

УДК 622.24

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ТАМПОНАЖНОГО РАСТВОРА – КАМНЯ С ПОМОЩЬЮ ДОБАВОК АМИНОМЕТИЛЕНФОСФОНОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

Петров В.С.

ООО «ВолгоУралНИПИгаз», г. Оренбург  
e-mail: kreplenie@vunipigaz.ru

***Аннотация.** Достижение качественного разобщения пластов является залогом ее длительной и безопасной эксплуатации. Качество крепления скважин обсадной колонной во многом зависит от физико-химических свойств тампонажных растворов.*

*В этой связи вопрос поиска эффективных регуляторов свойств тампонажного раствора-камня продолжает оставаться актуальным.*

*Одним из способов регулирования физико-химических свойств тампонажных растворов является использование аминометиленфосфоновых комплексонов.*

***Ключевые слова:** тампонажный раствор, комплексоны, понизители водоотдачи, цементный камень, газопроницаемость, замедлители сроков схватывания.*

Известен целый ряд химических реагентов, регулирующих свойства тампонажного раствора – камня. Это – понизители водоотдачи и водопотребления, ускорители или замедлители сроков схватывания, улучшающие реологические свойства, повышающие прочностные характеристики цементного камня и снижающие его газопроницаемость.

Группой российских ученых под руководством доктора химических наук, профессора Н.М.Дятловой создан ряд веществ – комплексонов, отличающихся уникальной способностью образовывать особо прочные соединения с катионами поливалентных металлов.

В настоящее время роль комплексонов нашло широкое практическое использование в различных отраслях науки и техники и, в частности, в нефтяной и газовой промышленности [1]. Развитие химии комплексных соединений в значительной степени способствует совершенствованию физико-химических свойств тампонажных растворов.

Комплексоны относятся к реагентам, молекулы которых содержат две или более функциональных групп, образующих в результате присоединения катионов металлов циклические структуры. Такие соединения называют хелатными

(клевшевидными). Примером таких соединений являются фосфоновые соединения: оксиэтилендифосфоновая (ОЭДФ) и нитрилотриметилфосфоновая (НТФ) кислоты.

В построении минералов цементного камня участвуют ионы кальция, алюминия и железа, которые при соответствующих условиях способны взаимодействовать с активными группами комплексонов.

Для фосфоновых соединений (например, ОЭДФ, НТФ и ДПФ) механизм комплексообразований идет с участием фосфоновых группировок. Функциональными группами, реагирующими с активными центрами частиц, являются: у ОЭДФ –  $(-P(O)(OH)_2)$  и  $(-OH)$ , у НТФ, ДПФ и ДТПФ –  $(-CH_2-P(O)(OH)_2)$  и  $(-N=)$ . Образующиеся комплексы отличаются высокой прочностью и устойчивостью.

Механизм замедления схватывания и снижения показателей реологических свойств тампонажных растворов путем физико – химической обработки аминотимленфосфоновыми комплексами обеспечивается блокированием активных центров частиц твердой фазы адсорбирующимися реагентами. При этом достигается торможение гидратации и уменьшение сил сцепления дисперсных частиц друг с другом.

Механизм управления процессом кристаллизации малорастворимых солей с использованием фосфоновых комплексонов объясняется с позиции адсорбционных процессов микродобавки фосфонового комплекса на поверхности кристаллизующейся соли (например, сульфата кальция или карбоната кальция) [2].

Способность комплексонов регулировать сроки схватывания тампонажных растворов также согласуется с представлениями Ле-Шателье о кристаллизационном характере процесса.

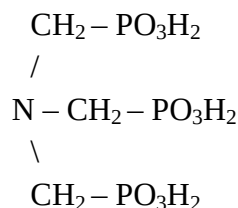
Переход жидкого цементного раствора в твердое состояние в присутствии микродобавок НТФ, ЭДФ, ОЭДФ можно рассматривать как кристаллизацию водорастворимых компонентов цементного клинкера в гетерогенной системе в присутствии ингибирующих добавок за счет их избирательной адсорбции на поверхности микророзродышей и, как следствие, торможение процесса схватывания цементного раствора.

С целью выявления эффективности химических реагентов этой группы для регулирования свойств тампонажных растворов проведены исследования со следующими комплексами: водорастворимым полиэлектролитом с аминотимленфосфоновой группировкой (ПАФ-1), моноватриевой солью производного 1,3 – диаминопропанол – 2 (ДПФ-1), 2,3-диокси-1,4-диаминобутан –  $N,N,N^1,N^1$  – тетраметилфосфоновой кислотой (ДОБТФ), комплексом добавок полиэтиленполиамино-N-метилфосфоновой кислоты, формальдегидом, фосфористой и соляной кислот (ПАФ-13), полиэлектролитным комплексом (ПЭК) и нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТФ)[3-9].

Исследования по определению свойств тампонажных растворов проводились на стандартном лабораторном оборудовании в соответствии с требованиями ГОСТ и ТУ.

Успешный исход цементирования эксплуатационных колонн во многом зависит от параметров тампонажного раствора – камня, в частности, от предела прочности цементного камня на изгиб. С этой целью проведены исследования с тампонажным цементом по выявлению влияния добавок комплексонов на сроки схватывания тампонажного раствора и прочность цементного камня. При этом было установлено, что лучшие результаты были получены с добавками НТФ.

НТФ – это нитрилотриметилфосфоновая кислота общего вида:



НТФ используется в качестве добавки к тампонажным растворам на основе тампонажных цементов, затворенных как на пресной воде, так и на растворе хлорида натрия, при цементировании нефтяных и газовых скважин, имеющих высокие пластовые температуры и давления, а также скважин, в разрезе которых встречаются мощные толщи отложений солей. Величина добавки определяется конкретными геолого-техническими условиями.

Результаты исследований приведены на рис. 1 и 2.

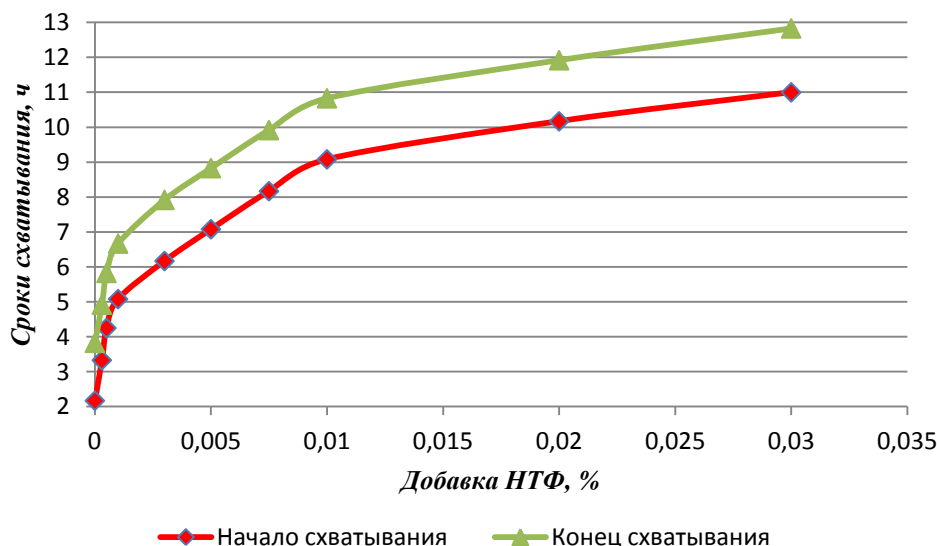


Рис. 1 Влияние добавки НТФ на сроки схватывания тампонажного раствора

Для тампонажных растворов, затворенных на пресной воде, добавка НТФ, массовая доля которой составляет от 0,0003 до 0,003%, позволяет повысить

прочность цементного камня на 20-40%, замедлить сроки схватывания, улучшить реологические свойства (растекаемость) и снизить проницаемость цементного камня в 2-2,5 раза.

Для тампонажных растворов, затворенных на растворе NaCl, добавка НТФ, массовая доля которой составляет от 0,025 до 0,055%, позволяет повысить прочность цементного камня на 30 – 40%, улучшить реологические свойства, замедлить сроки схватывания, снизить проницаемость камня в 5-10 раз и повысить коррозионную стойкость камня в сероводородной среде (табл. 1).

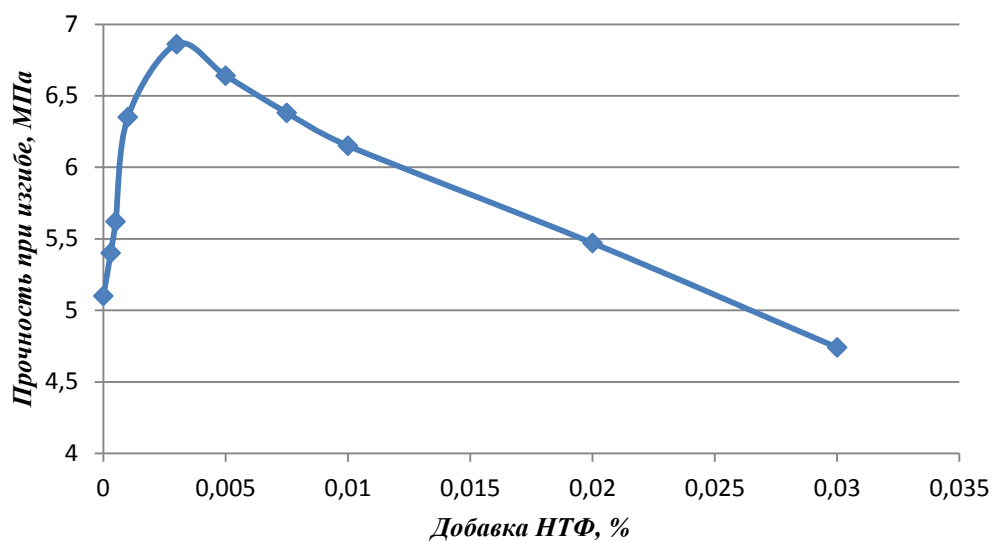


Рис. 2 Влияние добавки НТФ на прочность тампонажного камня

Таблица 1. Параметры тампонажного раствора-камня с добавками НТФ

| НТФ,<br>% | NaCl,<br>% | ВЦ  | Плотность,<br>кг/м <sup>3</sup> | Растекаемость,<br>см | Сроки<br>схватывания,<br>ч-мин |       | Прочность<br>камня на | Время<br>загустевания,<br>ч-мин | Проницаемость<br>камня, м <sup>2</sup> ·10 <sup>-6</sup> |
|-----------|------------|-----|---------------------------------|----------------------|--------------------------------|-------|-----------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------|
|           |            |     |                                 |                      | начало                         | конец |                       |                                 |                                                          |
| -         | -          | 0,5 | 1820                            | 23                   | 2-10                           | 3-50  | 5,10                  | 1-30                            | 2,58                                                     |
| 0,0003    | -          | 0,5 | 1820                            | 25                   | 3-20                           | 4-55  | 5,40                  | 2-15                            | 1,28                                                     |
| 0,003     | -          | 0,5 | 1820                            | >25                  | 6-10                           | 7-55  | 6,86                  | 4-30                            | 0,81                                                     |
| 0,02      | -          | 0,5 | 1820                            | >25                  | 10-10                          | 11-55 | 5,47                  | 8-20                            | 0,98                                                     |
| -         | 10,0       | 0,5 | 1860                            | 24                   | 3-15                           | 4-35  | 2,69                  | 2-30                            | 0,52                                                     |
| 0,025     | 10,0       | 0,5 | 1860                            | >25                  | 5-20                           | 6-30  | 3,82                  | 4-05                            | 0,07                                                     |
| 0,035     | 10,0       | 0,5 | 1860                            | >25                  | 7-35                           | 8-50  | 4,98                  | 4-40                            | 0,08                                                     |
| 0,055     | 10,0       | 0,5 | 1860                            | >25                  | 9-15                           | 11-00 | 4,81                  | 6-00                            | 0,10                                                     |

Простота ввода НТФ (непосредственно в жидкость затворения), быстрое растворение при кратковременном перемешивании (10-15 минут), отсутствие пенообразования, малые добавки по отношению к массе цемента при значительном замедлении схватывания тампонажных растворов (независимо от степени минерализации), получение прочного непроницаемого тампонажного камня и ряд других положительных свойств способствовали широкому внедрению тампонажных растворов с добавкой НТФ на площадях Оренбуржья.

Опытно-промысловые испытания НТФ проведены на скважинах нефтяных месторождений Оренбуржья и получены положительные результаты [10,11].

Анализ результатов промыслового внедрения тампонажных растворов с добавкой НТФ показал значительное повышение качества крепления скважин (табл. 2).

В последующем ее широко применили в буровых предприятиях «Оренбургнефти», «Оренбурггазпрома», «Оренбурггеологии», «Черниговнефтегеологии», «Полтаванефтегазгеологии» и др.

Цементирование скважин с использованием реагента НТФ на месторождениях Средней Азии так же дало хорошие результаты.

Впервые НТФ как замедлитель загустевания тампонажного раствора был использован при цементировании 245-мм первой промежуточной колонны в скважине № 3 – Мингбулак ПО «Узбекнефть».

Эта колонна была спущена тремя секциями на глубину 3600 м, причем статическая забойная температура в скважине составляла 110°C, а давление – 35 МПа. Массовое содержание НТФ в данном случае составляло всего 0,01 % и было в 40 раз меньше содержания применяемого в таких условиях КМЦ-600.

Таблица 2. Характер сцепления цементного камня с колонной

| Номер скважины                  | Площадь       | Длина зацементированного участка ствола, м | Время проведения АКЦ, ч | Сцепление камня с колонной (по АКЦ), % |        |
|---------------------------------|---------------|--------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------|--------|
|                                 |               |                                            |                         | хорошее                                | плохое |
| 443                             | Никольская    | 346                                        | 48                      | 98,6                                   | 1,4    |
| 330                             | Никольская    | 356                                        | 48                      | 88,2                                   | 11,8   |
| 535                             | Никольская    | 473                                        | 33                      | 88,1                                   | 11,9   |
| 347                             | Никольская    | 380                                        | 30                      | 98,9                                   | 1,2    |
| 320                             | Никольская    | 395                                        | 72                      | 94,7                                   | 5,3    |
| 167                             | Пронькинская  | 410                                        | 24                      | 100,0                                  | -      |
| 170                             | Пронькинская  | 390                                        | 40                      | 100,0                                  | -      |
| 200                             | Курманаевская | 462                                        | 36                      | 77,8                                   | 22,2   |
| 242                             | Курманаевская | 294                                        | 34                      | 56,5                                   | 43,5   |
| 221                             | Тананыкская   | 440                                        | 48                      | 94,6                                   | 5,4    |
| 366*                            | Никольская    | 446                                        | 48                      | 47,4                                   | 52,6   |
| 406*                            | Никольская    | 590                                        | 48                      | 33,5                                   | 66,5   |
| 311*                            | Никольская    | 517                                        | 48                      | 46,7                                   | 53,3   |
| Примечание: * – без добавок НТФ |               |                                            |                         |                                        |        |

Цементирование было проведено успешно. Данные АКЦ свидетельствовали о хорошем сцеплении цементного камня по всему стволу.

Реагент НТФ был применен при цементировании 14 скважин в Средней Азии в различных горно-геологических и технических условиях при температуре до 160°C и зарекомендовал себя как наиболее надежный реагент-замедлитель загустевания тампонажного раствора.

Сведения об эффективном применении НТФ подтверждаются в Республике Коми, где установлено, что при сравнительно низкой температуре (80°C) расход реагента был в 10 раз меньше, чем КМЦ и КССБ, при одновременном увеличении механической прочности образующегося цементного камня.

В настоящее время реагент НТФ широко внедряется, как незаменимый замедлитель сроков схватывания тампонажного раствора, при цементировании обсадных колонн в глубоких поисково-разведочных и эксплуатационных скважинах на нефтяных и газовых месторождениях Оренбургской, Самарской, Саратовской, Астраханской областей, месторождениях Башкирии, Татарстана, Западной Сибири и в Республиках Узбекистан (плато Устюрт), Казахстан (п-ов Мангышлак).

К примеру, при бурении скважин в Республике Узбекистан на лицензионных блоках плато Устюрт все промежуточные, эксплуатационные колонны и «хвостовики» зацементированы тампонажными растворами, обработанными НТФ.

В Республике Таджикистан проектом строительства глубокой скважины при цементировании обсадных колонн предусмотрено использование НТФ:

- при цементировании первой промежуточной колонны диаметром 324мм глубиной 3000м при затворении цемента ПЦТ I-G-CC-1 на технической воде – от 0,05 до 0,1 % НТФ;

- при цементировании второй промежуточной колонны диаметром 244,5/250,8мм глубиной 4550 м при затворении цемента ЦТТРС -1 Арм на растворе NaCl плотностью от 1070 до 1100 кг/м<sup>3</sup> – от 0,08 до 0,1 % НТФ;

- при цементировании эксплуатационной колонны диаметром 177,8 мм глубиной 5760м при затворении цемента СТШПР «ACTIVE»-200 на растворе NaCl плотностью 1070 кг/м<sup>3</sup> – от 0,08 до 0,12 % НТФ;

- при цементировании «хвостовика» диаметром 127 мм в интервале от 5260 до 6300м при затворении цемента СТШПР «ACTIVE»-200 – 0,12 % НТФ.

### **Выводы**

Разработанный новый способ регулирования свойств тампонажных растворов и смесей с использованием добавок многофункциональных химреагентов из ряда аминотилефосфоновых комплексонов – ПАФ-1, ПАФ-13, ДПФ-1, НТФ, ЭДТФ, ДОБТФ и их комплексонатов, а также проведенные

исследования позволили выявить высокоэффективный реагент комплексного действия – НТФ. Он изучен и предложен к широкому практическому применению как эффективный замедлитель сроков схватывания тампонажных растворов.

НТФ с большим успехом применяется при цементировании обсадных колонн на нефтяных и газовых месторождениях Оренбургской, Самарской, Саратовской, Астраханской областей, месторождениях Башкирии, Татарстана, Западной Сибири и в Республиках Узбекистан (плато Устюрт), Казахстан (п-ов Мангышлак) и Таджикистан (Сарикамыш).

### Литература

1. Регулирование свойств тампонажных растворов с помощью многофункциональных химреагентов /Мариампольский Н.А. [и др.]. //Техника и технология бурения скважин: обз. инф. /ВНИИОЭНГ. М.,1988. С. 62.
2. Самакаев Р.Х., Дытюк Л.Т. Применение комплексонов в нефтяной промышленности. //Нефтяное хозяйство. 1995. С. 25-31.
3. Тампонажный раствор: а.с. 726307 СССР. №2574750/22-03; заявл. 24.01.78; опубл. 05.04.80. Бюл. №13.
4. Тампонажная смесь: а.с. 819305 СССР. №2745130/22-03; заявл. 11.03.79; опубл. 07.04.81. Бюл. №13.
5. Тампонажная смесь для цементирования нефтяных и газовых скважин: а.с. 905434 СССР №2926248/22-03; заявл. 16.05.80; опубл. 15.02.82. Бюл. №6.
6. Тампонажная смесь: а.с. 985257 СССР. №3321359/22-03; заявл. 10.07.81; опубл. 30.12.82. Бюл. №48.
7. Тампонажный раствор для цементирования нефтяных и газовых скважин: а.с. 1071735 СССР. №3480452/22-03; заявл. 17.06.82; опубл. 07.02.84. Бюл. №5.
8. Тампонажный раствор: а.с. 825861 СССР. №2753031/22-03; заявл. 16.04.79; опубл. 30.04.81. Бюл. №16.
9. Тампонажный раствор для цементирования глубоких нефтяных и газовых скважин: а.с. 907221 СССР. №2943595/22-03; заявл. 19.06.80; опубл. 23.02.82. Бюл. № 7.
10. Нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ) – регулятор свойств тампонажного раствора – камня /Петров В.С. [и др. //Нефтяное хозяйство. 1982. Вып. 9. С.?
11. Эффективность применения тампонажных растворов с добавкой НТФ/ Селиханович А.М. [и др.]. //Бурение: реф. науч.техн. сб, /ВНИИОЭНГ. 1982. Вып. 2. С. 30-32.



**CONTROLLING THE PROPERTIES  
OF THE PLUGGING SOLUTION - STONE WITH ADDITIONS  
AMINOMETILENFOSFONOVYH CHELATOR**

V. S. Petrov

*"VolgoUralNIPigaz"*  
e-mail: kreplenie@vunipigaz.ru

**Abstract.** *Achieving quality zonal isolation is the key to its long-term and safe operation. Quality of well casing depends on the physical and chemical properties of cement slurries.*

*The challenge of finding effective controls properties of cement slurry-stone continues to be important.*

*One way to control the physicochemical properties of cement slurry is the use of aminomethylene phosphonic chelating.*

**Keywords:** *oil-well solution, chelating, fluid loss, cement stone, gas permeability, retarding setting time.*

**References**

1. Regulation of the properties of cement slurries using multifunctional chemicals / Mariampolskiy N.A. Etc.. // Technology of drilling wells: actual situation review. inf. / VNIIOENG. Moscow, 1988. S. 62.
2. Samakaev AD, LT Dytyuk The use of chelating agents in the oil industry. // Oil Industry. 1995. Pp. 25-31.
3. Plugging solution: AS 726307 USSR. № 2574750/22-03; appl. 24.01.78, publ. 05.04.80. Byul. № 13.
4. Tampon mix: AS 819305 USSR. № 2745130/22-03; zayavl. 11.03.79; opubl. 07.04.81. Bull. № 13.
5. Tamponazhnaya mixture for cementing oil and gas wells: AS 905434 USSR № 2926248/22-03; zayavl. 16.05.80; opubl. 15.02.82. Bull. № 6.
6. Tampon mix: AS 985257 USSR. № 3321359/22-03; zayavl. 10.07.81; opubl. 30.12.82. Bull. № 48.



7. Tamponazhny solution for cementing oil and gas wells: AS 1071735 USSR. № 3480452/22-03; zayavl.17.06.82; opubl.07.02.84. Bull. № 5.
8. Oilwell solution: AS 825861 USSR. № 2753031/22-03; zayavl.16.04.79; opubl.30.04.81.Byul. Number 16.
9. Grouting mortars for cementing deep oil and gas wells: AS 907221 USSR. № 2943595/22-03; zayavl.19.06.80; opubl.23.02.82.Byul. Number 7.
10. Nitrilotrimetilfosphonic acid (NTF) - the regulator of the properties of cement slurry - stone / Petrov VS etc // Oil hozyaystvo.1982. No. 9. C.?
11. Effectiveness of cement slurries with addition NTF / Selihanovich AM Etc. / / Drilling: Ref. nauch.tehn. Sat, / VNIIOENG.1982. No. 2. Pp. 30-32.