


На правах рукописи



КИРИЛЛОВ Кирилл Игоревич

**СВЕРХЛЕГКИЕ ЦЕМЕНТНЫЕ КЛАДОЧНЫЕ
И ТАМПОНАЖНЫЕ РАСТВОРЫ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Московском государственном строительном университете.

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор
Орешкин Дмитрий Владимирович

Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор
Румянцев Борис Михайлович
кандидат технических наук,
Бессонов Игорь Вячеславович

Ведущая организация - ГУП «НИИМосстрой»

Защита состоится «3» октября 2006 г. в 16 ⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.138.02 при ГОУ ВПО Московском государственном строительном университете по адресу: 113114, г. Москва, Шлюзовая набережная, д. 8, ауд. 223.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО Московского государственного строительного университета.

Автореферат разослан «1» сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



Алимов А.А.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Актуальность. В настоящее время энерго- и ресурсосбережение – одна из важнейших проблем современного строительства.

Строительство и добыча нефти и газа требует использования кладочных и тампонажных растворов. Однако традиционные кладочные и тампонажные растворы обладают не достаточной однородностью по плотности, низкую прочность за счёт высокого В/Ц.

Решение проблемы строительства гражданских объектов, эффективных нефтегазовых скважин может быть достигнута использованием сверхлегких цементных тампонажных и кладочных растворов, которые имеют высокие реологические свойства и однородность структуры, обеспечивают высокую эксплуатационную надежность и повышение дебита скважин за счёт применения полых стеклянных микросфер (ПСМС) и суперпластификатора (СП).

Работа выполнена в соответствии с проектом «Разработка и оптимизация энерго-, ресурсосберегающих технологий производства и применения эффективных строительных материалов, изделий и конструкций» Министерства образования и науки РФ, НИР МГСУ 2005 г., научно-исследовательскими программами «Теплоизоляционный тампонажный материал с полыми стеклянными микросферами для цементирования нефтяных и газовых скважин в условиях ММП», «Трещиностойкость облегченных и сверхлегких цементных тампонажных материалов» ОАО «ГАЗПРОМ» 2002 - 2005 г.

Целью диссертации является разработка сверхлегких цементных тампонажных и кладочных растворов повышенной однородности с оптимальными реологическими свойствами.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Обобщить научно-технические предпосылки разработки сверхлегких цементных тампонажных и кладочных растворов повышенной однородности с оптимальными реологическими свойствами.
2. Изучить физико-механические и реологические свойства сверхлегких цементных кладочных и тампонажных раствора и камня.

3. Получить и оптимизировать составы сверхлегких кладочных и тампонажных растворов с позиций физико-механических и реологических свойств.
4. Разработать технические условия, технологический регламент для кладочных растворов, внедрить в производство и оценить технико-экономический эффект применения сверхлегких цементных тампонажных и кладочных растворов.

Научная новизна

1. Обосновано получение сверхлегких цементных кладочных растворов, обеспечивающих высокие реологические свойства, однородность структуры за счет применения в их составе полых стеклянных микросфер и суперпластификатора.
2. Установлены зависимости пластической прочности, напряжения сдвига, однородности, времени расстилки на подложках, водоудерживающей способности, прочности сцепления с различными подложками, усадки, теплопроводности, паропроницания, эксплуатационных свойств кладочных растворов от расхода микросфер и суперпластификатора.
3. Получены зависимости реологических свойств тампонажных растворов с ПСМС от их состава, сроков схватывания, времени прокачиваемости, а также при ликвидации зон поглощений при гидроразрывах пластов.
4. Методами РФА, РЭМ, ХА установлена высокая однородность структуры раствора и цементного камня за счёт использования ПСМС и СП.
5. Получены математические модели физико-механических и реологических свойств кладочных и тампонажных растворов в зависимости от расходов микросфер и суперпластификатора.

Практическая значимость

1. Получены и оптимизированы составы кладочных растворов с полыми стеклянными микросферами с помощью математического планирования эксперимента и обработки его результатов. Установлено, что при средней плотности раствора $0,7 \text{ г/см}^3$ средняя плотность камня в сухом состоянии – $0,403 \text{ г/см}^3$, коэффициент теплопроводности $0,085 \text{ Вт/(м} \cdot \text{°C)}$, коэффициент паропроницания – $0,0498 \text{ мг/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}$, который в 4 раза ниже, чем у ячеистых бетонов такой плотности за счет паронепроницаемых микросфер. Прочность при сжатии в

возрасте 28 сут. была – 3,2 МПа, при изгибе – 1,3 МПа, водопоглощение по массе – 67,4 %, морозостойкость – 25 циклов.

2. Разработана технология получения сверхлегких кладочных и тампонажных растворов с ПСМС и суперпластификатором, включающая дозирование компонентов, перемешивание, укладку или закачивание в скважину.

Достоверность результатов исследований обеспечена использованием действующих государственных стандартов, нормативных документов, поверенного оборудования, применением современных методов химического, рентгенофазового, растро-микроскопического, гранулометрического анализов и физико-механическими испытаниями с использованием методов математической статистики, а также проверкой результатов лабораторных исследований в опытно-промышленных условиях.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались: на II-м международном студенческом форуме (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004 г.) на научно-техническом совете ООО «Бургаз» ОАО «ГАЗПРОМ» (Москва, 2005 г.); на Всеросс. конф. «Большая нефть: реалии, проблемы, перспективы. Нефть и газ европейского Северо-Востока» (г. Ухта, УхГТУ, 2005 г.); на юбилейной науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава института строительства и архитектуры МГСУ (Москва, МГСУ, 2006 г.); на 4-й междунар. научно-практ. конф. молодых ученых, аспирантов и докторантов МГСУ (Москва, МГСУ, 2006 г.); на заседании кафедры строительных материалов МГСУ (Москва, 2006 г), на научно-техн. конф. с межд. участием, посвящ. 50-летию НИИСФ «Строительная физика в XXI веке» (Москва, НИИСФ, 2006 г.)

Внедрение результатов исследований. На основании исследований были разработаны и утверждены нормативные документы: «Технологический регламент на приготовление и применение сверхлегкого кладочного раствора», также «Сверхлегкий кладочный раствор ТУ 4140-073-02066524-2005. Технические условия». Внедрение облегченного и сверхлегкого кладочного, а также тампонажного растворов с полыми стеклянными микросферами, позволило получить суммарный экономический эффект 250 тыс. рублей.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка использованной литературы, включающего 123 наименования, и 4 приложения. Работа изложена на 159 страницах текста, иллюстрирована 28 рисунками, имеет 38 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обобщение современных научно-технических достижений и нормативных требований позволили заключить, что однородность однослойных ограждающих стен при использовании мелкоштучных изделий и существующих кладочных растворов не может быть обеспечена. При омоноличивании элементов со средней плотностью 500, 600 кг/м³ обычными растворами создаются мостики холода, существенно снижающие теплозащиту стены. Более того, термический коэффициент линейного расширения в элементах конструкции стены также значительно отличается. Все традиционные облегчающие заполнители и наполнители имеют высокую водопотребность, что приводит к увеличению расслаиваемости раствора и влажности камня. С учетом этих требований при их использовании невозможно получить среднюю плотность кладочного раствора в рабочем состоянии меньше 1000 кг/м³. Современные кладочные растворы имеют среднюю плотность значительно выше, чем материал стен. Это приводит к существенному снижению коэффициента однородности стены (вплоть до 0,5), что увеличивает расчётное сопротивление теплопередачи до 2-х раз. Возрастают трудозатраты и материалоемкость конструкции стены за счёт её утолщения. В настоящее время не изучались теплофизические и технологические свойства таких кладочных растворов и камня.

В настоящее время разработаны научно-технические основы получения облегченных и сверхлегких цементных растворов со средней плотностью менее 1 г/см³ для крепления нефтяных и газовых скважин в сложных и особо сложных горно-геологических условиях с наиболее эффективным облегчающим наполнителем - полыми стеклянными микросферами. Однако, не рассматривались реологические свойства тампонажного раствора с ПСМС.

Изучение научно-технических предпосылок позволило высказать **научную гипотезу**. Было предположено, что использование в качестве кладочного раствора сверхлёгкого цементного материала с полыми стеклянными микросферами позволит повысить однородность стены, термическое сопротивление за счёт снижения коэффициента теплопроводности, а также увеличит время его расстилания на подложке и водоудерживающую способность. Для тампонажных растворов применение такого материала позволит удлинить время прокачиваемости благодаря оптимальным реологическим свойствам за счет суперпластификатора и шарообразной формы микросфер. Это позволит снизить трудовые и энергетические затраты, повысить эксплуатационную надёжность и дебит скважин, увеличить теплотехнические показатели ограждающих конструкций стен.

В исследованиях использовалось современное исследовательское оборудование: рентгеновский дифрактометр JDX-10 PA, сканирующий электронный микроскоп JSM-25S (Япония), установки текстурного анализа Tas-Plus (Германия), растровые микроскопы-микро-анализаторы SAMEBAX (Франция, США) и SAMSKAN (Англия). Реологические исследования проводились на коническом пластометре КП-1, разработанный Г.П. Сахаровым и Б.И. Гордоном.

В работе для тампонажных и кладочных материалов испытывались образцы-призмы с размерами 4x4x16 см. В состав тампонажного раствора входили тампонажный портландцемент ПЦТ-I-50 (далее - ПЦТ) Топкинского завода, вспученный перлитовый песок (ВПП) завода «Стройперлит» (г. Мытищи, Московской обл.) марки М-75, насыпной плотностью 75 кг/м³. Применялся вермикулит вспученный (ВВП) производства АООТ «ДЗТИ» (г. Дмитров, Московской обл.) насыпной плотностью 130 кг/м³, а также полые стеклянные микросферы (ПСМС со средним размером - 25 мкм) из натрийборосиликатного стекла, суперпластификатор Melment F 10. ПСМС серийно выпускаются на Новгородском заводе «Стекловолокно» и Андреевском заводе «Стеклопластик». Они имеют среднюю плотность 0,24...0,28 г/см³, насыпную 0,12...0,15 г/см³, коэффициент заполнения объема 0,6...0,65, прочность при объемном сжатии 10...20 МПа. Толщина стенки этих микросфер 1...3 мкм. Тампонажные рас-

творы всех составов имели одинаковую растекаемость 20...22 см. Для кладочных растворов, имевших погружение конуса 8...10 см, применялся цемент ПЦ 500-ДО Старооскольского завода.

Известно, что кладочные растворы, имеющие погружение конуса 8...10 см, должны обладать: требуемой средней плотностью, водоудерживающей способностью более 90 %, однородностью, нерасслаиваемостью раствора, прочностью сопоставимой с мелкоштучными блоками, прочностью сцепления, требуемыми усадкой, влажностью, теплопроводностью и морозостойкостью для камня.

Таблица 1

Физико-механические свойства кладочных растворов

| Состав, мас. % | $\rho_{р}$, г/см ³ * | В/Ц | $R_{изг}$, МПа | $R_{сж}$, МПа | Вод., % ** | $W_{вод}$, %*** | $\rho_{сух.}$, г/см ³ | $\rho_{ост.}$, г/см ³ **** |
|----------------|-------------------------------------|------|--------------------|-------------------|---------------|---------------------|--------------------------------------|---|
| Ц+30 ВПП | 1,24 | 1,53 | 0,19 | 3,75 | 69,7 | 80,4 | 0,7 | 1,19 |
| Ц+50 ВПП | 1,14 | 2,61 | 0,08 | 1,4 | 105 | 117,6 | 0,55 | 1,12 |
| Ц+30 ВВП | 1,33 | 1,17 | 0,2 | 3,58 | 46,9 | 66,7 | 0,79 | 1,29 |
| Ц+50 ВВП | 1,17 | 1,9 | 0,1 | 1,42 | 78,3 | 104,8 | 0,6 | 1,16 |
| Ц+10 ПСМС | 1,12 | 0,49 | 4,2 | 14,5 | 25,9 | 30,8 | 0,76 | 1,11 |
| Ц+30 ПСМС | 0,89 | 0,98 | 1,6 | 3,9 | 47,6 | 57,0 | 0,57 | 0,87 |
| Ц+50 ПСМС | 0,75 | 1,53 | 0,3 | 2,2 | 57,1 | 78,3 | 0,425 | 0,74 |
| Ц+10ПСМС+СП | 1,18 | 0,43 | 4,7 | 15,5 | 25,0 | 25,7 | 0,86 | 1,17 |
| Ц+30ПСМС+СП | 0,85 | 0,7 | 2,5 | 6,1 | 32 | 41,4 | 0,54 | 0,82 |
| Ц+50ПСМС+СП | 0,7 | 1,34 | 1,3 | 3,2 | 71,4 | 77,4 | 0,403 | 0,67 |

*- средняя плотность кладочного раствора; ** - влажность по массе; ***- водопоглощение по массе; ****- средняя плотность затвердевшего раствора.

Анализ структуры и свойств затвердевшего камня и кладочных растворов с полыми стеклянными микросферами, вспученными перлитовым и вермикулитовым песками показал, что структура материала с ПСМС более плотная за счет снижения В/Ц более чем в 4 раза. Это обеспечивает существенное преимущество в свойствах камня с микросферами по сравнению с раствором с ВПП и ВВП. Было произведено сравнение свойств растворов с полыми стеклянными микросферами и на пористых заполнителях при примерно одинаковой средней плотности (от 1,14 до 1,18 г/см³). Дальнейшее снижение средней плотности для рас-

творов с ВВП и ВПП невозможно из-за их расслоения и снижения прочности. Было доказано, что прочность при сжатии у камня с микросферами более чем в 10 раз больше. Для прочности при изгибе такая кратность достигает более 40 раз. Влажность камня по массе с ПСМС более чем в 4 раза меньше, чем у камня ВПП и ВВП, а водопоглощение – ниже в 3 раза. Результаты приведены в табл. 1.

Были получены и оптимизированы составы сверхлегких кладочных растворов с ПСМС. Составы оптимизированы с помощью математического планирования и обработки уравнений регрессии при двух факторном эксперименте (с учетом расходов микросфер - X_1 и суперпластификатора Melment-F 10 - X_2):

$$ВЛД = 0,24 + 0,028 X_1 - 0,401 X_2 + 0,385 X_2^2 - 0,003 X_1 X_2$$

$$\rho_p = 1,48 - 0,022 X_1 - 0,056 X_2 + 0,0002 X_1^2 + 0,148 X_2^2 - 0,001 X_1 X_2$$

$$R_{изг.} = 5,46 - 0,153 X_1 + 0,8 X_2 + 0,001 X_1^2$$

$$R_{сж.} = 19,61 - 0,641 X_1 + 2,483 X_2 + 0,005 X_1^2$$

$$w_{вл.} = 15,3 + 0,788 X_1 + 38,27 X_2 - 0,0001 X_1^2 - 45,0 X_2^2 + 0,38 X_1 X_2$$

$$W_{вод.} = 17,8 + 1,247 X_1 + 5,468 X_2 - 0,001 X_1^2 - 12,43 X_2^2 + 0,105 X_1 X_2$$

$$\rho_{сух.} = 1,297 - 0,027 X_1 - 0,061 X_2 + 0,0002 X_1^2 + 0,178 X_2^2 - 0,002 X_1 X_2$$

$$\rho_{ест.} = 1,529 - 0,022 X_1 - 0,146 X_2 + 0,0001 X_1^2 + 0,266 X_2^2 - 0,002 X_1 X_2$$

В работе также приводятся уравнения регрессии для растворов с ВВП и ВПП.

Установлено, что при средней плотности раствора $0,7 \text{ г/см}^3$ средняя плотность камня в сухом состоянии – $0,403 \text{ г/см}^3$, коэффициент теплопроводности $0,085 \text{ Вт/(м}^\circ\text{С)}$, общая пористость около 80 % (из нее 42 % пористость цементной матрицы), коэффициент паропроницания – $0,0498 \text{ мг/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}$. Коэффициент паропроницания кладочного раствора с полыми стеклянными микросферами в 4 раза ниже, чем у ячеистых бетонов такой же плотности за счет паронепроницаемых микросфер. Это позволит существенно сократить потери тепла в результате влагопереноса через стены. Данный материал имел прочность при сжатии в возрасте 28 сут. – 3,2 МПа, при изгибе – 1,3 МПа, водопоглощение по массе – 67,4 %, морозостойкость – 25 циклов. Результаты даны в табл. 1 и 2.

Таблица 2

Коэффициент паропроницания кладочного раствора с полыми стеклянными микросферами и суперпластификатором Melment F10

| Состав, мас. % | Средняя плотность камня, кг/м ³ | Коэффициент паропроницания - μ , мг/м чПа | Сопротивление паропроницанию - R_a , м ² чПа/мг |
|----------------|--|---|--|
| 10 % ПСМС+СП | 1100 | 0,0076 | 1,315 |
| 30 % ПСМС+ СП | 540 | 0,0305 | 0,328 |
| 50 % ПСМС+ СП | 403 | 0,0498 | 0,2 |

Было установлено, что значительное различие в физико-механических свойствах отразилось на реологических свойствах растворов. При сравнении реологических свойств кладочных растворов средней плотности от 1,14 до 1,18 г/см³ с различными облегчающими добавками было выяснено, что пластическая прочность и напряжение сдвига у раствора с полыми стеклянными микросферами минимальны и обеспечивают минимальные трудозатраты при кладочных работах. Установлено, что с увеличением расхода наполнителя (заполнителя) пластическая прочность и напряжение сдвига при способности расстилаемости раствора на подложке снижаются. Кладочный раствор с ПСМС обеспечивает рабочее состояние раствора по показателю расстилаемости в течение 4...5 часов, что значительно выше таких показателей для раствора с перлитом (1,5...2,5 часа) и с вермикулитом (1,25...2 часа). Однако, предельное значение пластической прочности у растворов с ПСМС при одинаковой средней плотности в 4,8...8 раз больше, чем у раствора с перлитом и вермикулитом (см. табл. 3). Это обеспечивает сохраняемость стены во время ожидания схватывания и набора прочности кладки. При расстилании растворов на основании из газобетона средней плотностью 700 кг/см³ время их рабочего состояния и реологические характеристики увеличиваются. Характер зависимостей остался прежним. Это связано с повышением плотности основания и уменьшением его водопоглощения. В работе приведены реологические зависимости для кладочных растворов с ПСМС, ВПП и ВВП разных составов.

Была определена прочность сцепления кладочных растворов на ВПП и ВВП и газобетоном с плотностью 500 и 700 кг/м³, а также полнотелым керами-

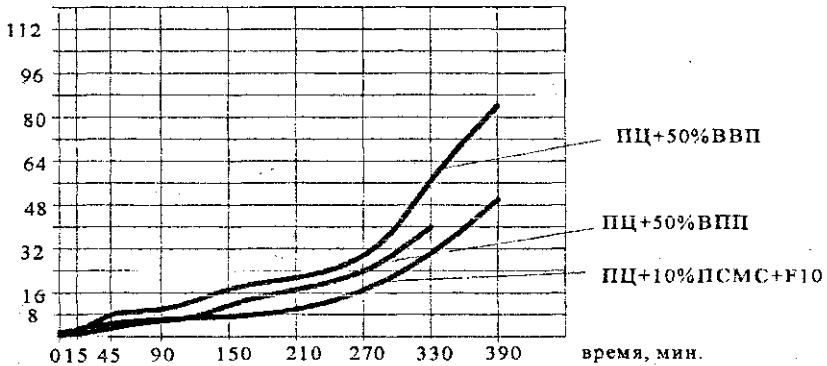
Рпл. * 10⁻³ МПа

Рис. 1. Пластическая прочность составов: ПЦ+50 ВВП; ПЦ+50 ВПП; ПЦ + 10 ПСМС+ F10 со средней плотностью: 1,17; 1,14 и 1,18 г/см³ соответственно

ческим кирпичом. Установлено, что прочность сцепления зависела от прочностных показателей подложки и затвердевшего кладочного раствора. Для кладочных растворов с ПСМС и ПСМС и СП прочность сцепления с газобетоном

Таблица 3

Расстилаемость на подложке из газобетона плотностью 500 кг/см³, средняя плотность и реологические свойства кладочного раствора

| № | Состав, мас. % 100 % ПЦ + | Средняя плотность раствора, г/см ³ | Время расстилаемости, ч. - мин. | В конце расстилаемости: | |
|---|---------------------------|---|---------------------------------|--|---|
| | | | | пластическая прочность, 10 ⁻³ МПа | напряжение сдвига, 10 ⁻³ МПа |
| 1 | 10 ПСМС+F10 | 1,18 | 5-00 | 48 | 12 |
| 2 | 30 ПСМС+F10 | 0,85 | 4-30 | 20 | 6 |
| 3 | 50 ПСМС+F10 | 0,7 | 4-00 | 10 | 4 |
| 4 | 15 ВВП | 1,49 | 2-00 | 32 | 24 |
| 5 | 30 ВВП | 1,33 | 1-30 | 16 | 14 |
| 6 | 50 ВВП | 1,17 | 1-15 | 10 | 8 |
| 7 | 15 ВПП | 1,46 | 2-30 | 48 | 32 |
| 8 | 30 ВПП | 1,24 | 2-00 | 16 | 12 |
| 9 | 50 ВПП | 1,14 | 1-30 | 6 | 4 |

была ограничена прочностью ячеистого бетона. Однако, с керамическим кирпичом она резко возросла и достигла 3 и более МПа для камня с 10 % ПСМС. Прочность сцепления у камня с микросферами более чем в 20 раз превышает

Таблица 4

Прочность сцепления затвердевшего кладочного раствора с основанием в возрасте 28 суток. Водоудерживающая способность раствора

| № | Состав, мас. % | Средняя плотность в сух. сост., г/см ³ | Водоудерживающая способность, % | Прочность сцепления при срезе, МПа, с | | |
|----|----------------|---|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| | | | | газобетоном с D500 | газобетоном с D700 | керамическим кирпичом |
| 3 | 100Ц+50 ВПП | 0,55 | 51,3 | 0,048 | 0,049 | 0,05 |
| 6 | 100Ц+50 ВВП | 0,6 | 56,6 | 0,05 | 0,052 | 0,058 |
| 7 | 100Ц+10 ПСМС | 1,06 | 95,1 | 0,064 | 0,65 | 3,0 |
| 8 | 100Ц+30 ПСМС | 0,57 | 93,2 | 0,062 | 0,63 | 1,18 |
| 9 | 100Ц+50 ПСМС | 0,425 | 90,2 | 0,06 | 0,61 | 0,72 |
| 10 | 100Ц+10ПСМС+СП | 1,1 | 97,4 | 0,066 | 0,7 | 3,25 |
| 11 | 100Ц+30ПСМС+СП | 0,52 | 95,2 | 0,064 | 0,67 | 1,83 |
| 12 | 100Ц+50ПСМС+СП | 0,403 | 92,6 | 0,062 | 0,62 | 1,11 |

такие значения у затвердевшего раствора с перлитом и вермикулитом за счет значительно более низкого В/Ц раствора и более плотной структуры камня (табл. 4). В результате исследований было выяснено, что кладочные растворы с микросферами имеют водоудерживающую способность более 90 %, т.е. потери влаги из раствора не превышают 10 %. Это происходит благодаря поверхностной активности микросфер по отношению к воде затворения. При кладке мелкоштучных блоков такая водоудерживающая способность полностью обеспечивает качественные условия производства работ и набора прочности стены. Для кладочных растворов с ВВП и ВПП водоудерживающая способность не превышает 87 % и даже равна 51,3 %, что приведет к расслоению раствора, и не обеспечит достаточную его прочность после твердения.

В работе установлено, что кладочный раствор с полыми стеклянными микросферами и суперпластификатором имеет однородность по средней плотности. Анализ работоспособности кладочного раствора в течение 4 часов после приготовления позволяет сделать вывод о том, что раствор с поризованными заполнителями - ВВП, ВПП – имеет водоотделение и, соответственно, расслаива-

ется по высоте. При средней плотности $1,14...1,17 \text{ г/см}^3$ происходит водоотделение более 4 % по массе. У кладочных растворов с полыми стеклянными микросферами водоотделения нет и изменения по средней плотности раствора по высоте. Кладочные растворы с полыми микросферами являются стабильным, однородным по средней плотности материалом.

Известно, что стеклянные микросферы являются эффективным наполнителем в тампонажные растворы для цементирования нефтяных и газовых скважин. В данной работе получены количественные значения пластической прочности и напряжения сдвига для тампонажных растворов с полыми стеклянными микросферами. Растворы с ПСМС имеют пластическую прочность $4...16 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}$ при средней плотности раствора от $0,81$ до $1,37 \text{ г/см}^3$ (рис. 2). Использование таких растворов обеспечивает надежную ликвидацию поглощений бурового раствора и создает плотное цементное кольцо в затрубном пространстве при низкой несущей способности пластов. Высокие реологические свойства обеспечивают полые стеклянные микросферы, которые обладают поверхностной активностью, закупоривающей и, одновременно, скользящей способностью в цементном растворе за счет своих размеров. Закупоривающая и скользящая способность обусловлена хорошей адгезией геля кремниевой кислоты между стеклом стенки и цементным тестом и их природным сходством. Это приводит к образованию высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция. Установлено, что реологические показатели тампонажного раствора с увеличением количества микросфер снижаются при их определении в конце прокачиваемости. Однако, пластическая прочность в начале схватывания у раствора с 30 и 50 % ПСМС одинаковая, что связано с ролью микросфер в процессе гидратации. При расходе микросфер 50 % от массы ПЦТ кривые пластической прочности и напряжения сдвига имеют самый крутой угол наклона (рис. 2 и 3). Это говорит о том, что тампонажный раствор резко набирает прочность.

Представляло интерес совместное рассмотрение реологических показателей тампонажного раствора (рис. 2 и 3) и его данных по прокачиваемости и срокам схватывания (табл. 5). Так, при расходе 10 % ПСМС и СП Melment F 10

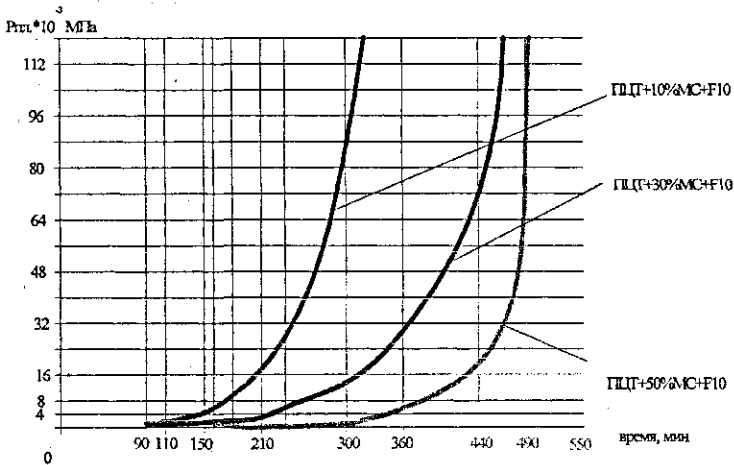


Рис. 2. Пластическая прочность тампонажных составов: ПЦТ+10 % ПСМС+F10; ПЦТ+30 % ПСМС+F10; ПЦТ+50 % ПСМС+F10

пластическая прочность при прокачиваемости (3 часа 20 мин.) и температуре 22 °С была $16 \cdot 10^{-3}$ МПа, а напряжение сдвига - $13 \cdot 10^{-3}$ МПа. По этим показателям видно, что СП и увеличение расхода микросфер удлиняет сроки схватыва --

Таблица 5

Реологические показатели в конце прокачиваемости и в начале схватывания тампонажного раствора. Температура (20±2) °С, давление атмосферное

| Состав, мас. % | Прокачиваемость, ч-мин. | Сроки схватывания, ч-мин. | | Пластическая прочность, $P_{пл} \cdot 10^{-3}$ МПа | | Напряжение сдвига, $P_{сдв} \cdot 10^{-3}$ МПа | |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------|-------|--|--------------------|--|--------------------|
| | | начало | конец | конец прокачиваемости | начало схватывания | конец прокачиваемости | начало схватывания |
| 100 ПЦТ | 2-05 | 3-00 | 3-35 | - | - | - | - |
| 100 ПЦТ+СП | 3-15 | 4-45 | 5-00 | - | - | - | - |
| 100 ПЦТ 10 ПСМС+СП | 3-20 | 5-00 | 5-35 | 16 | 80 | 13 | 72 |
| 100 ПЦТ 30 ПСМС+СП | 4-00 | 6-00 | 6-40 | 8 | 14 | 4 | 14 |
| 100 ПЦТ 50 ПСМС+СП | 6-30 | 7-20 | 7-50 | 4 | 15 | 1,5 | 4 |

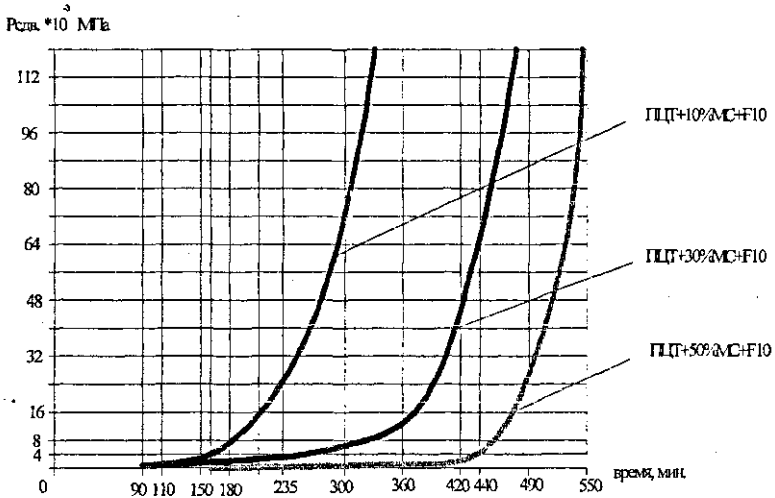


Рис. 3. Напряжение сдвига тампонажных составов: ПЦТ+10% ПСМС+F10; ПЦТ+30% ПСМС+F10; ПЦТ+50% ПСМС+F10

ния и прокачиваемость. Более того, анализ кривых пластической прочности и напряжения сдвига тампонажных растворов с ПСМС позволяет отметить, что все отображенные составы длительное время сохраняют низкие реологические параметры, что позволяет их прокачивать. Затем происходит довольно резкое нарастание реологических характеристик. Следовательно, облегченный тампонажный раствор в период закачивания обладает высокой подвижностью, а в заключительной стадии — интенсивно схватывается и набирает прочность.

Было установлено, что для ликвидации зоны поглощения тампонажный раствор в момент поступления в нее должен иметь пластическую прочность не менее $4 \cdot 10^{-3}$ МПа. Но смесь с ПСМС при этом ещё обладает прокачиваемостью до значения пластической прочности $10 \cdot 10^{-3}$ МПа и более. Поэтому, тампонажные растворы с ПСМС являются эффективными при ликвидации поглощений бурового раствора при проводке скважин за счет закупоривающего эффекта.

Доказано, что все разработанные тампонажные составы с ПСМС отвечают указанным ограничениям по времени, а также значению пластической прочно-

сти, до которого тампонажный раствор обладает прокачиваемостью, поскольку известно, что для закачки цементного раствора при креплении промежуточной или эксплуатационной колонны глубиной до 3000 метров с учётом запаса времени требуется 3 часа. Свойства тампонажного камня приведены в табл. 6.

Таблица 6

Физико-технические свойства тампонажного раствора и камня с СП Melment F 10, Условия испытания: Температура - 75 °С/22 °С. Давление атмосферное

| Состав, мас. % | В/Ц | Средняя плотность камня, * г/см ³ | Влажность камня, % | Прочность, МПа | | Теплопроводность цементного камня, Вт/м·°С *** |
|-----------------------|------|--|--------------------|----------------|----------|--|
| | | | | изгиб | сжатие | |
| 100 ПЦТ+СП | 0,36 | 1,88/1,731 | 8,4/14,8 | 7,15/3,6 | 25/12,6 | 0,74/0,73 |
| 100 ПЦТ 10 ПСМС+СП | 0,51 | 1,32/1,16 | 13,4/15,5 | 3,7/1,83 | 14,3/7,6 | 0,45/0,43 |
| 100 ПЦТ 30 ПСМС+СП | 1,02 | 0,83/0,661 | 25,6/16,9 | 1,8/1,1 | 4,83/2,5 | 0,22/0,204 |
| 100 ПЦТ 50 ПСМС+СП | 1,51 | 0,79/0,526 | 44,4/23,4 | 1,2/0,8 | 2,8/1,6 | 0,182/0,178 |

* Над чертой – средняя плотность цементного камня во влажном состоянии; под чертой – высушенного образца; ** Над чертой – влажность по массе; под чертой – по объему; ***- теплопроводность при твердении камня при 75 °С/22 °С.

В диссертации были оптимизированы составы тампонажного раствора с полыми стеклянными микросферами по пластической прочности и напряжению сдвига в моменты конца прокачиваемости и в начале схватывания. Сделана оптимизация по времени набора тампонажным раствором пластической прочности $10 \cdot 10^{-3}$ МПа, что обеспечивает эффективную ликвидацию поглощения бурового раствора при гидроразрыве пласта во время бурения.

Было интересно определить пластические прочности и напряжения сдвига в моменты конца прокачиваемости и начале схватывания тампонажного раствора с полыми стеклянными микросферами. Результаты исследования приведены в табл. 6. После обработки результатов методами математической статистики были получены следующие уравнения регрессии функций цели (расход ПСМС - X_1 ; расход СП - X_2):

$$\text{В/Ц} = 0,45 + 0,039X_1 - 0,835X_2 + 0,59X_2^2;$$

$$\rho_p = 1,589 - 0,035X_1 - 0,31X_2 + 0,42 X_2^2;$$

$$w_M = 13,4 + 0,51X_1 - 20,82 X_2 + 16,9 X_2^2 - 0,106 X_1 X_2;$$

$$R_{р.п.} = 1,642 - 0,028 X_1 - 0,978 X_2 + 1,707 X_2^2 - 0,014 X_1 X_2;$$

$$R_{сж} = 5,43 - 0,114 X_1 - 5,73 X_2 + 9,96 X_2^2 - 0,09 X_1 X_2;$$

$$\lambda = 0,581 - 0,018 X_1 - 0,036 X_2 + 0,044 X_2^2;$$

$$t_{р.п.}^{10} = 253,6 - 1,69 X_1 + 18,86 X_2 + 0,08 X_1^2 - 98,03 X_2^2 + 1,25 X_1 X_2;$$

$$P_{п.п.}^{пр} = 17,42 - 0,546 X_1 - 1,73 X_2 + 0,005 X_1^2 + 6,4 X_2^2 - 0,05 X_1 X_2;$$

$$P_{п.п.}^{н.с.} = 51 - 1,51 X_1 - 90,9 X_2 + 0,02 X_1^2 + 153,9 X_2^2 - 1,3 X_1 X_2;$$

$$P_{с.ж}^{пр} = 14,9 - 0,547 X_1 - 5,96 X_2 + 0,0057 X_1^2 + 10,54 X_2^2 - 0,085 X_1 X_2;$$

$$P_{с.ж.}^{н.с.} = 34,5 - 0,25 X_1 - 103,3 X_2 + 167,6 X_2^2 - 1,425 X_1 X_2.$$

В уравнениях регрессии приняты следующие условные обозначения:

ρ_p – средняя плотность тампонажного раствора, г/см³;

w_M – влажность тампонажного камня по массе, %;

λ – теплопроводность влажного камня, Вт/(м · °С);

$P_{п.п.}^{пр}$ – пластическая прочность в конце времени прокачиваемости, 10⁻³ МПа;

$P_{п.п.}^{н.с.}$ – пластическая прочность в начале схватывания, 10⁻³ МПа.

$P_{с.ж.}^{пр}$ – напряжение сдвига в конце времени прокачиваемости, 10⁻³ МПа;

$P_{с.ж.}^{н.с.}$ – напряжение сдвига в начале схватывания, 10⁻³ МПа;

$t_{р.п.}^{10}$ – время, при котором тампонажный раствор набирает пластическую прочность 10 · 10⁻³ МПа, мин., что обеспечивает ликвидацию поглощения при гидроразрыве пласта.

Вероятность получения результатов была 0,95. Правильность статистической обработки оценивалась по критериям Фишера и Стьюдента. Данная проверка в программе выполнялась автоматически.

Было выявлено, как и у кладочных растворов, что все свойства тампонажных материалов зависят от расхода СП и микросфер. Так, при одинаковом расходе микросфер на В/Ц раствора и влажность камня большее влияние оказывает количество СП. Теплопроводность при средней плотности раствора меньше 1 г/см³ при снижении В/Ц также уменьшается. Это связано с тем, что истинная плотность ПСМС в 4 раза меньше плотности воды. Теплозащитные свойства

разработанного материала значительно вырастают при уменьшении его влажности, благодаря тому, что коэффициент теплопроводности у воды 0,58...0,6 Вт/м °С. ПСМС в насыщенном состоянии имеют коэффициент, равный 0,06, а самой микросферы – 0,027 Вт/(м · °С). Количество по массе на 1 м³ тампонажного раствора с расходом микросфер 30 % 110...115 кг, а с расходом 50 % – 135...140 кг. Средняя плотность раствора – 0,89 и 0,81 г/см³ соответственно. Разница весьма незначительна. Поэтому на все свойства в данном случае оказывает влияние СП. Проведенные исследования позволили получить математические модели свойств облегченного и сверхлегкого цементного тампонажного материала с ПСМС. Такой материал обладает однородностью по плотности и прочности, не расслаивается во времени. Низкая теплопроводность позволяет использовать его для эффективной пассивной защиты ММП от растепления. При средней плотности раствора 0,81 г/см³ такой цементный камень имеет прочность при изгибе 1,2 МПа в возрасте 2 сут. и температуре твердения (20±2) °С. Этот показатель в 1,2 раза превосходит требования стандарта для облегченных тампонажных материалов для камней из растворов средней плотностью более 1,3 г/см³. Оптимальным с точки зрения защиты ММП от растепления был принят состав с 50 % ПСМС и 1 % СП от массы ПЦТ. Для других условий для тампонажного раствора со средней плотностью в диапазоне от 0,81 до 1,38 г/см³ можно определить все требуемые свойства по полученным математическим моделям свойств.

Анализ математических моделей свойств говорит о том, что с увеличением расхода микросфер и СП показатели пластических прочностей и напряжений сдвига тампонажного раствора имеют тенденцию к снижению. Время набора пластической прочности, равной $10 \cdot 10^{-3}$ МПа, увеличивается с ростом расхода ПСМС и СП. Поэтому, для эффективной и экстренной ликвидации поглощения бурового раствора в условиях аномально низких пластовых давлений надо использовать тампонажные растворы с минимальными сроками набора такой прочности. Установлено, что в диапазоне средних плотностей от 0,82 до 1,38 г/см³ можно определить значения технологических и физико-механических свойств во времени по их математическим моделям.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Обосновано получение сверхлегких цементных кладочных растворов, обеспечивающих высокие реологические свойства, однородность структуры за счет применения в их составе полых стеклянных микроффер и суперпластификатора.
2. Получены и оптимизированы составы кладочных растворов с полыми стеклянными микрофферами с помощью математического планирования эксперимента и обработки его результатов. Определены свойства. Выяснено, что при средней плотности раствора $0,7 \text{ г/см}^3$ средняя плотность камня в сухом состоянии – $0,403 \text{ г/см}^3$, коэффициент теплопроводности $0,085 \text{ Вт/(м} \cdot \text{°C)}$, коэффициент паропроницаемости – $0,0498 \text{ мг/(м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}$, который в 4 раза ниже, чем у ячеистых бетонов такой плотности за счет паронепроницаемых микроффер. Прочность при сжатии в возрасте 28 сут. была – $3,2 \text{ МПа}$, при изгибе – $1,3 \text{ МПа}$, водопоглощение по массе – $67,4 \%$, морозостойкость – 25 циклов.
3. Установлено, что кладочные растворы с ПСМС и СП по сравнению с традиционными на основе ВВП и ВПП при одинаковой плотности ($1,14 - 1,18 \text{ г/см}^3$) имеют выше прочность при сжатии в 10 раз, расстилаемость в 2 раза, пластическую прочность в $4,8 - 8$ раз, ниже в 3 раза водопоглощение и в 4 раза влажность.
4. Установлено, что прочность сцепления кладочных растворов с микрофферами с керамическим кирпичом более чем в 20 раз превышает такие значения у затвердевшего раствора с перлитом и вермикулитом за счет значительно более низкого В/Ц раствора и более плотной структуры камня.
5. Показано, что вододерживающая способность растворов с ПСМС более 90% за счет поверхностной активности микроффер, а также высокой однородности по средней плотности.
6. Установлено, что использование тампонажных растворов с ПСМС и СП обеспечивает надежную ликвидацию поглощений бурового раствора и создает плотное цементное кольцо в затрубном пространстве при низкой несущей способности пластов. Реологические показатели тампонажного раствора с увеличе-

нием количества микросфер снижаются при их определении в конце прокачиваемости. При расходе микросфер 50 % от массы ПЦТ кривые пластической прочности и напряжения сдвига имеют самый крутой угол наклона за счет резкого набора прочности тампонажным раствором.

7. Показано, что введение СП и увеличение расхода микросфер в тампонажных растворах удлиняет сроки схватывания и прокачиваемости. Растворы с ПСМС более 3 часов сохраняют низкие реологические параметры, что позволяет их закачивать на глубину до 3000 метров. Затем происходит резкое нарастание реологических показателей.

8. Получены математические модели физико-механических и реологических свойств кладочных и тампонажных растворов в зависимости от расходов микросфер и суперпластификатора.

9. Оптимизированы составы тампонажного раствора с полыми стеклянными микросферами по пластической прочности и напряжению сдвига в моменты конца прокачиваемости и в начале схватывания, а также по времени набора пластической прочности $10 \cdot 10^{-3}$ МПа.

10. Разработаны нормативные документы: «Технологический регламент на приготовление и применение сверхлегкого кладочного раствора», также «Сверхлегкий кладочный раствор ТУ 4140-073-02066524-2005. Технические условия», на основании которых было осуществлено внедрение в Удмуртской республике в посёлке Докша. Разработанный сверхлёгкий тампонажный раствор был внедрён при цементировании скважины № 1046 Заполярного газоконденсатного месторождения. Суммарный экономический эффект составил 250 тыс. рублей.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Кириллов К. И., Орешкин Д. В. Методы определения реологических свойств тампонажных систем // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море, 2004. - № 2. – С. 29 - 33.
2. Кириллов К.И. Повышение теплофизических свойств кладочных растворов /Сб. тез. докл. II международного студенческого форума. – Белгород: Изд-во

БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – ч. 4. – С. 57.

3. Орешкин Д.В., Перфилов В.А., Первушин Г.Н., Кириллов К.И. Ячеистый бетон с полыми стеклянными микросферами. Комплексная оценка параметров деформирования и разрушения // Технологии бетонов. – 2005, № 5. – С. 9 – 11.
4. Орешкин Д. В., Кириллов К. И., Большакова А. В. Теплоизоляционные свойства цементных растворов / Строительный эксперт. – 2004, № 17. – С. 14 – 15.
5. Кириллов К. И., Орешкин Д. В., Ляпидевская О.Б. Эффективный тампонажный раствор с полыми стеклянными микросферами // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. - 2006, № 3. – С. 40 – 41.
6. Орешкин Д. В., Кириллов К. И. Эффективные кладочные растворы / Сб. докл. юбилейной науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава института строительства и архитектуры МГСУ. – 2006. – С. 220 – 236.
7. Кириллов К. И. Энергоэффективные тампонажные материалы / Сб. докл. 4-й междунар. научно-практ. конф. молодых ученых, аспирантов и докторантов МГСУ. – М.: МГСУ, 2006. – С. 246 – 250.
8. Кириллов К.И., Пашкевич А.А., Первушин Е.Г., Орешкин Д.В. Облегченный кладочный раствор / Сб. докл. Научно-техн. конф. с межд. участием «Строительная физика в XXI веке». – М.: НИИСФ, 2006. – С. 134 – 139.
9. Кириллов К.И., Орешкин Д.В. Эффективные кладочные растворы / Сб. докл. Научно-техн. конф. с межд. участием «Строительная физика в XXI веке». – М.: НИИСФ, 2006. – С. 120 – 133.
10. Орешкин Д.В., Ляпидевская О.Б., Кириллов К.И. Физико-технические свойства сверхлегких тампонажных растворов // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. - 2006, № 9. – С. 34 – 36.

КОПИ-ЦЕНТР св. 7; 07: 10429 Тираж 100 экз.
Тел. 185-79-54
г. Москва, ул. Енисейская д. 36

