

На правах рукописи

УДК 622.245.42

КОБЫШЕВ НИКОЛАЙ ПАВЛОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬСТВА  
СКВАЖИН В УСЛОВИЯХ АГРЕССИИ КИСЛЫХ ГАЗОВ

Специальность 25.00.15 – Технология бурения и освоения скважин

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Тюмень - 2004

Работа выполнена в филиале «Оренбурггаз» ДООО «Бургаз»

Научный руководитель	- Фролов Андрей Андреевич доктор технических наук
Официальные оппоненты:	- Поляков Владимир Николаевич доктор технических наук, профессор - Аверьянов Алексей Петрович кандидат технических наук

Ведущая организация: - Тюменский научно-исследовательский и проектный институт природного газа и газовых технологий (ООО «ТюменНИИГипрогаз»)

Защита состоится 21 июля 2004 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.273.01 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный нефтегазовый университет» (ТюмГНГУ) по адресу: 625039, г. Тюмень, ул. 50 лет Октября, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТюмГНГУ по адресу: 625039, г. Тюмень, ул. Мельникайте, 72.

Автореферат разослан 21 июня 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д-р техн. наук, профессор

В.П.Овчинников

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Вскрытие газовых горизонтов, содержащих в своем составе коррозионно активные агенты предопределяет ряд технических и экологических проблем в процессе строительства и эксплуатации скважин.

Среди них особую сложность представляет проблема обеспечения герметичности заколонного пространства на весь период существования скважины. Трудность ее решения обусловлена высокими забойными температурами и агрессивностью пластовых флюидов. Наибольшую опасность, из всего многообразия коррозионноактивных пластовых флюидов, представляет сероводород. Он вызывает интенсивное коррозионное поражение как металлических элементов, входящих в состав крепи, так и тампонажного камня, являющимся пассиватором металлов. В то же время, механизм коррозионного поражения цементного камня и физико-химические факторы, определяющие скорость процесса, остаются до конца не выясненными. Это обстоятельство не позволяет давать прогнозную оценку долговечности крепи на базе существующих тампонажных материалов и сдерживает проведение исследований по созданию новых тампонажных композиций с повышенной коррозионной стойкостью.

Строительство газовых скважин в Оренбуржье, ввод в эксплуатацию Астраханского ГКМ, в продуктивных пластах которых содержится до 25% сероводорода, еще более обостряет данную проблему.

Одним из главных направлений её решения является предотвращение неуправляемого загрязнения околоскважинной зоны продуктивного горизонта фильтратом и твердой фазой буровых и цементных растворов.

Поскольку объем бурения в условиях коррозионной активности кислых газов возрастает, то задача предотвращения или ослабления осложнений путем создания искусственной кольматации с заданными свойствами, их исследование остается актуальной научно-практической проблемой.

**Цель работы.** Разработка технологии строительства скважин в условиях агрессии кислых газов, обеспечивающей создание герметичного заколонного пространства на весь период ее эксплуатации.

## **Основные задачи исследований**

1. Термодинамическое рассмотрение процессов взаимодействия тампонажного камня с  $H_2S$  и уточнение существующих представлений о механизме коррозионных процессов в зависимости от фазового состава продуктов твердения, агрегатного состояния сероводорода, его концентрации, состава попутных газов.

2. Разработка математической модели описания кинетики коррозии тампонажного камня в условиях пластовых вод, содержащих сероводород и выявление физико-химических факторов, определяющих скорость коррозионного процесса.

3. Разработка методики прогнозирования долговечности тампонажного камня, подвергнутого воздействию пластовых вод, содержащих сероводород и критериев оценки коррозионной стойкости тампонажного камня при воздействии газообразного  $H_2S$ .

4. Разработка требований к тампонажным материалам и технологии цементирования газовых скважин, содержащих сероводород.

5. Разработка приближенных математических моделей динамики частиц кольматанта в волновом поле.

6. Разработка технологии кольматации и устройств для ее осуществления.

## **Научная новизна работы**

1. Разработана научно обоснованная методика прогнозирования ожидаемой глубины коррозионного поражения цементного камня при воздействии на него растворенного в поровой жидкости сероводорода.

2. Научно обоснован механизм коррозионного поражения тампонажного камня под действием газообразного сероводорода.

3. Научно обоснованы параметры кольматации, в части количества дисперсной фазы (кольматанта) и режимно-технологических характеристик транспортировки ее в каналы породы, с учетом физико-химических свойств вмещающей среды.

## **Практическая ценность и реализация**

Обоснование требований к цементированию скважин, содержащих сероводород и коррозионной стойкости тампонажных материалов в этих условиях, позволили решить проблему разобщения пластов, содержащих агрессивные кислые газы.

Разработанная классификация условий и факторов, влияющих на процессы кольматации проницаемых пород, позволили грамотно выбрать технологический режим вскрытия пластов, содержащих сероводород.

Разработанная технология и технические средства вибрационной кольматации позволяют наиболее эффективно решать проблемы при бурении слабоцементированных и низкопроницаемых пропластков, при высокой механической скорости бурения или проработке ствола скважины.

## **Апробация результатов исследований**

Основные положения диссертации доложены на: областной научно-технической конференции «Современные технологии и технические средства, повышающие технико-экономические показатели строительства нефтегазодобывочных скважин» (г. Тюмень, НТО «Горное», 1989); 11 Всесоюзной научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (г. Тюмень, 1989); научно-технической конференции «Комплексирование геолого-геофизических методов исследования при локальном прогнозе и разведке залежей нефти и газа в Западной Сибири» (г. Тюмень, 1993); научно-практической школе – семинаре «Состояние и пути развития методов, техники и технологии контроля за испытанием нефтегазовых скважин» (г. Тверь, 1993); Межгосударственной научно-технической конференции, посвященной 30-ти летию ТИИ «Нефть и газ Западной Сибири. Проблемы добычи и транспортировки» (г. Тюмень, 1993); научно-практической конференции, посвященной 50-летию ООН «Комплексное освоение нефтегазовых месторождений юга Западной Сибири» (г. Тюмень, 1995); НТС ОАО «Газпром» «Совершенствование технологии заканчивания скважин» (г. Ставрополь, 1998); региональном геолого-техническом совещании «Интенсификация притоков углеводородов из поисково-разведочных скважин» (г. Тюмень, 2000); НТС ОАО «Газпром» «Результаты

и пути повышения эффективности использования передовых технологий при строительстве скважин» (г. Ставрополь, 2002); Совещании по испытанию (заканчиванию) скважин на территории деятельности организаций ОАО «Газпром» (г.Новый Уренгой, 2002).

### **Публикации**

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 11 печатных работах, в том числе 2 авторских свидетельствах.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трех разделов, основных выводов и рекомендаций, списка использованных источников из наименований. Изложена на страницах машинописного текста, содержит рисунков и таблиц.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность своему научному руководителю, доктору технических наук Фролову А.А., докторам технических наук, профессорам Кузнецову Ю.С., Овчинникову В.П. за неоценимую помощь и поддержку при выполнении диссертационной работы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследований, поставлена цель и определены основные задачи диссертационной работы, сформулированы научная новизна, практическая ценность и показана реализация результатов исследований в промысловых условиях.

**В первом разделе** приведен анализ результатов теоретических, экспериментальных и промысловых исследований тампонажных материалов под действием сероводорода.

Показано, что при бурении скважин на месторождениях с высоким содержанием сероводорода необходимо применять инструмент, трубы и другое оборудование в сероводородостойком исполнении. Кроме того, технология цементирования и виды применяемых цементов должны быть такими, чтобы полностью исключить выход сероводорода на дневную поверхность. Анализ про-

мысловых данных по Оренбургскому месторождению, проведенный А.В. Тарнавским, показывает, что в 65% скважин тампонажный камень подвергается интенсивной коррозии. Поэтому важно оценить коррозионную стойкость тампонажного камня, полученного из различных вяжущих в условиях сероводородной агрессии.

На основании критического обзора работ по оценке коррозионной стойкости существующих тампонажных материалов в условиях сероводородной агрессии сделан вывод о том, что разноречивость существующих представлений относительно механизма коррозионного поражения тампонажного камня и отсутствие четких критериев, необходимых для выбора и разработки коррозионно-стойких материалов, определили необходимость постановки исследований в области изучения механизма коррозии тампонажных цементов и разработки объективного метода оценки коррозионной стойкости цементного камня в условиях сероводородной агрессии.

Известно, что сероводород при повышении давления может переходить из газообразного в жидкое состояние. Этот переход возможен в пределах температур, не превышающих 100<sup>0</sup>С. Так, при нормальных температурах (15 - 20<sup>0</sup>С) уже при давлении 1,6 МПа сероводород находится в сжиженном состоянии. При повышении давления одновременно возрастает растворимость газообразного сероводорода в воде. Это дает основание предположить, что сероводород в условиях холодных скважин контактирует с тампонажным камнем в жидкой фазе, однако, не исключается возможность контактирования и в газообразном виде.

Термодинамическое рассмотрение процессов взаимодействия продуктов тампонажного камня с растворенным в пластовой воде сероводородом показывает, что существующие тампонажные цементы не могут обеспечить получение абсолютно стойкого камня.

Для построения математической модели с целью изучения кинетики и механизма коррозионного поражения тампонажного камня под действием пластовой воды, содержащей растворенный сероводород, А.Ф.Полаком были использованы и развиты представления Франко-Каменецкого о процессах массо-

переноса в капиллярно-пористых телах применительно к цементному камню. Однако ими не было учтено многообразие физико-химических и химических процессов, имеющих место при взаимодействии цементного камня и агрессивной среды в условиях скважины. В принятой модели в качестве основного постулата допускалось, что цементный камень представляет собой капиллярно-пористое тело, часть которого растворяется в кислоте, а часть образует буферный слой, отделяющий цементный камень от агрессивного вещества. Такое упрощение не позволяло учитывать многообразие физико-химических процессов взаимодействия агрессивного вещества и продуктов гидратации различного химико-минералогического состава, оказывающих существенное влияние на механизм коррозионного поражения и процессы массопереноса продуктов взаимодействия. Кроме того, в качестве агрессивных сред рассматривались лишь сильные кислоты.

В развитие этих исследований нами, совместно с В.М.Кравцовым, исследовано влияние воздействия слабой сероводородной кислоты на цементный камень.

Как показывают многочисленные экспериментальные данные, процесс коррозии цементного камня в условиях воздействия растворенного сероводорода носит послойный характер.

Пусть через определенный промежуток времени, длительность которого определяется концентрацией  $H_2S$ , структурными характеристиками камня, количеством гидратной фазы в единице объема, образуется прокорродированный буферный слой, включающий нерастворимые в  $H_2S$  продукты разложения гидратных фаз в виде гелей  $SiO_2 \cdot nH_2O$ ,  $Al(OH)_3$  и продукты коррозии в твердой ( $FeS$ ,  $CaS$ ) и жидкой фазах ( $Ca(HS)_2$ ).

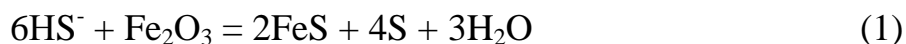
Прокорродированный слой является более проницаемым, чем исходный цементный камень, так как реакционноспособная фаза цементного камня в процессе гидролиза переходит в раствор, а затем в виде хорошо растворимого продукта коррозии –  $Ca(HS)_2$  – в окружающую среду.



В работе показано, что между корродированной зоной и остальной частью тампонажного камня существует четкая граница раздела, зона предразрушения не превышает тысячных долей сантиметра.

Предлагаемая нами схема коррозионного процесса тампонажного камня, для случая, когда соотношение концентрации агрессивного вещества  $C_1$  и гидроксида кальция в поровой жидкости камня  $C_2$  соответствует неравенствам  $C_1 < C_2$  и  $C_1 \gg C_2$ , приведена на рис. 1 и 2. В первом случае ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , поступающие в объем раствора в результате гидролиза твердой фазы, диффундируют в зону реакции II, где ионы  $\text{OH}^-$  расходуются на нейтрализацию ионов  $\text{H}^+$ , а ионы  $\text{Ca}^{++}$  через корродированный слой диффундируют в результате диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$ , из зоны II, диффундируют как вглубь цементного камня так и в сторону окружающей среды. Максимальная концентрация ионов  $\text{HS}^-$  соответствует максимальной степени гидролиза.

Ионы  $\text{HS}^-$ , проникающие в глубь цементного камня являются инертными по отношению к продуктам твердения цементного камня, так как равновесная pH поровой жидкости  $\leq 11$ . Исключение составляют лишь окислы железа, взаимодействующие как с  $\text{H}_2\text{S}$ , так и с  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  при любых pH среды



При этом вследствие увеличения объема продуктов коррозии по сравнению с объемом, занимаемым  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , могут возникать внутренние напряжения в цементном камне, вызывающие его механическое растрескивание.

Таким образом, рассмотренная схема процесса взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$  с тампонажным цементным камнем, показывает, что процесс его коррозионного поражения включает такие стадии, как:

- гидролиз твердой фазы и поступление хорошо растворимых продуктов гидролиза в зону химической реакции;
- химическое взаимодействие ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; ( $\text{FeO}$ );
- вынос продуктов коррозии в виде ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HS}^-$  в окружающую среду и накопление  $\text{FeS}$ ,  $\text{S}$  в прокорродированном слое.

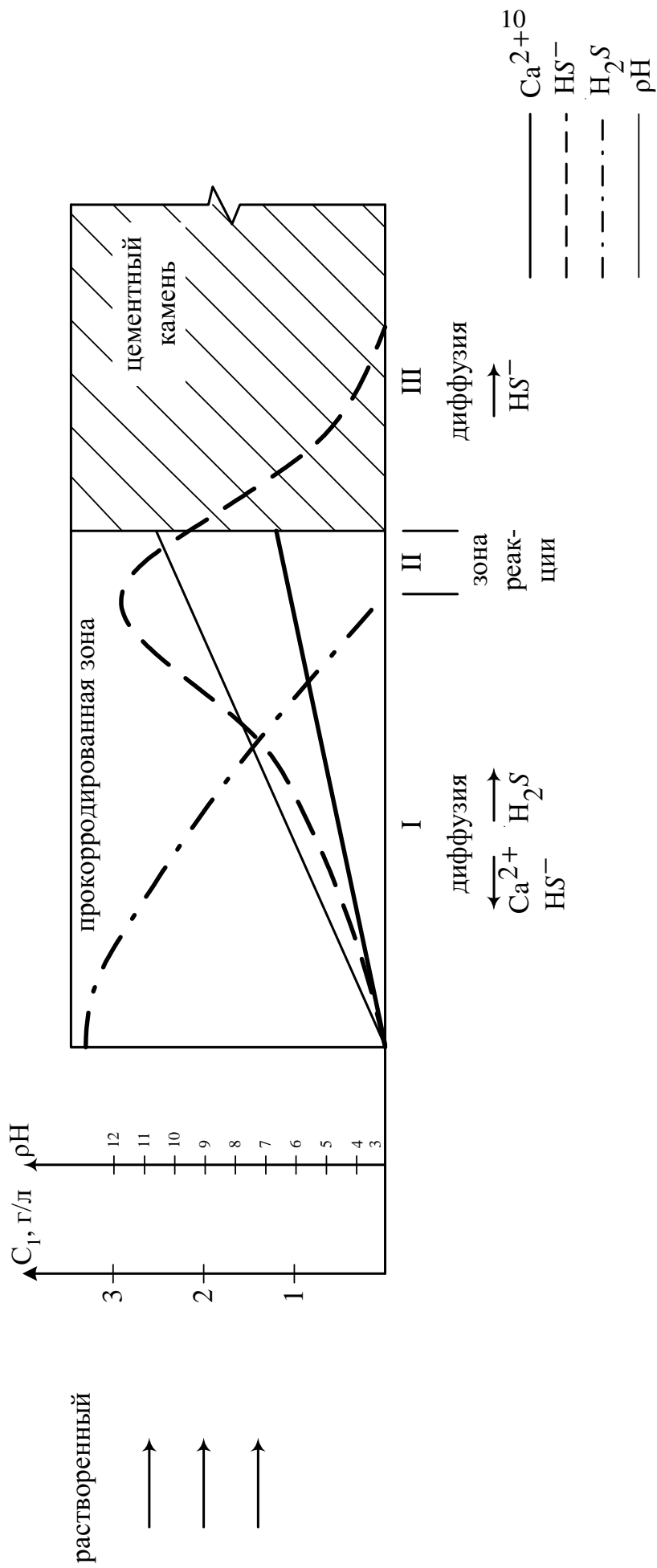
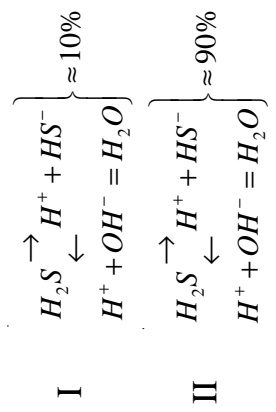


Рисунок 1 - Схема процесса взаимодействия тампонажного камня с растворенным  $\text{H}_2\text{S}$  ( $C_1 > C_2$ ,  $\rho\text{H} \leq 11$ )



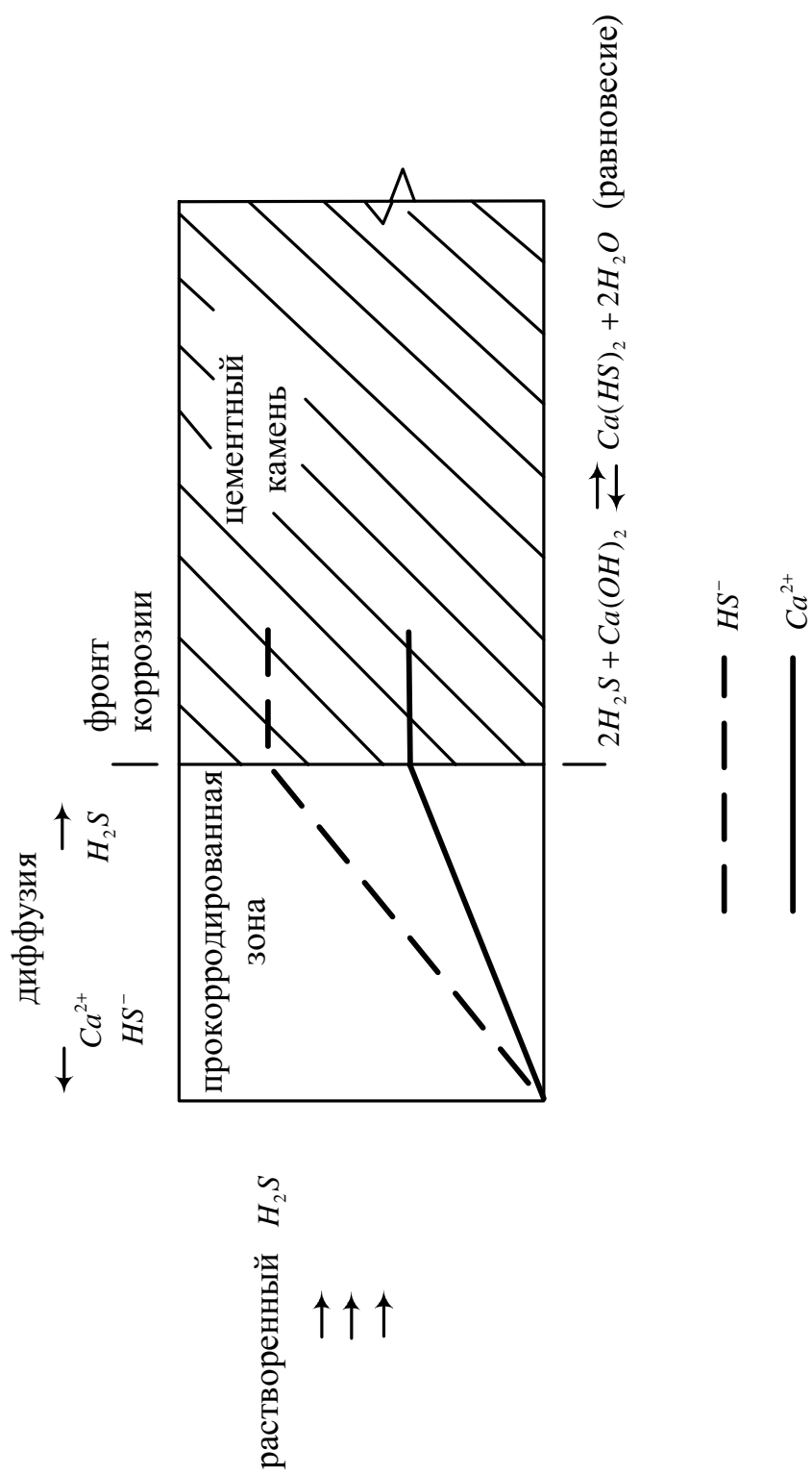


Рисунок 2 - Схема процесса взаимодействия тампонажного камня с растворенным  $H_2S$  ( $C_1 \gg C_2, pH \leq 11$ )

Так как встреча потоков гидроксида кальция и агрессивного вещества происходит в буферном слое, то скорость процесса коррозии ограничивается диффузией.

Подвод агрессивного вещества из окружающей среды в зону реакции, лежащей во II области буферного слоя можно записать в виде:

$$dm_1 = -D_p \frac{dC_1}{dh_1} dt \quad (2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии в буферном слое,  $\text{см}^2/\text{сек}$ ;

$P$  – пористость буферного слоя;

$C_1$  – концентрация,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;

$dm_1$  – количество  $\text{H}_2\text{S}$ , прошедшего за время  $dt$  через единицу площади на глубину  $dh_1$ ,  $\text{г}/\text{см}^2$ .

Встречный поток  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  можно выразить в виде:

$$dm_2 = -D_p \frac{dC_2}{dh_2} dt \quad (3)$$

где  $dm_2$  – количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  прошедшего за время  $dt$  через единицу площади на глубину  $dh_2$ .

Соотношение величин потоков определяет зону взаимодействия ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в пределах буферного слоя. Из закона сохранения масс следует, что в месте встречи потоков  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  их величины равны друг другу. Согласно уравнений (2) и (3) зона равенства потоков определяется величинами градиентов концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Примем для простоты рассуждений, что распределение концентраций ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  в буферном слое имеет линейный характер. Такое допущение не искажает картины процесса, однако полученные результаты по скорости протекания процессов будут несколько выше реальных.

Для определения зоны взаимодействия ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  приравняем потоки. С учётом стехиометрии будем иметь

$$-D_p \frac{dC_1}{dh_1} = -\mu D_p \frac{dC_2}{dh_2} \quad (4)$$

$$\frac{dC_1}{dh_1} = \mu \frac{dC_2}{dh_2} \quad (5)$$

Поскольку  $H^+ + OH^- = H_2O$ , то  $\mu=1$ . Тогда соотношение, определяющее зону встречи потоков с учётом линейности градиентов концентраций  $H^+$  и  $OH^-$  примет вид:

$$\frac{C_1}{h_1} = \frac{C_2}{h_2} \quad (6)$$

Причем  $h_1 + h_2 = h$

С увеличением концентрации агрессивного вещества возрастает градиент концентрации ионов  $OH^-$ , а следовательно и увеличивается величина потока гидроксида, выщелачиваемого из цементного камня, а зона встречи потока смещается в сторону неповреждённой части цементного камня.

В этом и состоит физический смысл ускорения процесса коррозии при возрастании концентрации агрессивного вещества.

Скорость разрушения тампонажного камня определяется количеством и скоростью выноса продуктов гидролиза в окружающую среду. Для того, чтобы камень прокорродировал на глубину  $dh$ , необходимо, чтобы из объёма  $1 \cdot dh \text{ см}^3$  выщелачивалось  $1 \cdot dh \cdot m_0 \text{ Ca(OH)}_2$ . Количество кислоты, необходимой для нейтрализации данного количества  $\text{Ca(OH)}_2$  равно  $D_p \cdot \frac{dC_1}{dh_1} dt$ .

Из условия баланса масс с учётом стехиометрического коэффициента получим:

$$D \frac{dC_1}{dh_1} \cdot p \cdot dt = \mu \cdot 1 \cdot dh \cdot m_0; \quad m_0 = m_c \cdot \gamma \quad (7)$$

где  $m_c$  – доля  $\text{CaO}$  в единице объема камня;

$\gamma$  – объёмная масса камня,  $\text{г/см}^3$ .

Так как  $\mu=1$ , то

$$Dp \frac{dC_1}{dh_1} dt = m_0 \cdot dh \quad (8)$$

Имеем:

$$\frac{C_1}{h_1} = \frac{C_2 + C_1}{h} \quad (9)$$

Из условия линейности градиентов получим:

$$\frac{dC_1}{dh_1} = \frac{C_1 + C_2}{h} \quad (10)$$

Тогда:

$$D_p \frac{C_1 + C_2}{h} dt = m_0 dh \quad (11)$$

Решение данного уравнения получим в виде:

$$\frac{h^2}{2} + R = \frac{D C_1 + C_2 P}{m_0} t \quad (12)$$

Так как при  $t=0$ ,  $h=0$ , то имеем:

$$h = \sqrt{\frac{2D(C_1 + C_2)P}{m_0} \cdot t} \quad (13)$$

Анализ полученного выражения показывает, что глубина коррозионного поражения тампонажного камня возрастает с увеличением эффективного коэффициента диффузии  $D$ , пористости прокорродированного слоя  $P$ , концентрации агрессивного вещества  $C_1$  и гидроксида кальция в поровой жидкости тампонажного камня  $C_2$ .

В то же время возрастание общего содержания  $\text{CaO}$  –  $m_0$  в единице объёма камня, занимаемого продуктами гидратации, снижает скорость продвижения коррозионного фронта. Поэтому, если в составе продуктов твердения содержится повышенное количество  $\text{CaO}$ , то их стойкость при прочих равных условий возрастает.

Рассмотрим случай, когда  $C_1 \gg C_2$ , а рН поровой жидкости меньше 11 (рис. 2).

В этом случае агрессивное вещество полностью заполняет буферную зону, контактируя непосредственно с твёрдой фазой цементного камня. При этом имеет место частичное проникновение агрессивного вещества в цементный камень на определённую глубину.

В силу обратимости реакции



может установиться динамическое равновесие между  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ .

Гидролиз твёрдой фазы цементного камня будет иметь место лишь при отводе

$\text{Ca}(\text{HS})_2$  из цементного камня в окружающую среду, а скорость коррозионного процесса лимитируется скоростью отвода  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ .

Процесс коррозии тампонажного камня и в этом случае носит послойный характер, так как концентрация  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  падает непосредственно в пограничной зоне цементного камня, прилегающей к буферному слою.

Так как контролирующим фактором скорости процесса коррозионного поражения тампонажного камня в этом случае становится диффузионный отвод продуктов коррозии, то уравнение прогнозирования ожидаемой глубины коррозионного поражения примет вид:

$$h = \sqrt{\frac{2DC_3P}{m_0}t} \quad (15)$$

где  $C_3$  – концентрация  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  в пограничной зоне цементного камня и буферного слоя.

Из условия термодинамического равновесия между  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  следует, как это видно из уравнения (14), что с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  возрастает и равновесная концентрация  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ .

Зная концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  в пластовой воде и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в поровой жидкости, согласно уравнения (14) находим максимально возможную концентрацию  $C_3$ .

Анализ полученных результатов показывает, что, как механизм коррозионного поражения тампонажного камня, так и скорость коррозионных процессов определяется, с одной стороны, фазовым составом продуктов твердения, а с другой – концентрацией агрессивного вещества.

При малых концентрациях  $\text{H}_2\text{S}$  в пластовой воде скорость коррозионного поражения камня, имеющего равновесную  $\text{pH} \leq 11$ , определяется величинами концентраций агрессивного вещества и равновесной концентрацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в поровой жидкости. Если поток  $\text{H}_2\text{S}$  существенно больше потока  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , то лимитирующей стадией процесса является диффузионный отвод продуктов коррозии  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ .

Когда тампонажный камень имеет равновесную  $\text{pH}$  поровой жидкости больше 11, то лимитирующими факторами являются диффузионные процессы переноса агрессивного вещества и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , однако величины потоков снижаются в результате уплотнения буферного слоя.

Из рассмотренного механизма и кинетики коррозионного поражения тампонажного камня под действием растворённого в воде  $\text{H}_2\text{S}$  следует, что при любых концентрациях агрессивной среды для тампонажного камня с  $\text{pH}$  поровой жидкости менее 11 скорость коррозионного процесса контролируется диффузией, меняется лишь лимитирующие факторы самого диффузионного процесса. Если равновесная  $\text{pH}$  поровой жидкости тампонажного камня больше 12 и  $C_1 \gg C_2$ , то сероводород проникает вглубь тампонажного камня. Его нейтрализация осуществляется гидроксидом, поступающим за счёт растворения кристаллического гидроксида кальция и гидролиза продуктов твердения с равновесной  $\text{pH} > 11$ . При этом образуется малорастворимый сульфид кальция. Таким образом, на глубине проникновения  $\text{H}_2\text{S}$  в цементный камень образуется зона предразрушения. Продукты твердения с  $\text{pH} > 11$  в этой зоне не подвергаются коррозионному поражению, так как находятся в равновесии с окружающей средой в силу обратимости реакции:



В целом процесс коррозионного поражения камня будет носить двухфронтальный характер. Первый фронт характеризует границу проникновения  $\text{H}_2\text{S}$  вглубь цементного камня, разделяющую зону предразрушения от остальной его части. А задний фронт фиксирует границу раздела между плотностью прокорродированной частью и зоной предразрушения. Продвижение задней границы обусловлено диффузионным отводом  $\text{Ca}(\text{HS})_2$  в окружающую среду и последующим гидролизом продуктов твердения с равновесной  $\text{pH} < 11$ . Скорость продвижения переднего фронта определяется скоростью гидролиза составляющих цементного камня с  $\text{pH} > 12$ .

В процессе выполнения экспериментальных исследований преследовались две цели: проверить справедливость полученных уравнений прогнозирования коррозионной стойкости тампонажного камня и получить данные о сравнительной коррозионной стойкости как существующих, так и разрабатываемых тампонажных материалов.

Сделан вывод о том, что с учетом рассмотренной кинетики и механизма коррозионного поражения тампонажных материалов под действием растворен-



ного в воде сероводорода, для повышения коррозионной стойкости камня необходимо:

1. Обеспечить условия образования продуктов гидратации с низкой равновесной рН.
2. Продукты твердения должны иметь высокую реакционную емкость.
3. Буферный слой должен обладать малой диффузионной проницаемостью.

Наибольшей коррозионной стойкостью обладает тампонажный камень с пониженной равновесной рН продуктов твердения ( $pH < 11$ ). Такая рН характерна для низкоосновных гидросиликатов кальция, гидрогранатов кальция и магния, гидросиликатов магния,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CaCO_3$ . Высокоосновные гидросиликаты кальция, гидроалюминаты, свободный гидроксид и являются неустойчивыми соединениями в среде газообразного сероводорода

При наличии кислорода в окружающей среде или в самом цементном камне деструктивные процессы развиваются за счет перехода сульфидов в сульфиты кальция, имеющие больший удельный объем; чем  $Ca(OH)_2$ , вступающий в реакцию. Присутствие окислов железа в составе тампонажного камня интенсифицирует развитие деструктивных процессов за счет накопления  $FeS$ , имеющего больший объем, чем  $FeO$  и  $Fe_2O_3$ .

Если в агрессивной газовой среде отсутствует кислород, что характерно для глубоких скважин, и в составе тампонажного камня ограничено содержание железа, то развитие деструктивных процессов, вызывающих объемные разрушения камня с равновесной рН поровой жидкости больше 11, следует связывать с образованием кристаллогидратов типа  $3Ca(OH)_2 \cdot CaS_4 \cdot 3H_2O$  ;  $4Ca(OH)_2 \cdot CaS_4 \cdot 14H_2O$ .

Отдельно были проведены экспериментальные исследования в газовой сероводородной агрессии. В этих условиях продукты твердения исследованных мономинеральных вяжущих являются совершенно нестойкими. По степени убывания коррозионной стойкости они располагаются в следующей последовательности:  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_3S$ ,  $C_4AF$ .

К числу гидратных фаз, обладающих низкой равновесной рН, относятся

низкоосновные гидросиликаты кальция, гидросиликаты магния, гидрогранаты, двуводный гипс, однако последнее соединение имеет низкую водостойкость. Содержание окислов железа в составе тампонажной композиции должно быть ограничено 10%. При более высоких концентрациях FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цементном камне возникают интенсивные напряжения за счет образования недопустимо большого количества FeS, объем которого больше, чем FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Второй раздел** посвящен первичному вскрытию и разобщению пластов, содержащих агрессивные кислые газы.

Как было показано в разделе 1, если кислый газ растворен в пластовой воде, то при его контактировании с тампонажным камнем происходит коррозионное поражение последнего.

Следовательно необходимо уже при первичном вскрытии таких пластов не допустить или максимально снизить возможность контактирования агрессора с промывочной жидкостью и впоследствии с тампонажным раствором (камнем). Это становится возможным при обеспечении мгновенной кольматации газонаполнительных пластов при их первичном вскрытии.

Рассмотрим условия, влияющие на процессы кольматации проницаемых пород.

Процесс кольматации происходит при взаимодействии четырех основных объектов друг с другом: дисперсная фаза и дисперсионная среда кольматирующих растворов, поровая поверхность породы и внутривпоровая среда. Физико-химические свойства двух последних природных объектов редко используются для регулирования процесса кольматации с целью повышения его эффективности, а объектами регулирования являются первые два.

Определение и классификация условий, влияющих на этот процесс, позволит подобрать наиболее приемлемую технологическую схему управления процессом, получить нужные параметры и свойства слоя кольматации (глубина, долговечность, механическая прочность, устойчивость к воздействию агрессивных пластовых флюидов).

В результате обзора информации по проблемам кольтматации проницаемых пород, а также исследований, посвященных вопросам фильтрации многофазных сред через пористую породу, межфазному взаимодействию в коллоидных и грубодисперсных системах, можно выделить две основные группы условий, влияющих на процесс кольтматации:

- условия, необходимые для осуществления кольтматации проницаемой породы;
- условия, интенсифицирующие процесс кольтматации.

Первая группа условий включает три подгруппы факторов, без которых невозможна гидродинамическая кольтматация породы:

- наличие в предзоне и зоне кольтматации дисперсной фазы (твердых частиц, пузырьков газа);
- обеспечение транспортировки дисперсной фазы (формообразующего ее агента) в поровые каналы;
- закупоривание каналов и трещин породы.

Второе условие связано с преодолением действия факторов устойчивости к коагуляции кольтматирующего раствора, а третье условие не только с преодолением их противодействия сближению частиц кольтматанта, но и с использованием связанного с этими факторами эффекта "разбухания" дисперсной фазы в ограниченном поровом пространстве после снятия воздействия на слой кольтматации.

Отдельно рассмотрено влияние гидроакустических воздействий на характер формирования слоя кольтматации.

При наложении колебаний давления на полидисперсную систему в последней возникают разнообразные акустические явления и действуют различные пондеромоторные силы, порожденные звуковым и радиационным давлением, акустическими течениями, силы гидродинамического происхождения (Бернулли), силы, вызванные осцилляцией твердых частиц в гидросреде (Кенига) и рассеиванием звуковой энергии на частицах твердой фазы.

**В третьем разделе** рассмотрены теоретические аспекты процессов кольтматации проницаемых пород. Выявлено, что при возбуждении колебаний дав-

ления с частотой, близкой или равной собственной частоте колебаний твердой частицы кольматанта в дисперсионной среде, данная частица может получить значительные перемещения относительно среды, скорость и ускорение. При этом отличающиеся размером и (или) плотностью свободные твердые частицы кольматанта, перемещаясь относительно дисперсионной гидросреды в направлении излучения звуковой энергии с разными скоростями и сдвигами фаз колебаний, будут сближаться друг с другом и вступать в коагуляционное взаимодействие. Перемещения свободных частиц относительно среды в звуковом поле усилит их адгезию с поверхностью поровых каналов и их взаимодействие с ранее адсорбированными (несвободными) твердыми частицами кольматанта.

Образующийся в звуковом поле слой закупоренных твердыми частицами каналов в породе может состоять из каркаса жестких крупных частиц наполнителя (барита), сцементированных мелкодисперсными пластичными частицами (глины). Механические характеристики такого слоя будут существенно выше, чем у однородного глинистого.

В процессе формирования слоя кольматации изменяется волновое сопротивление поровой среды, растет коэффициент ее отражения, поэтому в механизме коагуляционного и механического уплотнения и упрочнения слоя все большую роль начинает играть звуковое давление, величина действия силы которого на 1...3 порядка выше, существенно выше чем у других сил, возникающих в звуковом поле. При этом происходит отжатие свободной и слабосвязанной воды из трюба слоя кольматации, уплотнение последнего в местах сужений поровых каналов.

Превышение давления в скважине над пластовым может оказать заметное влияние на динамику частиц кольматанта в поровых каналах породы.

Если же ширина спектра излучаемых частот находится в пределах от нескольких сот герц до десятков килогерц, то высока вероятность совпадения собственных частот колебаний частиц с одной из спектра частот вынужденных колебаний. Возникнут резонансные перемещения частиц кольматанта относительно дисперсионной среды суспензии. При этом появятся деформации, раз-

рывы сплошности диффузных слоев сольватных оболочек частиц, что будет способствовать адгезии подвижных частиц на стенках поровых каналов, их взаимодействию с ранее адсорбированными на стенке частицами. Кроме того, на перемещение частицы влияют также колебания с близкими к резонансной частотами.

Под воздействием звукового поля, происходит и доупаковка слоя частицами твердой фазы раствора, переупаковка механической структуры тромба. При этом свободное пространство между крупными агрегатами занимают более мелкие частицы, идет вытеснение свободной воды из слоя кольтматации, растет число механических контактов в структуре тромба, что повышает его непроницаемость и прочность. Существенно увеличивается волновое сопротивление слоя кольтматации, менее заметно – звуковое давление на стенке породы, что вызывает уменьшение колебательных перемещений частиц в тромбе, прекращается их переупаковка.

Дальнейшее уплотнение слоя кольтматации идет за счет продолжения вытеснения свободной и слабосвязанной воды из тромбов. После прекращения виброуплотнения по причине осмотических явлений возможно некоторое набухание "обезвоженных" тромбов, содержащих глинистые или им подобные частицы.

Исследован процесс изменения проницаемости породы в результате кольтматации. Определена структура слоев и зон неоднородности породы и описан механизм кольтматации породы в звуковом поле.

Высказано предположение, что наиболее интенсивное коагуляционно-адгезионное взаимодействие происходит между мелкодисперсными, относительно пластичными частицами глины, и более крупными, плотными частицами барита и породы, благодаря чему образуется малопроницаемая и прочная структура кольтматационного слоя, состоящего из жестких частиц, сцементированных глинистым материалом.

**Четвертый раздел** посвящен совершенствованию технологии и технических средств кольтматации проницаемых пластов.

Экспериментальные и теоретические исследования показали особую

значимость, для повышения эффективности кольматации песчаников, таких факторов, как перепад давления между скважиной и пластом, объемная концентрация твердой фазы в растворе, степень ее дисперсности, интенсивность расходуемой на кольматацию энергии, проницаемость породы, очистка стенки

В этой связи апробированы ряд технологий и технических средств, таких как:

1. Технология кольматации, осуществляемая путем регулируемого изменения концентрации твердой фазы раствора в забое;
2. Вихревое устройство для очистки и кольматации стенок скважины с использованием эффекта кавитации;
3. Кольматирующее устройство, обеспечивающее изменение дифференциального давления на забое;
4. Устройство для кольматации и виброуплотнения ее слоя.

Разработана техническая документация на их применение, проведены оценочные испытания.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Предложена математическая модель описания коррозионных процессов камня под действием растворенного в пластовой воде сероводорода. Получены уравнения прогнозирования коррозионного поражения камня для различных параметров агрессивной среды и фазового состава продуктов твердения.

2. На основании термодинамического рассмотрения процессов научно обоснованы и экспериментально подтверждены критерии оценки коррозионной стойкости тампонажного камня к воздействию газообразного сероводорода в промысловых условиях. Фазовый состав продуктов твердения коррозионно-стойкого камня должен иметь равновесную  $\text{pH} \leq 11$ , содержание окислов железа в составе сырьевой смеси не должно превышать 10%.

3. Разработан комплекс требований к тампонажному материалу и технологиям цементирования газовых скважин с сероводородной агрессией:

а) тампонажный раствор должен иметь высокую седиментационную и суффозионную устойчивость;

б) на стадии формирования структуры камня должен проявляться эффект расширения 0,5-2%;

в) должно быть обеспечено формирование структуры с замкнутой пористостью путем уменьшения водоцементного фактора тампонажного раствора, ускорения процесса твердения на начальных стадиях, создания избыточного давления на устье скважины на стадии интенсивного структурообразования.

4. Обосновано, что наряду с разработкой тампонажных материалов, стойких к сероводородной агрессии необходима технология, обеспечивающая блокирование агрессивного агента в пласте в процессе первичного вскрытия методами кольматации. Разработана классификация условий, влияющих на процессы кольматации.

5. Описана динамика частиц кольматанта в звуковом поле. Показано влияние на нее звукового давления плотности частиц, их размеров и расстояния между ними, перепада давления между скважиной и пластом, открытой пористости (проницаемости) породы пласта.

6. Установлено, что виброкольматация наиболее эффективна для слабосцементированных и низкопроницаемых пластов. Возникающее при кольматации дополнительное диспергирование твердой фазы позволяет снизить расход химреагентов и глинопорошков, повысить качество растворов, полученных "наработкой" в процессе бурения природной глины.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кобышев Н.П. Тампонажный цемент в сероводородной среде / Н.П. Кобышев, А.П. Тарнавский // Газовая промышленность. – 1975. - № 1. С 39.

2. Тарнавский А.Н. Проникновение сероводородосодержащего газа через цементный камень / А.Н. Тарнавский, Н.П. Кобышев // Экспресс – информация. Серия: Геология, бурение и разработка, газовых месторождений. – 1977. - № 12 (36). - С. 11-12.

3. Кравцов В.М. О долговечности тампонажного камня нефтяных и газовых скважин в условиях сероводородной агрессии / В.М.Кравцов, Н.П. Кобы-



шев, М.Р. Мавлютов, А.И. Спивак // Газовая промышленность. – 1979. - № 12. – С. 23-24.

4. Мавлютов М.Р. Результаты испытаний опытной партии вяжущих при цементировании обсадных колонн / М.Р. Мавлютов, В.П. Овчинников, Н.П. Кобышев, Ю.С. Кузнецов, В.М. Кравцов и др. // РНТС «Бурение». – 1979. - № 6.

5. Овчинников В.П. Результаты испытаний опытной партии вяжущих при цементировании обсадных колонн / В.П. Овчинников, Н.П. Кобышев, Ю.С. Кузнецов, В.М. Кравцов // РНТС «Бурение». - 1979. - № 6.

6. Кравцов В.М. Прогнозирование коррозионной стойкости тампонажного камня в условиях сероводородной агрессии / В.М.Кравцов, Н.П. Кобышев, Р.Г. Хабибуллин // Физико – химическая механика дисперсных систем и материалов: Тезисы докладов респ.конференции, г.Харьков. – Харьков, 1980. - С.285-286.

7. Кравцов В.М. К механизму и кинетике коррозии тампонажного камня в условиях сероводородной агрессии / В.М.Кравцов, Ю.С. Кузнецов, Н.П. Кобышев. // Изв. ВУЗов. Серия Нефть и газ. – 1980. - № 11. С. 11-15.

8. Кравцов В.М. Стойкость тампонажных материалов в условиях газовой сероводородной агрессии /В.М. Кравцов, М.Р. Мавлютов, Н.П.Кобышев и др. // Газовая промышленность. – 1982. - № 4. - С 33-35.

9. Пат. 1312829 кл.В 06 1/8. Гидравлический генератор колебаний / Н.А.Шамов, Р.Ф.Ганиев, М.Р. Мавлютов, Ю.С.Кузнецов, Н.П. Кобышев. - № 3895027/24; Заявлено 14.05.1985, Бюл. № 9.

10. Пат. 1417271 СССР, кл. В06В 1/20. Вихревой электрогидравлический генератор. / Р.Ф.Ганиев, Ю.С.Кузнецов, Н.П.Кобышев. - № 4112829/24; Заявлено 20.08.1986, Бюл. № 30.

11. Горонович С.Н. Регулирование ионообменных процессов при разбуривании терригенно-химогенного комплекса пород / С.Н. Горонович, Д.А.Галян, Н.П. Кобышев, Е.А. Коновалов // Газовая промышленность - 2002. - № 10.