

Мерзляков Михаил Юрьевич, к.т.н., доцент,
СПГУ императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

Кайчук Илья Святославович, магистрант,
СПГУ императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург

**АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ
ТАМПОНАЖНЫХ СМЕСЕЙ И ДОБАВОК ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН
В УСЛОВИЯХ УГЛЕКИСЛОТНОЙ АГРЕССИИ
LITERATURE REVIEW FOR THE DEVELOPMENT
OF CEMENT SLURRIES AND ADDITIVES FOR WELLBORE INTEGRITY
IN CARBONIC ACID AGGRESSIVE ENVIRONMENTS**

Аннотация: Исследование представляет собой глубокий анализ литературы, направленный на разработку тампонажных смесей и добавок, специально адаптированных для эффективного крепления скважин в условиях интенсивной углекислотной агрессии. Авторский обзор подчеркивает ключевые аспекты разрабатываемых материалов, выделяя их потенциал для обеспечения высокой стойкости и надежной эксплуатации скважин в агрессивных природных условиях добычи углеводородов.

Abstract: This study presents an in-depth literature review aimed at developing cement slurries and additives specifically tailored for effective wellbore integrity in conditions of intense carbonic acid aggression. The author's review highlights key aspects of the developed materials, emphasizing their potential to ensure high durability and reliable operation of wells in aggressive natural conditions of hydrocarbon extraction.

Ключевые слова: растворы цемента, добавки, целостность ствола скважины, агрессия углекислого газа.

Keywords: cement slurries, additives, wellbore integrity, carbonic acid aggression.

Введение. В нефтегазовой индустрии, где ключевым аспектом является постоянное стремление к разведке и освоению новых месторождений, проблема обеспечения надежности и долговечности скважин выходит на передний план. Этот вопрос приобретает особую актуальность в случае скважин, подверженных воздействию углекислоты, что представляет собой серьезную угрозу их структурной целостности и эксплуатационной безопасности. В этой связи разработка эффективных тампонажных смесей и добавок, способных противостоять углекислотной коррозии, становится первостепенной задачей.

Проблематика коррозии цементного кольца и обсадной колонны, приводящая к снижению механической прочности и образованию трещин, может вести к серьезным последствиям, включая утечки и экологические риски. Исследования, проведенные Блиновым П.А. и Двойниковым М.В. [1-2], подтверждают, что существующие материалы для заделки скважин часто оказываются неэффективными в условиях агрессивных пластовых флюидов, не обеспечивая надежного формирования цементного кольца и его необходимой прочности. Это приводит к коррозионному разрушению цементного камня и нарушению герметичности, вызывая образование кольцевых потоков флюидов, что недопустимо с точки зрения промышленной и экологической безопасности. Работы Леушевой Е.Л. и Моренова В.А. [3-4] подчеркивают, что создание герметичной основы является сложной задачей из-за значительного воздействия пластовых флюидов.

Традиционные методы, включая использование защитных покрытий на обсадной трубе, часто оказываются неэффективными, что подчеркивает необходимость разработки новых подходов. В частности, необходимо исследовать способы модификации цементного камня, контактирующего с поверхностью обсадной колонны, для придания ему свойств, снижающих интенсивность коррозионных процессов.



Таким образом, становится очевидным, что вызовы, с которыми сталкивается отрасль, требуют разработки новых композитных материалов и добавок, обладающих повышенной химической устойчивостью и механической прочностью. Эти новые разработки должны быть способны адаптироваться к различным геологическим условиям, повышая тем самым безопасность и надежность скважин, а также способствуя более эффективной и экономически выгодной эксплуатации месторождений.

Обзор литературы. Исследования в области коррозии тампонажного камня, проведенные такими учеными, как Агзамов Ф.А. [5], Габбасов А.Ф. [6], и другими, внесли значительный вклад в понимание механизмов кинетики коррозионных процессов и разработку материалов, стойких к уголекислотной среде. Проблема коррозии особенно актуальна на месторождениях с высоким содержанием CO_2 в пластовых водах и горизонтах, что усугубляется на больших глубинах. В процессе строительства скважин на ряде крупных газовых и газоконденсатных месторождений возникает значительная проблема, связанная с наличием уголекислого газа в пластовых водах и продуктивных горизонтах. Содержание уголекислого газа на глубинах до 3000 метров колеблется в пределах от 0,3 до 3,7%, а на глубинах свыше 3000 метров наблюдается диапазон от 1,2 до 4,1%. Это представляет серьезный вызов и требует особого внимания при проектировании и строительстве скважин на таких месторождениях.

Основной целью цементирования скважин является создание надежного барьера, защищающего обсадную трубу от коррозии. Однако анализы, проведенные Леонидовой О.Л. [7] показывают, что большинство коррозионно-стойких цементных порошков не соответствуют необходимым стандартам в условиях агрессивных сред. Ключевым фактором, влияющим на коррозионную стойкость гидратированного цемента, является его проницаемость, которая может быть уменьшена за счет оптимизации соотношения воды и цемента.

В рамках исследований по определению резистентности разнообразных цементных составов к воздействию уголекислой среды были получены результаты, вызывающие переосмысление устоявшихся представлений. Традиционно считалось, что глиноземистый цемент демонстрирует наибольшую устойчивость к коррозионным процессам в карбонатных условиях, за ним следует пуццолановый цемент, в то время как портландцемент занимает последнее место в рейтинге стойкости. Однако, исследования, проведенные Киндом В.В., обнаружили обратную тенденцию [8].

Согласно работам Мамаджанова У.Д., анализ показателей коррозионной стойкости различных цементных образцов в условиях уголекислотного воздействия выявил, что наиболее устойчивыми оказались образцы, изготовленные из чистого портландцемента, фосфорного шлака и кислого цементного шлака [9]. В то же время, композиции, основанные на цементо-бентонитовых смесях и легком цементе производства Вольского завода, не продемонстрировали ожидаемой резистентности к карбонатной коррозии.

В процессе разработки тампонажных растворов для крепления скважин в условиях уголекислотной агрессии, особое внимание уделяется внедрению специальных добавок, которые могут улучшить качественные характеристики раствора. Одним из ключевых направлений в этом контексте является использование полимерных добавок, таких как поливинилпирролидон (ПВП) [10]. Эти вещества способствуют улучшению адгезивных свойств цементного раствора и снижению его проницаемости, что увеличивает устойчивость цементного камня к коррозионным процессам.

Также критически важными являются ингибиторы коррозии, которые замедляют химические реакции разрушения в агрессивных средах [11]. Эти добавки играют важную роль в повышении долговечности и надежности тампонажных растворов, что является предметом глубоких исследований в области крепления скважин.

Теоретические основы. При деструкции тампонажного камня от уголекислоты важно учитывать, что содержание H_2CO_3 до 20% в пластовых водах. Уголекислота, растворяясь в поровой жидкости, образует угольную кислоту с щелочностью 3,7, корродируя цемент и обсадные трубы. Особенно уязвимы гидроалюминаты кальция.



Агзамов Ф.А. описывает механизм деструкции как растворение CO_2 в поровой жидкости и образование труднорастворимого карбоната кальция [5]. С учетом использования CO_2 для интенсификации добычи нефти, понимание механизмов деструкции цемента от CO_2 критично.

Коррозия цементного камня под воздействием углекислого газа проходит несколько этапов: проникновение CO_2 , растворение и диссоциация угольной кислоты, образование ионов CaCO_3 и CaHCO_3 , выпадение карбоната кальция и его переход в бикарбонат. Скорость распространения CO_2 в порах ограничивает карбонизацию. Образующийся слой CaCO_3 коагулирует поры, замедляя деструкцию. Взаимодействие углекислого газа с компонентами цемента может увеличить объем на 42-44% [12].

Диссоциация углекислоты в пластовых водах зависит от pH среды, формируя различные ионы. Диссоциированная углекислота реагирует с гидроксидом кальция в поровой жидкости тампонажного камня, образуя карбонат или бикарбонат кальция в зависимости от pH. Это ведет к снижению pH, нарушению равновесия гидратных фаз и разрушению крепи скважины.

Гидросиликаты кальция низкой основности более устойчивы к коррозии. Коррозия цемента под действием угольной кислоты включает стадии проникновения и растворения. Улучшение стойкости крепи возможно за счет уменьшения пористости и фильтрационной способности.

Процесс коррозии цементного камня под действием углекислого газа можно разделить на несколько этапов. Начальный этап включает проникновение углекислого газа в поровую структуру камня и его диссоциацию, ведущую к образованию угольной кислоты. В дальнейшем, в зависимости от pH поровой жидкости, происходит формирование карбоната или бикарбоната кальция. Карбонат кальция образуется в осадке и затем может растворяться вновь поступающей угольной кислотой.

Коррозионный процесс может приостанавливаться, если происходит насыщение поровой жидкости камня карбонатом кальция, создающим барьер для проникновения CO_2 . В таких случаях коррозионное воздействие определяется растворяющей способностью и скоростью растворения углекислоты. Однако в условиях неограниченного притока пластовой жидкости, вероятность приостановки коррозии невелика.

Из-за взаимодействия с углекислотой, фазовый состав цементного камня играет решающую роль в его стойкости к коррозии. В случае превышения концентрации угольной кислоты и наличия определенных минералогических фаз, происходит активное взаимодействие, ведущее к разрушению структуры камня. Поэтому, для увеличения стойкости камня к коррозии, эффективным подходом является введение в состав цементной смеси карбонатосодержащих добавок, которые способствуют образованию малорастворимых соединений и уменьшению пористости цементного камня.

Практическое применение. Успешный пример практического применения включает использование природных карбонатных материалов, таких как мел и ракушечник, для повышения коррозионной стойкости и уменьшения плотности тампонажных растворов на глубоких скважинах на западе Казахстана. Ключевым методом является дезинтеграторная обработка, разработанная местными учеными, которая изменяет структуру неорганических материалов, повышая их реакционную способность и изменяя растворимость [13].

Химический состав ракушечника из Бейнеуского и Жетыбайского карьеров включает до 93% карбоната кальция (CaCO_3) и до 6,33% аморфного кремнезема (SiO_2). Мел с месторождений Белая Ростошь и Кенбай содержит 91,29% CaCO_3 , 1,27% MgCO_3 , 0,07–3,56% нерастворимого остатка и 2,2% NaCl . Плотность мела составляет 2,58 т/м³, пористость – 30,8%, объемный вес – 1,6 т/м³, влажность – 13,89%. Увеличение водоцементного соотношения и доли облегчающих добавок в цементном растворе для снижения его плотности требует химического модифицирования тампонажных материалов.

Дезинтеграторная обработка цементно-карбонатных композиций с ракушечником от 0 до 50% повышает удельную поверхность на 3-100% в зависимости от скорости вращения.



Это усиливает взаимодействие вяжущего и воды, увеличивая скорость растворения и реакционную способность. Добавление ракушечника до 30% снижает прочность камня, но дезинтеграторная обработка улучшает её. Максимальная прочность цементного камня достигается при температуре 75°C. Дезинтеграторная активация повышает прочность цемента на 20-55% и тампонажных смесей на 20-250%.

Рентгеноструктурный анализ цементного камня с добавлением ракушечника показывает новые дифракционные пики, соответствующие гидрокарбоалюминатам кальция и таумаситу, являющиеся продуктами гидратации карбоната кальция из ракушечника с клинкерными минералами цемента. Наличие гидрокарбоалюминатов кальция увеличивается с интенсивностью дезинтеграторной обработки. Исследования показали, что добавка ракушечника повышает устойчивость карбонатных добавок к усадочным деформациям, уменьшает контракцию и проницаемость цементного раствора.

Составы с 30% добавкой ракушечника демонстрируют повышенную коррозионную стойкость. Характерной особенностью таких составов является умеренное снижение прочности, сохраняющееся стабильным в течение длительного времени. Прочность на изгиб для этих составов варьируется от 5,62 до 6,40 МПа за 120 дней. Дезинтеграторная активация улучшает прочностные характеристики, снижая степень коррозии. Рентгенографический анализ показал, что основными компонентами цементного камня с добавлением ракушечника являются гидрокарбоалюминаты и таумасит, способствующие уменьшению коррозии.

Еще одним успешным примером является патент на термостойкий тампонажный материал, предназначенный для крепления скважин в условиях высоких температур (от 25 до 300°C) и агрессивных сред H_2S и CO_2 [14]. Состав включает 85-87% портландцемента высокой сульфатостойкости, 8-10% кварцевой муки, 5% термоактивированной золы уноса и воду для достижения водосмесевого отношения 0,4. Этот материал демонстрирует повышенную прочность при изгибе после твердения и воздействия температурных циклов в агрессивных средах.

Цель изобретения – создание термостойкого тампонажного материала, обеспечивающего высокую прочность в условиях циклических температурных изменений и воздействия H_2S и CO_2 . Материал состоит из портландцемента, кварцевой муки, термоактивированной золы уноса и воды, обладая прочностью при изгибе не менее 7,0 МПа после 8 суток твердения. Технический результат достигается за счет использования золы уноса, которая снижает пористость и улучшает прочностные характеристики, образуя низкоосновные гидросиликаты кальция, стабильные при перепадах температур.

Пример: для приготовления тампонажного раствора по стандарту API RP 10 В, в 360 г воды сначала добавляются 1,8 г пеногасителя, 3,6 г понизителя фильтрации и 1,8 г замедлителя схватывания, затем равномерно вводится 900 г тампонажного материала, включающего портландцемент, кварцевую муку и термоактивированную золу уноса. Перемешивание продолжается на высокой скорости. Полученный раствор имеет плотность 1930 кг/м³ и растекаемость 260 мм.

Разработанный тампонажный материал демонстрирует удовлетворительное время загустевания и высокие прочностные характеристики в соответствии с ISO 10426-2, превышая известные материалы. Прочность на сжатие достигает 20,0 МПа, на изгиб – 7,0 МПа после 8 суток при 25°C. В условиях термоциклических испытаний с воздействием H_2S и CO_2 , прочность сохраняется стабильной (до 21,8 МПа при сжатии и 7,5 МПа при изгибе), что обеспечивает применение материала для скважин в температурном диапазоне от 25 до 300°C.

Заключение. Исследования показали, что углекислотная агрессия является серьезной угрозой для целостности и безопасности скважин. Современные технологии и материалы часто не обеспечивают достаточной стойкости против этого вида коррозии.

Основная задача состоит в разработке новых тампонажных смесей и добавок, которые будут обладать повышенной химической устойчивостью и механической



прочностью. Приоритетным направлением является использование специальных полимерных добавок и ингибиторов коррозии, которые могут значительно улучшить характеристики цементного камня.

В исследовании были проанализированы практические случаи применения новаторских решений, включая использование естественных карбонатных материалов и специально разработанных составов для крепления скважин в условиях высоких температур и воздействия агрессивных химических сред. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности этих разработок, демонстрируя улучшенные параметры прочности и стойкости к коррозии.

Список литературы:

1. Blinov P. A., Dvoynikov M. V. Rheological and Filtration Parameters of the Polymer Salt Drilling Fluids //Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2018. – Т. 13. – №. 14. – С. 5661-5664.

2. Blinov P. A., Dvoynikov M. V. Rheological and Filtration Parameters of the Polymer Salt Drilling Fluids Based on Xanthan Gum //Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2020. – Т. 15. – №. 2. – С. 694-697.

3. Leusheva E., Morenov V. Research of clayless drilling fluid influence on the rocks destruction efficiency //International Journal of Applied Engineering Research. – 2017. – Т. 12. – №. 6. – С. 945-949.

4. Morenov V., Leusheva E. Development of Drilling Mud Solution for Drilling in Hard Rocks (RESEARCH NOTE) //International Journal of Engineering. – 2017. – Т. 30. – №. 4. – С. 620-626.

5. Агзамов Ф. А., Махмутов А. Н., Токунова Е. Ф. Исследование коррозионной стойкости цементного камня в магниальной агрессивной среде //Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – № 3. – С. 73-78.

6. Габбасов А. Ф. Улучшение качества тампонажного камня в коррозионно-активных средах. – 2023.

7. Леонидова О. Л. Повышение коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях сероводородной агрессии : специальность 25.00.15 «Технология бурения и освоения скважин» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Осадчая Ирина Леонидовна ; ФГБОУ ВПО Северо-Кавказский федеральный университет. – Ставрополь, 2013. – 138 с. – Текст : непосредственный.

8. Кинд В. В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях //М.: Госэнергоиздат. – 1955.

9. Мамаджанов У. Д. Коррозия тампонажных цементов в углекислотной среде //Труды АН УзССР, отд. техн. наук. – 1976. – С. 69-73.

10. Новикова А. С., Еременко О. В. Совершенствование состава бурового раствора с целью повышения эффективности деятельности оренбургского филиала ООО «РН-Бурение» //Нефтепромысловая химия. – 2020. – С. 31-34.

11. Гурбанов Г. Р., Адыгезалова М. Б., Маммадлы С. М. Исследование защитных свойств универсального ингибитора коррозии для нефтегазовой промышленности //Практика противокоррозионной защиты. – 2019. – Т. 24. – №. 1. – С. 29-48.

12. Живаева В. В., Камаев Д. Р., Камаева Е. А. Обоснование методики эксперимента коррозионного воздействия сероводорода на цементный камень для моделирования процесса //Нефть. Газ. Новации. – 2020. – №. 1 (230). – С. 75.

13. Умралиев Б. Т. и др. Получение облегченных тампонажных материалов из местного сырья для крепления скважин в условиях коррозионно-активных сред //Вестник нефтегазовой отрасли Казахстана. – 2020. – Т. 2. – №. 1. – С. 70-82.

14. Ахметов М.Ф., Парийчук Н.В., Щербаков Д.В. Термостойкий тампонажный материал для крепления скважин, обеспечивающий высокую прочность в условиях циклически меняющихся температур и воздействия H₂S и CO₂. Пат. 2733872С1. РФ. 2020. https://yandex.ru/patents/doc/RU2733872C1_20201007?ysclid=lpxiukyrpx635302327

