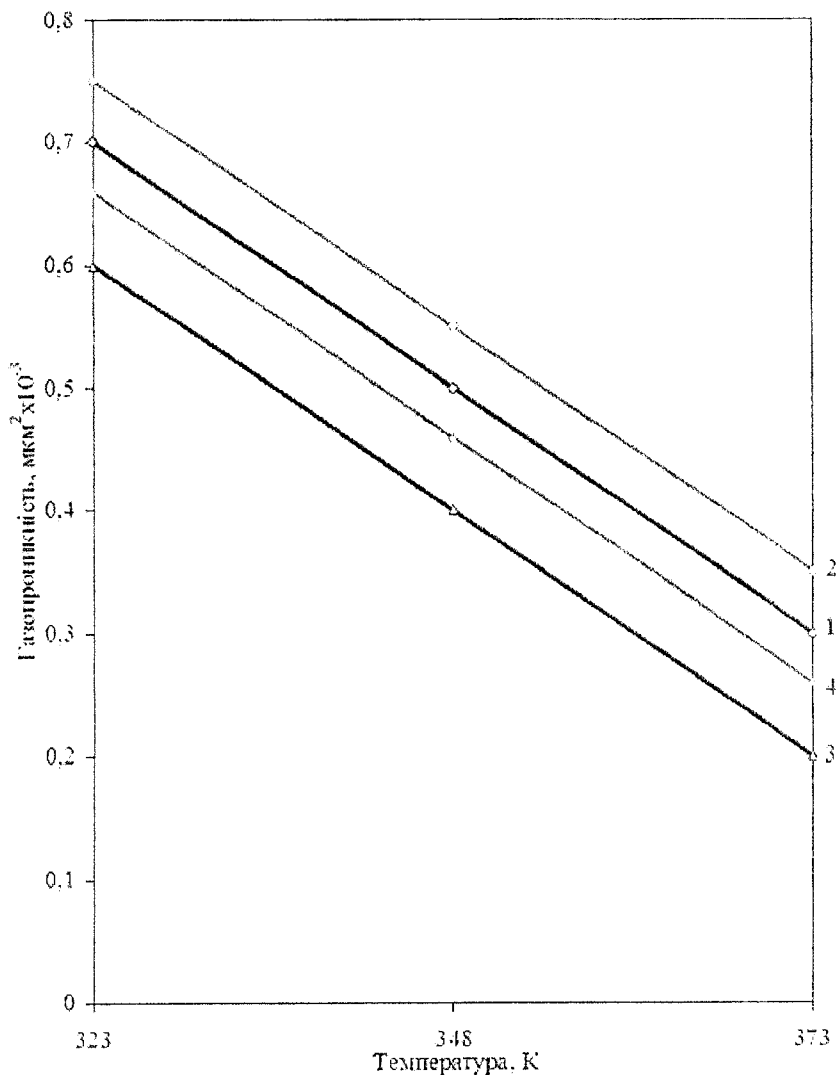


Рис. 3.7. Залежність газопроникності цементно-доломітового каменю від температури і часу автоклавовання:

1, 3 - ПЦП-100; ДМН-50:50 мас. часток %;

2, 4 - ПЦП-100; ДМН-40:60 мас. часток %;

1, 2 - час тужавіння 2 доби;

3, 4 - час тужавіння 7 дб

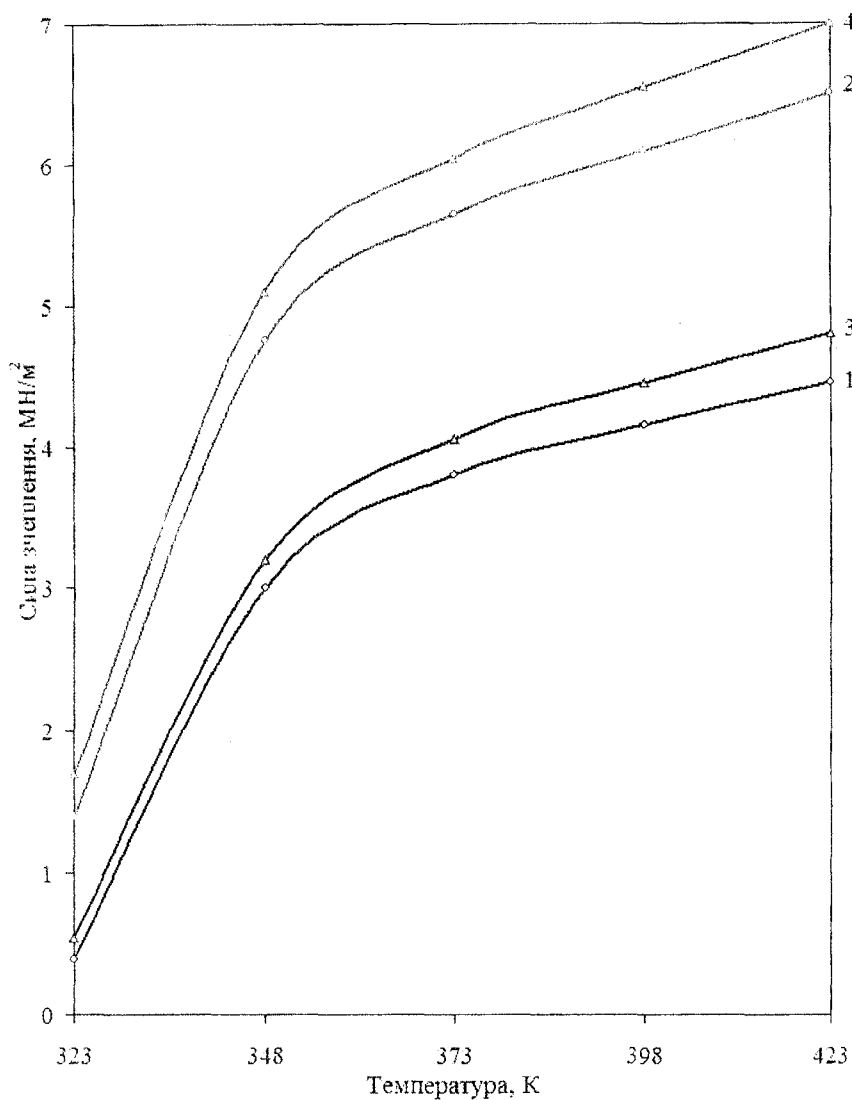


Рис. 3.8. Залежність сили зчеплення золотого каменю з металом від температури і часу автоклавування:

- 1, 3 - ЗВ:ЗК - 30:70 мас. часток %;
- 2, 4 - ЗВ:ЗК - 50:50 мас. часток %;
- 1, 2 - час тужавіння 2 доби;
- 3, 4 - час тужавіння 7 діб

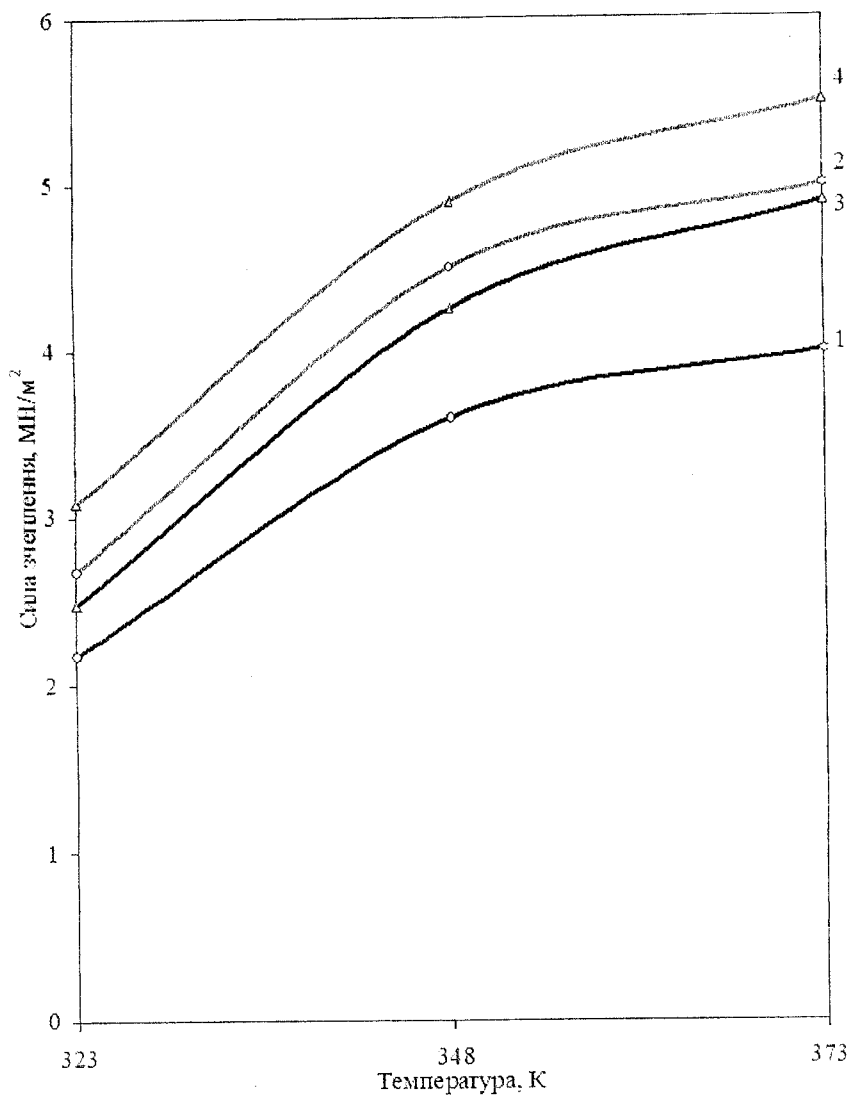


Рис. 3.9. Залежність сили зчеплення цементно-доломітового каменю з металом від температури і часу автоклавування:

- 1, 3 - ПЦТІ-100:ДМН - 50:50 мас. часток %;
- 2, 4 - ПЦТІ-100:ДМН - 40:60 мас. часток %;
- 1, 2 - час тижавіння 2 доби;
- 3, 4 - час тижавіння 7 днів

величина міцності зчеплення зольного й цементно-доломітового каменю з металом обсадних труб підвищується, а в температурному інтервалі до 373 К і вище вона стабілізується; із збільшенням часу твердіння міцність зчеплення також збільшується. ЗС складу ЗВ:ЗК – 50:50 мас. часток % і ЦДС складу ПЦТІ–100:ДМН – 40:60 мас. часток % забезпечують більш міцний контакт каменю з металом при різних режимах автоклавування.

3.2.3. Корозійна стійкість

Захист тампонажного каменю від корозійної дії високомінералізованих пластових вод є складною задачею. Використання захисних покриттів тут неможливе, а спеціальне збільшення густини тампонажного каменю для антикорозійного захисту технологічно складне, тому ці методи найбільш часто застосовують лише для захисту портландцементного бетону наземних споруд. Між тим у свердловинах зустрічаються пластові води значно агресивніші, ніж природні середовища на поверхні, дія яких на відносно тонке цементне кільце більш вразлива у порівнянні з елементами наземних гідротехнічних споруд. Тому при проведенні тампонажних робіт як практично єдину умову захисту цементного каменю розглядають використання цементів з підвищеною корозійною стійкістю.

Складність фізико-хімічних явищ і різноманітність факторів, які впливають на інтенсивність руйнування матеріалів у природних умовах, робить проблему вивчення корозії тампонажного каменю однією з найскладніших. Основними агресивними середовищами, в котрих відбувається інтенсивне руйнування тампонажного каменю, є пластові води, що містять сульфат-іони, іони магнію та кислі води нафтових родовищ [155]. За видами агресивних природних вод це в основному збігається з класифікацією Кінда В.В., але він додатково виділяє вилужувальну агресивність, притаманну м'яким водам [131].

Дослідники Луценко Н.А. та Образцов О.І. вважають, що найбільшу дію на цементний камінь спричиняють такі види корозії, як сульфатна, магнезіальна і корозія знелуження [137].

Швидкість корозійних процесів залежить від багатьох факторів. Концентрація агресивного агента не однозначно впливає на швидкість корозії, та в більшості випадків з підвищенням концентрації корозія прискорюється. Для деяких агресивних середовищ, наприклад сульфатів, існують граничні концентрації, нижче від яких корозія не відбувається. Величина граничних концентрацій залежить від багатьох зовнішніх факторів. Важливу роль тут відіграє наявність інших речовин, у тому числі тих, які мають власну агресивність. Наприклад, хлориди можуть ослаблювати агресивність сульфатів. Температура прискорює більшість корозійних процесів, за винятком сульфатоалюмінієвої корозії, яка припиняється при температурі, вищій ніж 273 К. Тиск також прискорює корозію, якщо процеси корозії супроводжуються молекулярною контракцією [1].

Проникність тампонажного каменю для більшості корозійних процесів – важливий фактор, який пришвидшує корозію. Але при осмотичному механізмі корозійне руйнування настає лише після втрати тампонажним каменем гідравлічної проникності. Механічне напруження також пришвидшує корозію [1].

З метою скорочення часу випробування корозійної стійкості ЗС та ЦДС ми орієнтувались на максимальні концентрації агресивних розчинів, які трапляються на практиці в межах ДДз [129]. Такими розчинами є 4,0% розчин хлористого магнію і 5,0% розчин сульфату магнію. Крім того, зразки цементного каменю випробовувались при зберіганні у дистильованій воді для вивчення корозії знелуження.

Корозійна стійкість тампонажного каменю оцінювалась за коефіцієнтом корозійної стійкості. У таблиці 3.6 наведено дані та графіки зміни коефіцієнта корозійної стійкості золоних і цементно-доломітових зразків в різних агресивних середовищах залежно від тривалості зберігання. Тампонажний матеріал уважається таким, що витримував випробування на корозійну стійкість, якщо протягом року витримування в агресивному середовищі зразки не мають зовнішніх ознак пошкодження (розпушення поверхні, відшарування, розтріскування, деформація), а коефіцієнт стійкості $K_c \geq 0,85$ у будь-який момент випробування [29, 73].

Корозійні процеси, які проходили в зразках, при зберіганні у різноманітних агресивних середовищах, розглядають для кожного середовища окремо.

Корозійні процеси, що відбуваються при зберіганні золоних і цементно-доломітових зразків у дистильованій воді

Дистильована вода чинить на цементі та бетони вилужувальну дію. Корозія вилужування відбувається внаслідок здатності продуктів гідратації мінералів цементу до гідролізу і поступового вимивання з каменю. Більшість хімічних сполук у цементному камені стійкі при $pH > 11$ та в присутності певної концентрації іонів кальцію. За відсутності хімічної агресії необхідне значення pH і концентрація іонів кальцію забезпечуються наявністю в порах зануреного у воду цементного каменю й біля його поверхні насиченого розчину гідроксиду кальцію, що утворюється внаслідок його виділення у процесі гідролізу. Проте поновлення прісної або м'якої води на поверхні цементного каменю достатнє для повільного його руйнування внаслідок поступового вимивання $Ca(OH)_2$ і подальшого руйнування інших сполук [1]. В результаті порушується хімічна рівновага між складовими тампонажного каменю й поровою рідиною, останні піддаються ступеневому гідролізу, що веде до руйнування зразків. При цьому чим вища концентрація вапна у порах цементного каменю, тим більша, за інших рівних умов, швидкість вилужування. Низькоосновні цементі мають меншу рівноважну розчинність, ніж високоосновні, тому при введенні до складу цементу активних мінеральних домішок, які зв'язують вапно, вилужування зменшу-

Таблиця 3.6 – Корозійна стійкість золотого і цементно-доломітового каменю в агресивних середовищах

Середовище зберігання	Термін зберігання, діб														
	30			90			180			270			360		
	міцність, МН/м ²		K _c	міцність, МН/м ²		K _c	міцність, МН/м ²		K _c	міцність, МН/м ²		K _c	міцність, МН/м ²		K _c
	R _c	R ₀		R _c	R ₀		R _c	R ₀		R _c	R ₀		R _c	R ₀	
ЗС (50:50 мас. часток %, В/С = 0,55)															
Дистильована вода	12,1	12,0	1,01	12,1	12,2	0,99	12,3	12,5	0,98	12,3	12,7	0,97	12,5	12,9	0,97
4,0 % розчин MgCl ₂	12,1	12,0	1,01	12,2	12,2	1,00	11,8	12,5	0,94	11,0	12,7	0,87	11,2	12,9	0,87
5,0 % розчин MgSO ₄	10,6	12,0	0,88	10,7	12,2	0,88	11,0	12,5	0,88	11,3	12,7	0,89	11,2	12,9	0,87
ЦДС (50:50 мас. часток %, В/С = 0,56)															
Дистильована вода	7,6	7,7	0,99	7,8	8,0	0,98	8,0	8,3	0,96	8,0	8,5	0,94	8,2	8,7	0,94
4,0 % розчин MgCl ₂	6,6	7,7	0,86	7,0	8,0	0,87	7,3	8,3	0,88	7,65	8,5	0,90	7,8	8,7	0,90
5,0 % розчин MgSO ₄	6,8	7,7	0,88	7,1	8,0	0,89	7,5	8,3	0,90	7,7	8,5	0,91	8,0	8,7	0,92

Примітки: 1. Умови випробування: температура 348 К, тиск атмосферний.

2. R_c, R₀ – міцність при стисненні відповідно в агресивному модельному середовищі та дистильованій воді.

ється. Причому з підвищенням питомої поверхні кремнеземистої домішки ступінь розчинності цементуючих сполук значно зменшується.

Аналогічні явища спостерігаються при дії м'якої дистильованої води на золів й цементно-доломітові зразки. Коефіцієнт стійкості досліджуваних золівих і цементно-доломітових зразків у перший місяць зберігання в агресивному модельному середовищі дещо більший, у дистильованій воді дещо менший від одиниці внаслідок корозії вилуговування (табл. 3.6). У процесі подальшого зберігання золівих та цементно-доломітових зразків знижуються коефіцієнти стійкості золівих і цементно-доломітових зразків.

Хімічно стійкі гідрогранати кальцію і гідросилікати магнію слабо піддаються дії корозії вилуговування. Це пояснюється дуже низькою розчинністю гідроксиду магнію, яка за нормальних умов дорівнює 0,9 мг/л, а гідроксиду кальцію в аналогічних умовах – 1130 мг/л [156], тобто більша, ніж в 1000 разів.

Таким чином, підвищену корозійну стійкість ЗС і ЦДС (коефіцієнти стійкості через 360 діб відповідно 0,97 і 0,94) у м'яких водах можна пояснити відсутністю вільного вапна в продуктах гідратації, наявністю низькоосновних гідросилікатів кальцію і магнію, гідрогранатів кальцію, тобто сполук, які мають найменшу константу швидкості розчинення по відношенню до інших гідратних фаз.

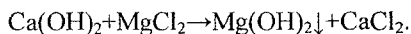
Корозія в 4,0% розчині хлористого магнію

У хлормагнієвих водах має місце магнезіальна корозія. Її небезпека полягає в утворенні $Mg(OH)_2$, який проявляє розширювальні властивості, але не має в'язучих властивостей [29]. Коефіцієнт корозійної стійкості зразків портландцементу в розчині хлористого магнію в початковий період зберігання підвищується, а далі з часом різко падає [130]. Це викликано тим, що у в'язучих на основі портландцементу залишається значна кількість непрореагованого вапна й утворюються високоосновні гідросилікати кальцію, які мають підвищену розчинність. Зразки, багаті на вапно, піддаються відносно повільному руйнуванню під дією агресивних іонів, оскільки на початку хлористий магній реагує з гідроксильною групою $Ca(OH)_2$, утворюючи важкорозчинні сполуки $Mg(OH)_2$. Зниження концентрації $Ca(OH)_2$ викликає розпад гідросилікатів кальцію з утворенням недостаючої для встановлення хімічної рівноваги кількості $Ca(OH)_2$, при цьому зразки каменю швидко руйнуються.

Деякі вчені вважають недопустимим використання полегшених цементних розчинів з активними мінеральними домішками в середовищах, які містять значні концентрації іонів магнію, оскільки введення в тампонажні композиції кремнеземистих домішок зменшує вміст вапна і знижує магнезіальну стійкість в'язучих пропорційно кількості активної домішки [157].

При зберіганні золівих зразків каменю в 4% розчині хлористого магнію протягом першого місяця коефіцієнт корозійної стійкості зростає, але потім починає знижуватись (табл. 3.6). Зниження стійкості зразків викликано

розвитком магнезіальної корозії, яка проявляється у взаємодії катіонів Mg^{2+} з розчиненим вапном за схемою [1]:



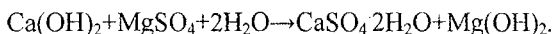
Концентрація вапна підтримується дуже високою внаслідок вилугування його з гідроксидів кальцію, що супроводжується швидким розпадом останнього. Вилугуванню вапна сприяє утворення легкорозчинного $CaCl_2$, наявність якого в розчині значно пришвидшує вимивання вапна із золоних та цементно-доломітових зразків [158]. Після 270 діб зберігання золоних зразків коефіцієнт корозійної стійкості стабілізується і через 360 діб становить 0,87.

При зберіганні цементно-доломітових зразків каменю в 4 % розчині хлористого магнію, на відміну від золоних зразків, протягом першого місяця коефіцієнт корозійної стійкості помітно падає і становить 0,86. Зниження стійкості викликано розвитком магнезіальної корозії, яка проявляється взаємодією катіонів Mg^{2+} з розчиненим вапном. Але в подальшому коефіцієнт корозійної стійкості збільшується і на 360-у добу зберігання зразків досягає 0,90.

Високу корозійну стійкість золоних і цементно-доломітових зразків можна пояснити тим, що в продуктах гідратації, крім гідроксиду кальцію, високоосновних та низькоосновних гідросилікатів, утворюються хімічно стійкі гідрогранати (в ЗС), які не піддаються магнезіальній корозії, оскільки обмінні реакції між цими сполуками та іонами магнію магнезіальних середовищ, неможливі.

Корозія в 5,0% розчині сульфату магнію

У розчині сульфату магнію, поряд з магнезіальною, відбувається сульфатна корозія як один із видів кристалізаційної корозії. Ця корозія викликана проникненням у пори цементного каменю іонів SO_4^{2-} , які реагують з іонами Ca^{2+} , розчиненими в поровій воді, з утворенням двоводного гіпсу за схемою



Перехід гідрату оксиду кальцію в гіпс більше ніж у два рази збільшує об'єм твердої речовини, бо молекулярні об'єми $Ca(OH)_2$ і $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ становлять відповідно 33,2 і 74,3 $см^3$. Внаслідок цього відбувається розширення й руйнування цементного каменю [137].

При взаємодії гіпсу з високоосновними алюмінатами кальцію відбувається сульфоалюмінатна корозія. При цьому катіони кальцію надходять унаслідок розчинення $Ca(OH)_2$, а аніони SO_4^{2-} – з омиваючої цемент води. Таким чином, замість однієї молекули C_3AH_6 із загальним молекулярним об'ємом 150,12 $см^3$ і трьох молекул $Ca(OH)_2$ із загальним молекулярним об'ємом 99,69 $см^3$ утворюється одна молекула гідросульфоалюмінату кальцію з молекулярним об'ємом 715,11 $см^3$.

Внаслідок цієї реакції об'єм твердої фази збільшується в 2,86 разу, від чого в тілі каменю виникають кристалізаційні напруження, які викликають його розтріскування та руйнування [137].

При зберіганні зразків каменю із ЗС і ЦДС у 5% розчині сірчанокислоного магнію протягом першого місяця коефіцієнт корозійної стійкості падає, але потім він стабілізується, а в ЦДС починає зростати і через 360 діб становить відповідно 0,87 і 0,92 (табл. 3.6), що дає змогу використовувати ЗС і ЦДС для кріплення свердловин, де пластові води вміщують велику кількість сульфату магнію.

Данюшевський В.С. вважає, що в середовищі $MgSO_4$ не відбувається порушення процесів твердіння такою мірою, як у середовищі хлористого магнію [25]. Це пояснюється тим, що паралельно з магнезіальною, проходить гіпсова корозія зразків, яка не може суттєво загрожувати цілісності каменю, оскільки термодинамічні розрахунки й дослідження [159] показують, що при підвищених температурах, особливо за наявності в розчині іонів магнію, гіпс нестійкий і замість нього утворюється напівводний гіпс або ангідрит, кристалізація яких супроводжується меншим збільшенням об'єму, ніж у гіпсу.

Куатбаєв К. вважає, що внаслідок взаємодії гідратних складових каменю з агресивним середовищем на границі фаз виникає захисна плівка, яка залежно від співвідношення об'ємів утворених продуктів реакції та лужності вступаючих в реакцію речовин має різну густину [160]. Ця плівка, що складається із суміші гіпсу, $Mg(OH)_2$ і гелю SiO_2 сповільнює або, в окремих випадках, унеможливує гетерогенні реакції між іонами цементуючих речовин та рідких агресивних середовищ. Але це відбувається лише в тому випадку, коли плівка має щільну структуру, а при взаємодії $MgSO_4$ з тоберморитовою групою структура плівки пориста й через неї можуть вільно дифундувати іони низькоосновних гідросилікатів і взаємодіючих розчинів. При цьому золіві та цементно-доломітові зразки могли б зруйнуватись у короткі терміни, але цього не відбувається. Це пояснюється наявністю гідросилікатів магнію в продуктах гідратації й утворенням нових сполук окисульфатів магнію типу комплексного гідрату $MgSO_4 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$, який у подальшому перетворюється в $MgSO_4 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$. На можливість утворення окисульфатів магнію при зберіганні зразків у середовищі $MgSO_4$ вказує кілька авторів [25, 161].

Отже, зразки ЗС і ЦДС достатньо стійкі в середовищі $MgSO_4$, що дозволяє використовувати їх для кріплення свердловин з пластовими водами, які вміщують велику кількість сульфату магнію.

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЯ ЦЕМЕНТУВАННЯ СВЕРДЛОВИН ТАМПОНАЖНИМИ МАТЕРІАЛАМИ НА ОСНОВІ ЗОЛОВИХ І ЦЕМЕНТНО-ДОЛОМІТОВИХ СУМІШЕЙ, ЩО РОЗШИРЮЮТЬСЯ ПРИ ТВЕРДІННІ

4.1. Технологія приготування тампонажних сумішей і їх зберігання на складах сипучих матеріалів

Виготовлення композиційних тампонажних матеріалів на цементних заводах в умовах України є економічно недоцільним, оскільки разові потреби, що виникають у процесі цементування свердловин, є на порядок нижчими за мінімальний технічно доцільний обсяг заводської партії. Тому доцільно організувати приготування сухих тампонажних сумішей у необхідних кількостях за допомогою змішувальних блоків на базах виробничого обслуговування бурових підприємств, які дають можливість виготовляти якісні тампонажні суміші за мінімальних енергетичних і капітальних затрат [162]. У процесі приготування технологічно необхідної ЗС чи ЦДС, залежно від наявності необхідного обладнання, використовують так званий “сухий” спосіб приготування, який дає можливість використовувати три варіанти приготування тампонажної суміші:

а) підготовка суміші здійснюється у механізованих складах сипучих матеріалів з використанням БПТС для приготування сухих тампонажних сумішей;

б) якщо БПТС відсутній, підготовка сухої суміші на механізованих складах здійснюється з використанням двох ЦЗМ СМН–20. За цим методом одна цементозмішувальна машина завантажується розрахунковою кількістю ЗВ, інша – ЗК, або відповідно ПЦПІ–100 і ДМН. Для контролю кількості завантаженого матеріалу обидві змішувальні машини зважують. Потім машини СМН–20 підключають до забірної пристрою пневмонавантажувача складу сипучих матеріалів і одночасно починають розвантаження. При розвантаженні передавальні числа коробок передач обох ЦЗМ мають бути однаковими, числа обертів двигунів змішувальних машин розраховують окремо для кожного виду суміші (табл. 4.1). За допомогою пневмонавантажувача суміш подають у силоси для зберігання сипучих матеріалів або безпосередньо у цементовози;

в) підготовку сухої суміші заданої рецептури здійснюють безпосередньо на буровій в ЦЗМ шляхом одночасного завантаження змішувача двома цементовозами, завантаженими відповідною кількістю ЗВ і ЗК, або ПЦПІ–100 і ДМН. Для підвищення якості змішування компонентів тампонажної суміші проводять перетарювання її з однієї змішувальної машини в іншу протягом трьох циклів.

Таблиця 4.1 – Вихідні параметри та режим приготування ЗС і ЦДС за допомогою ЦЗМ

Параметри	Склад тампоної суміші, мас. часток %													
	ЗК (ЗВ:ЗК)						ЦДС (ПЦПІ–100:ДМН)							
	ЗК _к			ЗК _н			30:70			30:70				
	70:30	50:50	30:70	70:30	50:50	30:70	70:30	50:50	30:70	70:30	50:50	30:70	40:60	50:50
Насипна маса ЗВ (ПЦПІ–100), кг/м ³	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1400	1400	1400
Насипна маса ЗК (ДМН), кг/м ³	1130	1130	1130	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1414	1414	1414
Кількість ЗВ (ПЦПІ–100) в суміші, кг	28000	20000	12000	28000	20000	12000	28000	20000	12000	28000	20000	16000	16000	20000
Кількість ЗК (ДМН) в суміші, кг	12000	20000	28000	12000	20000	28000	12000	20000	28000	12000	20000	24000	24000	20000
Об'єм ЗВ (ПЦПІ–100) в суміші, м ³	23,33	16,67	10,00	23,33	16,67	10,00	23,33	16,67	10,00	23,33	16,67	11,43	11,43	14,29
Об'єм ЗК (ДМН) в суміші, м ³	10,62	17,70	24,78	6,67	11,11	15,56	6,67	11,11	15,56	6,67	11,11	19,80	16,97	14,14
Відношення об'ємів ЗВ і ЗК (ПЦПІ–100 та ДМН) в суміші (відношення частот обергання шнеків ЦЗМ завантажених ЗВ і ЗК (ПЦПІ–100 та ДМН))	2,20	0,94	0,40	3,50	1,50	0,64	3,50	1,50	0,64	3,50	1,50	0,43	0,67	1,01
Режим роботи двигуна ЦЗМ, завантаженої ЗВ (ПЦПІ–100): передача частота обергання, с ⁻¹	3 20,48	1 16,67	1 16,67	3 32,58	1 25,00	1 16,67	3 32,58	1 25,00	1 16,67	1 16,67	1 16,67	1 16,67	1 16,67	1 16,83
Режим роботи двигуна ЦЗМ, завантаженої ЗК (ДМН): передача частота обергання, с ⁻¹	1 16,67	1 17,73	3 23,28	1 16,67	1 16,67	1 26,05	1 16,67	1 16,67	1 26,05	3 21,65	1 24,88	1 21,65	1 24,88	1 16,67

Якщо приготування тампонажної суміші відбувається на механізованих складах сипучих матеріалів, додатковий процес перемішування відбувається протягом усього циклу підготовчих робіт: розвантаження тампонажної суміші в силоси, завантаження суміші в цементовози для транспортування на бурову, перевантажування в ЦЗМ на буровій.

На відміну від гідравлічно активних ЦДС, ЗС тампонажні суміші мають низьку гідравлічну активність. У нормальних умовах вони не злежуються і не утворюють зцементованих грудок, тому такі тампонажні матеріали можна зберігати не лише в герметичних бункерах на механізованих складах сипучих матеріалів, але й під навісом, захищеним від прямого попадання вологи.

4.2. Приготування тампонажних розчинів та їх закачування в свердловину

Тампонажну суміш, доставлену на бурову із складів сипучих матеріалів, безпосередньо перед приготуванням тампонажного розчину з метою усереднення необхідно два рази перетарити з цементовоза в порожню ємність. Для цього можна використати наявні на буровій резервуари, наприклад, змішувачі (6) (рис. 4.1) та цементовози.

При застосуванні сухого методу приготування тампонажної суміші додаткове перемішування відбувається у процесі замішування тампонажного розчину з використанням осереднювальної ємності (4) (рис. 4.1) та закачування його в свердловину.

Залежно від рецептури, яка застосовується, ЗС або ЦДС, наявності необхідного обладнання, на буровій, безпосередньо в процесі цементування, може використовуватись так званий “мокрий” спосіб приготування тампонажної суміші (рис. 4.2). Мокрий спосіб більш простий з технічного боку виконання. У процесі його застосування на буровій в ЦЗМ СМН–20 (7 і 8) (рис. 4.2) завантажують компоненти тампонажної суміші: в одну ЦЗМ ЗВ, в іншу – ЗК, або відповідно ПЦТІ–100 і ДМН. Потім за допомогою ЦА (11, 12) готують тампонажні розчини ЗВ і ЗК, або відповідно ПЦТІ–100 і ДМН, які закачують в осереднювальну ємність – гомогенізатор. Там відбувається перемішування і вирівнювання густини тампонажного розчину. З осереднювальної ємності тампонажний розчин через маніфольд закачують у свердловину.

4.3. Підготовка свердловини до цементування

Для забезпечення максимального витіснення промивної рідини із затрубного простору свердловини тампонажним розчином, що розширюється при твердінні, використовують комбіновану миючо-витісняючу буферну рідину, яка поєднує функції відділення промивної рідини від тампонажного розчину з миючими й очищуючими властивостями. КБР (перед закачуванням тампонажної суміші) вміщує дві порції: перша – миюча порція складається з 0,03% водного розчину сульфанола або 0,01% водного розчину НТФК, дру–

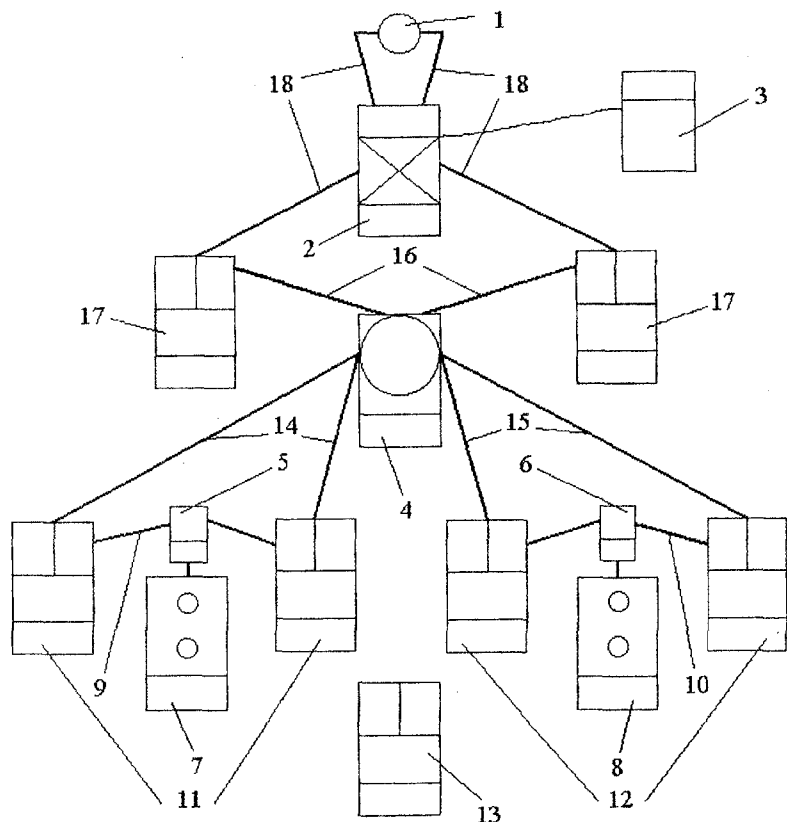


Рис. 4.2. Схема розміщення та об'язки цементувальної техніки при застосуванні "мокрого" способу приготування ЗС і ЦДС:

- 1 - цементувальна головка;
- 2 - БМ;
- 3 - СКЦ;
- 4 - осереднювальна ємність;
- 5, 6 - бачок для замішування відповідно ЗВ (ЩЦТІ-100) і ЗК (ДМН);
- 7, 8 - ЦЗМ, відповідно, з ЗВ (ЩЦТІ-100) і ЗК (ДМН);
- 9, 10 - всмоктувальна лінія відповідно для розчину ЗВ (ЩЦТІ-100) і ЗК (ДМН);
- 11, 12 - ЦА для закачування відповідно розчину ЗВ ЩЦТІ-100) і ЗК (ДМН);
- 13 - резервний ЦА;
- 14, 15 - лінія для подачі відповідно розчину ЗВ (ЩЦТІ-100) і ЗК (ДМН);
- 16 - лінія для подачі тампонажного розчину до ЦА;
- 17 - ЦА нагнітальної лінії;
- 18 - нагнітальна лінія

га – витісняюча порція складається із ЗС або ЦДС (залежно від типу тампонажного матеріалу, що використовується в процесі цементування) з підвищеним водосумішєвим відношенням, котре, як правило, приймається рівним 0,8 для зниження реологічних параметрів і поліпшення умов турбулізації. Об'єм першої порції становить 5 м^3 , другої – 0,2 – 0,5 від об'єму інтервалу цементування [163]. Визначальним критерієм при виборі необхідного об'єму другої витісняючої порції КБР є час її взаємодії із стінками свердловини, який, при заданому режимі прокачування, повинен становити не менше ніж 10 – 15 хвилин. При невеликих інтервалах цементування кількість витісняючої порції КБР приймається рівною об'єму інтервалу цементування.

Висока ефективність при використанні такої технології досягається за рахунок підвищених абразивних якостей КБР у поєднанні з її відносно низькими реологічними параметрами, що забезпечують турбулентний режим висхідного потоку в заколонному просторі й відповідно високий ступінь заміщення промивної рідини тампонажним розчином. Крім того, якщо частина витісняючої порції КБР у процесі цементування не буде заміщена тампонажним розчином, вона при твердінні утворює з тампонажним розчином однорідний камінь у заколонному просторі.

У процесі цементування потрібно створювати турбулентний режим протискування тампонажного розчину (число Рейнольдса 3000). Якщо цього досягнути неможливо, то необхідно забезпечити протискування тампонажного розчину пробковим режимом (число Рейнольдса 100). Консистенція тампонажного розчину в консистометрі при турбулентному режимі не повинна перевищувати 10 Вс, при пробковому – 30 Вс [164].

4.4. Промислове випробування і впровадження тампонажних сумішей та технології їх застосування

Упровадження ЗС і ЦДС проводилось на площах Дніпровсько-Донецької западини в двох геологорозвідувальних об'єднаннях НАК „Надра України” ДП “Полтавнафтогазгеологія” і ДП “Чернігівнафтогазгеологія” та в об'єднанні промислового буріння на нафту й газ НАК “Нафтогаз України” ДК “Укргазвидобування”.

Нафтогазоносність ДДз пов'язана з чотирма нафтогазоносними комплексами: девонським, кам'яновугільним, нижньопермським і тріасовим. Колекторами для нафти й газу є пісковики, алевроліти, рідше тріщинуваті доломіти та вапняки. Всі родовища нафти і газу ДДз багатопластові. Широко відомі масивні поклади, яскравим прикладом яких є Шебелинське родовище, де газоносні горизонти мідистих пісковиків нижньої пермі та араукаристової світи верхнього карбону утворюють єдиний великий газовий поклад, який підпирається водою [165].

На основі аналізу особливостей розміщення і формування великих та середніх родовищ у вісімдесятих роках минулого століття були вибудовані два головні напрями пошуку нових скупчень нафти й газу в ДДз:

1) у відкладах турнейсько-нижньовізейського і надсолевого девонського продуктивних комплексів, у великих антиклінальних структурах і валоподібних підняттях (Солохівсько-Диканський, Глинсько-Розбишевський, Котелевсько-Березівський вали, Більська структура);

2) у маловивчених високоперспективних зонах, у відкладах усього розрізу нижнього карбону, в малоамплітудних підняттях і неантиклінальних пастках (Срібненська, Жданівська депресії, Свиридівсько-Червонозаводська, Лисівсько-Семирянківська сідловини та ін. [166]. Тому в останні роки основний обсяг розвідувального й експлуатаційного буріння здійснювався на глибинах близько 5000 м в інтервалі температур, що перевищує 373 К, для якісного цементування яких необхідні нові тампонажні матеріали, що задовольняють підвищеним вимогам до експлуатації свердловин у цих умовах.

Промислове випробування ЗС, які розширюються при твердінні, на основі ЗВ і ЗК проводились на свердловині № 460 П'єрківської площі в ДП "Полтавнафтогазгеологія" згідно з КНД41-00032626-195-90 "Бесклинкерные расширяющиеся тампонажные составы на базе смеси основной и кислой золы. Методические указания". Свердловина бурилась у центральній частині ДДз з проектним горизонтом – турнейським ярусом нижнього карбону проектною глибиною 5850 м і мала таку фактичну конструкцію:

– кондуктор діаметром 0,426 м довжиною 203 м зацементований до гирла свердловини;

– проміжна колона діаметром 0,324 м спущена двома секціями на глибину 1977 м і зацементована до гирла, глибина стиковки секцій 1112 м;

– проміжна колона діаметром 0,245 м спущена двома секціями на глибину 4595 м; перша секція колони спущена в інтервалі 2700 – 4595 м та зацементована тампонажним матеріалом, що розширюється при твердінні, на основі ЗВ (естонських сланців) і ЗК (Курахівської ТЕС) у співвідношенні 50:50 мас. часток %.

Лабораторний аналіз тампонажного розчину проводився для умов динамічної температури у свердловині 358 К і тиску 65 МПа. При В/С = 0,60 густина тампонажного розчину становила 1520 кг/м³, розтічність – 0,25 м. Час прокачування регулювали добавкою сповільнювача НТФК у кількості 0,05 %, який становив 4 години при консистенції 13 умовних Пуаз (30 Вс). Міцність тампонажного каменю через 2 доби твердіння при вигині /стисканні становила 2,6/ 7,5 МПа.

У процесі цементування в свердловину закачано 60 м³ тампонажного розчину, підготовленого з суміші: 35,7 т ЗВ (естонських сланців) і 35,7 т ЗК (Курахівської ТЕС). Приготування тампонажної суміші на буровій здійснювалось "мокрим" способом. В осереднювальну ємність-гомогенізатор одночасно подавалася суспензія із ЗВ густиною 1650 кг/м³ та ЗК густиною

1459 кг/м³ при однаковій сумарній подачі ЦА. Густина тампонажного розчину на вході в свердловину підтримували в межах 1530 – 1550 кг/м³. Остання порція тампонажного розчину густиною 1800 кг/м³ була приготовлена з 11,8 т тампонажного портландцементу з добавкою 0,12 мас. часток % сповільнювача НТФК. Перед і після закачування тампонажного розчину у свердловину закачували по 3 м³ буферної рідини, яка складалася з 0,05% водного розчину НТФК. Як протискувальну рідину використовували промивальний розчин у кількості 97 м³ з такими параметрами: густина – 1210 кг/м³, в'язкість – 55 с, водовіддача – 7 см³/30 хв., СНЗ₁₋₁₀ – 0,3 /3,5 Па. Миттєва подача на початку протискування, при відкачуванні перших 40 м³ протискувальної рідини, становила (27 – 30)10⁻³ м³/с, потім 20·10⁻³ м³/с. Тиск у кінці протискування не перевищував 10 МПа, тиск “стоп” дорівнював 12 МПа. Процес цементування проходив без ускладнень. Через 24 години ОПЦ допускні бурильні труби були від'єднані від нижньої секції 0,245 м проміжної колони. При випробуванні колона була герметичною.

Якість зчеплення тампонажного каменю з обсадною колоною в промислових умовах оцінювалась за даними акустичного контролю цементування. Суть методу полягає у вимірюванні амплітуди заломленої хвилі, яка поширюється по обсадній колоні, та часу поширення пружних коливань. При доброму контакті цементу з трубою спостерігається низька амплітуда хвилі коливань по колоні, при поганому контакті амплітуда підвищена. Дані АКЦ свідчать про високу якість цементування свердловини (рис. 4.3).

Отже, застосування ЗС, яка розширюється при твердінні, для цементування проміжної колони забезпечило високу якість кріплення свердловини. У процесі освоєння свердловини міжколонних тисків не виявлено.

Промислове випробування тампонажних матеріалів на базі ЦДС, які розширюються при твердінні, проводились на свердловині № 120 Березівського родовища в ДП “Укрбургаз” згідно з КНД41–00032626–00–327–99 “Використання розширювальних тампонажних сумішей для цементування свердловин”. Свердловина бурилась у центральній частині ДДз у південно-східному крилі Котелевсько-Березовського валу з проектним горизонтом візейським ярусом нижнього карбону проектною глибиною 5550 м і мала таку фактичну конструкцію:

- направлення діаметром 0,630 м довжиною 5 м, зацементоване до гирла;
- кондуктор діаметром 0,426 м довжиною 252 м, зацементований до гирла свердловини;
- проміжна колона діаметром 0,324 м спущена на глибину 1998 м і зацементована до гирла;
- проміжна колона діаметром 0,245 м спущена двома секціями на глибину 4550 м і зацементована до гирла, глибина стиковки секцій 1783 м;

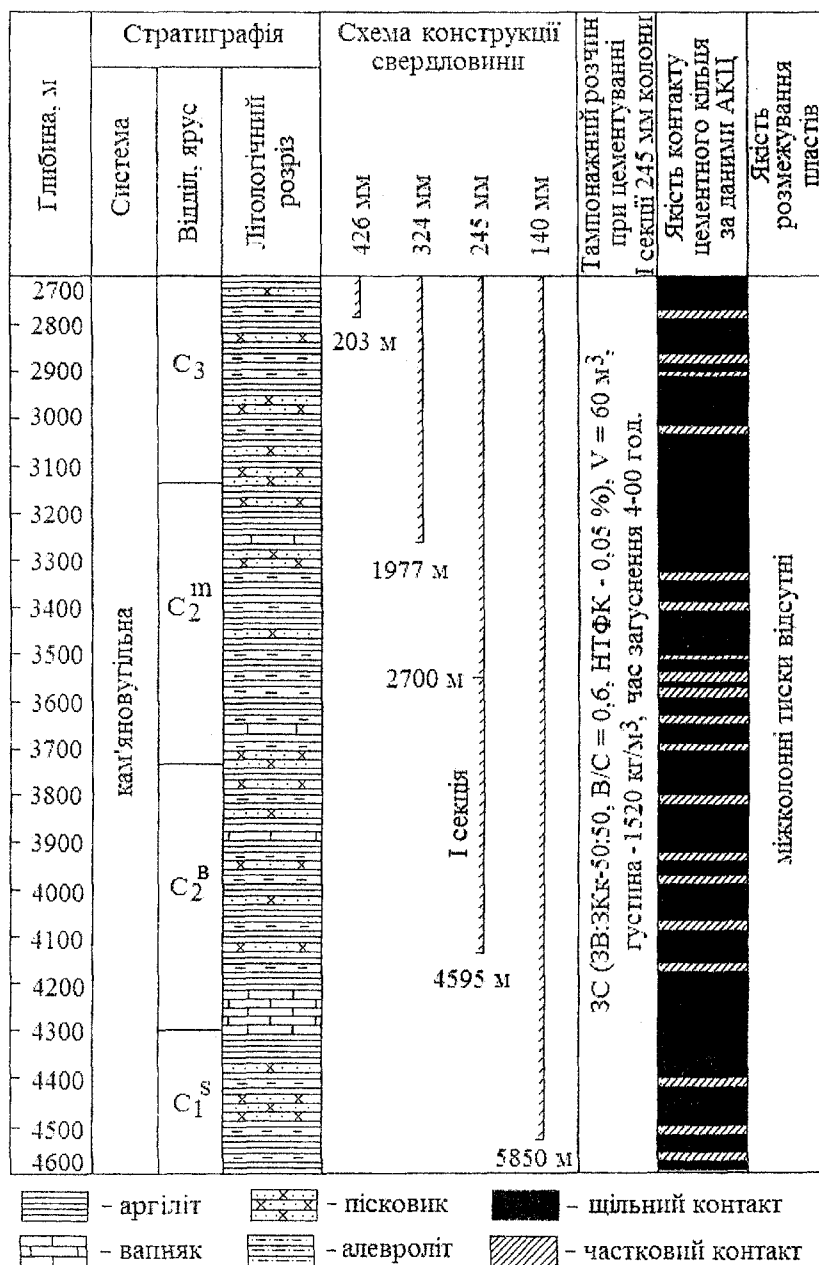


Рис. 4.3. Промислове випробування ЗС на свердловині № 460 П'рківської площі

– хвостовик діаметром 0,194 м спущений і зацементований в інтервалі 4352 – 5052 м;

– експлуатаційна колона діаметром 0,127/0,140/0,168 м спущена двома секціями на глибину 5540 м; перша секція з труб діаметром 0,127/0,140 м спущена в інтервалі 4000 – 5540 м і зацементована тампонажним матеріалом на основі ЦДС із співвідношенням компонентів ПЦТІ-100 : ДМН – 50:50 мас. часток %; друга секція діаметром 0,140/0,168 м спущена в інтервалі 0 – 4000 м та зацементована до гирла.

Лабораторний аналіз тампонажного розчину проводився для умов динамічної температури у свердловині 368 К і тиску 72,6 МПа. При В/С = 0,56 тампонажний розчин мав такі параметри: густина – 1770 кг/м³, розтічність – 0,21 м. Час прокачування регулювали добавкою сповільнювача НТФК у кількості 0,1%, він становив 3 години 30 хвилин. Міцність утвореного каменю через дві доби твердіння при вигині/стисканні становила 4,2/11,0 МПа.

У процесі цементування в свердловину було закачано 18,0 м³ тампонажного розчину, готованого з суміші 11 т ПЦТІ-100 і 15 т ДМН. Приготування тампонажної суміші здійснювалось на буровій “сухим” способом, шляхом одночасного завантаження кожного змішувача двома цементовозами, завантаженими відповідно ПЦТІ-100 та ДМН. Для підвищення якості змішування компонентів тампонажної суміші її перетарювали з однієї ЦЗМ в іншу протягом трьох циклів. Додаткове змішування відбувалось в осереднювальній ємності. Середню густину тампонажного розчину на вході у свердловину підтримували 1770 кг/м³. Перед і після закачування тампонажного розчину в свердловину закачували по 2 м³ буферної рідини, яка складалась з технічної води. Як притискувальну рідину було використано 64,5 м³ промивної рідини з такими параметрами: густина 1550 кг/м³, в'язкість 50 с, водовіддача 6,0 см³/30 хв., СНЗ₁₋₁₀ – 3,0/5,0 Па. В процесі протискування тампонажного розчину використовували одну протискувальну пробку. Миттєві витрати на початку протискування, при відкачуванні перших 40 м³ протискувальної рідини, становили (27 – 30) · 10⁻³ м³/с, потім 20 · 10⁻³ м³/с. Тиск у кінці протискування становив 13,0 МПа, тиск “стоп” – 16,0 МПа. Тиск у секції експлуатаційної колони після “стоп” дорівнював 0. Процес цементування проходив без ускладнень. Після закінчення терміну ОТЦ колону випробували на герметичність шляхом опресування тиском 57,5 МПа. У процесі випробування колона була герметичною.

Дані АКЦ свідчать про високу якість цементування свердловини (рис. 4.4). Застосування ЦДС, яка розширюється при твердінні, для цементування нижньої секції експлуатаційної колони забезпечило отримання безводної продукції в свердловині. У процесі освоєння та видобутку газу заколонних потоків не виявлено.

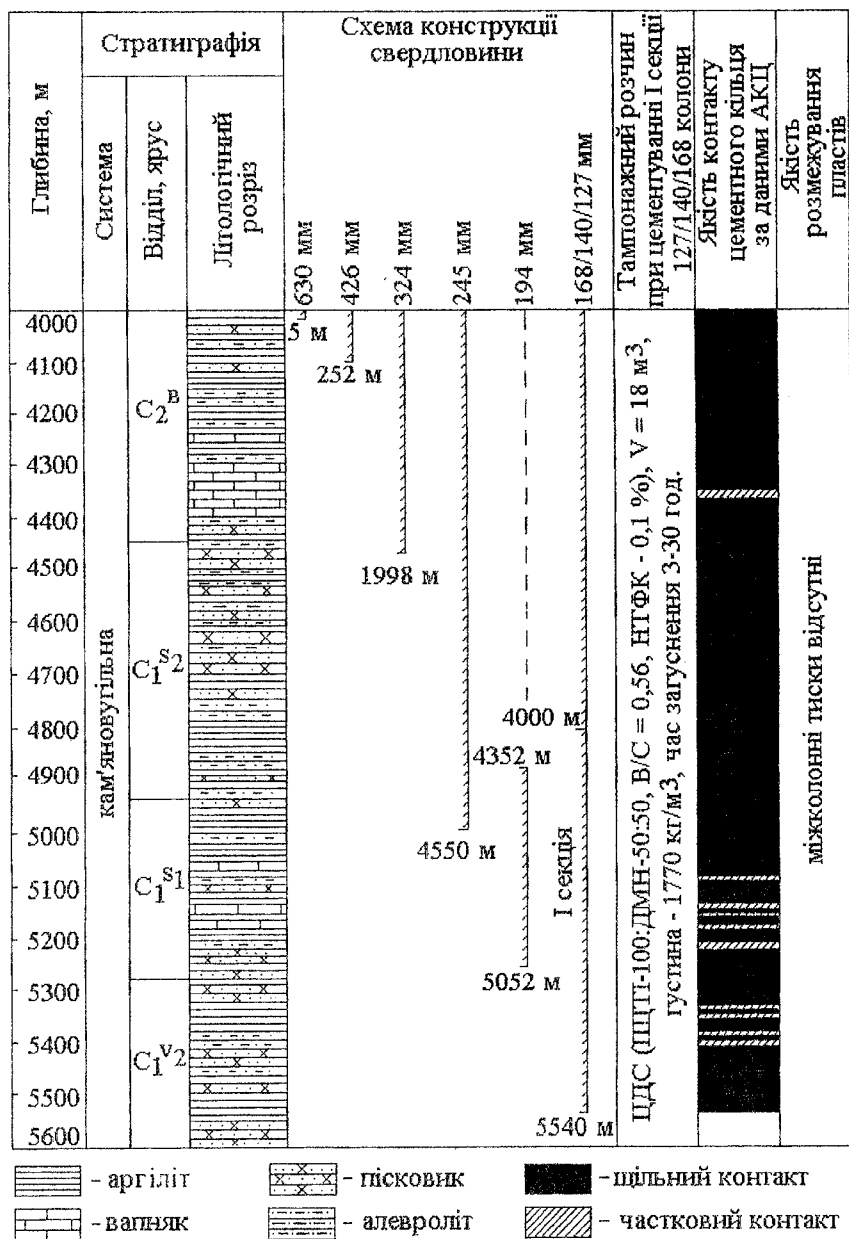


Рис. 4.4. Промислове випробування ЦДС на свердловині № 120 Березівського родовища

Промислове випробування технології підготовки свердловини до цементування проводилось на свердловині № 45 Прилуцької площі в НТП "Бурова техніка" при цементуванні проміжної та експлуатаційної колони. Свердловина бурилась у південній красівій зоні ДДз з проектним горизонтом серпуховським ярусом нижнього карбону, проектною глибиною 2250 м і мала таку фактичну конструкцію:

- направлення діаметром 0,426 м довжиною 30 м, зацементоване до гирла;
- кондуктор діаметром 0,324 м довжиною 300 м, зацементований до гирла свердловини;
- проміжна колона діаметром 0,245 м довжиною 1570 м, зацементована до гирла;
- експлуатаційна колона (хвостовик) діаметром 0,146 м спущена в інтервалі 1470 – 2250 м і зацементована в інтервалі 1470 – 1800 м.

Зенітний кут нахилу стовбура свердловини в інтервалі 1500 – 1570 м становив 15° , інтенсивність набору кривизни стовбура свердловини – $3^{\circ}/10$ м. Зенітний кут нахилу стовбура свердловини у відмітці 1800 м – 75° . Максимальна температура у свердловині досягала 325 К. Максимальний пластовий тиск – 18 МПа.

У процесі цементування проміжної колони, перед закачуванням тампонажного розчину, було використано комбіновану миючо-витісняючу буферну рідину. Перша її частина, об'ємом 5 м^3 , складалась з 0,01% водного розчину НТФК, друга, об'ємом 20 м^3 , – з ЦЗС (ПЦТІ–100:3К Курахівської ТЕС – 1:1) з В/С – 0,8 густиною 1490 кг/м^3 . У свердловину було закачано 42 м^3 тампонажного розчину на основі ПЦТІІ Об–5–100 з В/Ц – 0,9, густиною 1500 кг/м^3 і $9,8 \text{ м}^3$ тампонажного розчину на основі ЦЗС (ПЦТІ–100:3К Курахівської ТЕС – 3:1) з В/С – 0,5, густиною 1700 кг/м^3 , після чого – 5 м^3 буферної рідини, яка складалась з води замішування. Як протискувальна рідина використовувалася промивна рідина густиною 1160 кг/м^3 , у кількості $66,7 \text{ м}^3$.

Продуктивність насосів при закачуванні КБР і тампонажного розчину, що забезпечувала нерозривність потоку, становила $(15 - 20) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Миттєві витрати після закачки 42 м^3 тампонажного розчину були підвищені до $(30 - 35) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ і подальше закачування тампонажного розчину й протискувальної рідини велось з цієї продуктивністю. Останні 2 м^3 протискувальної рідини закачувались одним агрегатом на першій швидкості до одержання сигналу "стоп". Тиск у кінці протискування дорівнював 8,3 МПа. Процес цементування проходив без ускладнень. У процесі випробування, після закінчення терміну ОТП, колона була герметичною.

Дані АКЦ та відсутність міжколонних тисків (рис. 4.5) свідчать про високу якість цементування свердловини.

У процесі цементування експлуатаційної колони-хвостовика, перед закачуванням тампонажного розчину, було використано КБР (рис. 4.5). Перша її частина, об'ємом 5 м^3 , складалась з 0,01% водного розчину НТФК,

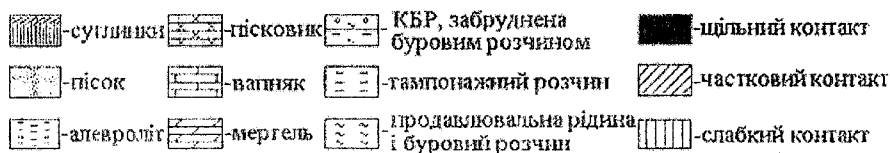
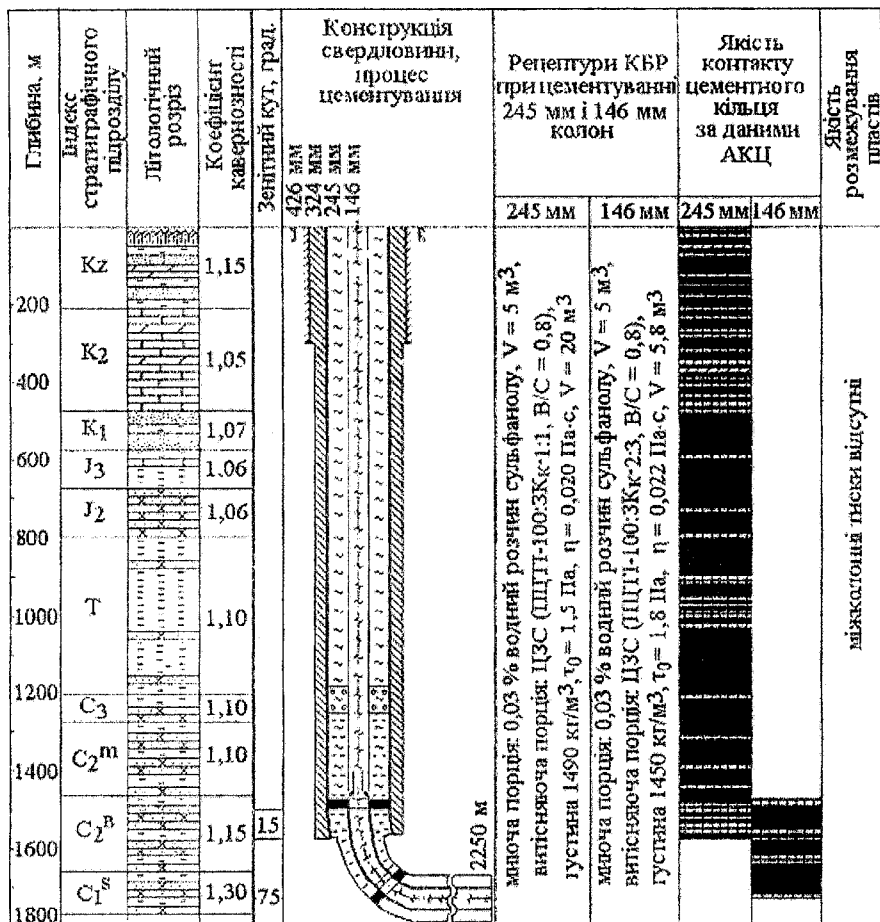


Рис. 4.5. Упровадження удосконаленої технології цементування на свердловині № 45 Прилуцького родовища

друга, об'ємом $5,8 \text{ м}^3$, – з ЦЗС (ПЦТІ-100:ЗК Курахівської ТЕС – 2:3) з В/С – $0,8 \text{ кг/м}^3$. У свердловину було закачано $6,2 \text{ м}^3$ тампонажного розчину на основі ЦЗС (ПЦТІ-100:ЗК Курахівської ТЕС – 3:1, НТФК – $0,01\%$) з В/С – $0,47 \text{ кг/м}^3$ і $5,3 \text{ м}^3$ тампонажного розчину на основі ЦЗС (ПЦТІ-100:ЗК Курахівської ТЕС – 3:1) з В/С – $0,45 \text{ кг/м}^3$, після чого – 5 м^3 буферної рідини, яка складалася з води замішування. Як протискувальна рідина використовувалася промивна рідина густиною 1200 кг/м^3 , в кількості $18,4 \text{ м}^3$.

Продуктивність насосів при закачуванні КБР і тампонажного розчину, що забезпечувала безвідривність потоку, становила $(25 - 30) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Миттєві витрати після закачування $7,1 \text{ м}^3$ тампонажного розчину були знижені до $(10 - 15) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ і подальше закачування тампонажного розчину та протискувальної рідини проводилося з цією продуктивністю. Останні 2 м^3 протискувальної рідини закачували одним агрегатом на першій швидкості до одержання сигналу “стоп”. Тиск у кінці протискування дорівнював $8,5 \text{ МПа}$. Процес цементування проходив без ускладнень.

Після закінчення терміну ОТЦ колоно випробували на герметичність шляхом опресування. У процесі випробування колона була герметичною.

Дані АКЦ свідчать про високу якість цементування свердловини (рис. 4.5).

Отже, застосування технології підготовки свердловини до цементування, при цементуванні проміжної та експлуатаційної колон забезпечило отримання безводної продукції у свердловині. В процесі освоєння і видобутку нафти у свердловині заколонних перетоків не виявлено.

Промислове впровадження ЗС проводилось у бурових підприємствах ДП “Чернігівнафтогазгеологія” і ДП “Полтавнафтогазгеологія” при цементуванні 26 проміжних та експлуатаційних колон. При цьому використовувались ЗС із співвідношенням ЗВ:ЗК – $40:60$ і $50:50$, які забезпечили високу якість цементування свердловин. За даними АКЦ при впровадженні ЗС добре зчеплення цементного каменю з обсадною колоною одержано на $75,9 - 82,4\%$ (табл. 4.2). За даними спостережень, у процесі будівництва й експлуатації свердловин міжколонні тиски були відсутні.

Промислове впровадження ЦЗС відбувалось у бурових підприємствах ДП “Укрбургаз” при цементуванні 36 проміжних та експлуатаційних колон. При цьому використовувались ЦЗС із співвідношенням ПЦТІ-100 : ДМН – $50:50$ і $65:35$, які забезпечили високу якість цементування свердловин. За даними АКЦ при впровадженні ЦЗС добре зчеплення цементного каменю з обсадною колоною одержано на $74,9 - 93,0\%$ (табл. 4.3). За даними спостережень, у процесі будівництва й експлуатації свердловин міжколонні тиски були відсутні.

При впровадженні нових тампонажних матеріалів одержано економічний ефект [167, 168]:

1) за рахунок економії тампонажного портландцементу на ЗС станом на 2008 р. 485 грн. на тунну тампонажного матеріалу, а загальний дохід від

Таблиця 4.2 – Впровадження ЗС у ДП “Чернігівнафтогазгеологія” і ДП “Полтавнафтогазгеологія” у 1989 – 1992 рр.

№ свердловини, площа	Глибина свердловини, м	Діаметр обсадної колони (секції), м	Інтервали цементування, м	Пластові умови		Склад ЗС (ЗВ:ЗК), %	Кількість ЗС, т	Шіб'язний контакт цементного кільця (за даними АКД), %	Герметичність колони	Навантність МТ
				Статична температура К	Тиск, МПа					
377 Свистунівська	4910	0,245	2500 – 4050	369	43,8	50:50	58,4	77,8	герметична	відсутні
389 Півн.Погаршинська	4840	0,245	2250 – 3267	357	32,7	50:50	38,3	79,4	"	"
389 Півн.Погаршинська	4840	0,245	446 – 2200	329	23,1	50:50	66,1	78,3	"	"
7 Свиридівська	5430	0,245	1700 – 3950	374	42,9	50:50	84,8	78,2	"	"
6 Свиридівська	5500	0,245	2543 – 3945	374	42,8	50:50	52,8	78,5	"	"
5 Свиридівська	5450	0,245	2420 – 4100	378	44,5	50:50	63,3	78,6	"	"
5 Рудківська	4800	0,245	2150 – 3700	357	37,0	50:50	58,4	77,3	"	"
1 Янтарна	4320	0,245	2250 – 3000	350	30,0	50:50	28,3	81,1	"	"
3 Мехедівська	4410	0,245	2400 – 3733	357	39,5	50:50	50,2	80,2	"	"
4 Свиридівська	5990	0,245	2860 – 3945	374	42,8	40:60	40,9	78,4	"	"
1 Гончаренківська	4500	0,245	2250 – 3600	350	36,0	50:50	50,9	79,7	"	"
7 Червонозаводська	4510	0,245	2050 – 3620	363	39,1	50:50	59,2	77,5	"	"
1 Півн. Яблунівська	5100	0,245	3110 – 4000	373	40,5	50:50	33,5	79,0	"	"

Продовження таблиці 4.2

№ свердловини, площа	Глибина свердловини, м	Діаметр обсадної колонни (секції), м	Інтервали цементування, м	Пластові умови		Склад ЗС (ЗВ:ЗК), %	Кількість ЗС, т	Шільний контакт цементного кільця (за даними АКЦ), %	Герметичність колонни	Наявність МТ
				Статична температура, К	Тиск, МПа					
4 Рудківська	4950	0,245	2200 – 3860	363	36,0	50:50	62,5	75,9	"	"
460 Пірківська	5850	0,245	2700 – 4595	378	65,0	50:50	71,4	82,4	"	"
18 Сахалінська	4895	0,140	2700 – 4595	387	46,0	50:50	52,1	77,5	"	"
5 Луценківська	5900	0,140	2900 – 4100	375	44,4	50:50	32,9	81,7	"	"
1 Скоробагатківська	5950	0,245	2300 – 4300	380	45,5	50:50	75,4	77,1	"	"
7 Лисенківська	5700	0,245	2450 – 3850	353	39,0	50:50	72,7	76,9	"	"
2 Новоподільська	5650	0,245	2500 – 3920	369	39,2	50:50	53,5	79,2	"	"
10 Рудівська	5350	0,245	2500 – 3980	389	50,6	50:50	55,8	76,5	"	"
2 Червонолузька	5800	0,245	460 – 3300	356	36,5	50:50	107,0	78,9	"	"
5 Вольнівська	5600	0,245	2550 – 3900	372	42,0	50:50	50,9	77,8	"	"
12 Свиридівська	5500	0,245	2540 – 3942	374	42,8	50:50	52,8	78,7	"	"
18 Рудівська	5400	0,245	2500 – 4000	389	50,6	50:50	56,5	76,2	"	"
384 Пірківська	5800	0,245	2700 – 4590	378	65,0	50:50	71,2	80,9	"	"

Таблиця 4.3 – Упровадження ЦДС у ДП “Укрбургаз” у 1997 – 2001 рр.

№ свердловини, родовище (площа)	Глибина, м	Діаметр обсадної колонни (секції), м	Інтервали цементування, м	Пластові умови		Склад ЦДС (ПШТ-100:ДМН), %	Кількість ЦДС, т	Щільний контакт цементного кільця (за даними АКЦ), %	Герметичність колонни	Наявність МТ
				Статична температура, К	Тиск, МПа					
2 Гашенівська	4780	0,140/0,168	1550 – 2620	339	26,2	65:35	25,8	76,1	герметична	відсутні
51 Сх. Полтавська	4900	0,140/0,168	3000 – 4900	383	49,0	65:35	45,8	76,8	"	"
43 Скворцовська	3680	0,140/0,168	2470 – 3500	361	35,0	65:35	24,8	77,5	"	"
101 Красноградська	4500	0,140/0,168	2000 – 2953	336	29,5	65:35	23,0	75,7	"	"
171 Куличихінська	5150	0,245	1700 – 3200	352	47,6	65:35	42,3	76,1	"	"
60 Новоселівська	3596	0,245	0 – 1400	311	14,0	65:35	39,5	75,8	"	"
56 Чутівська	3851	0,168	0 – 2500	330	25,0	65:35	63,6	76,1	"	"
109 Юлівська	4230	0,140/0,168	0 – 2500	332	25,0	65:35	63,6	76,5	"	"
105 Юлівська	4235	0,245	0 – 1500	314	15,0	65:35	42,3	75,9	"	"
110 Юлівська	4227	0,245	0 – 2100	320	21,0	65:35	59,2	75,4	"	"
102 Котляровська	4800	0,140/0,168	3400 – 4100	364	45,7	65:35	17,0	80,2	"	"
103 Матвіївська	4995	0,245	0 – 2120	321	22,7	65:35	59,7	76,2	"	"

Продовження таблиці 4.3

№ свердловини, родовище (площа)	Глибина свердловини, м	Діаметр обсадної колонни (секції), м	Інтервали цементування, м	Пластові умови		Склад ЦПС (ШТ-100:ДМН), %	Кількість ЦПС, т	Цільний контакт цементного кільця (за даними АКЦ), %	Герметичність колонни	Навність МТ
				Статична температура, К	Тиск, МПа					
10Ульянівська	4500	0,140/0,168	1000 – 2410	328	24,1	65:35	34,0	78,3	герметична	відсутні
101 Вишневіська	3800	0,245	1080 – 1720	320	17,2	65:35	18,0	78,7	"	"
210 Більська	5570	0,245	0 – 1150	305	11,5	65:35	32,4	74,9	"	"
158 Меліховська	4500	0,168	2050 – 3070	350	30,7	65:35	26,0	79,5	"	"
109 Юльвіська	4230	0,140/0,168	2500 – 3800	356	38,0	65:35	31,4	81,6	"	"
505 Кеґичівська	4850	0,168	1500 – 2620	336	26,2	65:35	27,0	79,4	"	"
80 Зах. Солоха	5390	0,168	2900 – 3890	359	39,4	65:35	25,0	78,5	"	"
1 Корумка	4800	0,140	1710 – 3150	350	32,0	65:35	35,8	79,7	"	"
115 Котелевіська	5871	0,140/0,168	0 – 4390	382	76,0	50:50	100,0	75,8	"	"
60 Яблунівська	5180	0,324	3180 – 3400	358	38,3	65:35	40,0	79,4	"	"
160 Більська	5580	0,140/0,168	2900 – 3890	372	38,9	65:35	23,9	78,2	"	"
120 Березівська	5540	0,127/0,140/ 0,168	4000 – 5540	408	72,6	50:50	26,0	93,0	"	"

Продовження таблиці 4.3

№ свердловини, родовище (площа)	Глибина свердловини, м	Діаметр обсадної колонни (секції), м	Інтервали цементування, м	Пластові умови		Склад ЦПС (ПЦТ-100:ДМН), %	Кількість ЦПС, т	Щільний контакт цементного кільця (за даними АКЦ), %	Герметичність колонни	Наявність МТ
				Статична температура, К	Тиск, МПа					
53 Острозька	4900	0,245	1780 – 3100	350	31,0	65:35	37,2	79,3	герметична	відсутні
114 Яблунівська	5190	0,168	0 – 2700	344	39,0	65:35	68,8	76,1	"	"
101 Красноградська	4550	0,245	0 – 2200	331	22,0	65:35	62,0	75,7	"	"
111 Ново-Українська	4950	0,140/0,168	0 – 3650	366	36,5	65:35	92,9	76,5	"	"
114 Куличинська	4165	0,140/0,168	0 – 3100	350	31,0	65:35	78,9	76,1	"	"
53 Сх. Полтавська	4700	0,168	2572 – 3850	372	39,0	65:35	32,6	78,9	"	"
24 Скворцовська	3650	0,140/0,168	1810 – 3106	350	31,1	65:35	33,0	78,4	"	"
113 Яблунівська	5200	0,245	3300 – 4840	389	48,4	65:35	43,4	79,3	"	"
24 Скворцовська	3650	0,245	0 – 1913	321	19,1	65:35	53,9	75,7	"	"
58 Юльська	4225	0,140/0,168	0 – 2510	336	25,1	65:35	63,9	76,1	"	"
105 Юльська	4235	0,140/0,168	0 – 2540	336	25,4	65:35	64,7	75,9	"	"
53 Боготойська	5070	0,140/0,168	3400 – 4700	387	54,1	65:35	31,3	82,2	"	"

упровадження розробки на 25 свердловинах – 1500 т x 485 грн. = 728 тис. грн., на ЦДС відповідно – 231 грн. на тонну тампонажного матеріалу, а загальний дохід від упровадження розробки на 36 свердловинах – 560 т x 231 грн. = 129 тис. грн.;

2) від зменшення кількості операцій з ліквідації міжпластових тисків, який становить 13 % від вартості свердловини.

Також одержано значний екологічний ефект унаслідок запобігання забрудненню вуглеводнями навколишнього середовища та утилізації побічних багатотонажних продуктів промисловості.

ВИСНОВКИ

Створення і застосування високоефективних тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні, дає змогу вирішити задачу підвищення якості розмежування пластів при бурінні свердловин у складних геотермальних умовах.

Комплекс виконаних нами досліджень дозволив установити, що суміші золи висококальцієвої, яка містить в'язучу основу – вільні оксиди кальцію, і золи кислої, в якій міститься активний кремнезем, можуть бути основою термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні. Установлено також, що доломітове борошно напівобпалене, яке містить вільні оксиди кальцію і магнію, може використовуватись як домішка до тампонажного портландцементу, що розширюється при твердінні.

На основі дослідження фізико-механічних властивостей установлено, що оптимальними співвідношеннями золувих сумішей є рецептури, які вміщують 30 – 70% золи висококальцієвої і 70 – 30% золи кислої, а цементно-доломітових сумішей – із умістом 30 – 50% портландцементу ПЦТІ-100 та 50 – 70% доломітового борошна напівобпаленого.

Установлено, що розширення золувих і цементно-доломітових сумішей при високих температурах здійснюється за рахунок реакцій гідратації CaO , MgO (у золувих сумішей – CaO) та утворення еtringіту. Фазовий склад продуктів твердіння золувих сумішей при підвищених температурах і тисках та тривалому автоклавуванні представлений низькоосновними гідросилікатами кальцію: гіролітом, афвілітом, тоберморитом, ксонолітом і гідрогранатами, а цементно-доломітових сумішей – низькоосновними гідросилікатами кальцію CSH(B) , тоберморитом та портландитом, бруситом і гідралюмінатами C_4AH_{13} , C_3AH_6 .

Досліджено технологічні властивості оптимальних складів золувих і цементно-доломітових сумішей, що розширюються при твердінні. Золові розчини мають густину 1500 – 1790 кг/м^3 , цементно-доломітові відповідно – 1710 – 1790 кг/м^3 , водовідділення золувих та цементно-доломітових сумішей – 6,0 – 15,0 мл, максимальна величина розширення золувих сумішей – 3,66%, цементно-доломітових сумішей – 3,32%. Камінь із золувих і цементно-доломітових сумішей має високі показники міцності й міцності зчеплення з металом обсадних труб, низьку газопроникність ($0,18 - 1,54 \text{ мкм}^2 \times 10^{-3}$), високу корозійну стійкість при знелуженні та в умовах дії більш жорсткої магнезійної агресії. Час прокачування золувих і цементно-доломітових сумішей легко регулюється за допомогою відомих хімічних реагентів, наприклад, нітрилотриметилфосфонової кислоти.

Розроблено технологію цементування свердловин з використанням комбінованої миючо-вітгняючої буферної рідини. Висока ефективність такої технології досягається за рахунок підвищених абразивних якостей буферної рідини в поєднанні з її низькими реологічними параметрами, що

забезпечують турбулентний режим висхідного потоку в заколонному просторі та відповідно високу ступінь заміщення промивної рідини.

Успішне промислове впровадження золочих і цементно-доломітових сумішей, що розширюються при твердінні на бурових ДП “ЧНГГ” і “ТНГГ” та ДП “Укрбургаз”, підтвердило дані теоретичних та експериментальних досліджень. При впровадженні розробки, за даними АКЦ, щільний контакт цементного кільця з обмежувальною поверхнею обсадних труб одержано на 75 – 93% бічної поверхні інтервалів цементування, міжколонних тисків немає.

ЛІТЕРАТУРА

1. Булатов А.И. Тампонажные материалы / А.И. Булатов, В.С. Данюшевский. – М.: Недра, 1987. – 280 с.
2. Аналіз причин неякісного розмежування пластів в умовах Дніпровсько-Донецької западини / Р.В. Бандур, О.В. Лужаниця, С.Г. Михайленко [та ін.] // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2003. – № 3. – С.127 – 130.
3. Михайлов В.В. Расширяющийся цемент и его применение в строительстве / В.В. Михайлов, Б.Г. Скрамтаев, Э.З. Юдович // Цемент. – 1949. – № 12. – С. 4.
4. Кравченко И.В. Расширяющиеся цементы / И.В. Кравченко. – М.: Госстройиздат, 1962. – С. 34.
5. Сучасний стан і перспективи розвитку виробництва тампонажних матеріалів в Україні / В.Ф. Горський, П.В. Горський, Ю.Ф. Шевчук [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 2000. – № 5. – С. 19 – 20.
6. Впровадження розширювального тампонажного матеріалу під час кріплення свердловин у складних гірничо-геологічних умовах / С.В. Трифонов, С.В. Чеканов, А.Б. Сочеляс [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 2003. – № 3. – С. 30 – 32.
7. Шпак П.Ф. Неисчерпаемый потенциал / П.Ф. Шпак // Нефтегазовая вертикаль. – 1998. – № 5. – С. 46 – 48.
8. Технологічні регламенти по цементуванню обсадних колон в свердловинах на родовищах АТ "Укрнафта" на 1996–2000 рр. – К.: Держкомнафтогаз ВАТ "УкрНГГ", 1995. – 36 с. – (Нормативний документ).
9. Каложний А.М. Проблеми обводнення Яблунівського ГКР і шляхи їх вирішення / А.М. Каложний, А.Й. Куль // Нафтова і газова промисловість. – 1998. – № 6. – С. 31 – 33.
10. Лігоцький М.В. Підвищення якості кріплення нафтогазових свердловин в зоні продуктивних горизонтів / М.В. Лігоцький, І.І. Наритник // Нафтова і газова промисловість. – 2003. – № 6. – С. 23 – 25.
11. Лазаренко О.Г. Удосконалення тампонування газових свердловин (на прикладі родовищ Дніпровсько-Донецької западини): дис. ... канд. техн. наук: 05.15.10 / Лазаренко Олександр Григорович. – Івано-Франківськ, 2002. – 163 с.
12. Контроль за роботою свердловин з міжколонним тиском. Ліквідація міжколонних тисків на родовищах і ПСГ АТ "Укрнафта": Звіт НДР (заклучн.) / Український науково-дослідний інститут природних газів. – 100 УГП/95, 9746.56/96.96); № 0195.018633; Інв. № 0-3064. – Харків, 1996. – 55 с.
13. Контроль за роботою свердловин з міжколонними тисками. Пропозиції по ліквідації міжколонних тисків на родовищах і ПСГ: Звіт про НДР (заклучн.) / Український науково-дослідний інститут природних газів. – 100 УГП/95-98 (46.244/97-98); № 01.95.U018633; Інв. № 0-3181. – Харків, 1998. – 40 с.

14. Навроцкий Б.И. Основные результаты цементирования скважин подземных хранилищ газа Прикарпатья / Б.И. Навроцкий. – Ивано-Франковск, 1987. – 15 с. – Деп. в УкрНИИТИ 29.09.87, № 2766-Ук87.

15. Інструкція щодо визначення умов використання газових свердловин з наявністю міжколонного тиску, пробурених на шельфі Чорного і Азовського морів / затв. Держнафтогазпром України, ВАТ "Український нафтогазовий інститут", ДВП "Чорноморнафтогаз" 1997. – [Термін дії не встановлений]. – К.: Держнафтогазпром України, 1997. – 11 с. – (Нормативний документ).

16. Баранецький М.В. Підвищення якості кріплення свердловин підземних сховищ газу Прикарпаття: автореф. дис. на здобуття наук ступеня канд. техн. наук: спец. 05.15.10 "Буріння свердловин" / М.В. Баранецький. – Івано-Франківськ, 1999. – 17 с.

17. Разработка и внедрение технологии применения тампонажного раствора для качественного крепления эксплуатационных колон при строительстве скважин на ПХГ ВПО "Укргазпром": Отчет о НИР (заключительн.) / Украинский научно-исследовательский институт природных газов. – (01.Ц.04.03.04.03.21/87.90) / 21.21.03; № 01870082165; Инв. № 0-2178. – Харьков, 1987. – 119 с.

18. Ашрафьян М.О. Технология разобщения пластов в осложненных условиях / М.О. Ашрафьян. – Недра, 1989. – С. 11.

19. Іванків О.О. Технологія ліквідації міжколонних тисків свердловин на Пролетарському підземному сховищі газу / О.О. Іванків, А.М. Остафійчук // Збірник наукових праць УкрДГРІ – К., 2006. – № 2. – С. 116 – 117.

20. Соколов В.П. Причины появи міжколонних перетікань у газових свердловинах і способи їх ліквідації / В.П. Соколов, З.Є. Капітанова, Г.В. Третьяков // Нафтова і газова промисловість. – 2003. – № 6. – С. 38 – 39.

21. Бикбулатов И.Х. Зависание тампонажных растворов в заколонном пространстве / И.Х. Бикбулатов, А.А. Бикинцев, И.И. Бикбулатов // Техника и технология эксплуатации нефтяных месторождений Татарии: (сб. научн. трудов ТАТНИПИнефть). – Бугульма: 1986. – Вып. 59. – С. 15 – 18.

22. Булатов А.И. Формирование и работа цементного камня в скважине / А.И. Булатов. – М.: Недра, 1990. – 409 с.

23. Крепление высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах / [В.М. Кравцов, Ю.С. Кузнецов, М.Р. Мавлютов и др.]. – М.: Недра, 1987. – 192 с.

24. Шадрин Л.Н. Регулирование свойств тампонажных растворов при цементировании скважин / Л.Н. Шадрин. – М.: Недра, 1969. – 240 с.

25. Данюшевский В.С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов / В.С. Данюшевский В.С. – М.: Недра, 1978. – 293 с.

26. Гамзатов С.И. Применение вяжущих веществ в нефтяных и газовых скважинах / С.И. Гамзатов. – М.: Недра, 1985. – 148 с.

27. Мачинский Е.К. Многокомпонентные смеси для цементирования скважин / Е.К. Мачинский // Бурение скважин и разработка нефтяных месторождений: (сб. научн. трудов ГрозНИИ). – 1960. – № 6. – С. 113 – 121.

28. Бандур Р.В. Проблема підбору рецептури тампонажних розчинів для заданих вибійних умов / Р.В. Бандур, О.В. Лужаниця, С.Г. Михайленко [та ін.] // Питання розвитку газової промисловості України: (зб. наук. праць УкрНДІгаз). – Харків, 2005. – С. 135 – 137.

29. Горський В.Ф. Тампонажні матеріали і розчини / В.Ф. Горський. – Чернівці: 2006. – 524 с.

30. Каримов Н.Х. Вяжущие материалы, изготавливаемые из промышленных отходов, и их применение при креплении скважин / Н.Х. Каримов, Б.Н. Хахаев, В.С. Данюшевский // Бурение: И.О. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1982. – 48 с.

31. Булатов А.И. Цементы для цементирования глубоких скважин / А.И. Булатов. – М.: Гостехтопиздат, 1962. – 202 с.

32. Булатов А.И. Цементирование глубоких скважин / А.И. Булатов. – М.: Недра, 1964. – 297 с.

33. Мачинский Е.К. Цементно-песчаные растворы для тампонажа скважин / Е.К. Мачинский, А.И. Булатов. – Грозный: Чечено-Ингушское кн. изд-во, 1960. – 91 с.

34. Мачинский Е.К. Шлакопесчаные безобжиговые цементы для тампонажа скважин с забойными температурами до 200 °С / Е.К. Мачинский, А.И. Булатов, А.И. Стафиопоуло // Нефтяное хозяйство. – 1958. – № 4. – С. 7 – 9.

35. Мачинский Е.К. Тампонажные свойства шлаковых смесей при температуре 100 – 130 °С / Е.К. Мачинский, И.С. Финогенов // Нефтепромысловое дело. – 1961. – № 2. – С. 13 – 15.

36. Мачинский Е.К. Исследование тампонажных цементов для глубоких скважин с большими забойными температурами и давлениями / Е.К. Мачинский, И.С. Федулова // Нефтепромысловое дело. – 1961. – № 12. – С. 11 – 14.

37. Криулин В.Н. Использование отвального электротермофосфорного шлака / В.Н. Криулин, Т.А. Федулова // Цемент. – 1987. – № 1. – С. 18.

38. Зельцер П.Я. Цементирование скважин цементно-золистыми тампонажными растворами / П.Я. Зельцер, А.М. Бережной, И.С. Илованский // Серия "Бурение": РНТС. – М.: ВНИИОЭНГ, 1971. – Вып. 6. – С. 10 – 12.

39. Behsted John. Oil Well cements / John Behsted // Cement and Ind. – 1983. – № 20. – P. 16 – 17.

40. Nelson Erik B. Portland cements characterized valuted / Erik B. Nelson // Oil and Gas Journal. – 1983. – № 6. – P. 81.

41. Михайленко С.Г. Оптимизация процессов цементирования скважин / С.Г. Михайленко, А.С. Серяков, В.Н. Орловский [и др.] // Техника и технология геологоразведочных работ, организация производства: О.И. – М.: ВИЭМС. – 1988. – 26 с.

42. Крых Б.В. Повышение термостойкости тампонажных портландцементов добавками золы-уноса / Б.В. Крых // Термо- и солеустойчивые промывочные жидкости и тампонажные растворы: тезисы

докладов Первой Украинской научно-техн. конференции. – К.: Наукова думка, 1970. – Часть 1. – 168 с.

43. Рамачандран В.С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов / В.С. Рамачандран. – М.: Стройиздат, 1977. – С. 286 – 288.

44. Керцман А.З. Бесклинкерный тампонажный материал на основе доломитового производства: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Керцман Альфред Зейдович. – Полтава, 1984. – 170 с.

45. Сидорович Р.И. Влияние расширения тампонажных растворов на сцепление цементного камня с металлом / Р.И. Сидорович, А.И. Ванчак // Оптимизация технологии глубокого разведочного бурения на нефть и газ: (сб. научн. трудов УкрНИГРИ). – Львов, 1987. – С. 61 – 63.

46. Lossier H. Les ciments expansifs et leur applications / H. Lossier // Le Cevil. – 1944. – № 8. – Р. 16.

47. Сегалова Е.Е. Роль величины прессыщения при формировании кристаллизационных структур твердения / Е.Е. Сегалова, Е.А. Амелина, П.А. Ребиндер // Коллоидный журнал. – М.: 1963. – Т. 25. – № 2. – С. 28.

48. Михайлов В.В. Самонапряженный железобетон / В.В. Михайлов. – М.: Стройиздат, 1955. – С. 24.

49. Данюшевский В.С. Исследование процессов твердения тампонажных цементов в специфических условиях глубоких скважин: автореф. дис. на соискание научной степени доктора техн. наук: спец. 05.15.10 “Бурение скважин” / В.С. Данюшевский. – М., 1974. – С. 10.

50. Калоусек Г.Л. Процессы гидратации на ранних стадиях твердения цемента / Г.Л. Калоусек // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб. научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – С. 65 – 82.

51. Кондо Р. Фазовый состав затвердевшего цементного теста / Р. Кондо, М. Даймон // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб. научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – С. 244 – 274.

52. Шейкин А.Е. Безусадочный портландцемент / А.Е. Шейкин, Т.Ю. Якуб. – М.: Стройиздат, 1966. – 104 с.

53. Видовский А.Л. Напряжение в цементном камне глубоких скважин / А.Л. Видовский, А.И. Булатов. – М.: Недра, 1977. – С. 173.

54. Красильников К.Г. Физико-химия собственных деформаций цементного камня / К.Г. Красильников, Л.В. Никитина, Н.Н. Скоблинская. – М.: Стройиздат, 1980. – С. 179 – 187.

55. Геранин М.П. Расширяющиеся тампонажные цементы / М.П. Геранин, В.В. Ломоносов, П.Х. Чжао // Бурение газовых и газоконденсатных скважин: О.И. – М.: ВНИИЭгазпром. – 1980. – Вып. 4. – 43 с.

56. Геранин М.П. Новые расширяющиеся тампонажные цементы для глубоких скважин / М.П. Геранин, В.В. Ломоносов, П.Х. Чжао // Бурение газовых и газоконденсатных скважин: О.И. – М.: ВНИИЭгазпром. – 1977. – Вып. 5. – С. 26 – 34.

57. Каримов Н.Х. Обоснование необходимости расширения тампонажных цементов / Н.Х. Каримов // Бурение. – 1983. – № 7. – С. 15 – 16.
58. Беликов А.С. Обоснование пределов расширения и самонапряжения тампонажных материалов / А.С. Беликов, Г.Д. Дибров, В.Г. Мосиенко // Нефтяная и газовая промышленность. – 1984. – № 4. – С. 31 – 34.
59. Кропотов В.Н. Строительные материалы / В.Н. Кропотов, А.Г. Зайцев, Б.И. Скавронский. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 154 – 156.
60. Будников П.П. Химия и технология строительных материалов и керамики / Будников П.П. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – С. 380 – 389.
61. Данюшевский С.И. Расширяющийся тампонажный цемент для "горячих" и "холодных" скважин / С.И. Данюшевский, Р.И. Лигонья, Л.Г. Судакас // Нефтяное хозяйство, 1971. – № 7. – С. 13 – 16.
62. Каримов Н.Х. Разработка рецептур и применение расширяющихся тампонажных цементов / Н.Х. Каримов, В.С. Данюшевский, Ш.М. Рахимбаев // Бурение: О.И. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1980. – 50 с.
63. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1969. – 279 с.
64. Данюшевский С.И. Расширяющийся тампонажный цемент для газовых скважин / С.И. Данюшевский, Р.И. Лигонья // Цемент. – 1966. – № 2. – С. 10 – 11.
65. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
66. Кунцевич О.В. Увеличение объема твердой фазы при гидратации минеральных вяжущих веществ / О.В. Кунцевич // Сборник научных трудов совещания по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1956. – С. 232 – 241.
67. Фридман В.М. Изыскание составов и исследование свойств цементов для цементирования глубоких нефтяных и газовых скважин: автореф. дис. на соискание научной степени канд. техн. наук: спец. 05.15.10 "Бурение скважин" / В.М. Фридман. – М.: 1971. – 28 с.
68. Олексієнко П.В. Вивчення об'ємних деформацій та механічної міцності цементних розчинів з добавкою негашеного молотого вапна / П.В. Олексієнко // ДАН УРСР. – 1973. – № 3. – С. – 8.
69. Алексеенко П.В. Исследование свойств портландцемента модифицированного добавкой негашеной извести: автореф. дис. на соискание научной степени канд. техн. наук: 05.17.11 "Химическая технология вяжущих материалов" / П.В. Алексеенко. – К.: 1967. – 24 с.
70. Шейкин А.Е. Новое в химии и технологии цемента / А.Е. Шейкин, С.М. Рояк // Сборник научных трудов Всесоюзного совещания по химии и технологии цемента 1965 г. – М.: Стройиздат, 1967. – С. 12 – 13.
71. А. с. 981582 СССР, МКИ³ E 21 B 33/138. Тампонажный материал / Ю.С. Кузнецов, В.М. Кравцов, М.Р. Мавлютов, А.И. Спивак, Г.А. Трутнев, М.Г. Есенков, Ф.А. Агзамов, Б.К. Челомбиев, В.П. Овчинников (СССР). – № 2787706/22-03; заявл. 01.08.79; опубл. 15.12.82, Бюл. № 46.

72. А. с. 306252 СССР МКИ Е 21 В 33/138. Способ приготовления тампонажного раствора для крепления "горячих" нефтяных и газовых скважин / В.С. Данюшевский, В.В. Симонов, И.Ф. Толстых, В.М. Фридман (СССР). – № 1308832/22-3; заявл. 26.02.69; опубл. 11.06.71, Бюл. № 19.

73. Данюшевский В.С. Справочное руководство по тампонажным материалам: [справочник] / В.С. Данюшевский, Р.М. Алиев, И.Ф. Толстых. – М.: Недра, 1987. – 376 с.

74. А. с. 730952 СССР, МКИ Е 21 В/138. Тампонажный раствор / Б.В. Крых, В.И. Герц, Р.В. Асмолова (СССР). – № 2159992/22-03; заявл. 25.07.75; опубл. 30.04.80, Бюл. № 16.

75. Ключосов А.А. Тампонажные материалы с добавками отходов титаномагниевого производства / А.А. Ключосов, Л.М. Карганольцева, А.А. Ахметов // Газовая промышленность. – 1984. – № 3. – С. 38.

76. Данюшевский В.С. Тампонажный цемент с большой величиной расширения на основе окиси кальция / В.С. Данюшевский, В.С. Бакшуттов, П.Х. Чжао // Цемент. – 1972. – № 1. – С. 14.

77. Данюшевский В.С. Тампонажный цемент с большой величиной расширения / В.С. Данюшевский, И.Ф. Толстых, П.Х. Чжао // Новое в бурении скважин: (сб научн. трудов МИНХиГП). – М.: Недра. – Вып. 96, 1970. – С. 186 – 194.

78. Данюшевский В.С. Применение цементов с расширяющейся добавкой на разведочных площадях Узбекистана / В.С. Данюшевский, Ю.Т. Кадыров // Нефтяное хозяйство. – 1989. – № 3. – С. 68 – 71.

79. Бутт Ю.М. Технология цемента и других вяжущих материалов / Ю.М. Бутт. – М.: Стройиздат, 1976. – 406 с.

80. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

81. Долгих Л.Н. Магнезиальный цемент для крепления скважин в магнийсодержащих солях / Л.Н. Долгих, Г.М. Толкачова, А.М. Шиллов // Технология бурения нефтяных и газовых скважин. – Уфа: 1976. – Вып. 3. – С. 122 – 125.

82. Вель Е.И. Исследование доломитошлаковых вяжущих в качестве тампонажных составов / Е.И. Вель, Е.Ф. Жаров, Н.И. Пивень // Вестник Харьковского политехнического института. – 1975. – № 107. – С. 38 – 39.

83. Мчедлов-Петросян О.П. Расширяющиеся составы на основе портландцемента / О.П. Мчедлов-Петросян, Л.Г. Филатов. – М.: Стройиздат, 1965. – 139 с.

84. Боженос П.И. Технология автоклавных материалов / П.И. Боженос. – Л.: Стройиздат, 1978. – 367 с.

85. Применение топливных зол отходов ТЭС КАТЕКА в производстве вяжущих / А.В. Киселев, Е.И. Аллилуева, Т.Я. Гальперина [и др.] // Цемент. – 1988. – № 11. – С. 21 – 22.

86. Макеев Ю.А. Применение отходов горючих сланцев при производстве цемента / Ю.А. Макеев, К.А. Вяжливцев // Цемент. – 1989. –

№ 12. – С. 5.

87. Дмитриев П.Н. Подготовка к обжигу сырьевого компонента из золы отвалов ТЕЦ / П.Н. Дмитриев, Л.С. Фрайман, К.А. Вежливцев // Цемент. – 1989. – № 12. – С. 7 – 8.

88. Богомолов Б.Н. Переход на двухкомпонентную сырьевую смесь с использованием золы ГРЭС / Б.Н. Богомолов, В.И. Батраков // Цемент. – 1990. – № 4. – С. 9 – 11.

89. Дмитриев А.И. Проблемы использования техногенных материалов при производстве цемента / А.И. Дмитриев, В.Е. Каушанский // Цемент. – 1988. – № 9. – С. 2 – 3.

90. Караханиди С.Г. Зола-унос ТЕЦ – активная минеральная добавка / С.Г. Караханиди // Цемент. – 1987. – № 5. – С. 18 – 19.

91. Высоцкий С.А. Золосодержащие цементы и бетоны на их основе / С.А. Высоцкий // Цемент. – 1989. – № 5. – С. 13 – 14.

92. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов / [А.В. Волженский, Ю.С. Буров, Б.Н. Виноградов и др.]. – М.: Стройиздат, 1969. – 392 с.

93. Иванов И.А. Легкие бетоны на основе зол электростанций / И.А. Иванов. – М.: Изд. лит. по строительству, 1972. – 128 с.

94. Кокобу М. Цементы с добавлением золы / М. Кокобу, Д. Ямада // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 3. – С. 112 – 115.

95. Эффективные зольные цементы на основе летучих зол твердых топлив / В.Х. Кикас, Э.И. Пиксарв, А.А. Хайн [и др.] // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 3. – С. 115 – 117.

96. Галибина Е.А. Роль шлакового стекла в гидравлической активности сланцевых зол / Е.А. Галибина // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 3. – С. 117 – 119.

97. Цементы автоклавного твердения и изделия на их основе / [П.И. Боженов, В.И. Кавалерова, В.С. Сальникова и др.]. – М.: Госстройиздат, 1963. – 200 с.

98. Calejja Jose. En torno a las cenizas voluntausen los cementas en las hormigones, a la luz de um trabajo presentado en el 7 Congreso Internacional de la quimica de los cementas / Jose Calejja // Chem-hormigon, 1982. – № 582. – P. 53.

99. Этнин З.Б. О гидратации и твердении цементов с золой / З.Б. Этнин, Е.Т. Яшина, Г.Г. Лепешенкова // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 3. – С. 95 – 99.

100. Ковач Р. Процессы гидратации и долговечность зольных цементов / Р. Ковач // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 3. – С. 99 – 103.

101. Люр Х.П. Влияние гранулометрического состава зол с низкими потерями при прокаливании на рост прочности бетона / Х.П. Люр, Я. Эфес //

Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 3. – С. 103 – 109.

102. Шуберт П. Сульфатостойкость цементного раствора, содержащего золу / П. Шуберт // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 3. – С. 109 – 112.

103. Кобояси М. Использование золы для повышения прочности глиноземистого цемента в длительные сроки твердения / М. Кобояси, Н. Мияке, М. Кокобу // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 3. – С. 119 – 122.

104. Пашенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пашенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – К.: Высшая школа, 1975. – С. 153 – 156.

105. Жаров Е.Ф. Химическая технология вяжущих веществ / Е.Ф. Жаров, Б.Ф. Блудов, Е.И. Вельд. – Белгород: 1973. – С. 15.

106. Статтергейм Н. Опасность неравномерного изменения объема обусловленная содержанием периклаза в высокомагнезиальных доменных шлаках / Н. Статтергейм // Четвертый Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1964. – С. 587 – 590.

107. Рояк С.М. Влияние различных факторов на гидратацию периклаза / С.М. Рояк, В.В. Мышляева, В.А. Черняховский // Труды НИИцемента. – М.: Стройиздат, 1970. – Вып. 23. – С. 107 – 119.

108. Воробьев Х.С. Вяжущие материалы для автоклавных изделий / Х.С. Воробьев. – М.: Стройиздат, 1972. – 278 с.

109. Певзнер Э.Д. Силикатные материалы на доломитовой извести / Э.Д. Певзнер. – Минск: Стройиздат, 1959. – 22 с.

110. Справочник по химии цемента: [справочник] / [Ю.М. Бутт, Б.В. Волконский, Г.Б. Егоров и др.]; под ред. Б.В. Волконского, Л.Г. Судакаса. – Л.: Стройиздат, Ленинградское отделение, 1980. – 224 с.

111. Книгина Г.И. Поведение автоклавных алюмосодержащих гидравлических добавок в высокомагнезиальных смесях / Г.И. Книгина, Э.А. Кучерова // Вяжущие материалы Сибири и Дальнего Востока: (сб научн. трудов). – Новосибирск: Наука, 1970. – С. 295 – 299.

112. Кучерова Е.А. О взаимодействии окиси магния с активными гидравлическими добавками при автоклавной обработке / Е.А. Кучерова // Известия вузов (Серия "Строительство и архитектура"). – 1966. – № 2. – С. 64 – 68.

113. Вельд Е.И. Применение дегидратированных глин в смеси с каустическим магнезитом для получения автоклавных строительных материалов / Е.И. Вельд, Е.Ф. Жаров, И.М. Примак // Известия вузов (Серия "Строительство и архитектура"). – 1966. – № 2. – С. 69 – 73.

114. Блудов Б.Ф. Изучение влияния условий твердения на прочностные показатели водостойкого сульфатомagneзиального цемента / Б.Ф. Блудов, В.К. Бочаров, О.П. Ситникова // Труды Белгородского технологического института строительных материалов. – 1976. – № 23. – С. 73 – 75.

115. Матулис Б.Ю. Исследование кинетики взаимодействия окиси магнезия с различными видами кремнезема при автоклавной обработке / Б.Ю. Матулис, В.А. Казлаускас // Труды ВНИИТеплоизоляции и акустики строительных материалов и изделий. – Вильнюс, 1970. – Вып. 4. – С. 172 – 176.

116. Роса И. Магнезиальные цементы с равномерным изменением объема и их гидратация / И. Роса // Цемент. – 1965. – № 9. – С. 6 – 8.

117. Виноградов Б.Н. Вяжущие вещества автоклавного твердения на основе гидроокиси магнезия и стекловидных промышленных отходов / Б.Н. Виноградов // Труды ВНИИСтроительных материалов и конструкций. – М., 1965. – Вып. 4. – С. 109 – 117.

118. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества / А.Я. Вайвад. – Рига: Зинатне, 1971. – 260 с.

119. Веде Е.И. Добавки, повышающие прочность доломитопесчаных автоклавных материалов / Е.И. Веде, Б.Ф. Блудов. – М.: Строительные материалы, 1971. – № 8. – С. 32.

120. Матулис Б.Ю. Исследование кинетики взаимодействия глинозема с гидроокисью магнезия при гидротермальной обработке / Б.Ю. Матулис, Б.А. Казлаускас // Труды ВНИИТеплоизоляции и акустики строительных материалов и изделий. – Вильнюс, 1972. – Вып. 3. – С. 113 – 118.

121. Веде Е.И. Изучение механизма твердения систем $MgO - Al_2O_3 - H_2O$; $MgO - SiO_2 - H_2O$; $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ в гидротермальных условиях / Е.И. Веде, Е.Ф. Жаров // Украинский химический журнал. – 1968. – Т. 34. – № 7. – С. 669 – 672.

122. Веде Е.И. Изучение вяжущих свойств и фазового состава алюмомагнезиальных смесей в условиях гидротермальной обработки / Е.И. Веде, Е.Ф. Жаров // Журнал прикладной химии. – 1971. – Т. 44. – № 3. – С. 640 – 643.

123. Бутт Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович – М.: Стройиздат, 1965. – 223 с.

124. Полевухина Л.П. Автоклавные материалы на базе магнезиальной извести / Л.П. Полевухина, О.М. Малахов // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности: (сб. научн. трудов ЛИСИ). – Л., 1973. – Вып. 85. – С. 12 – 19.

125. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 498 с.

126. А.с. СССР № 724691 МКИ³ Е 21 В 33/138. Устройство для определения линейных изменений твердеющей системы / Ш.М. Рахимбаев, Ш.Т. Файзиев, Ю.Т. Кадыров, Н.Х. Каримов, В.И. Петерс (СССР). – № 2132542/20-03; заявл. 11.05.79; опубл. 18.03.80, Бюл. № 12.

127. А.с. СССР 392407 МКИ Е 21 В 33/138. Установка для определения сроков схватывания тампонажных смесей / Б.В. Крих, А.Н. Переяслав (СССР). – № 1107320/26-09; заявл. 09.10.72; опубл. 19.08.1973, Бюл. № 32.

128. Герц В.И. Упрощенная методика подсчета газопроницаемости цементных образцов / В.И. Герц, Б.В. Крых, В.И. Романенко // Вопросы глубокого бурения на нефть и газ: Р.С. – М.: ВИЭМС, 1970. – Вып. 2. – № 9. – С. 37 – 39. (Серия "Техника и технология геологоразведочных работ, организация производства").

129. Варава К.Н. Формирование подземных вод Днепровско-Донецкого бассейна / К.Н. Варава, И.Ф. Вовк, Г.Н. Негода. – К.: Наукова думка, 1977. – 160 с.

130. Бутт Ю.М. Долговечность автоклавных силикатных бетонов / Ю.М. Бутт, К.К. Куатбаев. – М.: Стройиздат, 1966. – 214 с.

131. Кинд В.В. Коррозия цемента и бетонов в гидротехнических сооружениях / В.В. Кинд. – М.: Госэнергоиздат, 1955. – 457 с.

132. Кучеренко Т.В. Влияние активности золы-уноса на коррозионную стойкость цементного камня / Т.В. Кучеренко // Пятая Республиканская конференция по физико-химии, технологии получения и применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов: тезисы докл. – К.: Наукова думка, 1981. – Часть 2. – С. 56 – 57.

133. Заславская С.А. К вопросу оценки попутных продуктов для промышленности автоклавных материалов / С.А. Заславская // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности: (сб. научн. трудов ЛИСИ). – Л., 1973. – Вып. 85. – С. 19 – 25.

134. Emeri W.D. The ohio oil company's deep test Palama Field, Kern, Country California - Drilling and Production Practice / W.D. Emeri. – API, 1955. – P. 48 – 54.

135. Липовецкий А.Я. Цементные растворы в бурении скважин / А.Я. Липовецкий, В.С. Данюшевский. – Л.: Гостоптехиздат, 1963. – С. 93.

136. Булатов А.И. Управление физико-механическими свойствами тампонажных систем / А.И. Булатов. – М.: Недра, 1976. – 248 с.

137. Луценко Н.А. Тампонажные растворы пониженной плотности / Н.А. Луценко, О.И. Образцов. – М.: Недра, 1972. – 145 с.

138. Булатов А.И. Основные технические требования к цементовочным материалам для глубоких скважин и методы определения их свойств / А.И. Булатов // Материалы семинара ВНИИБТ: (сб научн. трудов). – М.: Недра, 1965. – С. 29 – 42.

139. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. Программированное введение в планирование эксперимента / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1971. – 238 с.

140. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 336 с.

141. Кудяков А.И. Влияние карбонатных заполнителей на структурообразование цементных суспензий / А.И. Кудяков // Пятая Республиканская конференция по физико-химии, технологии получения и

применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов: тезисы докл. – К.: Наукова думка, 1981. – Часть 2. – С. 38.

142. Матулис Б.Ю. О взаимодействии доломита с известью / Б.Ю. Матулис, Б.И. Вектарис // Труды АН Литовской ССР. – Вильнюс, 1963. – С. 185 – 191. – (Серия Б, 2 / 33).

143. Булатов А.И. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования глубоких скважин / А.И. Булатов, Д.Ф. Новохатский. – М.: Недра, 1975. – 224 с.

144. Данюшевский В.С. Длительное твердение цемента в гидротермальных условиях / В.С. Данюшевский, Т.И. Ротайчук // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 3. – С. 248 – 252.

145. Ларионова З.М. Поведение этtringита в процессе нагревания / З.М. Ларионова, Л.В. Никитина, А.И. Лапшина // Труды НИИЖБ. – М., 1975. – Вып. 17. – С. 30 – 37.

146. Булатов А.И. Технология цементирования нефтяных и газовых скважин / А.И. Булатов. – М.: Недра, 1983. – 256 с.

147. Луценко Н.А. Облегченные цементные растворы для бурения нефтяных и газовых скважин / Н.А. Луценко, И.С. Финогенов, О.И. Образцов. – К.: Техніка, 1965. – С. 7.

148. Рейнер М. Реология / М. Рейнер. – М.: Наука, 1965. – 950 с.

149. Світлий Ю.Г. Гідравлічний транспорт / Ю.Г. Світлий, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2009. – С. 196 – 199.

150. Ахвердов И.Н. Высокопрочный бетон / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1961. – С. 57 – 60.

151. Шищенко Р.И. Практическая гидравлика в бурении / Р.И. Шищенко, Б.И. Есьман. – М.: Недра, 1966. – С. 115 – 127.

152. Номикосов Ю.П. О влиянии толщины глинистой корки на цементировку скважин / Ю.П. Номикосов // Вопросы разведки, бурения, добычи, транспорта и хранения нефти и газа: (сб научн. трудов). – М.: Изд. Акад. нефт. пром., 1955. – Вып. 11. – С. 14 – 18.

153. Тампонажные растворы для глубоких скважин / [Е.А. Балицкая, И.Г. Верещака, В.В. Сачков и др.]. – М.: Недра, 1976. – 120 с.

154. Булатов А.И. Формирование и работа цементного камня в скважине / А.И. Булатов. – М.: Недра, 1990. – С. 102 – 107.

155. Загиров М.М. Коррозионная стойкость тампонажных материалов / М.М. Загиров, А.А. Петров, А.С. Губарева // Серия "Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности": И.О. – М.: ВНИИОЭНГ, 1981. – 42 с.

156. Ведь Е.И. Физико-химические основы технологии автоклавных материалов / Е.И. Ведь, Г.М. Бакланов, Е.Ф. Жаров. – К.: Будівельник, 1966. – С. 71 – 79.

157. Коррозия тампонажных цементов / [А.И. Булатов, Ш.М. Рахимбаев, Д.Ф. Новохатский и др.]. – Ташкент: Узбекистан, 1970. – 96 с.

158. Паримбетов Б.П. Строительные материалы из минеральных отходов промышленности / Б.П. Паримбетов. – М.: Стройиздат, 1978. – С. 4.

159. Ван Аардт Д.Х. Разрушение цементных изделий в агрессивной среде / Д.Х. Ван Аардт // Четвертый Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1964. – С. 541 – 553.

160. Куатбаев К. Свойства фазовых составляющих цемента гидротермального твердения / К. Куатбаев // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 2. – С. 144 – 145.

161. Вельд Е.И. Химия и технология белого цемента на основе доломитов / Е.И. Вельд, Б.Ф. Блудов, В.К. Бочаров // Шестой Международный конгресс по химии цемента: (сб научн. трудов). – М.: Стройиздат, 1976. – Т. 3. – С. 276 – 278.

162. Горський В.Ф. Малогабаритний універсальний змішувальний блок для приготування сухих тампонажних сумішей / В.Ф. Горський // Нафтова і газова промисловість. – 2003. – № 5. – С. 40 – 42.

163. Пат. 68685 А Україна, МКВ Е 21 В 33/128. Спосіб підготовки свердловини до цементування / С.Г. Михайленко, В.М. Орловський, О.В. Лужаниця, Г.В. Виноградов, Р.В. Бандур; заявник і патентовласник Полтавське відділення УкрДГРІ. – № 2003098770; заявл. 26.09.03; опубл. 16.08.04, Бюл. № 8.

164. Смит Р.К. Повышение качества цементировочных операций / Р.К. Смит // Нефть, газ и нефтехимия. – 1986. – № 3. – С.7 – 12.

165. Нефтегазоносные провинции в областях СССР / [Г.Е. Рябухин, М.С. Бурштар, Н.М. Музыченко и др.]. – М.: Недра, 1969. – С. 135.

166. Кабышев Б.П. История и достоверность прогнозов нефтегазоносности Днепровско-Донецкой впадины / Б.П. Кабышев. – К.: Издательство УкрГТРИ, 2001. – 420 с.

167. Лужаниця О.В. Досвід використання безклінкерних тампонажних матеріалів при цементуванні глибоких свердловин в Україні / О.В. Лужаниця, С.Г. Михайленко, В.М. Орловський // Матеріали Шостої Міжнародної науково-практичної конференції "Нафта і газ України – 2000": (зб. наук. праць). – Івано-Франківськ: Українська нафтогазова академія. – 2000. – Т. 2. – С. 78 – 79.

168. Орловський В.М. Термостійкі розширювальні тампонажні матеріали / В.М. Орловський, Я.С. Коцкулич // Питання розвитку газової промисловості України: (зб. наук. праць УкрНДГаз). – Харків, 2005. – С. 138 – 140.

Наукове видання

ОРЛОВСЬКИЙ В. М. ТАМПОНАЖНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО
РОЗШИРЮЮТЬСЯ ПРИ ТВЕРДІННІ

Монографія

Комп'ютерна верстка
Редактор
Коректор
Художнє оформлення

С.П. Сівіцька
Н. В. Жигилій
М. М. Рокитна
Т.В. Орловська

Підп. до друку 10.02.2015 р. Формат 60x84 1/16.
Папір офсет. Друк різнограф.
Ум. друк. арк. 14,88
Наклад 300 прим. Зам. №53

Видавець і виготовлювач
поліграфцентр Полтавського національного
технічного університету імені Юрія Кондратюка
36011, м. Полтава, просп. Першотравневий, 24
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виробників
і розповсюджувачів видавничої продукції