

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2726754

ТАМПОНАЖНЫЙ РАСТВОР

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

Авторы: *Зими́на Да́рья Андре́евна (RU),
Дво́йников Михаи́л Влади́мирович (RU)*

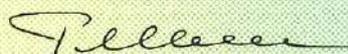
Заявка № 2019138294

Приоритет изобретения 26 ноября 2019 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 15 июля 2020 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 26 ноября 2039 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

 Г.П. Ивлиев





(51) МПК
C09K 8/467 (2006.01)
E21B 33/138 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 18/04 (2006.01)
C04B 14/04 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)
C04B 111/20 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09K 8/467 (2020.02); E21B 33/138 (2020.02); C04B 28/04 (2020.02); C04B 18/04 (2020.02); C04B 14/04 (2020.02); C04B 24/24 (2020.02); C04B 2111/20 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019138294, 26.11.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.11.2019

Дата регистрации:
15.07.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.11.2019

(45) Опубликовано: 15.07.2020 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**Зимина Дарья Андреевна (RU),
Двойников Михаил Владимирович (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 2451271 C1, 20.06.2000. RU
2471846 C1, 10.01.2013. RU 2550359 C2,
10.05.2015. RU 2637246 C1, 01.12.2017. RU
2681013 C2, 01.03.2019.

(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 предлагаемого изобретения является повышение прочностных и адгезионных свойств образующегося цементного раствора при одновременном обеспечении его прокачиваемости путем введения реагента пластификатора и сокращения количества свободной воды в составе. Тампонажный раствор, содержащий

тампонажный портландцемент ПЦТ-1-50, расширяющий компонент и 4%-ый водный раствор хлорида кальция, отличается тем, что дополнительно содержит пластификатор поли-N-винилпирролидон «Импирон» и микросилику, а в качестве расширяющего компонента используют оксид кальция при следующем соотношении компонентов, мас. %: микросилика 8-12, оксид кальция 5-8, поли-N-винилпирролидон 0,4-0,6, тампонажный портландцемент (ПЦТ-1-50) - остальное, а содержание 4%-ного водного раствора хлорида кальция в тампонажном растворе обеспечивает соотношение водной смеси с основой от 0,5 до 0,55. 1 табл.



(51) Int. Cl.
C09K 8/467 (2006.01)
E21B 33/138 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01)
C04B 18/04 (2006.01)
C04B 14/04 (2006.01)
C04B 24/24 (2006.01)
C04B 111/20 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C09K 8/467 (2020.02); E21B 33/138 (2020.02); C04B 28/04 (2020.02); C04B 18/04 (2020.02); C04B 14/04 (2020.02); C04B 24/24 (2020.02); C04B 2111/20 (2020.02)

(21)(22) Application: **2019138294, 26.11.2019**(24) Effective date for property rights:
26.11.2019Registration date:
15.07.2020

Priority:

(22) Date of filing: **26.11.2019**(45) Date of publication: **15.07.2020 Bull. № 20**

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,
 federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
 obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
 obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
 universitet", patentno-litsenziornyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Zimina Darya Andreevna (RU),
 Dvojnikov Mikhail Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) CEMENTING SLURRY

(57) Abstract:

FIELD: mining.

SUBSTANCE: invention relates to construction of wells, in particular to cementing slurries for cementing of casing strings, gas condensate and oil wells, complicated by availability of loosely bound, perennial permafrost-susceptible to hydraulic fracturing. Cementing slurry containing cementing Portland cement PCT-1-50, expanding component and 4% aqueous calcium chloride solution is characterized by that it additionally contains poly-N-vinylpyrrolidone "Impiron" plasticiser and microsilica, and the expanding component used is calcium oxide in the following ratio

of components, wt%: microsilica 8–12, calcium oxide 5–8, poly-N-vinylpyrrolidone 0.4–0.6, cementing Portland cement (PCT-1-50) – balance, and content of 4 % aqueous solution of calcium chloride in the cementing slurry ensures the ratio of the aqueous mixture to base from 0.5 to 0.55.

EFFECT: improving strength and adhesion properties of the formed cement slurry while ensuring its pumping capacity by introducing a plasticiser reagent and reducing the amount of free water in the composition.

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 и обвалам, многолетних мерзлых пород.

5 Известен тампонажный цемент для низкотемпературных скважин «Аркцемент» (Патент РФ №2144977, опубликован 27.01.2000), содержащий мас. %: портландцемент - от 48 до 80, глиноземистый цемент марки «400» - от 20 до 50, хлористая соль щелочного или щелочноземельного металла - от 4 до 6, пластификатор лигносульфонат технический модифицированный - ЛСТМ (С-3, Н-1) - от 0,15 до 0,7.

10 Недостатком является низкая растекаемость и, соответственно, низкая прокачиваемая способность, что не позволит эффективно использовать его в условиях низких температур, а также пониженная прочность цементного камня.

Известен полимерцементный тампонажный раствор для низкотемпературных скважин (Патент РФ №2370515, опубликован 20.10.2009), содержащий портландцемент ПЦТ-15 50-1-50, понизитель водоотдачи - CFL-117, адгезионную добавку - Конкрепол, расширяющую добавку НРС-1М и воду, при следующем соотношении компонентов мас. %: портландцемент ПЦТ-50-1-50 от 90 до 92, CFL-117 от 0,2 до 0,3, Конкрепол - 1,0, НРС-1М от 8 до 10, вода от 45 до 50.

20 Недостатком раствора являются низкие прочностные характеристики цементного камня, ввиду химической реакции между добавляемыми полимерами и портландцементом.

Известен тампонажный раствор (патент РФ №2441897, опубликован 10.02.2012), содержащий цемент, гидроксипропилцеллюлозу, пластификатор, пеногаситель и дополнительно синтетические волокна диаметром от 0,001 до 0,1 длиной от 1 до 20 мм, 25 расширяющую добавку при следующем соотношении, мас. ч: цемент - 100; гидроксипропилцеллюлоза 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.

30 Недостатком данного состава является значительная усадка цементного камня при затвердевании, что приводит к ухудшению качества цементирования скважин и их поверхностных слоев.

Известен тампонажный раствор для крепления скважин и боковых стволов с горизонтальными участками (Патент РФ №2460754, опубликован 10.09.2012), 35 содержащий мас. %: порошок бруситовый каустический - 43,86-47,36, сернокислый магний - 8,32-13,81, вода - остальное.

К недостатку данного состава можно отнести низкие прочностные характеристики формирующегося цементного камня, а также низкую адгезию тампонажного камня с металлом обсадных труб и горными породами.

40 Известен тампонажный раствор (патент РФ №2471846, опубликован 10.01.2013), 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 45 компонентов, мас. %: портландцемент тампонажный от 58,46 до 60,64; микрокремнезем МК-85 от 1,19 до 1,24; раствор CaCl₂ 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 низкий уровень адгезии камня с колонной, приводящее к межколонным перетокам и пониженную прочность цементного

камня, а также отсутствие необходимого коэффициента расширения тампонажного камня.

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 CaCl₂. 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/см³, прочность камня на изгиб от 1,0 до 2,8 МПа.

Недостатком данного раствора является гравитационное разделение фаз во время процесса затвердевания, что приводит к неоднородности поверхности, и локальным разрушениям при последующей эксплуатации скважин. Повышение седиментационной 15
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 прочностных и адгезионных свойств образующегося цементного раствора при одновременном обеспечении прокачиваемости 20
тампонажного состава и достижения оптимальных сроков его твердения при низких скважинных температурах, путем сокращения количества свободной воды в составе за счет введения реагента пластификатора, что в свою очередь повышает физико-механические свойства цементного камня, в том числе в условиях мерзлых пород.

Технический результат достигается тем, что дополнительно содержит пластификатор 25
поли-N-винилпирролидон «Импирон» и микросилику, а в качестве расширяющего компонента используют оксид кальция, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

30	микросилика	8-12
	оксид кальция	5-8
	поли-N-винилпирролидон	0,4-0,6
	тампонажный портландцемент (ПЦТ-1-50)	- остальное,

а содержание 4%-ого водного раствора хлорида кальция в тампонажном растворе обеспечивает отношение водной смеси с основой от 0,5 до 0,55.

Заявляемый тампонажный состав включает в себя следующие реагенты и товарные 35
продукты, их содержащие:

Микросилика от 8 до 12, выпускаемая по ГОСТ Р 56178-2014.

Оксид кальция от 5 до 8, выпускаемый по ГОСТ 8677-76.

Поли-N-винилпирролидонот 0,4 до 0,6, выпускаемый по ТУ 9365-005-98540320-2014.

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

4%-ого водного раствора хлорида кальция, выпускаемый по ГОСТ ГОСТ 450-77, в тампонажном растворе обеспечивает соотношение водной смеси с основой от 0,5 до 0,55.

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

колонн в криолитозоне отвечает предъявляемым требованиям к цементному камню, 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, портландцементы схватываются и твердеют с общим уменьшением объема. В строительстве данная проблема решается введением инертных наполнителей и заполнителей, позволяющих цементу твердеть без усадки. В предлагаемом изобретении в качестве расширяющегося тампонажного материала вводят оксид кальция в количестве от 5 до 7 мас. %. Добавка позволяет создавать кристаллизационное давление, которое образуется при кристаллизации труднорастворимых гидроксидов во время гидратации, что предотвращает деструктивные процессы в формируемом цементном камне. Наиболее оптимальное содержание оксида кальция в тампонажном растворе (для достижения максимальной прочности раствора) от 5 до 7% мас. При введении оксида кальция менее 5% мас. добавка оказывает незначительное влияние на сроки схватывания и прочность цемента. При введении оксида кальция более 7% мас. значительно снижается прочность камня на изгиб.

Микросилика добавляется в качестве концентрата наноструктур, при ее введении увеличивается прочность цементного камня на сжатие и изгиб, его морозостойкость, а также снижается его проницаемость. Использование микросилики 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 Са- Si- Н (образуемые при затворении цементной смеси водой и гидратации клинкерного материала), ответственные за связность бетона, уменьшая вымывание кальция и увеличивая его влагоустойчивость. Добавка в тампонажный состав ультрадисперсного кремнезема оказывает влияние на повышение прочностных свойств цементного камня.

Проведенные эксперименты позволили установить наиболее оптимальное содержание микросилики в тампонажном растворе (для достижения максимальной прочности растворов) от 8 до 12% мас. Тампонажный раствор с добавками микросилики в предложенном диапазоне характеризуется седиментационной устойчивостью, а цементный камень с добавками микросилики в предложенном диапазоне обладает 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 8% мас. недостаточно увеличивает прочность тампонажного раствора. При использовании концентрации микросилики от 12 до 14% мас. прочность раствора увеличивается незначительно. При повышении содержания микросилики в составе тампонажного раствора более 14% мас. и 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 0,5 до 0,55. Подобранный диапазон соотношения водной смеси с основой позволяет получить тампонажный раствор без оказания отрицательного влияния на прочностные характеристики формирующегося цементного камня, совместно с применением реагента пластификатора. Содержание хлорида кальция также оказывает влияние как ускоритель сроков схватывания тампонажных растворов, с высокой скоростью тепловыделения

в начале реакции затворения при минимальном количестве выделяющегося тепла в целом, что необходимо при креплении скважин в низких температурах. Содержание более чем 4% хлорида кальция в тампонажном растворе может вызвать растепление мерзлых пород в процессе своей экзотермической реакции.

5 «Импирон» - воднополимерная система на основе аморфноголинейного полимера поли-N-винилпирролидона, вязкая, прозрачна или слегка опалесцирующая, бесцветная или слабоокрашенная жидкость, производится в соответствии с ТУ 9365-005-98540320-2014 "Импирон", выпускается ООО «ОргполимерсинтезСПБ» (Санкт-Петербург, Россия).

10 Задачи, выполняемые пластификатором в тампонажном растворе, сводятся к повышению подвижности (растекаемости) раствора и снижению его структурной (пластической) вязкости. Добавка в тампонажный состав аморфного линейного полимера поли-N-винилпирролидона приводит к стабилизации системы. Улучшаются фильтрационные свойства тампонажного раствора, увеличивается подвижность
15 тампонажного состава. За счет эффективного снижения пористости увеличиваются прочность на сжатие и изгиб и адгезионные свойства тампонажного камня.

Тампонажный раствор при граничных значениях оксида кальция от 5 до 8%мас, микросилики от 8 до 12% мас., поли-N-винилпирролидона от 0,4 до 0,6% мас., тампонажного портландцемента ПЦТ-1-50, при соотношении водной смеси с основой
20 от 0,5 до 0,55, за счет добавки 4%-ого водного раствора хлорида кальция, имеет плотность от 1800 до 1820 кг/м³ и характеризуется значительным увеличением прочности формирующегося из него цементного камня.

Приготовление тампонажного раствора с повышенными показателями прочности осуществляют следующим образом. Во время приготовления тампонажного раствора
25 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 кальция. Пластификатор добавлялся в готовую суспензию. Затворение тампонажной суспензии осуществлялось в соответствии с ГОСТ 1581-96.
30 После чего определялось влияние количества вводимой микросилики, оксида кальция и пластификатора на плотность, растекаемость, сроки схватывания тампонажного раствора, прочность и расширение формирующегося из него тампонажного камня. Определение основных свойств тампонажного раствора и камня проводили при температуре (20±2)°С в соответствии с ГОСТ 26798.1-96 «Цементы тампонажные. Методы испытаний».

35 Способ поясняется следующими примерами.

40

45

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

№	Состав тампонажного раствора					Свойства тампонажного раствора и камня										
	ПЦ Т-1- 50, %	Микр осили ка,%	Са О, %	4% р-р Са Сl2	«И мпир он »	Плотн ость, кг/м3	Расте каемо сть, м	Сроки схватыван ия, 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°C																
1	86,4	8	5	0,5	0,6	1800	0,19	250	350	5,95	6,21	6,50	0,1 5	0,2 0	0,20	
2	83,4	8	8	0,5	0,6	1815	0,21	230	300	5,87	6,00	6,28	0,2 0	0,2 5	0,35	
3	82,5	12	5	0,55	0,4	1820	0,19	270	370	5,91	6,85	7,17	0,1 7	0,2 0	0,20	
4	79,6	12	8	0,55	0,4	1820	0,20	285	340	6,10	6,50	6,70	0,1 8	0,2 5	0,25	
При температуре -2°C																
5	86,4	8	5	0,5	0,6	1800	0,19	360	440	4,14	4,30	4,58	0,1 1	0,1 2	0,12	
6	83,4	8	8	0,5	0,6	1815	0,21	420	470	3,98	4,13	4,60	0,1 4	0,1 6	0,16	
7	82,5	12	5	0,55	0,4	1820	0,19	390	480	4,94	5,10	5,68	0,1 0	0,1 3	0,13	
8	79,6	12	8	0,55	0,4	1820	0,20	415	475	4,54	4,68	5,00	0,1 2	0,1 5	0,15	

Пример 1. Для приготовления 1 кг тампонажного раствора использовали 866 г (86,6 мас. %:) тампонажного цемента ПТЦ-1-50, затем смешивали с 50 г оксида кальция (5 мас. %), и 80 г микросилики (8 мас. %), после чего сухую смесь добавляли в раствор в раствор 4%-го раствора хлорида кальция в количестве, обеспечивающим соотношение водной смеси с основой равное 0,5. Затем в полученную суспензию добавляли пластификатор «Импирон» в количестве 6 г (0,6 мас. %),

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.

5 Таким образом, как показано в вышеприведенном описании изобретения, достигается технический результат, заключающийся в повышении прочности образующегося тампонажного раствора при улучшении его эксплуатационных характеристик, повышении активности расширяющего компонента, повышающего адгезионные свойства тампонажного камня при одновременном обеспечении прокачиваемости тампонажного состава и достижения оптимальных сроков его твердения при низких
10 скважинных температурах, путем сокращения количества свободной воды в составе за счет введения реагента пластификатора.

Предложенное техническое решение может быть использовано при цементировании обсадных колонн газовых, газоконденсатных и нефтяных скважин, осложненных наличием слабосвязанных, склонных к гидроразрыву многолетних мерзлых пород.
15

(57) Формула изобретения

Тампонажный раствор, содержащий тампонажный портландцемент ПЦТ-1-50, расширяющий компонент и 4%-ный водный раствор хлорида кальция, отличающийся тем, что дополнительно содержит пластификатор поли-N-винилпирролидон «Импирон»
20 и микросилику, а в качестве расширяющего компонента используют оксид кальция при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Микросилика	8-12
Оксид кальция	5-8
Поли-N-винилпирролидон	0,4-0,6
25 Тампонажный портландцемент ПЦТ-1-50	Остальное

а содержание 4%-ного водного раствора хлорида кальция в тампонажном растворе обеспечивает соотношение водной смеси с основой от 0,5 до 0,55.

30

35

40

45