УДК 622.245.42

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В ЗАКОЛОННОМ ПРОСТРАНСТВЕ СКВАЖИН

–––––––

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF CARBON DIOXIDE ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF CEMENT STONE IN CASING STRING-BOREHOLE ANNULUS OF WELLS

Минченко Юлия Сергеевна
кандидат технических наук,
начальник лаборатории комплексных
химико-аналитических и газохимических исследований,
Ставропольский филиал
ООО «Газпром проектирование»
minchenko.yuliya@inbox.ru

Аннотация. Коррозия цементного камня в результате воздействия CO_2 может привести к нарушению герметичности заколонного пространства, что повлияет на эффективность работы газовых и газоконденсатных скважин. Выявление агрессивного действия углекислоты в виде растворенного в пластовой воде CO_2 на элементы крепи скважин является целью исследований, приведенных в данной статье.

Ключевые слова: цементный камень, углекислотная коррозия, газовая скважина, испытания, прочностные характеристики, тампонажный раствор.

Minchenko Yulia Sergeyevna
Candidate of technical sciences,
Chief of laboratory of complex
chemical analytical and gas-chemical
researches,
Stavropol branch LLC Gazprom Design
minchenko.yuliya@inbox.ru

Annotation. Corrosion of cement stone as a result of exposure to CO_2 can lead to a violation of the integrity of the cavernous space, which will affect the efficiency of gas and gas condensate wells. The detection of the aggressive action of carbon dioxide in the form of dissolved CO_2 in the formation water on the elements of the crepe wells is the goal of the studies given in this article.

Keywords: cement stone, carbon dioxide corrosion, gas well, tests, strength characteristics, grouting solution.

Вопросы коррозии цементого камня под действием агрессивной углекислоты стали изучать сравнительно недавно, хотя первые упоминания о некоторых проявлениях этого вида агрессии на тампонажные материалы относят к 1929 г. Позднее, примерно с 1934 г., появляются более крупные публикации исследовательского характера, ставившие перед собой цели изучения причин углекислотной коррозии, ее особенностей, способов борьбы с ней. Долго существовало мнение о неагрессивности ионов HCO_3^-, CO_3^{2-}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^- и т.д. Это связано с тем, что эксперименты проводили при нормальных условиях и малых концентрациях углекислоты. Высокие пластовые давления в скважинах с нормальными температурами (до 40 ºС) превращают химически малоактивную углекислоту, относящуюся к разряду слабых кислот, в реагент, способный разрушить цементный камень [1].

В 1952 г. В.М. Москвиным была предложена классификация основных видов коррозии. На основе полученных экспериментальных данных и накопленного опыта эксплуатации строительных сооружений при воздействии различных агрессивных сред многочисленные процессы, протекающие при коррозии цементного камня, были разделены на три основных вида, в пределах каждого из которых процессы коррозии объясняются основными ведущими признаками [2].

Коррозия первого вида – разрушение цементного камня в результате растворения и вымывания некоторых его составных частей (коррозия выщелачивания). При действии воды на цементный камень вначале растворяется и уносится водой свободный гидроксид кальция, образовавшийся при гидролизе, содержание которого в цементном камне через 1–3 месяца твердения достигает 10–15 %, а растворимость при обычных температурах – 1,3 г/л. После вымывания свободного гидроксида кальция и снижения его концентрации ниже 1,1 г/л начинается разложение гидросиликатов, а затем гидроалюминатов и гидроферритов кальция. В результате выщелачивания повышается пористость цементного камня и снижается его прочность.

Коррозия второго вида отличается от коррозии первого вида тем, что повреждение цементного камня определяется не только растворением компонентов цементного камня, но и их химическим взаимодействием с агрессивными компонентами, содержащимися в воде с образованием растворимых продуктов коррозии или с выделением труднорастворимых соединений в виде рыхлых новообразований, не обладающих прочностными свойствами. Если при коррозии первого вида ее интенсивность ограничивается низкой растворимостью основного выщелачиваемого компонента цементного камня (гидроксида кальция), то при коррозии второго вида степень коррозионного повреждения опре-

деляется реакционной емкостью раствора и свойствами продуктов коррозии. В зависимости от второго фактора (свойств продуктов коррозии) коррозионный процесс может идти с постепенным усилением по мере разрушения цементного камня, а может и затухать, если продукты коррозии нерастворимы и создают малопроницаемую оболочку на внешней поверхности цементного камня или на внутренней поверхности его порового пространства. Во всех случаях наложение химического процесса на процесс растворения гидроксида кальция значительно усиливает коррозионный процесс.

По приведенной классификации углекислотная коррозия цементного камня относится ко второму виду.

По истечении известного промежутка времени после начала контакта между агрессивной водой с CO_2 и цементным камнем и при условии, что раствор не сменяется, между последним и карбонатом кальция устанавливается равновесие. Происходит это после того, как агрессивная углекислота раствора частью будет связана в бикарбонат, а частью останется в виде равновесной углекислоты. Агрессивность такого раствора, обусловленная его способностью растворить определенное количество твердого карбоната, с одной стороны, и скоростью этого растворения – с другой, после достижения равновесия в системе будет равна нулю.

Графически последовательность процесса для данного случая может быть изображена кривой 1 (рис. 1). В начале реакция протекает быстро (скорость реакции пропорциональна квадрату содержания агрессивной углекислоты), а затем постепенно замедляется.

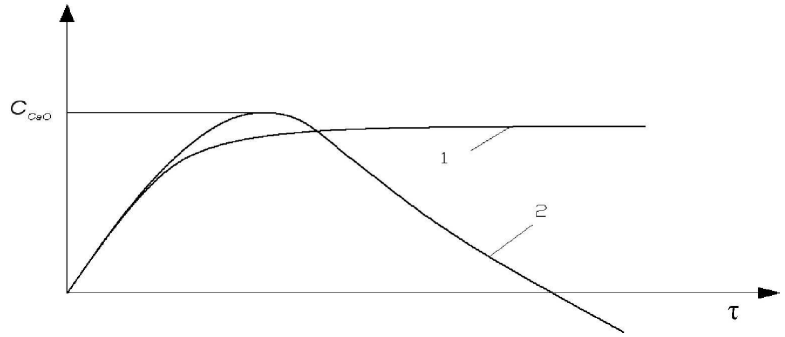

Рисунок 1 – Схема изменения концентрации оксида кальция (C_{CaO}) и установления равновесия во времени τ между карбонатом кальция (или цементным камнем) и раствором углекислоты:
1 – карбонат кальция; 2 – цементный камень с пленкой карбоната кальция

Присутствие ионов, непосредственно не участвующих в реакциях, увеличивая ионную силу раствора, ускоряет реакцию, изменяет равновесие в системе и способствует растворению большего количества карбоната.

Карбонизированный слой на поверхности цементного камня обычно имеет небольшую толщину и постепенно разрушается под действием агрессивного раствора. В этом слое имеются поры и капилляры, заполненные водой, вследствие чего происходит диффузия гидроксида кальция из глубинных частей цементного камня к его поверхности и в окружающий раствор.

В подземных сооружениях, находящихся под постоянным воздействием воды, содержащей агрессивную углекислоту, карбонизированный слой имеет незначительную толщину, выражаемую в долях миллиметра. Объясняется это, прежде всего, разрушением карбонизированного слоя с наружной поверхности под действием агрессивной углекислоты, содержащейся в окружающей воде, а также образованием плотного карбонатного слоя.

Степень уплотнения такого слоя определяется как увеличением объема твердой фазы при реакции $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$, так и образованием в поверхностном слое карбоната кальция $CaCO_3$ в результате карбонизации диффундирующего к поверхности гидроксида кальция глубинных слоев цементного камня.

Таким образом, на первой стадии контакта фактором, ограничивающим разрушение цементного камня, является скорость образования бикарбоната, зависящая от концентрации и реакционной емкости агрессивного раствора. На последующих стадиях, когда скорость притока агрессивного CO_2 не является лимитирующим фактором скорости коррозии, факторами, определяющими скорость разрушения цементного камня, становятся площадь реагирующей поверхности цементного камня и диффузионное сопротивление слоя продуктов коррозии цементного камня.

В лаборатории Ставропольского филиала ООО «Газпром проектирование» были проведены исследования влияния углекислого газа на прочностные характеристики цементного камня [3, 4]. В качестве тампонажного материала использован портландцемент (ПЦТ) для умеренных температур без добавок и с минеральными добавками. Для обработки тампонажных растворов применялись химические реагенты Tylose, КМЦ, Kem-Thin, $CaCl_2$.

Таким образом, для приготовления образцов цементного камня с целью дальнейшего испытания на коррозионную стойкость взяты следующие рецептуры тампонажных растворов:

№ 1: ПЦТ II-100 + Tylose + $CaCl_2$ + H_2O (ρ = 1,81 г/см^3; D = 19,5 см);

№ 2: ПЦТ II-100 + Kem-Thin + H_2O (ρ = 1,82 г/см^3; D = 22,0 см).

Для проведения коррозионных испытаний использовались образцы цементного камня цилиндрической формы диаметром 28 мм и высотой 30 мм. Выбор образцов-цилиндров таких размеров обусловлен необходимостью помещения в бомбу термостатическую (БТ) не менее 8 образцов на каждый срок выдерживания в агрессивной среде (три и шесть месяцев при температура 60 ºС, давлении CO_2 3 МПа) с учетом испытания на прочность 4-х образцов, а оставшиеся 4 образца использовать для проведения исследований по оценке пористости и содержанию карбонатов как продуктов коррозии.

В соответствии с паспортными данными БТ предназначена для исследований термостойкости буровых растворов и различных химических реагентов при рабочем давлении не более 10 МПа и рабочей температуре, не превышающей 200 ºС. Контроль давления в БТ с образцами осуществлялся ежедневно с записью в рабочем журнале. При необходимости производилось его регулирование до 3 МПа подачей CO_2 из баллона.

Образцы приведенного цементного камня извлекались из БТ по истечении заданного времени, затем производился их визуальный осмотр, который показал значительно большее накопление продуктов коррозии на поверхности цементных образцов первой из исследуемых рецептур тампонажного раствора (рис. 2).

Рисунок 2 – Образцы цементного камня первой рецептуры после 6 месяцев испытаний:
1 – образец цементного камня после 6 месяцев выдерживания в CO_2;
2 – контрольный образец цементного камня

Цементный камень рецептуры № 2 после воздействия CO_2 по внешнему виду (рис. 3) отличается от вышеописанного образца рецептуры № 1 отсутствием на поверхности плотного слоя карбонатов (видны лишь отдельные участки их образования). Вероятно, коррозионные процессы при воздействии углекислотной среды в цементном камне второй рецептуры, не содержащей добавок минеральных солей, протекают менее интенсивно, чем в цементном камне первой рецептуры с 2,5 % $CaCl_2$, использованного в качестве ускорителя сроков схватывания тампонажного раствора.

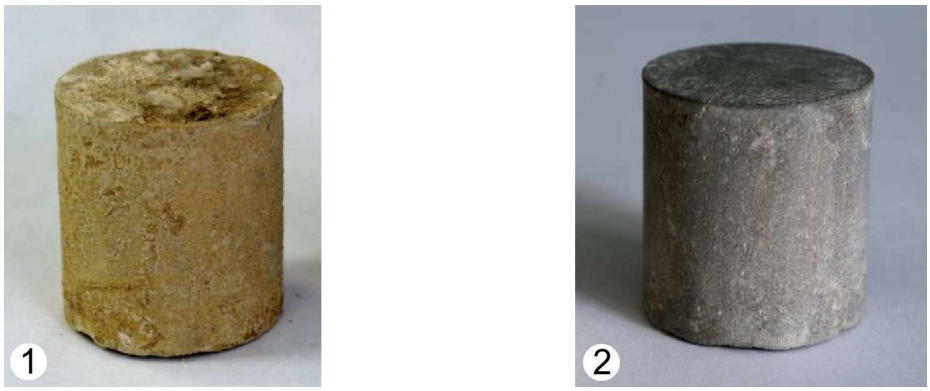

Рисунок 3 – Образцы цементного камня второй рецептуры после 6 месяцев испытаний:
1 – образец цементного камня после 6 месяцев выдерживания в CO_2;
2 – контрольный образец цементного камня

Визуально следов разрушений цементного камня (трещин, сколов и т.д.) обеих рецептур после коррозионных испытаний не выявлено. Перед помещением образцов цементного камня в установку для коррозионных испытаний определяли предел его прочности при сжатии. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определения коррозионной стойкости цементного камня к воздействию агрессивной углекислотной среды

Цементный камень первой рецептуры			Цементный камень второй рецептуры		
после воздействия CO_2	контрольного образца	$K_{кор.ст.}$	после воздействия CO_2	контрольного образца	$K_{кор.ст.}$
$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа		$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	
через 3 месяца					
7,51	11,48	0,65	7,59	12,27	0,62
через 6 месяцев					
6,57	10,66	0,62	8,88	11,21	0,79
Примечания $\sigma_{сж}$ – предел прочности цементного камня при сжатии; $K_{кор.ст.}$ – коэффициент коррозионной стойкости цементного камня					

Снижение прочности наблюдается не только у цементного камня первой рецептуры, подвергавшегося воздействию агрессивной среды CO_2, но и у контрольных образцов обеих рецептур цементного камня, хранившегося в водопроводной воде при той же температуре (60 ºС), что и испытуемый на коррозию цементный камень. Если снижение или повышение прочности цементного камня в среде CO_2 обусловлено протеканием в камне процессов углекислотной коррозии, то прочность контрольных образцов снижается с течением времени в результате процессов выщелачивания (или коррозии первого вида).

По коэффициенту коррозионной стойкости из таблицы 3 следует, что цементный камень обеих рецептур не устойчив к воздействию CO_2. Однако менее активен к взаимодействию с углекислотой цементный камень первой рецептуры с реагентами Tylose и $CaCl_2$.

В дальнейшем планируется проведение физико-химических методов исследований влияния углекислого газа на цементный камень для качественной оценки его устойчивости к воздействию CO_2 и разработки рекомендаций по выбору рецептур тампонажных растворов для крепления заколонного пространства скважин.

Литература:

1. Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С. Долговечность тампонажного камня в коррозионно-активных средах. – СПб. : Недра, 2005. – 318 с.
2. Москвин В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов и др. / под общ. ред. В.М. Москвина. – М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
3. Гасумов Р.А., Кашапов М.А., Минченко Ю.С. Технико-технологические предложения по креплению скважин подземных гелиехранилищ в каменных солях // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2016. – № 7. – С. 37–41.
4. Гасумов Р.А., Минченко Ю.С. Повышение качества цементирования скважин применением дисперсно-армированных тампонажных материалов // Нефтепромысловое дело. – 2016. – № 8. – С. 53–57.

References:

1. Agzamov F.A., Izmukhambetov B.S. Durability of a grouting stone in corrosion and active environments. – SPb. : Nedra, 2005. – 318 p.
2. Moskvin V.M. Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods of their protection / V.M. Moskvin, F.M. Ivanov, etc. / under a general edition of V.M. Moskvin. – M. : Stroyizdat, 1980. – 536 p.
3. Gasumov R.A., Kashapov M.A., Minchenko Yu.S. Technical and technological offers on fastening of wells underground Helium-storage facility in stone salts // Construction of oil and gas wells by land and by sea. – 2016. – No. 7. – P. 37–41.
4. Gasumov R.A., Minchenko Yu.S. Improvement of quality of cementation of wells use of the disperse reinforced grouting materials // Oil-field business. – 2016. – No. 8. – P. 53–57.