

## БЫСТРОСХВАТЫВАЮЩИЕСЯ СМЕСИ ДЛЯ КРЕПЛЕНИЯ СКВАЖИН В МНОГОЛЕТНЕМЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

Ф. А. Шамшев, А. М. Яковлев

До последнего времени практически отсутствовали быстросхватывающиеся смеси (БСС) для многолетнемерзлых пород. В связи с этим в Ленинградском горном институте были проведены опыты по разработке таких смесей на одно- и двухсолевой основе.

Опыты проводились с тампонажным портландцементом марки 500 Здолбуновского завода. БСС приготавливались как из одного цемента, так и с добавкой гипса. Достоинством цементно-гипсовых смесей является быстрый рост их прочности в начальный период после прекращения перемешивания. В качестве ускорителей нами были испытаны: хлористый кальций, хлоралюмокальций, жидкое стекло и сернокислый алюминий. Опыты проводились при температурах +21, -3 и -6°C.

В результате были получены рецепты БСС, пригодных для использования в районах Крайнего Севера.

БСС на односолевом растворе  $\text{CaCl}_2$ , твердение при температуре до -13°C. Для получения „солевых“ или „холодных“ БСС использовались 13%-ный раствор  $\text{CaCl}_2$  и портландцемент с водоцементными отношениями (В:Ц) 0,4; 0,45 и 0,5. Ускорителем был хлоралюмокальций при соотношении  $\text{CaCl}_2 : \text{AlCl}_3 = 3 : 1$ . Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели схватывания смесей	В : Ц		
	0,4	0,45	0,5
Начало, мин . . . . .	21	46	150
Конец, мин . . . . .	36	105	315
Растекаемость, см . . . . .	13	13	23

Растекаемость БСС при В:Ц=0,4 и 0,45 недостаточна. Поэтому их можно доставлять в скважину только в контейнерах. Так как время спуска контейнера на глубину более 100 м может занять 15—30 мин, то наиболее рациональное В:Ц=0,45.

**БСС на односолевом растворе  $\text{CaCl}_2$ , твердение при температуре до  $-10^\circ\text{C}$ .** БСС приготавливались на 8%-ном растворе  $\text{CaCl}_2$  из портландцемента с В:Ц=0,4. Ускоритель—хлоралюмокальций.

Таблица 2

Показатели схватывания смесей	$\text{CaCl}_2 : \text{AlCl}_3$			
	3:1	3,3:1	3,4:1	3,8:1
Начало, мин . . . . .	48	47	40	25
Конец, мин . . . . .	205	170	160	150
Растекаемость, см . . . . .	15	11	до 10	до 10

Из табл. 2 видно, что с увеличением в растворе содержания  $\text{CaCl}_2$  сроки схватывания БСС сокращаются. Эти смеси, судя по полученным значениям их растекаемости, также должны доставляться к месту твердения только в контейнере.

**БСС на односолевом растворе  $\text{NaCl}$ , твердение при температуре до  $-6^\circ\text{C}$ .** БСС (табл. 3) получались путем замешивания цемента с В:Ц от 0,4 до 0,5 на 5%-ном растворе  $\text{NaCl}$ . Ускорителем являлся сернокислый алюминий.

Таблица 3

Показатели схватывания смесей	В:Ц							
	0,4				0,45	0,47	0,5	
	Содержание ускорителя, %							
	0,5	0,8	0,9	1,0	1,4	1,4	1,4	1,4
Начало, мин . . . . .	202	75	45	35	5	16	10	87
Конец, мин . . . . .	370	330	270	145	120	220	140	217
Растекаемость, см	15	12	12	11	10	11	12	15

Если принять оптимальное операционное время  $\tau_{\text{опт}}$  (за которое смесь можно доставить к месту твердения и выдавить из контейнера) равным 40 мин, то, как видно из рис. 1, рациональным количеством ускорителя является 0,8—0,9%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . При этом начало схватывания (по пластометру Ребиндера  $P=1500 \text{ Г/см}^2$ ) наступает через 53—67 мин.

Таким образом, при применении в качестве ускорителя  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  возможность регулирования сроков схватывания смесей в желаемых пределах находится в весьма узкой зоне.

Уменьшение содержания в растворе  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ниже 0,8% приводит к увеличению времени начала и конца схватывания БСС, что нежелательно. Изменение водоцементного отношения от 0,4 до 0,5 для данной смеси также резко отражается на сроках схватывания (см. табл. 3).

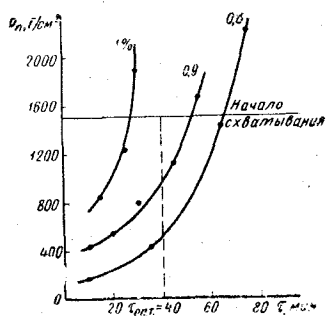


Рис. 1. Изменение пластической прочности  $P_{II}$  БСС в зависимости от количества ускорителя  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Рассматриваемые БСС применимы только при доставке к месту твердения в контейнерах.

**БСС на односолевом растворе NaCl, твердение при температуре до  $-6^{\circ}\text{C}$ .** Для получения БСС использовался предыдущий состав смеси. Ускорителем служило жидкое стекло, вводимое в раствор в количестве от 4 до 15% (от веса цемента) при  $\text{В}:\text{Ц}=0,4$  (табл. 4).

Таблица 4

Показатели схватывания смесей	Содержание в растворе $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , %				
	0	4	6	10	15
Начало, мин . . . . .	300	100	70	40	35
Конец, мин . . . . .	370	350	165	100	60
Растекаемость, см . . . . .	23	10	10	10	10

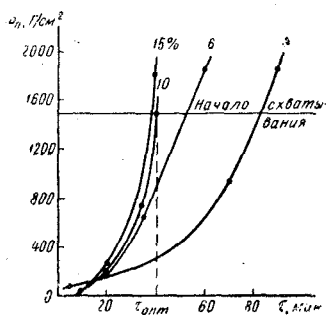


Рис. 2. Изменение пластической прочности  $R_p$  БСС в зависимости от количества ускорителя  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

Особенностью смесей является быстрое их начальное загустевание. При перемешивании они разжижаются до пастообразной массы с растекаемостью до 10 см.

По данным нарастания пластической прочности БСС во времени (рис. 2) рациональное количество  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  для получения БСС составляет от 6 до 10%.

**БСС на двухсолевом растворе 3%  $\text{CaCl}_2$  + 7%  $\text{NaCl}$ , твердение при температуре до  $-10^{\circ}\text{C}$ .** В основу этих смесей положен двухсолевой раствор, в который вводится цемент при  $\text{В}:\text{Ц}=0,4$ . Ускоритель —  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Из табл. 5 видно, что при введении ускорителя более 1,2% сроки схватывания смеси изменяются весьма незначительно. Введение в цементный раствор 0,9%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  позволило снизить начало схватывания (до сравнению с аналогичным показателем для одного цементного раствора при том же водоцементном отношении) более чем в 3 раза. Такие смеси, как и БСС односолевого состава, быстро набирают пластическую прочность (рис. 3).

Таблица 5

Показатели схватывания смесей	Добавки ускорителя, %							
	0	0,9	0,95	1,0	1,2	1,25	1,3	1,4
Начало, мин . . . . .	300	95	72	50	50	17	17	17
Конец, мин . . . . .	380	230	220	180	180	110	110	97
Растекаемость, см . . . . .	23	17	16	12	До 10	До 10	До 10	До 10

Рациональное количество ускорителя — от 0,9 до 1,2%. При этом начало схватывания при твердении на воздухе (при  $t=21^{\circ}\text{C}$ ) в пределах 50 мин, а конец — через 2—3,5 ч.

**БСС на двухсолевом растворе 8,5% CaCl<sub>2</sub>+2% NaCl, твердение при температуре до -10°C.** БСС приготовлялись замешиванием на двухсолевом растворе смеси портландцемента с гипсом. Гипс вводился в количествах: 10, 15, 18, 25, 30, 35, 40 и 50% (от веса цемента). Во всех опытах В:Ц=0,5 (табл. 6).

Таблица 6

Показатели схватывания смесей	Содержание гипса в смеси, %							
	10	15	18	25	30	35	40	50
Начало, мин . . . . .	335	335	350	308	300	30	15	15
Конец, мин . . . . .	450	415	410	410	375	360	355	345

Сокращение начала схватывания до 30 мин имело место только при введении до 35% гипса (от веса цемента). Время конца схватывания уменьшалось по сравнению со смесью, содержащей 10% гипса, на 1 ч 10 мин. Заметим, что время конца схватывания для всех рассматриваемых смесей не зависело от содержания в них гипса и оставалось длительным—более 6 ч. Растекаемость таких смесей была в пределах 22—23 см.

Исключение из данного состава смеси соли NaCl при содержании гипса 30% привело к сокращению начала схватывания до 20 мин вместо 300 мин при содержании в растворе 2% NaCl. Время конца схватывания оставалось по-прежнему более 6 ч (табл. 7).

Таблица 7

Показатели схватывания смесей	Содержание NaCl, %		
	0	1	2
Начало, мин . . . . .	20	25	300
Конец, мин . . . . .	365	370	375

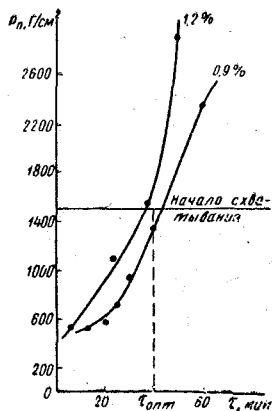


Рис. 3. Изменение пластической прочности  $P_n$  БСС в зависимости от количества ускорителя  $Al_2(SO_4)_3$

Для сокращения времени начала и конца схватывания в состав этой смеси (с содержанием 25% гипса) был введен ускоритель  $AlCl_3$ . Твердение БСС происходило на воздухе при температурах +21 и -3°C (табл. 8).

Таблица 8

Показатели схватывания смесей	Содержание NaCl, %			
	1	2	1	2
	$t=21^\circ C$		$t=-3^\circ C$	
Начало, мин . . . . .	113	45	257	120
Конец, мин . . . . .	157	69	360	194
Растекаемость, см . . . . .	18	15	—	—



При исключении из смеси гипса и  $\text{NaCl}$  и при введении ускорителя в соотношении  $\text{CaCl}_2:\text{AlCl}_3=3:1$  была получена смесь со следующими сроками схватывания:

	$t=+21^\circ\text{C}$	$t=-6^\circ\text{C}$
Начало, <i>мин</i> . . . . .	18	30
Конец, <i>мин</i> . . . . .	35	85
Растекаемость, <i>см</i> . . . . .	18	18

При введении в состав последней смеси 20% гипса сроки схватывания „холодной“ БСС были следующими:

	$t=+21^\circ\text{C}$	$t=-6^\circ\text{C}$
Начало, <i>мин</i> . . . . .	50	115
Конец, <i>мин</i> . . . . .	115	185
Растекаемость, <i>см</i> . . . . .	18	18

Такие смеси могут доставляться в скважину как в контейнерах, так и закачиваться насосом по бурильным трубам. Операционное время, оцениваемое по срокам схватывания, при твердении на воздухе ( $t=+21^\circ\text{C}$ ) составляет для последней смеси до 40 *мин*, что достаточно для производства тампонажа на глубине до 200—250 *м*.

Рассмотренные тампонажные смеси являются первыми „холодными“ БСС для борьбы с поглощениями промывочной жидкости в породах с различными отрицательными температурами.

**БСС из лежалых цементов.** Трудность получения БСС для многолетнемерзлых пород усугубляется еще тем, что в этих районах приходится иметь дело с лежалыми цементами со значительным сроком хранения, так как заброска цемента в удаленные северные районы обычно производится один раз в год [2].

Цементы с длительным сроком хранения теряют свои первоначальные свойства: снижается прочность получаемого из них цементного камня, удлиняются сроки схватывания, что особенно нежелательно при приготовлении тампонажных смесей. Такие цементы, как правило, комкуются.

В последние годы для предупреждения „старения“ цемента был разработан метод гидрофобизации. Гидрофобизированный цемент применяется при цементационных работах при бурении на нефть и газ. Однако его применение для БСС менее желательно, так как их сроки схватывания удлиняются.

В основу активации лежалых цементов нами был положен принцип химической обработки цементного раствора различными ускорителями схватывания. При введении ускорителей происходят только физико-химические изменения на поверхности зерен цемента, вызывающие его активацию. Структура же кристаллических решеток минералов, составляющих цемент, при этом не меняется и не зависит ни от срока хранения, ни от вида ускорителя [2].

Получение „холодных“ БСС, как и приготовление цементных растворов для цементационных работ, основывается на затворении цемента на смешанных растворах солей  $\text{CaCl}_2+\text{NaCl}$ . Использование односолевых растворов, как показано выше, упрощает методику и снижает стоимость приготовления БСС. В связи с этим нами были исследованы рецепты БСС на односолевых растворах  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ .

В качестве ускорителя были выбраны: в первом случае  $\text{CaCl}_2$ , во втором  $\text{NaOH}$ .

Работы проводились с портландцементом Спасского завода марки 400. Минералогический состав клинкера этого цемента следующий (%):  $\text{C}_3\text{S}=59$ ;  $\text{C}_2\text{S}=14$ ;  $\text{C}_3\text{A}=9$  и  $\text{C}_4\text{AF}=15$ . Наличие в составе клинкера большого количества  $\text{C}_3\text{S}$  способствует получению сокращенных сроков схватывания цемента в условиях отрицательных температур. Некоторое повышенное содержание в клинкере суммы минералов плавней ( $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF} > 22\%$ ) не существенно при введении в цементный раствор солей  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{NaCl}$  [1].

Из-за длительного хранения цемента на базе ГРП (более 8 месяцев) сроки схватывания его значительно отличались от предусмотренных ГОСТом. Так, начало схватывания цементного раствора, приготовленного на пресной воде при  $\text{В}:\text{Ц}=0,5$ , наступало только через 12 ч 10 мин, а конец — через 24 ч. Цемент в мешках состоял более чем на 20% из комков.

При приготовлении БСС на водном растворе  $\text{CaCl}_2$  нами использовалась цементно-гипсовая смесь с различным содержанием гипса: 10, 15, 20, 40 и 50% (от веса цемента), а также один цемент с ускорителем — хлоралюмокальцием в соотношении  $\text{CaCl}_2 : \text{AlCl}_3 = 3 : 1$ .

Твердение БСС наблюдалось на воздухе и под водным раствором поваренной соли с минерализацией 139 г/л  $\text{NaCl}$  при температурах  $+12$  и  $-7^\circ\text{C}$ . Твердение на воздухе и под минерализованной водой моделировало аналогичный процесс, протекающий в сухих и заполненных соленой водой скважинах при отрицательных температурах. Минерализация воды соответствовала обычно применяемой на практике, при которой обеспечивалась незамерзаемость раствора до  $-8,6^\circ\text{C}$  при оставлении его в скважине в покое на длительное время. Твердение на воздухе, кроме того, позволяло установить оптимальное время начала схватывания, при котором обеспечивались бы нормальные условия проведения тампонажных работ.

Время начала схватывания устанавливалось из расчета

$$\tau_{\text{н}} = 2\tau, \quad (1)$$

где  $\tau$  — минимальное операционное время, определяемое в зависимости от глубины скважины, способа доставки БСС к месту твердения и температуры окружающей среды, мин.

Опыты показали\*, что БСС, приготовленные из цементно-гипсовых смесей, замешанных на растворе  $\text{CaCl}_2$  (14% от веса цемента,  $\text{В}:\text{Ц} =$

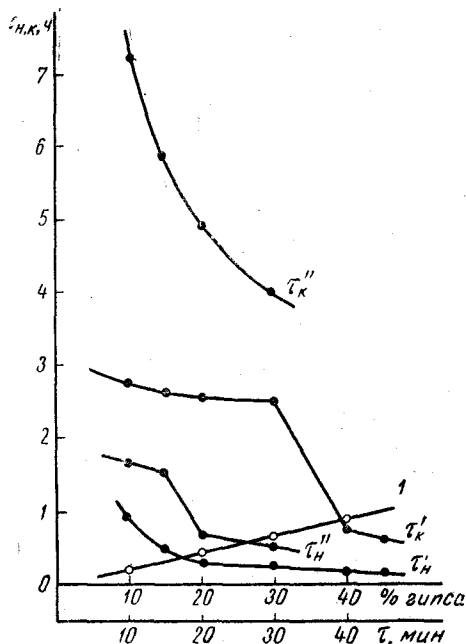


Рис. 4. Изменение сроков схватывания БСС в зависимости от содержания в смеси гипса  $\tau'_{\text{н,к}}$  — начало и конец схватывания при  $t=12^\circ\text{C}$ ;  $\tau''_{\text{н,к}}$  — то же, при  $t=-7^\circ\text{C}$ ;  $\tau$  — операционное время

\* В проведении опытов принимал участие Г. Н. Гельд.

$=0,4$ ), и твердеющие на воздухе при температурах  $+12$  и  $-7^{\circ}\text{C}$ , имело резко отличающиеся сроки начала ( $\tau'_n, \tau''_n$ ) и конца схватывания ( $\tau'_k, \tau''_k$ ) (табл. 9, рис. 4). На рис. 4 прямая 1 соответствует уравнению (1) для различного операционного времени  $\tau$ . Как видно из рис. 4, условия нормальной доставки БСС к месту твердения соответствуют смеси с добавками к цементу от 10 до 20% гипса.

Таблица 9

Показатели схватывания смесей	$t=12^{\circ}\text{C}$						$t=-7^{\circ}\text{C}$				
	Добавки гипса, %										
	10	15	20	30	40	50	10	15	20	30	40
Начало, мин . . . . .	55	26	18	16	13	12	100	91	41	30	—
Конец, мин . . . . .	165	160	152	150	42	37	435	351	293	240	—

Для смеси, содержащей 10% гипса, конец схватывания наступал на воздухе при  $t=12^{\circ}\text{C}$  через 2 ч 45 мин, а при  $t=-7^{\circ}\text{C}$  — через 7 ч 15 мин.

При содержании в смеси более 20% гипса БСС невозможно использовать без введения в раствор замедлителя схватывания, так как нарастание пластической прочности структуры таких БСС происходит весьма быстро.

Рациональными явились следующие добавки гипса:

- Для летних работ, смесь № 1 . . . . . 10%
- Для зимних работ и глубоких скважин, смесь № 2 . . . . . 15
- Для зимних условий и неглубоких скважин, смесь № 3 20

Опыты по твердению БСС с 10%-ной добавкой гипса к цементу при  $B:C=0,4$  под минерализованной водой и при температуре  $-7^{\circ}\text{C}$  показали, что начало схватывания у них наступает до 53 мин, а конец — через 7 ч.

Наряду с этим нами были проведены дополнительные опыты по оценке влияния буферных составов, разделяющих БСС и покрывающую ее воду. Для этой цели между водой и массой БСС заливало жидкое стекло, а также жидкое стекло с добавкой раствора  $\text{CaCl}_2$ . При этом имелось в виду получение на границе раздела БСС — буферный раствор реакции



и в результате ее образование геля кремниевой кислоты, который бы и изолировал БСС от водного раствора, заполняющего скважину. Результаты опытов приведены в табл. 10, из которой видно, что сроки конца схватывания при наличии буферного раствора и при отрицательной температуре практически не изменились и составляли в среднем 7 ч.

Большое значение имеет решение вопроса о снижении расхода соли  $\text{CaCl}_2$  при приготовлении БСС. Проведенные нами опыты показали, что снижение содержания в растворе  $\text{CaCl}_2$  с 14 до 8% приводило к удлинению сроков схватывания БСС (табл. 11). Получить же в этом случае приемлемые БСС можно путем увеличения в смеси

содержания гипса с 10 до 20%. По стоимости эти смеси аналогичны и могут быть рекомендованы для практического применения.

Таблица 10

Показатели схватывания смесей	$t=12^{\circ}\text{C}$		$t=-7^{\circ}\text{C}$	
	Под раствором $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Под раствором $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	Под раствором $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$	На воздухе
Начало, мин . . . . .	110	60	100	100
Конец, мин . . . . .	360	300	420	432

Таблица 11

Показатели схватывания смесей	Добавки гипса, %		
	10	15	20
Начало, мин . . . . .	175	175	44
Конец, мин . . . . .	420	400	360

Введение в смеси, содержащие 10 и 20% гипса и 14%  $\text{CaCl}_2$ , дополнительно ускорителя  $\text{AlCl}_3$  привело к сокращению сроков схватывания БСС при твердении на воздухе; при твердении под минерализованной водой (139 г/л  $\text{NaCl}$ ) время конца схватывания удлинялось и превышало 10 ч (табл. 12). Таким образом, БСС с добавкой  $\text{AlCl}_3$  могут быть рекомендованы только для применения в сухих скважинах, например, при переходе с продувки сжатым воздухом на промывку в зонах потерь промывочной жидкости.

Таблица 12

Показатели схватывания смесей	На воздухе при добавке гипса, %		Под водой с добавкой 139 г/л $\text{NaCl}$ при добавке гипса, %	
	10	20	10	20
	Начало, мин . . . . .	25	31	48
Конец, мин . . . . .	62	78	621	694

При исключении из БСС гипса и добавке в цементный раствор с  $\text{B}:\text{Ц}=0,45$   $\text{AlCl}_3$  (при соотношении  $\text{CaCl}_2:\text{AlCl}_3=3:1$ ) нами были получены для лежалого цемента при  $t=14^{\circ}\text{C}$  следующие сроки схватывания (табл. 13). Как видно, в этом случае значительно сократить время конца схватывания БСС не удалось. Однако полученные нами БСС, по сравнению с исходными показателями для данного цемента, характеризовались сокращенными сроками начала (в среднем более чем в 12 раз) и конца схватывания (в 3—4 раза).

Значения предела прочности цементного камня на сжатие\* ( $\text{кг/см}^2$ ) для смеси № 1 (при содержании в БСС 10% гипса) и аналогичной

\* Опыты проводились студ. Р. С. Сайфулиным.

смеси № 1а (при введении в нее ускорителя  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2 : \text{AlCl}_3 = 3 : 1$ ) приведены в табл. 14. Твердение этих смесей протекало на воздухе и под водой с минерализацией 139 г/л  $\text{NaCl}$  в течение 16, 24 ч и 28 суток.

Таблица 13

Показатели схватывания смесей	На	Под водой
	воздухе	с добавкой 130 г/л $\text{NaCl}$
Начало, мин . . . . .	53	59
Конец, мин . . . . .	211	460

Быстрохватывающаяся смесь № 1 была испытана в производственных условиях. Для этой цели нами был произведен тампонаж трех скважин на глубинах 24,5; 39,6 и 240 м в породах с температурами  $-8,3$ ;  $-7,9$  и  $-3,9^\circ\text{C}$ . Бурение после тампонажа показало, что цементно-алебастровый камень через 16—18 ч твердения разбурился как порода средней твердости.

Таблица 14

Тип смеси	На воздухе			Под водой с минерализацией 139 г/л $\text{NaCl}$		
	16 ч	24 ч	28 суток	16 ч	24 ч	28 суток
Смесь № 1 . . . . .	65	268	282	57	180	271
Смесь № 1а . . . . .	—	214	269	—	134	246

Кроме рассмотренных цементно-гипсовых смесей, нами были испытаны БСС из лежалого цемента того же завода, приготовленные на растворе  $\text{NaCl}$  с ускорителем  $\text{NaOH}$ . Известно, что смеси такого состава были ранее предложены для работ в многолетнемерзлых породах. Однако опыты, проведенные нами, не позволяют рекомендовать эти БСС для практического применения, так как время конца схватывания (при твердении под водой с минерализацией 139 г/л  $\text{NaCl}$ ,  $\text{В} : \text{Ц} = 0,5$ ) превышало 26 ч (табл. 15).

Таблица 15

Показатели схватывания смесей	На воздухе, $t = 12^\circ\text{C}$ , при добавке $\text{NaOH}$ , %					Под минерализованной водой, 139 г/л $\text{NaCl}$ , при добавке $\text{NaOH}$ , %					На воздухе, $t = -7^\circ\text{C}$ , при добавке $\text{NaOH}$ , %				
	2,2	2,3	3,0	3,5	4	2,2	2,3	2,5	2,75	3,75	2,5	2,75	3,0	3,5	4
Начало, мин . . .	100	45	10	5	5	128	65	65	60	60	144	120	12	9	5
Конец, мин . . .	175	170	164	120	120	1800	1620	1620	1620	1560	960	960	665	660	660

## Выводы

1. Регулирование сроков схватывания БСС можно производить изменением добавок и водоцементного отношения.

2. Наиболее активной добавкой для ускорения начала схватывания является гипс.

3. Добавки хлористого алюминия сокращают время начала и конца схватывания БСС в мерзлых породах.

4. Для активации лежалых цементов могут быть использованы комбинированные добавки гипса и хлористого кальция.

5. Наиболее рациональным количеством гипса в смеси для получения „холодных“ хлоркальциевых БСС можно считать 10—20%. При этом прочность на сжатие получаемого цементного камня (при 10%-ной добавке гипса) при твердении под водой через 16 ч составляла  $57 \text{ кг/см}^2$ .

6. Опыт практического применения разработанных БСС при различных отрицательных температурах окружающих пород позволяет их рекомендовать для тампонажных работ в районах Крайнего Севера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Грабинский Е. К. Опыт применения „солевых“ бетонов, твердеющих на морозе. М., Углетехиздат, 1957.

2. Рафиев И. И. Исследование и усовершенствование методов ликвидации поглощений промывочной жидкости с применением цементов, битума и смол при бурении колонковых разведочных скважин. Автореф. канд. дисс., МГРИ, 1965.

---