



УДК 622.245.422

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДОЙ

●●●●●

ASSESSMENT OF THE INFLUENCE OF THE STATE OF THE PORTLAND CEMENT SYSTEM ON THE NATURE OF INTERACTION WITH HIGHLY MINERALIZED FORMATION WATER

Белей Иван Ильич

кандидат технических наук,
начальник лаборатории тампонажных растворов,
ООО «Газпром недра»
i.beley@nedra.gazprom.ru

Речапов Данир Ахатович

ведущий инженер,
ООО «Газпром недра»
d.rechapov@nedra.gazprom.ru

Родер Светлана Александровна

ведущий инженер,
ООО «Газпром недра»
s.roder@nedra.gazprom.ru

Аннотация. Приведены результаты исследований влияния состояния портландцементной тампонажной системы (раствор или предварительно сформированный камень) на характер взаимодействия с высокоминерализованной пластовой водой (весьма крепким рассолом) месторождений Восточной Сибири. Установлена возможность проявления двух разнонаправленных фильтрационных процессов (контракционный или осмотический), влияющих на проникновение агрессивной водной фазы в камень и определяющих его коррозионную стойкость. Результаты исследований могут быть использованы при разработке составов коррозионностойких тампонажных смесей путем регулирования направления и интенсивности фильтрационных потоков.

Ключевые слова: состояние, портландцементный раствор, камень, взаимодействие, высокоминерализованная пластовая вода, коррозионная стойкость.

Beley Ivan Ilyich

PhD in technical sciences,
Head of the tampon lab,
Gazprom Nedra
i.beley@nedra.gazprom.ru

Rechapov Danir Ahatovich

Lead Engineer,
Gazprom Nedra
d.rechapov@nedra.gazprom.ru

Roder Svetlana Alexandrovna

Lead Engineer,
Gazprom Nedra
s.roder@nedra.gazprom.ru

Annotation. The results of research into the influence of Portland cement plugging system state (solution or preformed stone) on the interaction with highly mineralized formation water (very strong brine) of East Siberian deposits are presented. The possibility of manifesting the spirit of multidirectional filtration processes (contract or osmotic) influencing the penetration of aggressive water phase into the stone and determining its corrosion resistance has been established. Results of researches can be used at development of compositions of corrosion-resistant plugging mixtures by regulation of direction and intensity of filtration flows.

Keywords: condition, Portland cement mortar, stone, interaction, highly mineralized formation water, corrosion resistance.

Взаимодействие портландцементного камня с высокоминерализованными пластовыми водами характеризуется наличием различных физико-химических процессов, влияющих на состояние камня и его способность сохранять изолирующие свойства. Среди наиболее важных являются контракционное поглощение агрессивной жидкости камнем и осмотическое отфильтрование менее минерализованной поровой жидкости из камня в пластовую воду.

Контракционное поглощение является следствием естественного процесса гидратации портландцемента и возникновения вакуума на поверхности камня, который по мере гидратации вяжущего материала снижается.

В работах [1, 2] отмечается, что наибольшей проницаемостью по отношению к агрессивным агентам обладает суспензия тампонажных цементов. Хорошо затвердевший камень отличается значительно большим диффузионным сопротивлением ко всем пластовым флюидам. Вместе с тем во время схватывания в первоначальные сроки твердения цементный раствор вследствие контракционных явлений способен поглощать существенное количество жидкости и, особенно, газов.

Исследованиями [3] также установлено преобладание контракционного поглощения модели пластовой высокоминерализованной воды Чаяндынского НГКМ тампонажным раствором на основе тампонажного цемента ПЦТ I-G-CC-1, затворенным пресной водой. В случае контакта предварительно



сформированного камня с моделью пластовой воды, величина поглощения намного ниже. Более того, со временем для камня было зафиксировано изменение направления фильтрации: от поглощения минерализованной жидкости к оттоку мобильной водной фазы из камня.

В отличие от стандартных условий, когда твердеющий портландцементный раствор (а затем камень) контактирует с пресной водой и ее поглощение способствует усилению гидратационных процессов и формированию камня, при поглощении высокоминерализованной, полисолевой пластовой воды возможно активное взаимодействие ее компонентов с продуктами гидратации, влияющее на процессы кристаллизации гидратных соединений и конечное состояние камня. Одним из результатов такого влияния может быть формирование в тампонажном растворе/камне зоны с полупроницаемыми свойствами, что, при наличии соответствующих различий в минерализации пластовой воды и поровой мобильной жидкости, со временем приводит к осмотическому перетоку из камня во внешнюю среду.

Наличие осмотической фильтрации при изначальном контакте портландцементного раствора, а затем формируемого в этих условиях камня, с высокоминерализованной многокомпонентной пластовой водой, возможно лишь при определенных условиях.

В то же время при изначальном контакте с минерализованной средой предварительно сформированного портландцементного камня, осмотический переток может происходить в большинстве случаев сразу же после их взаимодействия. Данный эффект связан с тем, что цементный камень сам по себе способен обладать полупроницаемыми свойствами и при контакте с жидкостями, минерализация которых выше минерализации поровой водной фазы, возникает осмотическое давление, вызывающее фильтрацию растворителя (водной фазы камня) в минерализованную среду [1, 2, 4, 5].

В случае более высокой минерализации мобильной жидкости камня, осмотическая фильтрация будет происходить из внешней среды в камень и, очевидно, совмещаться с контракционным поглощением, вызванным продолжающейся гидратацией цемента.

Очевидно, что указанные фильтрационные процессы оказывают значительное влияние на коррозионное воздействие минерализованных пластовых вод, поскольку определяют, как глубину проникновения агрессивных сред и степень деструкции камня в результате последующих химических реакций, так и сами быть причиной разрушения камня [4].

Оценочные исследования влияния начального состояния тампонажной системы (в момент контакта с пластовой водой) на характер фильтрационных процессов были выполнены с использованием пластовой воды более высокой минерализации – весьма крепкого рассола плотностью 1,415 г/см³ (общая минерализация 622,897 г/дм³), отобранного из скважины 3А Знаменской площади (образец пластовой воды предоставлен ООО НПВФ БрайнСиб, г. Иркутск) (табл. 1). Состав пластовой воды, приведенный в таблице 1, является типичным для месторождений данного региона.

Для исследований использовался прибор расширения/усадки модели 4268 ES, позволяющий определять в автоматическом режиме изменения объема тампонажного раствора/камня в процессе твердения с задаваемыми термобарическими условиями без контакта (при наличии резиновой диафрагмы) или в контакте с водой. В нашем случае опыты выполнялись при наличии контакта тампонажного раствора или тампонажного камня с пластовой водой, поэтому прибором фиксировались изменения во времени суммарного объема системы «раствор/камень + пластовая вода».

Методика испытаний несколько отличалась от приводимой в работе [3], по причине особенностей состава данной пластовой воды и термобарических условий ее нахождения в естественных условиях.

В первом случае, после заполнения тампонажным раствором автоклава прибора 4268 ES и его прогрева до температуры $43 \pm 0,5$ °С, сверху, без смешивания с раствором, заливалась отфильтрованная и подогретая до такой же температуры пластовая вода. Далее осуществлялась герметизация автоклава и определялся объем поглощаемой пластовой воды во времени по изменению объема системы «тампонажный раствор (затем камень) + пластовая вода» при температуре $43 \pm 0,5$ °С и атмосферном давлении.

Во втором случае, вначале осуществлялось предварительное формирование камня, для чего после заполнения тампонажным раствором автоклава прибора, сверху устанавливалась резиновая диафрагма и заливалась пресная вода. Сборка герметизировалась, подогревалась до температуры $43 \pm 0,5$ °С (в течение 120 мин.) и находилась в этих условиях 24 ч, т.е. твердение тампонажного раствора происходило при атмосферном давлении в изолированных условиях (без доступа воды). В дальнейшем, без охлаждения автоклава прибора 4268 ES, удалялась пресная вода, диафрагма и на камень заливалась отфильтрованная подогретая пластовая вода. После герметизации автоклава определялись объемные изменения системы «тампонажный камень + пластовая вода» во времени при температуре $43 \pm 0,5$ °С и атмосферном давлении.

Кроме того, по аналогичной методике были выполнены испытания с камнем, который до взаимодействия с пластовой водой формировался в течение 24 ч в контакте с пресной водой.

Во всех случаях контакт тампонажного раствора (затем камня) и предварительно сформированного камня с пластовой водой происходил только по одной (верхней) плоскости. Тестирование по определению объемных изменений системы выполнялось в течение 165–166 ч.



Таблица 1 – Результаты количественного химического анализа и физических свойств пластовой воды из скважины ЗА Знаменской площади

Место отбора, дата выполнения анализа	Содержание неорганических веществ, г/дм ³											Физические свойства			
	Катионы					Анионы						Минерализация, г/дм ³	Плотность, г/см ³	pH	
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺ и Fe ³⁺	Li ⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻				CO ₃ ⁻²
Скважина ЗА Знаменской площади (отобрана 04.02.2019, ООО НПВФ Брайнсиб) (анализ выполнен 04.03.2019, ТРЦИПС ООО «Газпром проектирование»)	2,993	6,00	32,59	172,62	0,906	0,41	8,149	393,61	3,915	<0,02	<0,006	<0,006	622,897	1,4147	3,6

Исследования выполнялись с использованием тампонажного раствора (камня) на основе тампонажного портландцемента ПЦТ I-G-CC-1, затворяемого пресной водой при водоцементном отношении 0,44.

На рисунке 1 приведены результаты исследований объемных изменений во времени системы «раствор/камень + пластовая вода» в случае изначального контакта суспензии цемента или предварительно сформированного камня с пластовой водой. Можно видеть, что для суспензии данного состава достаточно продолжительное время происходит поглощение пластовой воды, обусловленное гидратацией вяжущего материала и возникающим контракционным эффектом (график 1).

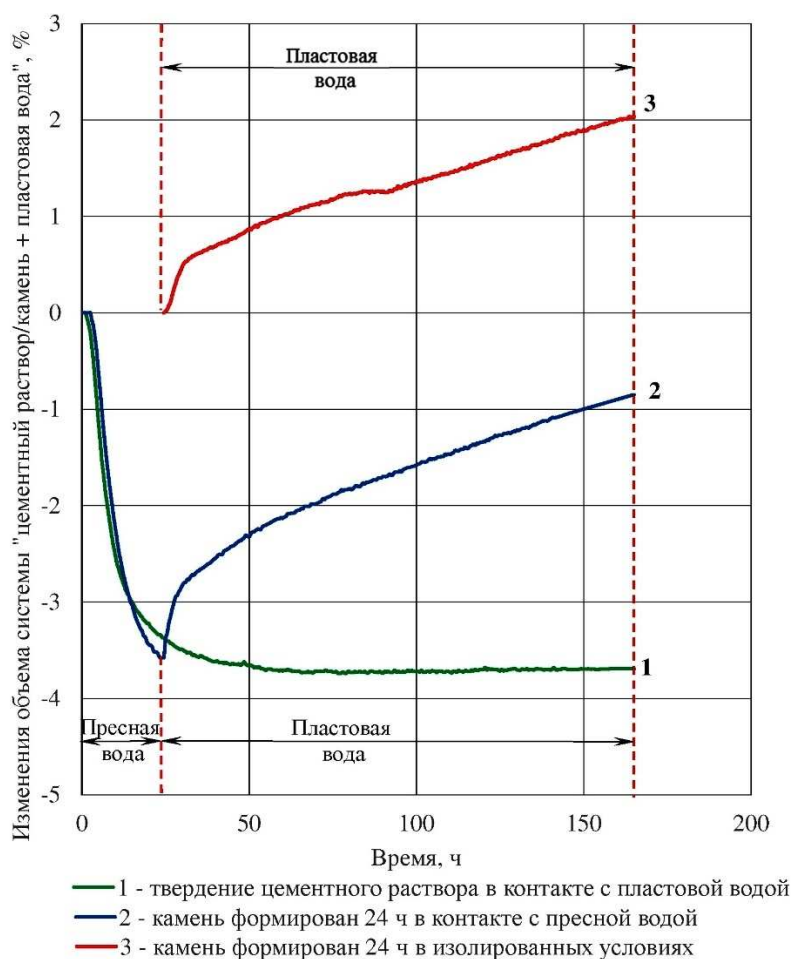


Рисунок 1 – Изменения во времени объема систем «цементный раствор (или предварительно сформированный камень) + пластовая вода» для состава «1,0 ПЦТ I -G-CC-1 + 0,44 в» (температура 43 ±0,5 °С, атмосферное давление)



В целом этот процесс в начальный период аналогичен процессу поглощения суспензией цемента пресной воды (на рисунке 1 он представлен графиком 2 в период формирования камня для последующего тестирования), а значения объема имеют близкие значения. Однако через 15 ч процесс поглощения пластовой воды несколько замедляется, что можно объяснить реакциями ее компонентов с начальными продуктами гидратации цемента и формировании более плотной зоны кольматации. В случае контакта цементного раствора с пресной водой процесс поглощения также имеет тенденцию к замедлению, как по причине замедления реакций гидратации цемента и влияния контракционного фактора, так и вследствие формирования менее проницаемой кристаллической структуры камня.

Как видно на рисунке 1, прекращение контракционного поглощения пластовой воды цементным раствором (затем камнем) происходит после 65–66 ч взаимодействия, а в дальнейшем, спустя 114–115 ч некоторого равновесного состояния, наблюдается незначительное увеличение объема системы.

Таким образом, можно говорить лишь о некоторой тенденции к формированию за указанный промежуток времени определенной зоны с полупроницаемыми свойствами. По причине особых свойств зоны, отсутствует возможность возникновения естественного осмотического перепада давления и «обратной» фильтрации, значительно превышающей контракционное поглощение пластовой воды.

В случае контакта пластовой воды с предварительно сформированным (в течение 24 ч) тампонажным камнем наблюдается иной характер изменения объема системы «камень + пластовая вода» (рисунок 1, графики 2 и 3). Независимо от процедуры формирования (изолированно или в контакте с пресной водой) практически сразу же после взаимодействия камня с пластовой водой прибором фиксируется увеличение суммарного объема системы «камень + пластовая вода», сохраняемое до окончания опыта. Данный факт не связан с возможным расширением камня, т.к. образцы по окончании опыта сохраняли первоначальный объем, а извлечение их из автоклава происходило при незначительном усилии.

Поскольку основные гидратационные процессы при данной температуре происходили в процессе предварительного формирования камня, то к моменту контакта с пластовой водой возможность контракционного поглощения снижается, но возникают условия для проявления осмотического давления за счет сочетания факторов наличия полупроницаемых свойств у камня и большой разницы в минерализациях жидких фаз. Очевидно осмотическое давление превышает контракционное разрежение, имеющее место в результате дальнейшей гидратации цемента, и происходит «обратная» фильтрация жидкой фазы из образца во внешнюю среду. К этому времени камень имеет уже достаточно жесткую, недеформируемую кристаллическую структуру и отток жидкой фазы не приводит к уменьшению объема камня, почему прибором и фиксируются только положительные изменения системы.

Можно видеть, что для образца, твердевшего вначале в контакте с пресной водой, происходит более интенсивное начальное увеличение объема системы «камень + пластовая вода», свидетельствующее об отфильтровании большего объема мобильной воды из камня. Очевидно, это связано с различиями в проницаемости камня к моменту контакта с пластовой водой, определяющей способность к проявлению мембранных (полупроницаемых) свойств.

Указанные особенности в характере взаимодействия подтверждаются внешним видом скола образцов после их разрушения по боковой поверхности. У образца, контактировавшего с пластовой водой в состоянии раствора, отмечается наличие на поверхности контакта непрочной (отслаивающейся) черной корочки толщиной 1,5–2 мм. Далее следует зона камня серого цвета толщиной 4–6 мм, под которой отмечается зона проникновения пластовой воды толщиной от 7 мм до 9 мм, имеющая более темный (как бы «влажный») вид, и основной массив камня. Камень над зоной проникновения является достаточно рыхлым, что указывает на разрушения структуры за счет выщелачивающего действия пластовой воды в период формирования камня и, судя по цвету, последующей кристаллизации высокодисперсного гидроксида магния.

Очевидно, с наличием поверхностной корочки и формированием зоны кольматации камня гидроксидом магния связано появление у камня полупроницаемых свойств. Поэтому, в условиях снижения влияния эффекта контракции, начинает действовать и превалировать осмотический процесс, что фиксируется на рисунке 1 наличием «обратной» фильтрации.

При контакте предварительно сформированного камня с пластовой водой на изломе явно не выделяется зона проникновения, а верхняя часть камня имеет более светлый вид, нежели нижерасположенный основной массив. На поверхности образца имеется очень тонкая (около 0,5 мм), не отслаивающаяся корочка темного цвета.

Таким образом условия, когда указанная тампонажная система начинает контактировать с данной пластовой водой в состоянии раствора, являются крайне нежелательными с точки зрения формирования коррозионностойкого камня.

Возможность возникновения осмотических эффектов при взаимодействии цементного камня с данным типом пластовой воды была установлена также при выполнении коррозионных испытаний стандартных образцов-кубиков в условиях избыточного давления. У предварительно сформированных образцов камня (на пресной воде и 18 %-ном растворе хлорида натрия), после выдержки в пластовой



воде при температуре 42 ± 1 °С и давлении 26 МПа в течение 30 сут, было зафиксировано уменьшение объема на 8,1–10,8 % и массы на 5,3–7,3 % от первоначальных значений. Кроме того, после достижения и поддержания во времени стабильных значений температуры, давление в автоклаве камеры твердения 1910 повышалось от 26 МПа до 27–28 МПа на протяжении всего опыта.

Отсутствие поглощения пластовой воды образцами камня указанных составов и наличие оттока поровой жидкости в пластовую воду отмечается и по внешнему виду поверхностей излома камней после разрушения при определении предела прочности при сжатии. Внутренняя поверхность всех образцов имеет обезвоженный, как бы «высушенный» вид, указывающий на полное связывание водной фазы, введенной при затворении, и отсутствие ее поступления извне.

На рисунке 2 видно, что при таком непродолжительном взаимодействии явного разрушения образцов не произошло, но имеются незначительные сколы на гранях и трещины в нижней части боковой плоскости. По нашему мнению, указанные дефекты следует отнести к отрицательному действию осмотического давления и в более продолжительный период контакта можно ожидать более существенных разрушающих последствий.

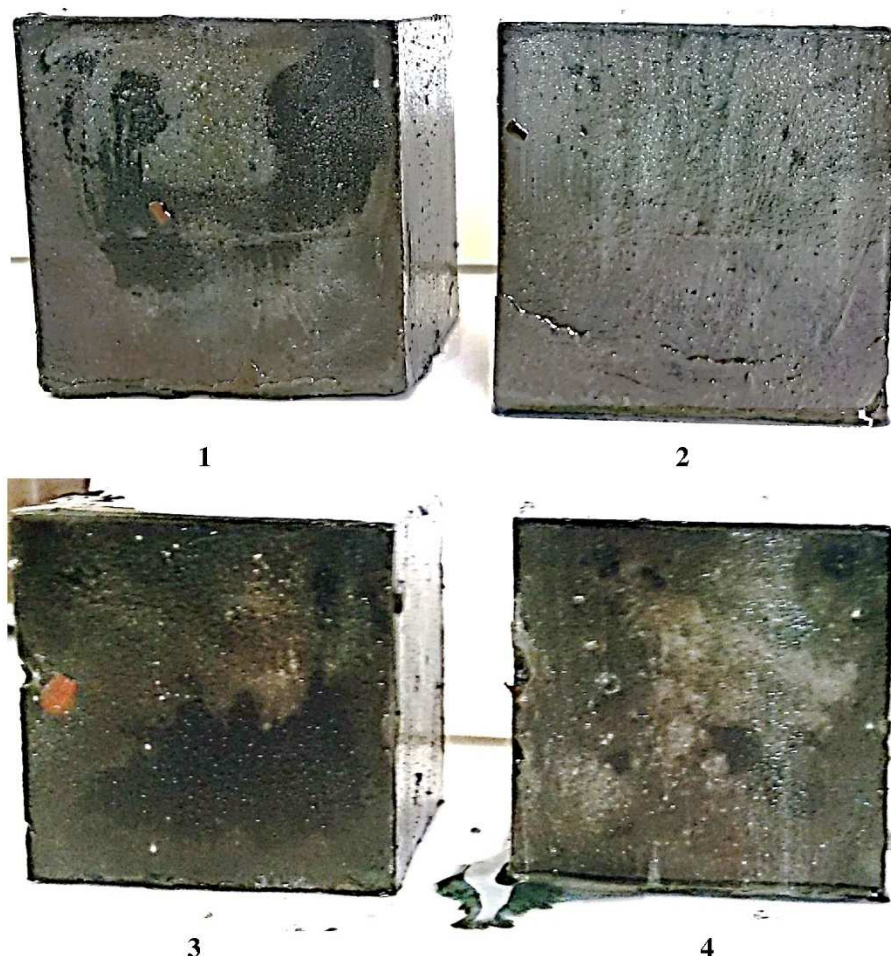


Рисунок 2 – Внешний вид образцов камня через 30 сут выдержки в пластовой воде при 42 ± 1 °С и давлении 26 МПа (1, 2 – состав на пресной воде; 3, 4 – состав на растворе хлорида натрия)

В работах Данюшевского В.С. [4], Булатова А.И. [5, 6] указывается на вероятную роль осмотических процессов в коррозионном разрушении цементного камня в некоторых агрессивных средах, которые способствуют развитию в цементном камне свойства полупроницаемости. В таких средах с целью повышения коррозионной стойкости следует стремиться к сохранению в цементном камне некоторого уровня фильтрационной проницаемости [4]. По мнению Булатова А.И., для предотвращения или сведения к минимуму возможных осмотических перетоков через цементный камень необходимо, чтобы он имел проницаемость $(1-2) \cdot 10^{-15}$ м² [5].

Полученные результаты также указывают, что при разработке коррозионностойких систем следует обязательно учитывать наличие указанных фильтрационных процессов при контакте камня портландцемента с весьма крепкими рассолами, для сохранения его целостности и изолирующих свойств. С этой целью может быть использована предложенная методика исследований, позволяющая



контролировать направление и интенсивность движения жидкостей в системе «цементный камень + пластовая вода». На основании полученных данных осуществляется целенаправленный подбор состава коррозионностойкой тампонажной системы в плане придания определенных фильтрационных свойств камню, исключающих его разрушение в результате осмотических процессов.

Очевидно, что при получении системы только с контракционным поглощением (диффузией) в камень, в большей степени возникает проблема исключения нежелательных реакций компонентов двух систем, вызывающих разрушение кристаллической структуры. Данная проблема также должна решаться правильным подбором типа и количества вяжущего материала, минеральных добавок, кольмантантов и других вспомогательных добавок, но с расчетом исключения возможности придания ими полупроницаемых свойств камню.

Литература

1. Будников В.Ф., Булатов А.И., Макаренко П.П. Проблемы механики бурения и заканчивания скважин. – М. : Недра, 1996. – 495 с.
2. Булатов А.И., Шаманов С.А. Методы испытания тампонажных материалов : Справочное пособие для инженеров в 2-х томах / отв. ред. А.И. Булатов. – Краснодар : ООО «Просвещение-Юг», 2002. – Т. 2. – 296 с.
3. Исследования взаимодействия портландцементного раствора и камня с моделью высокоминерализованной пластовой воды месторождений Восточной Сибири / И.И. Белей, Е.Б. Цыпкин, А.С. Коростелев [и др.] // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2019. – № 10. – С. 36–43.
4. Данюшевский В.С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов. – М. : Недра, 1978. – 293 с.
5. Булатов А.И. Формирование и работа цементного камня в скважине. – М. : Недра, 1990. – 409 с.
6. Булатов А.И., Мариампольский Н.А. Регулирование технологических показателей тампонажных растворов. – М. : Недра, 1988. – 224 с.

References

1. Budnikov V.F., Bulatov A.I., Makarenko P.P. Problems of mechanics of drilling and completion of wells. – M. : Nedra, 1996. – 495 p.
2. Bulatov A.I., Shamanov S.A. Test Methods of Swab Materials. Reference manual for engineers in 2 vol. / отв. ed. A.I. Bulatov. – Krasnodar : «Enlightenment-South» LLC, 2002. – Vol. 2. – 296 p.
3. Research of interaction of the portland cement solution and stone with the model of the highly mineralized formation water of the East Siberian deposits / I.I. Beley, E.B. Tsyppkin, A.S. Korostelev [et al.] // Construction of oil and gas wells on land and at sea. – 2019. – № 10. – P. 36–43.
4. Danyushevskiy V.S. Design of optimal compositions of plugging cements. – M. : Nedra, 1978. – 293 p.
5. Bulatov A.I. Cement stone formation and operation in a well. – M. : Nedra, 1990. – 409 p.
6. Bulatov A.I., Mariampolsky N.A. Regulation of technological parameters of cement slurries. – M. : Nedra, 1988. – 224 c.