DOI: 10.25515/PMI.2017.4.428

Нефтегазовое дело

УДК 622.244; 622.245

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗОНЫ КОНТАКТА «ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ – ГОРНАЯ ПОРОДА»

Н.И.НИКОЛАЕВ[1], ЛЮ ХАОЯ[2]
[1]*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Цзилиньский университет, г.Чанчунь, Китай*

Рассмотрены проблемы крепления скважин при бурении на нефть и газ. Установлено, что основной причиной возникновения заколонных перетоков пластовых флюидов является некачественная изоляция затрубного пространства обсадных колонн, вызванная неполным удалением глинистой корки с поверхности ствола скважины, что приводит к отсутствию адгезии цементного камня с горной породой. Показано, что использование в составе буферной жидкости полимерной добавки GM-II способствует увеличению контактной прочности цемента с породой в несколько раз. При этом перемешивание буферной жидкости с цементным раствором не ухудшает такие важные показатели, как растекаемость и консистенция. Представлены результаты исследований по разработке составов полимерных буферных жидкостей, повышающих качество крепления обсадных колонн в нефтяных и газовых скважинах. По результатам инфракрасного спектрального и рентгеноструктурного анализа определено влияние фазового состава и минеральной структуры системы «цементный камень – глинистая корка – порода» на повышение герметичности затрубного пространства скважины. Электронно-микроскопические исследования показали, что при использовании полимерных буферных жидкостей между гидратированными минералами цемента и глинистой коркой образуются спутанно-волокнистые сетчатые структуры, которые соединяют цементные зерна и глинистые минералы. С помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализа были проведены исследования состава этих структур. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что данные структуры в основном состоят из гидросиликата кальция (более 77 % по массе), что согласуется с исследованиями инфракрасного и рентгеноструктурного анализа. Опытно-производственные исследования, проведенные на китайском месторождении нефти Шэнли, подтвердили эффективность применения разработанных буферных жидкостей.

Ключевые слова: крепление скважин, буферная жидкость, глинистая корка, цементный камень, адгезия, глинистые и цементные минералы

***Как цитировать эту статью*:** Николаев Н.И. Результаты исследования зоны контакта «цементный камень – горная порода» / Н.И.Николаев, Лю Хаоя // Записки Горного института. 2017. Т. 226. С. 428-434. DOI: 10.25515/PMI.2017.4.428

Введение. Крепление обсадных колонн является одним из основных и технологически сложных процессов строительства нефтяных и газовых скважин. Более 25 % нефтегазовых скважин в мире имеют межпластовые перетоки различной интенсивности, которые приводят к большим экономическим потерям [14]. Заколонные перетоки обычно происходят по контакту цементного камня с горной породой, так как в ряде случаев полностью удалить глинистую корку с поверхности ствола скважины не удается, что приводит к отсутствию адгезионной связи между камнем и породой. В этой связи разработка новых полимерных буферных жидкостей (ПБЖ), способствующих повышению адгезии цементного камня с породой, представляется весьма актуальной задачей.

Авторами представлены результаты экспериментальных исследований контактной прочности (адгезии) системы «цементный камень – глинистая корка – порода» с различными концентрациями полимерного модификатора глины GM-II, а также ее изменение при отвердевании (температура 90 °С) [6].

Методика исследований и анализ полученных результатов. Действие разработанных составов буферных жидкостей на глинистую корку и цементный раствор можно разделить на несколько стадий [8]. На I стадии при разложении рыхлых глинистых частиц в растворе ПБЖ образуются активные ионы и происходит их внедрение внутрь глинистой корки, рыхлые раздробленные глинистые частицы соединяются друг с другом в прочные полимерные цепи.

На II стадии часть полимерного раствора ПБЖ диффундирует в цементный раствор. Гидратные ионы цементного раствора адсорбируются на поверхности полимерных зерен раствора ПБЖ, осуществляется обмен ионов между цементным раствором и глинистой коркой. После заполнения затрубного пространства скважины тампонажным раствором в ней образуется система «цементный камень – глинистая корка – порода».

DOI: *10.25515/PMI.2017.4.428*

На III стадии происходит отвердевание системы «цементный камень – глинистая корка – порода». На поверхности зерен ПБЖ образуются прочные вяжущие минералы, обуславливающие появление своеобразной сетчатой структуры между глинистой коркой и цементным камнем. Эти минералы играют большую роль в повышении качества крепления скважин.

Установлено [5], что у ПБЖ с различными концентрациями GM-II значительно повышается адгезия цементного камня с горной породой. С увеличением концентрации полимерного раствора GM-II от 15 до 25 % адгезия цементного камня с породой через 2 суток увеличивается в 6-18 раз, через 60 суток – примерно в 14 раз.

Для проверки возможности использования ПБЖ в процессе крепления скважин были проведены экспериментальные исследования при смешивании буровых и цементных растворов с ПБЖ [15].

Результаты исследования растекаемости смесей глинистых и тампонажных растворов с различным содержанием ПБЖ представлены в табл.1. Из таблицы видно, что с ростом концентрации ПБЖ в составе смесей растекаемость увеличивается и достаточно сильно.

Таблица 1

Результаты исследования растекаемости цементного теста (водоцементное отношение 0,5) с ПБЖ

Состав смеси тампонажного раствора и ПБЖ (по объему)	Растекаемость, см	Состав смеси тампонажного раствора и ПБЖ (по объему)	Растекаемость, см
Тампонажный раствор	17	Тампонажный раствор: ПБЖ = 4 : 1	> 25
Тампонажный раствор: ПБЖ = 9,5 : 0,5	18	Тампонажный раствор: ПБЖ = 7 : 2	> 25
Тампонажный раствор: ПБЖ = 9 : 1	21	Тампонажный раствор: ПБЖ = 5 : 5	> 25

Результаты исследования консистенции смесей глинистых и тампонажных растворов с различным содержанием ПБЖ представлены на рис.1 [16]. Из графиков видно, что время, в течение которого технологические параметры начинают удовлетворять требованиям к нормальному ведению тампонажных работ, ограничивается 2 ч.

На следующем этапе авторами проведены исследования влияния фазового состава и минеральной структуры системы «цементный камень – глинистая корка – порода» на повышение герметичности затрубного пространства обсадных колонн [3, 4].

В результате проведенного инфракрасного спектрального анализа состава образцов с применением ПБЖ было определено наличие вяжущих гидросиликатов C–H–S(I) и цеолитов (рис.2). Пики на ИК-спектре контрольного образца в области 3623 и 718,48 см$^{-1}$ свидетельствуют о колебаниях валентных связей O–H и Si–O в монтмориллоните [7]. На ИК-спектре образца ПБЖ эти пики от-

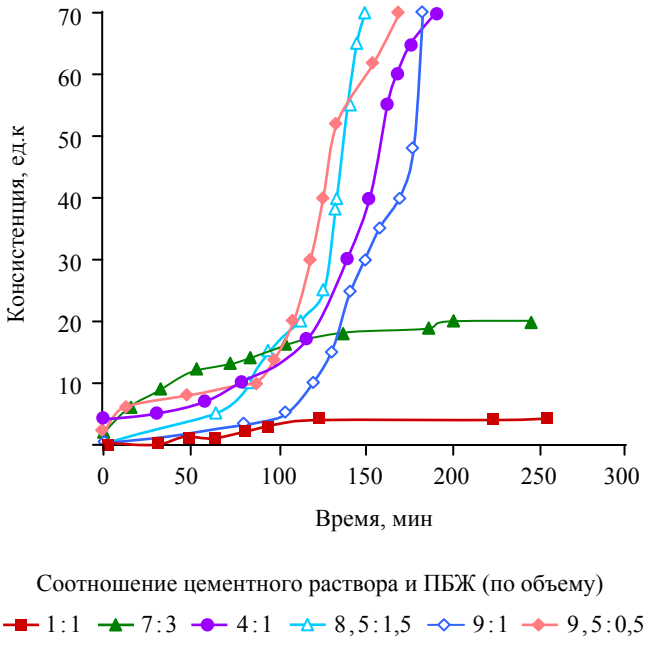


Рис.1. Зависимость консистенции цементных растворов от содержания ПБЖ по объему (t = 90 °C)

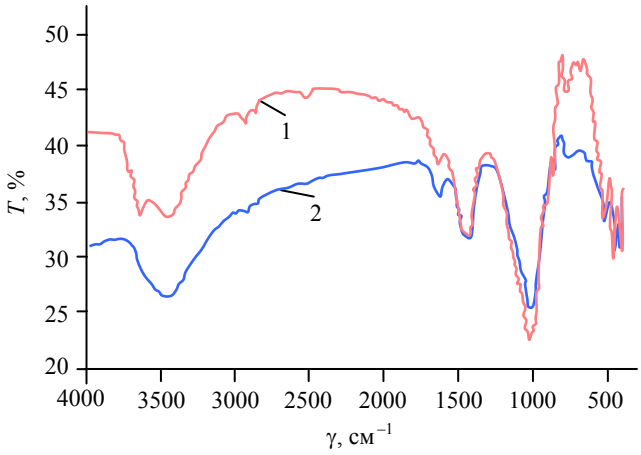


Рис.2. ИК-спектрограмма состава системы «цементный камень – глинистая корка – порода»
1 – контрольный образец; 2 – образец ПБЖ

сутствуют, что говорит о том, что монтмориллониты в глинистой корке были модифицированы в результате взаимодействия с полимерной буферной жидкостью. Пики, характеризующие валентные колебания H_2O у образца ПБЖ (длина волны 3438,43 см$^{-1}$), смещены по отношению к контрольным образцам (длина волны 3438,45 см$^{-1}$), что свидетельствует о большом различии в их структурах. Спектр поглощения при длине волны 3462,04 см$^{-1}$ относится к гидросиликату C–H–S(I), а полоса при 669,71 см$^{-1}$ является характерной для цеолитов [9].

Известно [2, 13], что гидросиликаты C–H–S(I) и цеолиты способны соединять цементные зерна и рыхлые зерна глинистых минералов и снижать напряжение на их контакте, что играет важную роль в повышении адгезии на границе «цементный камень – глинистая корка – порода».

Минеральный состав глинистой корки определялся с помощью рентгеноструктурного анализа, результаты которого представлены в табл. 2 и 3. Рентгеноструктурный анализ состава глинистых корок показал, что в контрольных пробах преобладают только инертные минералы (кварц, кальциты, полевые шпаты, монтмориллониты, хлориды и др.).

В составе проб ПБЖ обнаружены вяжущие минералы: гидросиликат кальция, эттрингит, гидроалюминат кальция, гидросульфоалюминат, которые определяют повышение адгезии цементного камня к породе [1, 18].

Таблица 2

Результаты рентгеноструктурного анализа минерального состава контрольных проб

Характеристический пик $n \times 1000$	Продукт гидратации	Характеристический пик $n \times 1000$	Продукт гидратации
3,0945; 2,1167; 1,5330 и т.д.	Кальцит	3,7593; 3,3089; 1,8540 и т.д.	Полевой шпат
2,8289; 2,4751; 1,4895 и т.д.	Кварц	4,4719; 2,1010; 1,6711 и т.д.	Монтмориллонит
4,4240; 1,8170; 1,5334 и т.д.	Иддингсит	4,3207; 3,0945; 1,6370 и т.д.	Хлорид

Таблица 3

Результаты рентгеноструктурного анализа минералогического состава проб с использованием ПБЖ

Характеристический пик $n \times 1000$	Продукты гидратации	Характеристический пик $n \times 1000$	Продукты гидратации
3,0292; 2,8303; 1,5261 и т.д.	Кальцит	2,2792; 1,5330; 1,4562 и т.д.	$Mg(OH)_2$
3,8895; 3,3131; 1,8170 и т.д.	Кварц	3,6774; 2,4785; 1,9282 и т.д.	$Al_2SiO_4(OH)_2$
4,4313; 1,8170; 1,5334 и т.д.	Иддингсит	4,2455; 3,7619; 1,9284 и т.д.	Гидросиликат кальция
3,7619; 3,2810; 1,8558 и т.д.	Полевой шпат	3,3601; 2,5281; 1,8558 и т.д.	Гидросульфоалюминат
4,5907; 2,8303; 1,6354 и т.д.	Хлорид	3,3601; 2,4785; 1,8558 и т.д.	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O$
4,3276; 3,3130; 1,5334 и т.д.	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$		

На микрофотографиях видно, что при использовании ПБЖ между гидратированными минералами цемента и глинистой коркой образуется спутанно-волокнистая сетчатая структура, которая способствует соединению цементных зерен и рыхлых частиц глинистых минералов (рис.3).

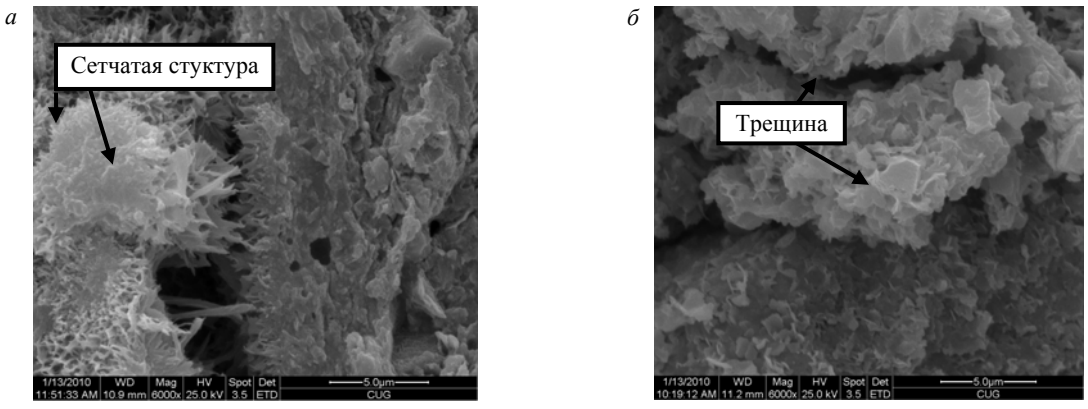


Рис.3. Микрофотографии системы «цементный камень – глинистая корка – порода»:
а – образцы с ПБЖ; *б* – контрольные образцы. Увеличение 6000^x

Структура минералов плотная и прочная. В контрольных образцах промежуточная зона между цементом и глинистой коркой имеет большое количество трещин и пор.

Анализ механизма и процесса взаимодействия ПБЖ с тампонажным раствором и глинистой коркой показал, что ПБЖ обладает высокой щелочностью, вызывающей разрушение частиц глинистой корки. Этот процесс можно описать следующим образом [11]: монтмориллонит ((Ca, Na) $(Mg, Al, Fe)_2[(Si, Al)_4O_{10}]$ $(OH)_2 \cdot nH_2O$)

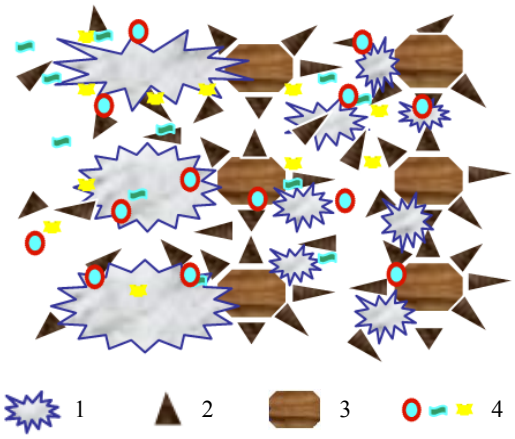


Рис.4. Схема взаимодействия ПБЖ с глинистыми минералами

1 – полимерное зерно ПБЖ; 2 – мелкие минеральные частицы; 3 – глинистые минералы; 4 – активные ионы

$$Na_2SiO_3 = 2Na^+ + SiO_3^{2-};$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O;$$

$$NaAlO_2 = Na^+ + AlO_2^-;$$

каолинит ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O = 2Al(OH)_3 + 2 \cdot Si(OH)_4;$$

$$A1_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 2OH^- + 4Si(OH)_4 = 2NaAlSi_3O_3 + 11H_2O;$$

$$A1_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 2OH^- + 2Si(OH)_4 = 2NaA1Si_2O_6 \cdot H_2O + 5H_2O.$$

Между иллитом, хлоритом и гидромусковитом, а также монтмориллонитом и каолинитом существуют подобные оксиды, поэтому в процессе взаимодействия с раствором ПБЖ минералы имеют одинаковые продукты реакции.

В результате процессов разложения глинистых минералов в щелочном растворе образуются свободные анионы SiO_3^{2-}, AlO_2^- и катионы K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}. Это не только способствует их участию в последующей химической реакции отвердевания, но и открывает возможность внедрения в глинистую корку путем разрушения глинистых частиц в щелочной среде. Большинство минералов ПБЖ оказываются не только связанными с поверхностью глинистой корки, но и внедряются в нее.

Кроме того, в растворе ПБЖ находится много гидроксилов R–OH и солей $R–COO^+$, которые соединяются с отрицательными поверхностными зарядами частиц глинистых минералов. В результате этого процесса первичные рыхлые раздробленные глинистые частицы соединяются друг с другом в прочную целостную полимерную цепь (рис.4).

Присутствие латекса в ПБЖ способствует адсорбции его ионов на поверхности гидратных новообразований твердеющего цементного камня [10,12]. Его отрицательный заряд и карбоксильная связь –O–O– особенно усиливают взаимодействие с цементными ионами, например: Ca^{2+}, Na^+, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, AlO_2^-, SiO_3^{2-}, OH^-, SiO_4^{2-} и т.д.

Эти активные композиции, адсорбируемые на поверхности полимерных зерен, реагируют друг с другом следующим образом:

$$Ca^{2+} + SiO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow kCaO \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O + H_2O;$$

$$xCa^{2+} + yH_3SiO_4^- + zOH^- \rightarrow C–S–H;$$

$$5Ca^{2+} + 2H_3SiO_4^- + 8OH^- \rightarrow Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2 + 6H_2O;$$

$$3Ca^{2+} + 2H_3SiO_4^- + 4OH^- \rightarrow Ca_3Si_2O_7 \cdot H_2O + 4H_2O;$$

$$Ca^{2+} + 2H_3AlO_4^{2-} + 6OH^- + 4H_2O \rightarrow CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O;$$

$$1{,}74Na^+ + 2H_3AlO_4^{2-} + 3H_3SiO_4^- \rightarrow Na_{1,74}(Al_2Si_3O_{10})(H_2O)_{1,5} + 6H_2O.$$

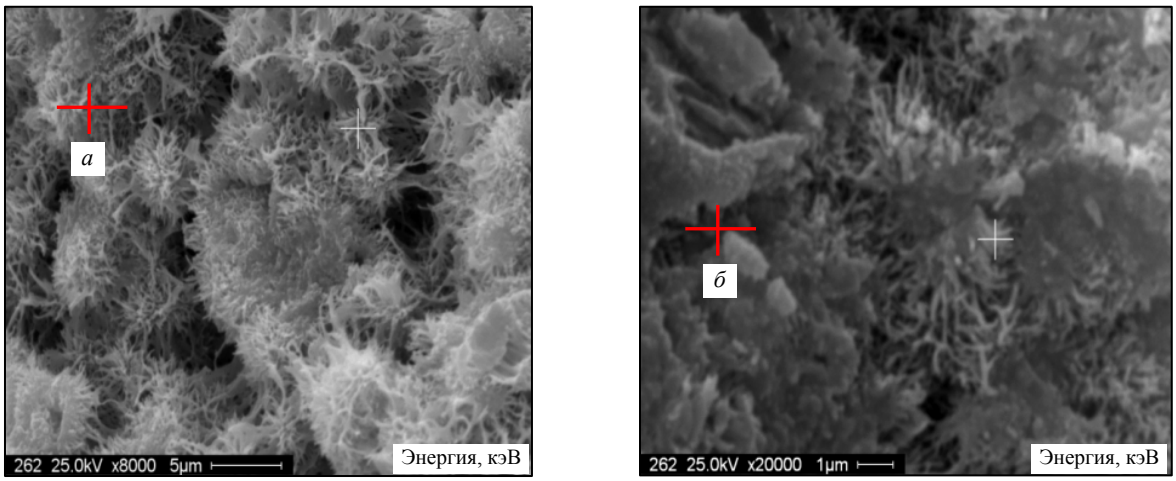


Рис.5. Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа: световые отметки *а* и *б*

В результате реакции образуются продукты, наблюдаемые в составе минеральной структуры системы «цементный камень – глинистая корка – порода», в том числе $k\mathrm{CaO}\cdot m\mathrm{SiO_2}\cdot n\mathrm{H_2O}$ и гидросиликат кальция; волластонит; окенит; натролит. Известно, что все эти минералы имеют либо заметные вяжущие свойства, либо высокую адгезию [15].

По мере развития реакции гидратации и отвердевания цементного раствора и набора прочности камня активные ионы образуют достаточное количество вяжущих и прочных минералов (гидросиликат кальция, волластонит, окенит и т.д.) на поверхности полимерных зерн ПБЖ. При этом образуется связная сетчатая структура, наблюдаемая на микрофотографиях.

С помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализа [7] были проведены исследования состава спутанно-волокнистых связных сетчатых структур (позиции световых меток *а* и *б* на рис.5).

Таблица 4

Результаты исследования минерального состава сетчатой структуры, %

Оксиды	Световая отметка *а*		Световая отметка *б*	
	Массовая доля	Молярная доля	Массовая доля	Молярная доля
SiO_2	34,65	33,68	32,22	32,91
K_2O	4,13	2,56	3,12	2,03
CaO	61,22	63,76	45,06	49,32
Na_2O	–	–	4,75	4,70
MgO	–	–	3,88	5,91
Al_2O_3	–	–	4,20	2,53
Fe_2O_3	–	–	6,77	2,60

Численные значения результатов рентгеновского энергодисперсионного микроанализа представлены в табл.4. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что данная структура в основном состоит из гидросиликата кальция (более 77 % по массе), что согласуется с вышеприведенными исследованиями инфракрасного и рентгеноструктурного анализа.

Часть этой структуры – белые дендритные новообразования (рис.5 и 6) – имеют прочный контакт с цементным камнем, другая часть – с частицами глинистой корки. Также фиксируется контакт между отдельными минеральными частицами в глинистой корке (рис.6).

Как видно из рис.5, 6, частицы минералов в системе «цементный камень – глинистая корка – порода» соединяются друг с другом путем образования прочных пространственных связных сетчатых структур. Эти структуры переплетаются между собой, образуя длинные высокогидратированные цепи полианионов и прочные оболочки кристаллогидратов на поверхности глинистых и цементных зерен.

Новообразования, имеющие спутанно-волокнистую структуру и достаточно высокую прочность и адгезию к зернам глины и цемента, заполняют трещины и поры между цементом и глинистой коркой, содействуют отвердеванию глинистой корки, приводят к уплотнению минералов в промежуточной зоне, что повышает адгезионную связь системы «цементный камень – глинистая корка – порода» [17].

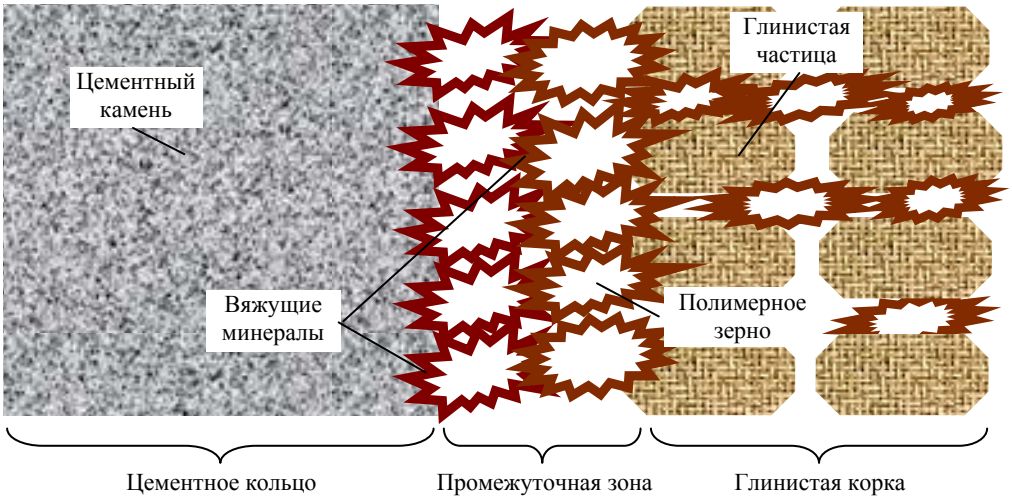


Рис.6. Схема соединения продуктов гидратации цемента и глинистой корки

Производственные испытания разработанной ПБЖ были проведены на китайском месторождении нефти Шэнли, где велось бурение вертикальной скважины глубиной 3728 м (температура на забое 91,8 °С). Результаты акустического контроля цементирования и электрического каротажа показали высокую адгезию цементного камня с горной породой, а качество крепления скважины оказалось на 30 % выше, чем на соседних скважинах.

Выводы

1. Обзор и анализ современных методов и технических средств показал, что разработка новых полимерных буферных жидкостей может способствовать повышению адгезии цементного камня с породой и является одним из перспективных путей уменьшения заколонных перетоков.

2. Проведенные исследования изменения минерального состава системы «цементный камень – глинистая корка – порода» подтвердили, что вяжущие гидросиликаты C–H–S(I) и цеолиты наблюдаются в образцах полимерной буферной жидкости. В результате визуального исследования микрофотографий было установлено, что при использовании ПБЖ между гидратированными минералами цемента и глинистой коркой образуется спутанно-волокнистая сетчатая структура, соединяющая цементный камень и глинистую корку.

3. Разработанная полимерная буферная жидкость способствует увеличению адгезии цемента с глинистой коркой через 2 суток твердения примерно в 20 раз, через 30 суток – более 11 раз, через 60 суток – в 15 раз. Технологические параметры этих смесей удовлетворяют требованиям к нормальному ведению тампонажных работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бобров Б.С.* Гидратация алюмоферрита кальция в растворах сульфатов натрия и магния / Б.С.Бобров, В.В.Лесун // Гидратация и твердение цементов. Челябинск: УралНИИстромпроект, 1974. С. 46-54.

2. Исследование кинетики гидратации минералов портландцементного клинкера при гидротермальной обработке / П.П.Будников, С.М.Рояк, Ю.С.Малинин, М.М.Маянц // ДАН СССР. 1963. Т. 148. Вып. 1. С. 59-62.

3. *Литвиненко В.С.* Математическая модель цементирования обсадных колонн при строительстве и капитальном ремонте нефтяных и газовых скважин / В.С.Литвиненко, Н.И.Николаев // Записки Горного института. 2012. Т. 197. С. 9-14.

4. *Литвиненко В.С.* Технологические жидкости для повышения эффективности строительства и эксплуатации нефтяных и газовых скважин / В.С.Литвиненко, Н.И.Николаев // Записки Горного института. 2011. Т. 194. С. 84-90.

5. *Лю Хаоя.* Исследование влияния глинистой корки на качество сцепления цементного камня с породой / Лю Хаоя, Табатабаи Моради Сейед Шахаб, Н.И.Николаев // Инженер-нефтяник. 2015. № 2. С. 22-25.

6. *Лю Хаоя.* Исследование свойств полимерной буферной жидкости для повышения качества крепи скважин / Лю Хаоя, Н.И.Николаев, Е.В.Кожевников // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2015. № 6. С. 38-41.

7. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.

8. *Николаев Н.И.* Исследование влияния полимерных буферных жидкостей на прочность контакта цементного камня с породой / Н.И.Николаев, Лю Хаоя, Е.В.Кожевников // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2016. Т. 15. № 18. С. 16-22.

9. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 192 с.

10. *Bezjak A.* Kinetics analysis of cement hydration including various mechanistic concepts. Theoretical development //Cem. and Concr. Res. 1983. N 3. P. 308-318.

11. *Bish D.L.* Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K // Clays and Clay Minerals. 1993. Vol. 41. Iss. 6. P. 738-744.

12. *Cardno D.G.* The use of silicate WBM facilitates successful primary cementation operations on the BHP Petroleum Liverpool Bay Development / D.G. Cardno, D.B. Riptey, J.W. Crawford // SPE/IADC Drilling Conference, 4-6 March, Amsterdam, Netherlands Publication Date. 1997. P. 32-37.

13. *Haut R.C.* Laboratory Investigation of Light Weight, Low-Viscosity Cementing Spacer Fluids / R.C.Haut, R.J.Croot // Journal of Petroleum Technology. 1982. P. 1828-1834.

14. *Nelson. E.B.* Well cementing / E.B.Nelson, D.Guillot. Texas: Schlumberger, 2006. 773 p.

15. *Tabatabaee Moradi S.S.* Developing high resistant cement systems for high-pressure, high-temperature applications / Moradi S.S. Tabatabaee, N.I. Nikolaev, Y.Naseri // SPE Russian Petroleum Technology Conference, Moscow, Russia, 26-28 October 2015. N.Y.: Curran Associates, 2016. Vol. 1. P. 475-481.

16. *Tabatabaee Moradi S.S.* Considerations of cementing directional wells in high-pressure, high-temperature conditions / Moradi S.S. Tabatabaee, N.I.Nikolaev // 7th EAGE Saint-Petersburg International Conference and Exhibition: Understanding the Harmony of the Earth's Resources through Integration of Geosciences, Saint-Petersburg, Russia, 11-14 April 2016. N.Y.: Curran Associates, 2016. P. 11-15.

17. *Tabatabaee Moradi S.S.* Optimization of Cement Spacer Rheology Model Using Genetic Algorithm / Moradi S.S. Tabatabaee, N.I.Nikolaev // International Journal of Engineering, Transactions A: Basics. 2016. Vol. 29. N 1. P. 127-131.

18. First High-Temperature Applications of Anti-Gas Migration Slag Cement and Settable Oil-Mud Removal Spacers in Deep South Texas Gas Wells / R.E.Sweatman, J.J.Nahm, D.A.Loeb, D.S.Porter // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 22-25 October, Dallas, Texas. 1995. P. 45-48.

***Авторы*: Н.И.Николаев**, *д-р техн. наук*, *профессор*, *nikinik@mail.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет*, *Санкт-Петербург*, *Россия*), **Лю Хаоя**, *канд. техн. наук*, *доцент*, *lhy091575@163.com* (*Цзилиньский университет*, *г.Чанчунь*, *Китай*).

Статья принята к публикации 27.10.2016.