

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2707837

### ТАМПОНАЖНЫЙ РАСТВОР

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Бажин Владимир Юрьевич (RU), Двойников Михаил Владимирович (RU), Савченков Сергей Анатольевич (RU), Глазьев Максим Валерьевич (RU)*

Заявка № 2019104515

Приоритет изобретения 18 февраля 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 29 ноября 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 18 февраля 2039 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





(51) МПК  
*C09K 8/467* (2006.01)  
*C04B 28/02* (2006.01)  
*C04B 22/06* (2006.01)  
*C04B 22/08* (2006.01)  
*C04B 18/14* (2006.01)  
*C04B 24/38* (2006.01)  
*C04B 11/20* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

*C09K 8/467 (2019.05); C04B 28/02 (2019.05); C04B 22/06 (2019.05); C04B 22/08 (2019.05); C04B 18/14 (2019.05); C04B 24/38 (2019.05); C04B 2111/20 (2019.05)*

(21)(22) Заявка: 2019104515, 18.02.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.02.2019

Дата регистрации:  
29.11.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.02.2019

(45) Опубликовано: 29.11.2019 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
 федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Санкт-Петербургский горный  
 университет", отдел ИС и ТТ

(72) Автор(ы):

Бажин Владимир Юрьевич (RU),  
 Двойников Михаил Владимирович (RU),  
 Савченков Сергей Анатольевич (RU),  
 Глазьев Максим Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Санкт-Петербургский горный  
 университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: RU 2441897 C1, 10.02.2012. RU  
 2322471 C1, 20.04.2008. RU 2523588 C1,  
 20.07.2014. RU 2235857 C1, 10.09.2004. RU  
 2255205 C1, 27.06.2005. RU 2204690 C2,  
 20.05.2003. RU 2123984 C1, 27.12.1998. US  
 5084103 A1, 28.01.1992.

**(54) ТАМПОНАЖНЫЙ РАСТВОР**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области строительства скважин, в частности к тампонажным растворам для цементирования обсадных колонн, газоконденсатных и нефтяных скважин, осложненных наличием слабосвязанных, склонных к гидроразрыву многолетних мерзлых пород. Техническим результатом является создание состава с улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной активностью расширяющего компонента, повышающего адгезионные свойства тампонажного камня, снижающего его

деформационные свойства в широком диапазоне температур. Тампонажный раствор, содержащий тампонажный портландцемент, расширяющий компонент и 4%-ный водный раствор хлорида кальция, дополнительно содержит микросилику, а в качестве расширяющегося компонента используют оксид кальция, при следующем соотношении компонентов, мас. %: оксид кальция 10-15, микросилика 12-16, 4%-ный раствор хлористого кальция 0,6-0,7, тампонажный портландцемент - остальное. 1 табл.



(51) Int. Cl.  
*C09K 8/467* (2006.01)  
*C04B 28/02* (2006.01)  
*C04B 22/06* (2006.01)  
*C04B 22/08* (2006.01)  
*C04B 18/14* (2006.01)  
*C04B 24/38* (2006.01)  
*C04B 11/20* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C09K 8/467 (2019.05); C04B 28/02 (2019.05); C04B 22/06 (2019.05); C04B 22/08 (2019.05); C04B 18/14 (2019.05); C04B 24/38 (2019.05); C04B 2111/20 (2019.05)*

(21)(22) Application: **2019104515, 18.02.2019**(24) Effective date for property rights:  
**18.02.2019**Registration date:  
**29.11.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **18.02.2019**(45) Date of publication: **29.11.2019 Bull. № 34**

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,  
 federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
 obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
 obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
 universitet", otdel IS i TT**

(72) Inventor(s):

**Bazhin Vladimir Yurevich (RU),  
 Dvojnikov Mikhail Vladimirovich (RU),  
 Savchenkov Sergej Anatolevich (RU),  
 Glazev Maksim Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
 obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
 obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
 universitet" (RU)**

(54) **GROUTING MORTAR**

(57) Abstract:

FIELD: construction.

SUBSTANCE: invention relates to construction of wells, in particular to grouting mortar for cementing of casing strings, gas condensate and oil wells, complicated by availability of loosely bound, perennial permafrost-susceptible to hydraulic fracturing. Grouting mortar containing plugging Portland cement, expanding component and 4 % aqueous solution of calcium chloride additionally contains microsilica, and as expanding component there used is calcium oxide, with

the following ratio of components, wt%: calcium oxide 10–15, microsilica 12–16, 4 % solution of calcium chloride 0.6–0.7, plugging Portland cement – the rest.

EFFECT: creation of composition with improved performance characteristics and increased activity of expanding component, increasing adhesion properties of plugging stone, which reduces its deformation properties in wide temperature range.

1 cl, 1 tbl

Изобретение относится к области строительства и обслуживания скважин, в частности к тампонажным растворам для цементирования обсадных колонн, газоконденсатных и нефтяных скважин, осложненных наличием слабосвязанных, склонных к гидроразрыву многолетних мерзлых пород.

5 Известен тампонажный раствор (патент РФ №2315077, опубликован 20.01.2008), содержащий портландцемент, воду и пластификатор - алкилбензилметиламин хлорид и поливинилпирролидон при следующем соотношении компонентов мас. %: портландцемент - 66, алкилбензилметиламин хлорид от 0,1 до 0,3, поливинилпирролидон - 0,2, вода - остальное.

10 К недостатку данного состава следует отнести отсутствие необходимого коэффициента расширения тампонажного камня.

Известен расширяющийся тампонажный раствор с регулируемыми технологическими свойствами (патент РФ №2536725, опубликован 27.12.2014), содержащий жидкость затворения - воду и основу, состоящую из портландцемента тампонажного, гидрооксиэтилцеллюлозы, пластификатора поликарбоксилата, полигликоля ПЛАСТЭК ПГ-07, хлорида кальция, алюмосиликатной пуццолановой добавки метакаолина, диабазовой муки и расширяющей добавки - продукта совместного помола отхода доменного шлака и негашеной извести ДРС-НУ среднего химического состава, мас. %: CaO+MgO от 72 до 91; SiO<sub>2</sub> от 7 до 23; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0 до 4; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 0 до 2,5; прочие  
15 примеси от 0 до 4,5, при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: портландцемента тампонажного от 93,70 до 93,85; гидроксиэтилцеллюлозы от 0,15 до 0,23; пластификатора поликарбоксилата от 0,8 до 0,12; полигликоля ПЛАСТЭК ПГ-07 от 0,02 до 0,06; расширяющей добавки ДРС-НУ от 3,95 до 4,0; метакаолина от 0,45 до 0,54; диабазовой муки от 1,05 до 1,26; хлорида кальция от 0,45 до 1,0. Содержание  
20 воды в растворе обеспечивает водосмесевое соотношение с основой от 0,45 до 0,55.

Недостатком состава является незначительное расширение тампонажного раствора и камня и низкая прочность контакта тампонажного камня с металлом обсадных труб и горными породами.

Известен тампонажный раствор (патент РФ №2471846, опубликован 10.01.2013),  
30 включающий тампонажный портландцемент, понизитель водоотдачи, пластификатор и структурообразователь, причем в качестве структурообразователя раствор содержит микрокремнезем МК-85 и раствор хлорида кальция, в качестве понизителя водоотдачи - натросол 250 EXR, в качестве пластификатора - окзил-см при следующем соотношении  
35 компонентов, мас. %: портландцемент тампонажный от 58,46 до 60,64; микрокремнезем МК-85 от 1,19 до 1,24; раствор CaCl<sub>2</sub> от 32,81 до 34,04; натросол 250 EXR от 2,62 до 2,72; окзил-см от 1,36 до 4,92.

К недостатку данного состава следует отнести отсутствие необходимого коэффициента расширения тампонажного камня, и низкий уровень адгезии камня с колонной, приводящее к межколонным перетокам, а также пониженную прочность  
40 цементного камня.

Известен тампонажный раствор (патент РФ №2441897, опубликован 10.02.2012), содержащий цемент, гидроксиэтилцеллюлозу, пластификатор, пеногаситель и дополнительно синтетические волокна диаметром от 0,001 до 0,1 длиной от 1 до 20 мм, расширяющую добавку при следующем соотношении, мас. ч: цемент - 100;  
45 гидроксиэтилцеллюлоза от 0,2 до 0,4; пластификатор от 0,1 до 0,5; пеногаситель - 0,2; синтетические волокна от 0,1 до 4; расширяющая добавка от 0,1 до 20; вода от 49 до 51.

Недостатком данного состава является значительная усадка цементного камня при

затвердевании, что приводит к ухудшению качества цементирования скважин и их поверхностных слоев.

Известен облегченный тампонажный раствор (патент РФ №2151271, опубликован 20.06.2000), принятый за прототип, содержащий тампонажный портландцемент, 5  
облегчающий материал - алюмосиликатные полые микросферы, расширяющий компонент - карбоалюминатную добавку в смеси с гипсом, воду или 4% водный раствор CaCl<sub>2</sub>. Тампонажный раствор содержит ингредиенты в следующем соотношении, мас. %: портландцемент тампонажный от 36,47 до 57,34; алюмосиликатные полые микросферы от 6,47 до 17,65; карбоалюминатная добавка от 1,18 до 2,67; гипс от 1,18 10  
до 2,67; вода или 4%-ный раствор хлорида кальция - остальное. Состав имеет плотность от 1240 до 1580 кг/см<sup>3</sup>, прочность камня на изгиб от 1,0 до 2,8 МПа. Расширение камня через двое суток до 0,22%.

Недостатком данного раствора является гравитационное разделение фаз во время процесса затвердевания, что приводит к неоднородности поверхности, и локальным 15  
разрушениям при последующей эксплуатации скважин. Повышение седиментационной устойчивости путем снижения водоцементного отношения (В/Ц) или увеличение содержания микросфер приводит к ухудшению реологических свойств растворов и трещинообразованию в цементном камне по поверхности скважины.

Техническим результатом является повышение прочности тампонажного раствора 20  
при улучшении его эксплуатационных характеристик и повышении активности расширяющего компонента, повышающего адгезионные свойства тампонажного камня, снижающего его деформационные свойства в широком диапазоне температур.

Технический результат достигается тем, в качестве расширяющегося компонента тампонажный раствор содержит оксид кальция, при этом он дополнительно содержит 25  
микросилику при следующем соотношении компонентов, мас. %:

оксид кальция	10-15
микросилика	12-16
тампонажный портландцемент ПТЦ-1-50 -	остальное,

30 а содержание 4%-ого водного раствора хлорида кальция в тампонажном растворе обеспечивает соотношение водной смеси с основой от 0,6 до 0,7.

Заявляемый тампонажный состав включает в себя следующие реагенты и товарные продукты, их содержащие:

Оксид кальция от 10 до 15, выпускаемый по ГОСТ 8677-76.

35 Микросилика от 12 до 16, выпускаемый по ГОСТ Р 56178-2014.

Тампонажный портландцемент ПТЦ-1-50 - остальное, выпускаемый по ГОСТ 1581-96.

40 4%-ого водного раствора хлорида кальция, выпускаемый по ГОСТ ГОСТ 450-77, в тампонажном растворе обеспечивает соотношение водной смеси с основой от 0,6 до 0,7.

Выбранный состав тампонажного раствора для крепления скважин в криолитозоне повышает прочность и расширение цементного камня, при этом предложенный состав обладает повышенной седиментационной устойчивостью и морозоустойчивостью.

Предлагаемый состав тампонажного раствора для крепления обсадных колонн в криолитозоне отвечает предъявляемым требованиям к цементному камню, 45  
применяемому при креплении скважин в условиях многолетних мерзлых пород.

Основой тампонажного раствора для крепления скважин в криолитозоне является тампонажный портландцемент ПТЦ-1-50. Как известно, портландцемента схватываются и твердеют с общим уменьшением объема. В строительстве данная проблема решается

введением инертных наполнителей и заполнителей. В предлагаемом изобретении в качестве расширяющегося тампонажного материала вводят оксид кальция в количестве от 10 до 15 мас. %. Кроме того, добавка оксида кальция используются для предотвращения деструктивных процессов в формируемом цементном камне. Добавка  
5 позволяет создавать кристаллизационное давление, которое образуется при кристаллизации труднорастворимых гидроксидов во время гидратации. Наиболее оптимальное содержание оксида кальция в тампонажном растворе (для достижения максимальной прочности раствора) от 10 до 15% мас. При введении оксида кальция менее 10% мас. добавка оказывает незначительное влияние на сроки схватывания и  
10 прочность цемента. При введении оксида кальция более 15% мас. значительно снижается прочность камня на изгиб.

Микросилика добавляется в качестве концентрата наноструктур, при введении которой увеличивается прочность цементного камня на сжатие и изгиб, его морозостойкость, а также снижается его проницаемость. Использование микросилики  
15 в составе тампонажного раствора для крепления скважин в криолитозоне приводит к значительному уплотнению цементного камня и соответственному улучшению его механических свойств. Кроме того, модификация материала микросилики стабилизирует важнейшие валентные взаимодействия Ca - Si - H, ответственные за связность бетона, уменьшая вымывание кальция и увеличивая его влагоустойчивость.

Проведенные эксперименты позволили установить наиболее оптимальное содержание микросилики в тампонажном растворе (для достижения максимальной прочности растворов) от 12 до 16% мас. Тампонажный раствор с добавками микросилики в предложенном диапазоне характеризуется седиментационной устойчивостью, а цементный камень с добавками микросилики в предложенном диапазоне обладает  
20 низкой проницаемостью. При добавлении микросилики наблюдается также повышение плотности и снижение пористости цементного камня, что, как следствие, приводит к улучшению его водонепроницаемости и коррозионной стойкости. Добавка микросилики менее 12% мас. недостаточно увеличивает прочность тампонажного раствора. При  
25 повышении содержания микросилики в составе тампонажного раствора более 16% мас. происходит растрескивания образцов, при этом значительно снижается морозостойкость цементного камня.

4%-ый водный раствор хлорида кальция добавляют в качестве ускорителя сроков твердения. Содержание 4%-ого водного раствора хлорида кальция в тампонажном растворе обеспечивает соотношение водной смеси с основой от 0,6 до 0,7. Подобранный  
35 диапазон соотношения водной смеси с основой позволяет получить тампонажный раствор без оказания отрицательного влияния на прочностные характеристики формирующегося расширяющегося цементного камня.

Тампонажный раствор при граничных значениях оксида кальция от 10 до 15% мас., микросилики от 12 до 16% мас., тампонажного портландцемента ПТЦ-1-50, при  
40 соотношении водной смеси с основой от 0,6 до 0,7, за счет добавки 4%-ого водного раствора хлорида кальция, имеет плотность от 1920 до 1990 кг/м<sup>3</sup> и характеризуется значительным расширением формирующегося из него камня, а также увеличением прочности.

Приготовление расширяющегося тампонажного раствора осуществляют следующим образом. Во время приготовления тампонажного раствора оксид кальция и микросилику смешивали с портландцементом ПЦТ-1-50 в сухом виде при различных соотношениях. В качестве жидкости затворения использовалась 4%-ый водный раствор хлорида  
45 кальция. Затворение тампонажной суспензии осуществлялось в соответствии с ГОСТ

1581-96. После чего определялось влияние количества вводимой микросилики и оксида кальция на плотность, сроки схватывания тампонажного раствора, прочность и расширение формирующегося из него тампонажного камня. Определение основных свойств тампонажного раствора и камня проводили при температуре  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  в соответствии с ГОСТ 26798.1-96 «Цементы тампонажные. Методы испытаний».

Способ поясняется следующими примерами.

Таблица 1 - исходные данные и результаты процесса получения тампонажного раствора.

№	Состав тампонажного раствора				Свойства тампонажного раствора и камня										
	ПЦТ -1-50, %	Микросилика, %	СаО, %	4% р-р CaCl <sub>2</sub>	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Растек аемость, м	Сроки схватывания, мин		Прочность цементного камня, МПа через			Расширение цементного камня, % через			
							нач	кон	2 сут	7 сут	14 сут	2 сут	7 сут	14 сут	
При температуре 20 С															
1	77,4	12	10	0,6	1960	0,20	280	370	6,24	6,68	6,85	0,2	0,24	0,24	
2	72,4	12	15	0,6	1920	0,21	230	300	5,76	6,13	6,31	0,25	0,34	0,34	
3	73,3	16	10	0,7	1990	0,19	270	370	6,72	7,18	7,35	0,17	0,24	0,24	
4	68,3	16	15	0,7	1930	0,21	275	320	6,1	6,51	6,69	0,23	0,29	0,29	
При температуре -2 С															
5	77,4	12	10	0,6	1960	0,20	360	440	4,41	4,74	5,27	0,1	0,13	0,13	
6	72,4	12	15	0,6	1920	0,21	410	455	4,07	4,37	4,85	0,13	0,15	0,15	
7	73,3	16	10	0,7	1990	0,19	390	470	4,77	5,11	5,66	0,1	0,13	0,13	
8	68,3	16	15	0,7	1930	0,21	415	480	4,31	4,62	5,13	0,12	0,14	0,15	

Пример 1. Для приготовления 1 кг тампонажного раствора использовали 780 г (78 мас. %) тампонажного цемента ПЦТ-1-50, затем смешивали с 100 г оксида кальция (10 мас. %), и с 120 г микросилики (12 мас. %), после чего добавляли 4%-ый раствор хлорида кальция в количестве, обеспечивающим соотношение водной смеси с основой равно 0,6. После чего полученный состав перемешивали 3 минуты, затем определяли плотность и растекаемость тампонажного раствора. После чего раствор заливали в формы для определения сроков схватывания. Камень испытывали на прочность через 2, 7 и 14 суток и на расширение через 2, 7 и 14 суток.

Примеры 2-8. Приготовление и испытания остальных тампонажных растворов, представленных в табл. 1, аналогичны.

Данные о составе исследованных тампонажных растворов и данные о свойствах тампонажных растворов, затворенных по заявляемой рецептуре, приведены в таблице 1. Как видно из данных таблицы 1, предлагаемые тампонажные растворы характеризуются улучшенными значениями показателей основных технологических

свойств, а именно, прочность цементного камня и расширение цементного камня.

Таким образом, как показано в вышеприведенном описании изобретения, достигается технический результат, заключающийся в повышении прочности тампонажного раствора при улучшении его эксплуатационных характеристик и повышении активности расширяющего компонента, повышающего адгезионные свойства тампонажного камня, снижающего его деформационные свойства в широком диапазоне температур.

Предложенное техническое решение может быть использовано при цементировании обсадных колонн газовых, газоконденсатных и нефтяных скважин, осложненных наличием слабосвязанных, склонных к гидроразрыву многолетних мерзлых пород.

#### (57) Формула изобретения

Тампонажный раствор, содержащий тампонажный портландцемент ПЦТ-1-50, расширяющий компонент и 4%-ный водный раствор хлорида кальция, отличающийся тем, что в качестве расширяющегося компонента тампонажный раствор содержит оксид кальция, при этом он дополнительно содержит микросилику при следующем соотношении компонентов, мас. %:

оксид кальция	10-15
микросилика	12-16
тампонажный портландцемент -ПЦТ-1-50	остальное,

а содержание 4%-ного водного раствора хлорида кальция в тампонажном растворе обеспечивает отношение водной смеси с основой от 0,6 до 0,7.