

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПРИ СЕРОВОДОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОЙ АГРЕССИИ

Т.А.Харитонов, П. В.Овчинников

(Тюменский государственный нефтегазовый университет)

*Коррозионность, вяжущее, пассиватор, сероводородная среда,  
кислые газы, гидросиликат кальция*

*Corrosion resistance, cement matrix, passivator, hydrogen sulphide media, acid gases, calcium hydrosilicate*

*Findings of study of the cement stone resistance to hydrogen sulphide and carbon dioxide corrosive action.  
Kharitonova T. A., Ovchinnikov P. V.*

*The article presents data on belite-diatomaceous earth cementing agent, its physical-and-mechanical properties and the cement stone formed. Table 3, ref.3.*

Вскрытие газовых горизонтов, содержащих в составе коррозионно-активные агенты, предопределяет необходимость решения технических и экологических проблем. Среди них особую сложность представляет проблема обеспечения герметичности заколонного пространства в интервалах залегания продуктивных пластов, содержащих углекислоту и сероводород. Прежде всего это обусловлено тем, что они вызывают интенсивное коррозионное поражение металлических элементов, входящих в состав крепи и тампонажного камня, являющихся пассиватором коррозии металлов. Механизм коррозионного поражения цементного камня и физико-химические факторы, определяющие скорость процесса, остаются до конца не выясненными.

Изложенная проблема в особенности касается Астраханского и Оренбургского газоконденсатных месторождений (АГКМ и ОНГКМ), которые кроме высокого содержания в добываемом продукте сероводорода и углекислого газа (до 8 %) характеризуются высокой температурой, повышенным и пониженным пластовым давлением.

Для цементирования обсадных колонн используется тампонажный портландцемент, для скважин с нормальными и повышенными температурами – гипсоглиноземистый и глиноземистый цементы.

Приведены данные В.С. Данюшевского и А.П. Тарнавского [1] по коррозионной стойкости названных материалов (табл. 1). Коэффициент стойкости представляет отношение пределов прочности на сжатие цементных образцов, выдержанных в сероводородсодержащем газе и хранившихся в водопроводной воде. (Индекс – число месяцев выдерживания).

Таблица 1

*Стойкость камня на основе различных цементов в сероводородной среде  
(газ Оренбургского ГКМ)*

Вид цементов	Коэффициент стойкости					
	1	2	3	4	5	6
Тампонажный портландцемент для холодных скважин	0,88	0,37	0,05	-	-	-
Тампонажный портландцемент для горячих скважин	0,47	0,20	0,07	-	-	-
Гипсоглиноземистый цемент	0,94	0,45	0,30	0,27	0,25	-
Глиноземистый цемент	0,99	0,85	0,75	0,71	0,70	0,71

Результаты убедительно свидетельствуют почти о полном разрушении в этих условиях цементного камня из тампонажного портландцемента рассмотренных составов.

Высокую стойкость в сероводородной среде показал цемент на основе водорастворимых силикатов щелочных металлов, содержащих в качестве наполнителя кислые металлургические шлаки, полученные в восстановительной среде [1]. Они пригодны для приготовления тампонажных растворов с плотностью 1700-1900 кг/м<sup>3</sup>, эффективно работающих при температуре в скважинах до 70 °С.

Большой объем исследований по использованию шлаковых вяжущих для крепления сероводородсодержащих скважин проведен во ВНИИКрнефти.

По результатам исследований предложен цемент типа ЦТУК, получаемый при совместном помоле кислого доменного гранулированного шлака, песка и утяжелителей. Рекомендуемая область применения – скважины с полиминеральной и сероводородной агрессией при температурах 100-150 °С [2]. Недостатком этой тампонажной композиции является их низкая седиментационная устойчивость и высокая водоотдача растворов.

Учитывая технологические требования к тампонажным материалам, кинетику их твердения в различных термобарических условиях, предложено для интервалов высоких температур (более 100 °С) цементование осуществлять тампонажными растворами, формирующими камень, преимущественно представленный низкоосновными гидросиликатами кальция, для чего разработана рецептура тампонажного материала на базе отходов содового производства – белито-кремнеземистое вяжущее [3].

Образцы сформированного из белито-кремнеземистого цемента (БКЦ) испытаны на коррозионную стойкость в газовой сероводородной и углекислотных средах, а также в случае воздействия газа, содержащих оба компонента.

Образцы подвергали воздействию рассматриваемых сред в течение года. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Исследования показали, что образцы предложенного тампонажного материала удовлетворительно противостоят агрессии газообразных  $H_2S$  и  $CO_2$ , смесь кислых газов оказалась более агрессивной, чем каждый из газов в отдельности.

Процесс коррозии в каждом из газов сопровождается снижением pH водных вытяжек, что свидетельствует о значительном расходовании гидроксида кальция на реакции нейтрализации сероводорода и уголекислоты.

Наиболее интенсивно данные процессы протекают в первые месяцы коррозии. После 11-месячного пребывания образцов в агрессивной среде никаких признаков коррозии не обнаружено. Прочность образцов не менялась по отношению к прочности контрольных.

**Таблица 2**

**Результаты изучения коррозионной стойкости тампонажных материалов**

Вид цемента	Время пребывания в среде	Вид агрессивной среды, изучаемые показатели									
		$H_2S$			$CO_2$ (газ)			$(H_2S + CO_2)$ (газ)			
		$K_c$	$SO_3^{2-}$	pH	$K_c$	$SO_3^{2-}$	pH	$K_c$	$SO_3^{2-}$	$CO_3^{2-}$	pH
БКЦ	Исх.	1,000	0,24	10,79	1,000	2,04	10,79	1,000	0,24	2,04	10,79
	3 мес.	0,982	4,62	9,92	0,971	6,13	9,84	0,964	3,03	4,66	9,90
	12 мес.	0,890	6,11	9,38	0,921	10,82	9,24	0,881	4,93	5,20	9,11

Для исследования разработанных тампонажных материалов при воздействии растворенного сероводорода приготовили образцы 2х2х10 см, условия твердения которых представлены в табл. 3.

**Таблица 3**

**Результаты коррозионных испытаний цементов в растворенном сероводороде**

Состав	Условия твердения			Глубина зоны коррозии, мм (через месяц)			Глубина зоны проникновения агрессивных ионов, мм (через месяц)		
	t, °C	P, МПа	t, сут	3	6	9	3	6	9
ПЦТ	22	0,1	28	3	7	9	11	15	18,5
БКЦ	120	20,0	0,5	4,5	7	9,5	16	20	23

Итак, можно считать:

- процесс коррозионного поражения цементного камня в условиях воздействия рассматриваемых газов прежде всего обусловлен состоянием агрессивной среды;
- для относительно высоких и сверхвысоких температур (более 100 °C) основным условием разработки тампонажного материала является формирование цементного камня, преимущественно представленного низкоосновными гидросиликатами кальция и отсутствием железосодержащих соединений, которые в условиях воздействия газообразного  $H_2S$  и  $CO_2$  не подвержены коррозионному поражению; в условиях воздействия растворенного сероводорода камень склонен к разрушению, имеющему кислотный характер воздействия.

**Список литературы**

1. Данюшевский В.С., Тарнавский А.П. Газовая сероводородная коррозия тампонажных цементов //Газовая сероводородная коррозия тампонажных цементов // Газовая промышленность. – 1977.-№ 6. – С. 46-48.
2. А.с. № 927972 (СССР), E21B 33/13. Способ химической обработки тампонажных растворов / В.С. Данюшевский, К.А. Джабаров, Л.Г. Жукова и др. Опубл. Б.И. № 18. - 1982.
3. Овчинников В.П., Шатов А.А., Вяхирев В.И. и др. Тампонажные материалы с использованием твёрдых отходов производства кальцинированной соды. – М.: Бурение скважин, ИРЦ Газпром, 1994.

**Сведения об авторах**

**Харитонова Т.А.**, ассистент, кафедра «Бурение нефтяных и газовых скважин», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: 20-60-92, e-mail: [tatianaao@bk.ru](mailto:tatianaao@bk.ru)

**Овчинников П.В.**, д.т.н., профессор, кафедра «Бурение нефтяных и газовых скважин», Тюменский государственный нефтегазовый университет, тел.: 20-60-92, e-mail: [burenie@rambler.ru](mailto:burenie@rambler.ru)

**Kharitonova T.A.**, postgraduate student, Department «Drilling of oil and gas wells», Tyumen State Oil and Gas University, phone: (3452) 20-60-92, e-mail: [tatianao@bk.ru](mailto:tatianao@bk.ru)  
**Ovchinnikov P.V.**, doctor of Technical Sciences, Department «Drilling of oil and gas wells», Tyumen State Oil and Gas University, phone: (3452) 20-60-92, e-mail: [burenie@rambler.ru](mailto:burenie@rambler.ru)