

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ТАМПОНАЖНЫХ ЦЕМЕНТОВ

Ю. Р. Кривобородов, С. А. Катаев, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

Ключевые слова: тампонажный портландцемент, полимерная дисперсия, редиспергируемый полимерный порошок, винилацетат-этилен

Key words: oil-well Portland cement, polymer dispersion, redispersible polymer powder, vinyl acetate-ethylene (Vac-E)

При строительстве ряда сооружений, главным образом подземных, а также при проведении инженерно-геологических работ возникает необходимость заполнения пустот, недоступных для непосредственной заделки, закладки, засыпки. Их можно заполнить затвердевающими смесями с помощью такого технологического процесса, как тампонирование. При этом с учетом области применения и назначения используют разнообразные тампонажные материалы. Наиболее широко их применяют при строительстве нефтяных, газовых и геологоразведочных скважин [1, 2]. На нефтегазоносных месторождениях при бурении скважины необходимо создать долговечный и прочный изолированный канал, связывающий продуктивный горизонт с поверхностью.

Осложнения в процессе бурения, нарушения режима эксплуатации нефтяных и газовых скважин нередко обусловлены низким качеством тампонажных растворов и отсутствием надежных методов и средств управления их свойствами. В связи с тем, что в настоящее время разработка новых месторождений в большинстве случаев ведется в сложных горно-геологических условиях, к тампонажным материалам предъявляются особые требования [3, 4]. Стоимость глубоких скважин высока, а ущерб от некачественного их крепления может быть еще большим, поскольку процесс цементирования скважин – заключительная операция. При некачественном цементировании ремонт и восстановление скважин связаны со значительными затратами средств и времени. Все это свидетельствует о важности повышения качества тампонажных материалов.

Назначение и функции, выполняемые цементными тампонажными материалами, многообразны:

разобшение пластов, их изоляция, т. е. формирование в стволе скважины цементного камня, внутреннюю часть которого составляет колонна обсадных труб. При этом необходимо обеспечить равномерную толщину камня по сечению скважины и надежное сцепление на контактах «порода – цементный камень» и «цементный камень – колонна». Цементное кольцо должно быть сплошным;

удержание обсадной колонны от всевозможных перемещений: проседания за счет собственного веса, температурных деформаций, деформаций за счет возникновения перепадов давления в колонне, ударных нагрузок, вращений и т. д.;

защита обсадной колонны от действия коррозионной среды;

повышение работоспособности обсадной колонны с увеличением сопротивляемости внешним и внутренним давлениям [5].

Для придания повышенных адгезионных и прочностных характеристик тампонажному раствору было предложено использовать полимерные добавки, которые не только увеличивают адгезию к поверхностям различной природы (бетон, металл, стекло, керамика и т. д.), но и способствуют повышению ударной прочности, снижению хрупкости материалов, повышению стойкости к агрессивным средам.

Цель работы – исследование влияния модифицирующих полимерных добавок на свойства тампонажного цемента.

Для выполнения работы использовали тампонажный портландцемент ОАО «Вольскцемент» (Саратовская обл.) класса G-1 по API Spec 10A и по ГОСТ 1581-96, а также полимерные дисперсии и редиспергируемые полимерные порошки Vinnapas, широко применяемые при производстве сухих строительных смесей и в других отраслях промышленности. Добавки Vinnapas, имеющие полимерную основу Vac-E (винилацетат-этилен), вводили в состав цемента в количестве 1–3 мас. %. Цемент смешивали с модифицирующими добавками либо в сухом виде (при использовании порошков), либо непосредственно при затворении. Подвижность раствора определяли по расплыву конуса АзНИИ в соответствии с требова-

ниями ГОСТ 1581-91. Определение прочности образцов при изгибе и сжатии, седиментации, плотности тампонажного раствора осуществляли по ГОСТ 26798.1-96. При выявлении адгезионных характеристик проверяли прочность сцепления образца материала размером 5x5x0,5 см с металлическим основанием при водном и воздушно-влажном хранении.

В результате испытания цемента с полимерными добавками, обладающими пластифицирующим эффектом, установлено, что В/Ц можно снизить с 0,5 до 0,22 с сохранением растекаемости тампонажного раствора. При этом наблюдается значительное увеличение прочности цементного камня. Выявлено, что не изменяя В/Ц, можно увеличить растекаемость цементного раствора на 23–38% при дозировке полимерной добавки 1–3 мас. % (табл. 1).

Таблица 1

Влияние полимерных добавок на свойства тампонажного цемента

Количество добавки Vinnapas 5014 F, мас. %	В/Ц	Растекаемость раствора, мм	Прочность, МПа, через 2 сут твердения	
			при изгибе	при сжатии
–	0,5	200	8,0	43,0
1	0,5	245	9,0	42,5
2	0,5	250	9,5	40,0
3	0,5	275	9,7	39,5
2	0,35	250	12,0	65,0
2	0,22	210	13,0	83,0

При проведении испытаний была установлена зависимость прочности при изгибе от концентрации полимерных добавок. С увеличением количества полимерной добавки в смеси с 1 до 3 мас. % происходит увеличение прочности при изгибе. В то же время прочность цементного камня при сжатии несколько снижается, но повышается эластичность системы в целом. Наилучшие результаты достигнуты при введении модифицирующей полимерной добавки Vinnapas 5014 F в количестве 2 мас. %. При существенном (в 2 раза) снижении количества воды затворения прочность при изгибающих нагрузках возросла на 63%.

Полимерные добавки положительно влияют на растекаемость и седиментационную устойчивость тампонажного раствора. Плотность раствора при введении добавок не изменяется.

Особое внимание при проведении исследований уделялось изучению адгезионных свойств цементного камня с полимерными добавками. Адгезию цементного камня к металлу определяли при хранении образцов в воздушно-влажном условиях и в воде (табл. 2). По результатам испытаний установлено, что бездобавочный цемент имеет очень слабую адгезию к металлу. При введении полимерной добавки прочность сцепления между металлом и цементным камнем возрастает пропорционально количеству вводимой добавки. Влияние В/Ц незначительно: прочность сцепления практически одинакова независимо от изменения В/Ц.

Таблица 2

Влияние полимерных добавок на адгезию тампонажного цемента к металлу при хранении в воздушно-влажном условиях и в воде

Количество добавки Vinnapas 5014 F, мас. %	В/Ц	Прочность сцепления, МПа, при хранении	
		в воздушно-влажном условиях	в воде
–	0,5	0,02	0,02
1	0,5	0,10	0,10
2	0,5	0,13	0,14
3	0,5	0,17	0,22
2	0,35	0,17	0,20
2	0,22	0,15	0,15

Эластичность цементного камня определяли по DIN EN 12002:2009 – 01. Для этого образцы длиной 300 мм, шириной 45 мм и толщиной 3 мм выдерживали в воздушно-влажном условиях и в воде при температуре 22 °С в течение 28 сут, после чего подвергали деформативным нагрузкам на аппарате Zwick. Эластичность оценивали по величине удлинения образца под действием нагрузки без его разрушения. Результаты испытаний показали, что

введение полимерных добавок увеличивает деформативные способности тампонажного портландцемента:

<i>Количество добавки Vinparas 5014 F, мас. %</i>	<i>Удлинение образца, мм</i>
Без добавки	0,55
1	0,65
2	0,78
3	1,12

Улучшение свойств цемента, повышение его адгезии к металлу, снижение хрупкости цементного камня и повышение его эластичности вызваны образованием полимерных пленок на зернах исходного цемента и на поверхности гидратных соединений. Исследование образцов с помощью оптического микроскопа и растрового электронного микроскопа позволило выявить стадийность процесса образования пленок вокруг указанных частиц. Схема формирования полимерной пленки в процессе твердения цементного камня может быть представлена следующим образом. После перемешивания цемента, полимерной добавки и воды цементные зерна и полимер разделены между собой водной прослойкой. В процессе гидратации цемента полимеры адсорбируются на зернах цемента, а также на гидратных соединениях. По мере уменьшения количества свободной воды в цементном камне за счет гидратации цементных зерен частицы полимера уплотняются на продуктах гидратации цемента, образуя непрерывные пленки (мембраны) [6]. При этом формируется общая оболочка: происходит слияние полимерной пленки вокруг зерен цемента и пленки, образовавшейся на гидратных соединениях. Создаются так называемые полимерные мостики в матричной структуре цементного камня, способствующие увеличению прочности при изгибе, а также обеспечивающие прочность сцепления цементного камня с металлом. Эффект проявляется уже при дозировке полимерной добавки 1% от массы цемента.

Таким образом, применение модифицирующих полимерных добавок на основе винилацетата-этилена дает возможность улучшить свойства тампонажного раствора: повысить растекаемость цементного раствора, снизить В/Ц, увеличить прочность при изгибе и эластичность цементного камня, повысить адгезию цементного камня к обсадной трубе за счет образования полимерных мостиков в контактной зоне «цементное тесто–металл».

ЛИТЕРАТУРА

1. Булатов А. И., Данюшевский В. С. Тампонажные материалы. – М.: Недра, 1987. – 280 с.
2. Разновидности тампонажных цементов и их свойства: обзор. информ. / Ю. Р. Кривобородов, И. А. Ключов, С. В. Самченко [и др.]. – М.: ИРЦ Газпром, 2003. – 70 с. – (Бурение газовых и газоконденсатных скважин).
3. Булатов А. И., Макаренко П. П., Проселков Ю. М. Буровые промывочные и тампонажные растворы. – М.: Недра, 1999. – 424 с.
4. Кривобородов Ю. Р. Тампонажные цементы для скважин с особыми горно-геологическими условиями // Техника и технология силикатов. – 2001. – Т. 8, № 3–4. – С. 38–43.
5. Булатов А. И. Формирование и работа цементного камня в скважине. – М.: Недра, 1990. – 417 с.
6. Рамачандран В. С. Добавки в бетон: справ. пособие. – М.: Стройиздат, 1988. – 570 с.

REFERENCES

1. Bulatov A. I., Danyushevskiy V. S. *Tamponazhnye materialy* [Plugging materials]. Moscow: Nedra, 1987, 280 p (in Russian).
2. Krivoborodov Yu. R., Klyusov I. A., Samchenko S. V., et al. *Raznovidnosti tamponazhnykh tsementov i ikh svoystva* [Varieties of oil-well cements and their properties]. Moscow: IRTs Gazprom, 2003, 70 p (in Russian).
3. Bulatov A. I., Makarenko P. P., Proselkov Yu. M. *Burovye promyvochnye i tamponazhnye rastvory* [Drilling flushing and grouting solutions]. Moscow: Nedra, 1999, 424 p (in Russian).
4. Krivoborodov Yu. R. Oil-well cements for wells with special geological conditions. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2001, vol. 8, no. 3–4, pp. 38–43 (in Russian).
5. Bulatov A. I. *Formirovanie i rabota tsementnogo kamnya v skvazhine* [The formation and operation of cement stone in the well]. Moscow: Nedra, 1990, 417 p (in Russian).
6. Ramachandran V. S. *Dobavki v beton* [Concrete admixtures]. Moscow: Stroyizdat, 1988, 570 p (in Russian).