ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ ПО СОЗДАНИЮ ТАМПОНАЖНЫХ СОСТАВОВ С УПРАВЛЯЕМЫМИ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И ВОЗМОЖНОСТЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕКУЧЕСТИ ДЛЯ ЗАКАНЧИВАНИЯ, РЕМОНТА И ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН

Д.С. Климов, С.С. Остапчук, Э.С. Закиров

Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия

Review of Studies on Plugging Compositions Creation with Controlled Rheological Properties and the Ability to Restore Fluidity for Completion, Workover and Abandonment of Oil and Gas Wells

D.S. Klimov, S.S. Ostapchuk, E.S. Zakirov

Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract

The main purpose of cementing oil and gas wells is zonal isolation of the formations exposed by the wellbore. During the entire life of the well, there should be no uncontrolled hydraulic communication between the developed formations and the surface, regardless of the composition and type of fluid (water, oil or gas). During the operation of the well, in addition to constant static ones, the casing and cement stone also experience various dynamic loads. The article presents an up-to-date review of experimental studies on the modification of grouting compositions and cement composites capable of autonomous self-healing due to the introduction of various additives and nanomaterials. Such modification technologies significantly increase the tightness and resistance of cement to the effects of dynamic loads, the integrity of the cement stone. As a replacement for traditional cement materials, the authors propose the creation of grouting compositions with controlled physical and mechanical properties and the possibility of their re-liquefaction under the influence of temperature on the basis of bitumen or bitumen composites.

Keywords:

Well plugging and abandoning;
Self-healing materials;
Autonomous self-healing;
Casing durability;
Impermeability of the cement stone;
Self-healing cement;
Bitumen and bitumen composites.

© 2021 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

Цементирование – важный этап при строительстве нефтяных и газовых скважин. Операция цементирования включает закачку соответствующего количества цементного раствора в кольцевое пространство между стенками ствола скважины и обсадной колонной. Целью этого процесса является механическое закрепление обсадной колонны, изолирование близлежащих пластов нефти, газа и воды, обеспечение герметичной основы для последующих буровых и других операций. Качество цементирования не только влияет на последующее бурение скважины, но и на бесперебойную добычу в будущем, срок службы скважины. Поэтому к качеству цементирования скважины следует относиться серьезно, от начала

ее проектирования до проведения полевых работ. По статистике стоимость цементирования добывающих скважин составляет 10–25% и более от общей стоимости скважины [1]. Следовательно, указанную стоимость требуется максимально снизить при условии сохранения гарантии качества.

Заканчивание скважины, включая бурение продуктивных зон, структура заканчивания забоя, присоединение ствола скважины и зон добычи, установка забойного и устьевого оборудования скважины представляет собой ключевое звено между бурением и добычей нефти/газа. Поэтому на практике необходимо выбирать наилучший метод заканчивания для создания наилучших условий для стабильной и высокопродуктивной добычи из нефтяных и газовых скважин. Режимы заканчивания скважины напрямую влияют на программу спуска обсадных труб, метод бурения, способ цементирования, последующую добычу,

*E-mail: seydem@mail.ru

<http://dx.doi.org/10.5510/OGP2021SI200546>

включая методы интенсификации и внутрискважинной эксплуатации скважин.

В процессе цементирования необходимо учитывать ключевые факторы, включая выбор цемента, цементного раствора и цементных добавок, подготовку ствола скважины, схему осуществления процесса и так далее. Современные, основанные на мировых стандартах, технологии цементирования используются в инженерных дисциплинах химической, геологической, механической и других областях наук. Они могут быть классифицированы по типам цементирования, добавкам в цемент, методам цементирования. Знания и исследования в этих аспектах будут способствовать гарантии того, что технологии цементирования смогут удовлетворять потребностям и требованиям к цементированию в различных условиях эксплуатации скважин (глубокие и сверхглубокие скважины, геотермальные скважины, скважины с высоким давлением, скважины в условиях вечной мерзлоты, морские скважины).

Проблема длительной герметичности нефтяных и газовых скважин крайне остро стоит для нефтегазовой отрасли как с точки зрения эффективной и безаварийной эксплуатации скважин, так и серьезнейших экологических проблем, связанных с утечками и фонтанами нефти и газа на действующих и ликвидированных скважинах, как на суше, так и на море.

Ключевой проблемой герметичности является качественное обсаживание и цементирование скважины при ее заканчивании после бурения, сохранность цемента и колонны в процессе эксплуатации, а также надежная изоляция при ликвидации. Проблемными также являются полнота заполнения цементом заколонного пространства, качество сцепления с породой и колонной, проницаемость цементного камня для газов, образование микротрещин и потеря сплошности в нем под действием природных и техногенных нагрузок и др.

При ремонте и ликвидации скважин отдельная проблема связана с невозможностью полного извлечения обсадной колонны труб из-за чего невозможно полностью устранить негерметичности в заколонном пространстве, а также неспособность цемента и металлической колонны противостоять природным тектоническим, коррозионным и др. воздействиям на горизонте десятков лет эксплуатации, не говоря уже о требуемой герметичности на сотни и тысячи лет после ликвидации.

Для решения перечисленных проблем в операциях ремонта, заканчивания и ликвидации скважин авторы предлагают рассмотреть замену традиционному цементу тампонажными составами с управляемыми свойствами (текучестью, прочностью, пластичностью, адгезией) и возможностью повторного разжижения под действием температуры на основе композитных добавок, материалов и битумов. В качестве активно исследуемых кандидатов на замену портландцементу можно рассматривать композитные тампонаж-

ные и цементные составы со свойствами самовосстановления или «самозалечивания» из-за их подходящих реологических характеристик и более высоких прочностных параметров получаемого цементного камня.

Экспериментальные исследования

Для повышения прочности и понижения проницаемости цементного камня при креплении ствола нефтегазовой скважины требуется непрерывное развитие новых технологий с применением улучшенных добавок для тампонажных составов. С целью поддержания эксплуатационных характеристик скважины, предотвращения разрушения целостности ее ствола, повышения герметичности, соблюдения экологических требований в цементы внедряют различные модификаторы, удовлетворяющие условиям бурения. Широкое применение находят модификаторы цементов, добавление которых увеличивает прочностные характеристики цементного камня – прочность на сжатие и изгиб, уменьшает время набора прочности и одновременно замедляет первичную схватываемость, уменьшает влагопоглощение, увеличивает морозоустойчивость и т.д. [2, 3].

Следует отметить, что хотя большинство скважин по-прежнему цементруется традиционными растворами портландцемента с минимальным числом добавок, возникает всё больше ситуаций, когда требуются специальные цементные смеси или альтернативные композитные материалы для создания прочного и надежного цементного камня. Разработка специализированных тампонажных составов актуальна для газовых скважин со средним и высоким давлением; горизонтальных скважин, проходящих через соляные горизонты, высокотемпературных и сверхглубоких скважин (более 4500 м) [4]. В подобных условиях существует риск образования микроканалов или смешивания буровых растворов с газом или текучими средами, которые могут создавать пути для миграции флюидов из зацементированных зон.

Рассмотрим современные подходы и разработки в области создания тампонажных материалов, которые позволяют повысить прочность и снизить проницаемость создаваемого цементного камня, а также улучшить крепление ствола скважины, предотвращая развитие неблагоприятных экологических проблем при разработке или выводе из эксплуатации нефтегазовых скважин.

Следует также отметить, что при разработке новых рецептов тампонажных составов, исследователи и инженеры должны учитывать, что стоимость чистого цемента очень низка (порядка 0.1 доллара США за килограмм), но введение дополнительных добавок может резко увеличить их стоимость. Тем не менее, при предложении новых рецептов для увеличения долговечности цементных материалов необходимо учитывать и потенциальную экономию на трудозатратах при проведении недешевых ремонтных работ и устраи-

нении утечек, часто возникающих при использовании традиционных материалов и методов цементирования и заканчивания.

Из относительно новых и активно развивающихся исследовательских направлений по обеспечению долговечности цементирования скважин можно выделить разработки самовосстанавливающихся цементов, цементных композитов и тампонажных добавок с самовосстанавливающимися свойствами и эффектами регенерации [5, 6]. Суть данной технологии заключается в модификации тампонажного состава специальными добавками, способными проявлять свои регенерирующие свойства, увеличиваясь в размерах или вызывая повторную кристаллизацию в цементном камне, при контакте с пластовыми флюидами (пластовой водой, углеводородными жидкостями или газом). Посредством чего происходит повторная изоляция образовавшихся трещин, микроазоров и восстановление герметичности крепи в зоне разрушений без дополнительных технических операций.

Самовосстановление цементного материала может происходить за счет разных механизмов, но один из наиболее часто встречающихся – аутогенное «заживление» или регенерация при наличии небольших трещин размером обычно менее 50 мкм за счёт замедленной гидратации остаточных реагентов цемента или карбонизации растворенного гидроксида кальция. Частичное «заживление» может наблюдаться и на трещинах размером до 150 мкм. Для того, чтобы произошло такого рода «заживление», трещина должна находиться в непосредственном контакте с жидкостью. Одним из схожих процессов аутогенной регенерации, наблюдаемым в обычном цементе, является набухание гелевого гидрата силиката кальция (C-S-H) при отверждении цемента [6].

Таким образом, традиционный механизм аутогенного «заживления» обычного цемента послужил появлению большого числа исследовательских работ по изучению добавок и модифицированных цементирующих составов с эффективной автономной (искусственной) регенерацией и улучшенными механическими свойствами.

Одной из разновидностей самовосстанавливающегося цемента выступает **геополимерный цемент**, который вызывает значительный интерес из-за обнаруженных превосходных механических и физических свойств, низкой стоимости, низкого энергопотребления и снижения «парниковых выбросов» в процессе разработки [6]. Геополимеры могут использоваться в качестве альтернативного материала для операций ликвидации и цементирования скважин. В отличие от многих других тампонажных материалов, они экономичны и легко закачиваются в ствол скважины, а тампонажные растворы на их основе можно быстро приготовить в полевых условиях [7].

По сути, геополимеры представляют собой активированные щелочью алюмосиликатные материалы с низким содержанием кальция. В

отличие от обычного цемента, активизирующегося при контакте с водой, геополимеры инициируются щелочью (щелочными активаторами) и образуют алюмосиликатные гели, которые не впитывают воду при затвердевании. Такой способ активации приводит к меньшему снижению объема и низкой усадке образцов геополимера [7].

Термин «геополимерный цемент» также можно отнести к цементу, полученному путем смешивания алюмосиликатных материалов (таких как летучая зола, измельченный гранулированный доменный шлак, каолинит и различные типы горных пород) с щелочным раствором до образования кремний-оксоалюминатных цепочек и связей. Варьируя тип сырья, можно получить разные типы геополимеров с выбранными свойствами. Геополимерный цемент состоит из полимерного каркаса Si-O-Al, похожего на цеолиты. В силу протекающих реакций, конечный геополимерный цементный продукт зависит от двух основных факторов: вида алюмосиликата и активатора реакции [5, 6, 8].

Такие обнаруженные свойства геополимеров и цементных растворов на их основе, как низкая усадка, низкая проницаемость, прочность, стабильность при повышенных температурах и устойчивость к загрязнению буровым раствором на нефтяной основе позволяют предположить, что они могут стать хорошей альтернативой портландцементу для различных видов работ по цементированию нефтегазовых скважин [7, 9].

В различных экспериментальных исследованиях наблюдаются самовосстанавливающиеся свойства растворов геополимеров, что может оказаться очень полезным с точки зрения перспективы саморегенерации тампонажного камня в ликвидируемых или заглушиваемых скважинах. В тоже время, процесс геополимеризации или поликонденсации представляет собой довольно быструю реакцию, которую необходимо правильно контролировать, не допуская схватывания герметизирующего раствора раньше времени [2].

В работе Tae-Ho Ahn и др. [10] исследовался процесс аутогенного самовосстановления в цементе, приготовленного путем включения геополимерного состава в качестве частичной замены портландцементу. С точки зрения перекристаллизации и влияния различных карбонатов на перекристаллизацию. В ходе экспериментов использовался геополимер, содержащий 71.3% SiO₂ и 15.4% Al₂O₃. Рентгеноструктурный анализ после протекания химических реакций показал наличие SiO₂, гидроксида силиката натрия и алюминия в качестве основных продуктов гидратации наряду с монтмориллонитом, полевым шпатом и кварцем. Известно, что этот тип геополимера при смачивании водой набухает примерно в 15-18 раз по сравнению с объемом в сухом состоянии. В основном из-за присутствия в своем составе монтмориллонита. В [10] обнаружено, что щелочная активация этого геополимера в присутствии гидроксида кальция приводила к

образованию аморфного алюмосиликата кальция в трещинах. Последний имел те же характеристики, что и геополимерный гель в сильнощелочной среде. Трещины толщиной 0.2 мм были почти полностью «заживлены» через 200 дней, хотя продукты регидратации в трещинах отчетливо наблюдались уже через 14 дней [11].

В исследовании Zhengwu J. и др. [12] самовосстанавливающимся добавкам к цементу часть массовой доли раствора портландцемента была заменена отдельно тремя видами минеральных добавок, имевших потенциальную способность к самовосстановлению за счет трёх механизмов: эффекта осаждения и кристаллизации, расширения и кристаллизации, а также эффекта пущолановых реакций. Способность к самовосстановлению оценивалась по таким характеристикам получившихся образцов, как относительный модуль упругости, прочность на сжатие и водопроницаемость. Среди используемых кристаллических и минеральных добавок были карбонат, расширяющий агент на основе сульфоалюмината кальция и природный метакаолин.

Результаты исследований [12] показали, что все три образца с тремя разными минеральными добавками демонстрируют различную способность к регенерации в соответствии с улучшенными механическими свойствами и проницаемостью. Проницаемость матрицы-образца значительно снизилась после самовосстановления трещин природным метакаолином. Хорошо показал себя также цементный раствор с карбонатом, тогда как в варианте с расширяющей добавкой на основе сульфоалюмината кальция не наблюдалось заметного снижения водопроницаемости. Содержащие карбонат образцы доказали также лучшее восстановление механических свойств при замерах относительного модуля упругости и прочности на сжатие.

Основными проблемами, препятствующими применению геополимерных материалов в нефтяных и газовых скважинах, являются их короткое время загустевания и чувствительность к температуре. В работе S.Salehi и др. [7] показано, что геополимеры из золы-уноса могут обеспечить приемлемое время загустевания при правильном подборе состава смеси.

Согласно некоторым исследованиям, например, [13, 14], наблюдается хорошая прокачиваемость геополимерных составов при температурных условиях до 120 °C. Сравнительное исследование свойств геополимеров и портландцемента в работе M. Nasvi и др. [13] показало наличие более высокой химической стойкости и прочности у геополимеров в целом при повышенных температурах, достигая пиковой прочности уже при температурах отверждения 50-60 °C. Представленные в работе [14] результаты анализа времени загустевания геополимеров на основе золы-уноса показали, что завершение процесса длительностью более 300 минут можно достичь при температуре до 80 °C, а комфортного времени загустевания (несколько часов) можно добиться

ся уже при температурах до 93 °C без добавления каких-либо замедлителей схватывания и суперпластификаторов.

Подводя итог, можно утверждать, что хотя геополимерный цемент демонстрирует превосходящие механические свойства по сравнению с обычным портландцементом, основной механизм самовосстановления в подобных геополимерных цементах напоминает механизм аутогенного естественного самовосстановления в обычном портландцементе. То есть, «заживление» является результатом непрерывных реакций гидратации непрореагировавших компонентов, заполняющих трещины [6].

Схожими свойствами регенерации обладает следующий вид самовосстанавливающихся материалов – модифицированные цементные композиты (Engineered Cementitious Composite - ECC) [6], содержащие высокоэффективные армирующие вяжущие компоненты с включением небольшой по объему доли волокон (обычно порядка 2%). Они получили известность благодаря своей высокой пластичности при растяжении, а также устойчивости к повреждениям при механической нагрузке. При образовании трещины из-за деформации подобного модифицированного цементного камня входящие в состав волокна обеспечивают снижение нагрузки на материал, предотвращая распространение трещин. В результате трещины размерами меньше 100 мкм имеют больше шансов быть ликвидированными по описанному ранее механизму аутогенной регенерации. Другими словами, уменьшение ширины трещины способствует более продуктивному протеканию физико-химических процессов аутогенного «заживления» за счет гидратации непрореагировавших цементных компонентов [15].

Встречаются работы [7, 16], где рассматриваются процессы гибридных методологий самовосстановления, например, сочетания геополимерного цемента и модифицированных цементных композитов. Так, в модифицированный цементный композит могут быть включены летучая зола (зола-уноса), доменный шлак, а также другие активные агенты и наполнители.

В исследованиях M. Sahmaran и др. [16] было обнаружено, что образцы с модифицированным цементным композитом и доменным шлаком имеют самую низкую проницаемость для хлоридов за счет уплотнения цементной матрицы. В то время как гибридные композиты с золой-уноса показали более высокую способность к аутогенному самовосстановлению.

Исследования S.Salehi и др. [7] показывают, что их модификация геополимеров (смесь геополимеров из золы-уноса с низким содержанием кальция, богатая силикатом и алюминием, с добавлением калия, кальция, железа, натрия и титана) имеет хорошую прокачиваемость, низкую усадку, подходящее время загустевания и высокую прочность сцепления на сжатие и сдвиг для применения при глушении скважин. Для активации геополимерного состава на основе

зола-уноса использовалась смесь гидроксида натрия и силиката натрия, так как такая комбинация щелочных растворов обеспечивает лучшую прочность геополимера.

Согласно выводам из лабораторных исследований [7], образцы геополимера с золой-уноса демонстрируют меньшую усадку и низкое водопоглощение по сравнению с образцами портландцемента класса «Н». После одного дня отверждения композита при 90°C усадка геополимерного состава составила порядка 2%, по сравнению с 4,6% у портландцемента. Во-вторых, геополимеры на основе летучей золы демонстрируют увеличение значения прочности со временем отверждения, при этом значение предела прочности при неограниченном сжатии превышает 420 кг/см² после 2 недель отверждения. Также было замечено, что скорость снижения прочности на сжатие при повышении температуры у исследуемого геополимера ниже, чем у обычного портландцемента. В-третьих, образцы геополимера с золой демонстрируют более пластичное поведение и более низкий модуль Юнга по сравнению с обычными образцами цемента при однодневном времени отверждения.

S.Salehi и др. [7] также делают акцент на экономическом преимуществе использования своих геополимерных составов из золы-уноса по сравнению с портландцементом. Так, стоимость золы-уноса класса «F» составляет около 20 долларов за тонну, тогда как портландцемент стоит более 100 долларов за тонну без учета других добавок. Кроме того, из-за повышенной прочности смесей с золой-уноса требуется меньшее количество дополнительных добавок (например, силикатов), что обеспечивает дополнительную экономию по сравнению с портландцементом.

P. Yan и др. [17] разработали новый тип добавки-агента для устранения цементных трещин, названный «YLD-агентом», уделяя повышенное внимание экспериментальному моделированию условий забойных давления и температуры на границе контакта затвердевшего цементного раствора и стальной обсадной колонны в процессе динамического отверждения. В качестве основного тампонажного раствора использовалась цементная смесь, содержащая портландцемент класса «G», доменный шлак, кальцит и специальные функциональные добавки, к которым добавлялся закупоривающий «YLD-агент».

За счет большего образования SiO₂ вблизи границы раздела между модифицированным «YLD-агентом» цементом и стальной трубой происходит процесс регидратации с формированием большего количества геля C-S-H на поврежденной поверхности. Вновь образованный гель C-S-H обладает хорошим эффектом самовосстановления, непрерывно поддерживая цементирующие свойства закупоривающего «YLD-агента». Таким образом, по заявляемым рекомендациям в [17], практический срок эксплуатации нефтяных скважин, отремонтированных с помощью подобного

тампонажного материала, может увеличиваться по сравнению с портландцементом.

Анализируя эффекты самовосстановления цемента при различных технологических способах реализации, M. Luo, J. Bai, K. Jing и др. [18] утверждают, что осаждение карбоната кальция, как основного регенерирующего продукта, преимущественно происходит в начале формирования трещины, и меньшее его количество наблюдается в глубине трещины. Таким образом, эффект самовосстановления трещин уменьшается с увеличением глубины трещины, что ставит задачу поиска технологии самовосстановления по всей длине трещины, вне зависимости от её размера.

В своём исследовании авторы [18] разработали и изготовили искусственные функциональные заполнители с летучей золой (22.5 мас.%), микрокремнезёмом (22.5 мас.%), метакраолином (22.5 мас.%), порошком известняка (22.5 мас.%) и порошком карбоната натрия (10.0 мас.%) с помощью технологии порошкового гранулирования для повышения способности цементного композита к самовосстановлению. В полученный модифицированный цементный раствор также добавлялись поликарбоксилатный суперпластификатор (0.4% от веса цемента) для сохранения приемлемой удобоукладываемости и полипропиленовые волокна (0.15% от веса цемента) для сохранения целостности образцов после предварительного растрескивания.

Полученные отвердевшие образцы после создания в них искусственных трещин анализировали и оценивали путем визуальных наблюдений и испытаний на водопроницаемость. Визуальные наблюдения заключались в изучении образцов с помощью метода дифракции рентгеновских лучей (XRD), термогравиметрии (TG) и сканирующего электронного микроскопа (SEM).

По результатам исследования [18] искусственные функциональные заполнители хорошо сочетаются с матрицей цементного раствора; их добавление повышает эффективность самовосстановления цементных образцов, показывая более высокий коэффициент закрытия поверхностных трещин и лучшее восстановление водоизоляции; осаждение кальцита в качестве основного продукта самовосстановления происходит на обеих стенках трещины с большим преобладанием в глубине трещины по сравнению с обычным цементным раствором, способствуя равномерному схватыванию и постепенному эффекту «заживления» с увеличением прочности во времени.

Несмотря на заявленные эффекты и перспективы подобных модифицированных цементных композитов, единственным предсказуемым ограничением всех подобных видов самовосстанавливающегося цемента является тот факт, что их способность к регенерации ограничена наличием в цементной матрице необходимой концентрации негидратированных компонентов. Таким образом, степень активности аутогенных компо-

нентов в затвердевшем цементе, инициирующих самовосстановление при контакте с флюидом, будет каждый раз уменьшаться при возникновении необходимости регенерации трещины. Способности к самовосстановлению будут проявляться до той поры, пока цементный композит будет содержать доступные негидратированные частицы [6].

В открытой литературе существует ряд статей [19-22], посвященных проблеме доставки «заживляющих агентов» в получаемый раствор самовосстанавливающегося цемента. Например, регенерирующие агенты могут заключаться в стеклянные или полимерные шарики или микрокапсулы (предназначенные для выдерживания процесса смешивания) с последующим разрушением и высвобождением «заживляющих» реагентов при наличии трещины. В качестве ещё одной системы доставки «заживляющих агентов» часто рассматриваются сети из полых синтетических волокон (полые волоконные сети), которые работают как носители необходимых веществ в цементной матрице, высвобождающихся при образовании трещины. Общая концепция и механизм действия полых волокон почти идентичны микрокапсулам с той разницей, что носители агентов имеют несколько другие формы и размеры. Поскольку для активизации механизма самовосстановления трещина должна надорвать, по крайней мере, одно волокно (или два, если требуется катализатор), то возрастает фактор нужной концентрации и равномерного распределения подобных носителей агентов в цементной матрице [6].

Механизмы включения могут обеспечить защиту «заживляющих агентов» от агрессивных химических сред в цементе, высвобождая «заживляющее» вещество в течение нескольких лет после образования трещин [19]. Создание приемлемого материала микрокапсул осложнено тем, что последние в цементе должны быть механически прочными, чтобы выдерживать высокое напряжение сдвига в процессе перемешивания, а также должны быть способны вовремя раскрываться в случае возникновения трещины в цементной матрице для высвобождения «заживляющего агента». Первоначально в качестве материала для включения капсул было предложено стекло, однако стеклянные капсулы не выдерживали процесса перемешивания в цементном растворе. Для улучшения механической стабильности, а также для обеспечения защиты микрокапсул от растворения в воде при приготовлении цементной смеси были исследованы различные подходящие материалы для защитных оболочек с разной толщиной стенок [6].

Агауо и др. [19] сравнивали капсулы из полиметилметакрилата (ПММА) с различной толщиной стенки (0.2 мм, 0.4 мм и 0.7 мм), специально предназначенные для выдерживания процесса смешивания компонентов. Капсулы с толщиной стенок 0.2 мм и 0.4 мм не выдержали процесса цементирования. И только микрокапсулы из ПММА толщиной 0.7 мм были протестированы

для сравнения со стеклянными микрокапсулами. Как показало исследование, способность к самовосстановлению образцов цемента не зависела от состава материала микрокапсул (ПММА или стекла).

Также исследовались и другие составы и материалы защитных оболочек, пригодные для транспортировки «заживляющих» агентов в цементе: натуральные волокна, желатиновые капсулы, парафин для доставки воды, воск и полиуретан [6]. Так, Z. Yang и др. [20] разработали микрокапсулы силикагеля с масляным ядром, которые испытывались в сочетании с углеродными микроволоконками длиной 3 мм в цементной матрице. В указанном исследовании для инициации самовосстановления трещины как заживляющий агент (метилметакрилат), так и катализатор (триэтилборан) находились в микрокапсулах. Как и ожидалось, из-за наличия микроволокон в цементном материале образовывались только небольшие трещины, а проницаемость первоначально разрушенного материала эффективно уменьшалась со временем из-за процессов самовосстановления.

В исследовании Van Tittelboom и др. [21] использовались полиуретаны, помещенные в керамические капсулы, которые вступали в реакцию в присутствии трещины, образуя пену внутри цементной матрицы. В итоге проницаемость цементного композита снижалась из-за расширения пены, однако механическая прочность восстанавливалась лишь частично.

Несмотря на достижения в области самовосстановления цемента и бетона на основе микрокапсул, все равно остается актуальной одна большая проблема. А именно, несколько стадий самовосстановления в одном и том же месте трещины ограничиваются доступностью и наличием ещё непрореагировавших компонентов после каждого такого этапа регенерации. Это связано с необратимым характером процесса самовосстановления (разрыв капсулы с последующим перемешиванием и реакцией «агентов заживления»). Тем не менее, некоторые исследовательские работы связаны с поиском технологий интеллектуального высвобождения «заживляющих» агентов с возможностью продуцирования нескольких циклов самовосстановления [6]. Они демонстрируют явные доказательства множественности циклов самовосстановления в цементных и бетонных материалах с применением технологии микрокапсул.

Так, Thao и др. [22] продемонстрировали два цикла заживления цементного материала, содержащего исключительно большие трубчатые капсулы (длиной 400 мм) с большой способностью накапливать полимерный заживляющий агент. Тесты на четырехточечный изгиб показали восстановление жесткости до 88% и 85% после первого и второго этапов заживления, несмотря на небольшой расход «заживляющего» агента.

Следующий рассматриваемый тип самовосстанавливающих технологических растворов –

полимерные цементные композиты и гели на их основе. Их можно считать отдельным видом изоляционных материалов, обладающих повышенной вязкостью разрушения (трещиностойкостью), низкой проницаемостью, улучшенной пластичностью и химической стойкостью. Большое количество самовосстанавливающихся цементов на полимерной основе было разработано для нефтегазовой промышленности. Существует внушительное количество публикаций о самовосстанавливающихся полимерах, основанных на различных физико-химических реакциях регенерации, как то: обратимое образование и разрыв водородных связей, перегруппировка ковалентных связей, реакция Дильса-Альдера, обратимые супрамолекулярные ионные взаимодействия [6].

Способность к самовосстановлению может активизироваться в тампонажной матрице за счёт различных механизмов: набухания полимеров (суперабсорбирующие полимеры) в присутствии таких жидкостей, как вода (или попаданием воды в H_2S и HCl); тепловой активации путем перехода от твердого состояния к жидкому или через различные кристаллические и аморфные фазы; расширения и сжатия полимеров с памятью формы [6]. Рассмотрим некоторые примеры разработок и внедрения подобных тампонажных материалов.

Во время гидроразрыва пласта цементная оболочка нефтяных скважин испытывает огромное давление и переменное напряжение, она может подвергаться растрескиванию. Трещины могут привести к перетоку пластовых флюидов за обсадную колонну и в области контакта с пластом. В работе [23] рассматривается сополимер этилена и винилацетата (EVA) в качестве самовосстанавливающего агента применительно для скважин с гидроразрывом пласта. EVA может улучшать самовосстанавливающиеся свойства цементных оболочек из-за своих отличительных свойств - плавления и расширения в щелочной среде. Его термопластичность является ключом к многократной регенерации цементной оболочки. Сополимер этилена и винилацетата улучшает упругость, деформируемость, прочность на изгиб и прочность сцепления цементной матрицы.

Во всестороннем экспериментальном исследовании В. Yuan и др. [18] были рассмотрены различные методы оценки эффективности самовосстановления модифицированных этиленвинилацетатом цементных растворов применительно к рабочим условиям нефтяных скважин. Чтобы имитировать рабочее состояние цементных матриц в нефтяных и газовых скважинах, все модифицированные образцы цемента были выдержаны в воде при 90 °C и 20 МПа в течение 28 дней с использованием специального автоклава, рассчитанного на высокие давление и температуру. Для исследования взаимодействия цементного раствора и керна были сделаны образцы из четырёх типов керна – сланца, алевролита, песчаника и аргиллита соответственно. Обсадная

колонна моделировалась с помощью образцов стальных труб (25.4 мм × 50 мм). Отобранные модифицированные цементные составы варьировались по содержанию этиленвинилацетата от 0% (контрольный образец) до 6%. Для изучения влияния температуры и давления на эффективность самовосстановления цемента, модифицированного этиленвинилацетатом, температура и давление выдержки были установлены на уровне 80-120 °C и 10-30 МПа соответственно.

В качестве оценки эффективности самовосстановления использовались три метода – испытание на гидروпроводность, испытание на проницаемость трещин, испытание предела прочности на растяжение и предела прочности на разрыв. Экспериментальные результаты [18] выявили следующие важные закономерности и эффекты.

Самовосстановление цементной матрицы вблизи обсадной колонны, в рамках моделирования эффектов значительного переменного напряжения и различных механических характеристик между обсадной колонной, цементом и пластом во время гидроразрыва, оценивалось путем измерения прочности сцепления на разрыв цементно-стальных образцов. Прочность сцепления на разрыв системы «цемент-сталь» резко возрастала с увеличением концентрации этиленвинилацетата. При его увеличении до 6% прочность сцепления на разрыв составляла 0.72 МПа, когда как в контрольных образцах (EVA-0%) она практически отсутствовала [18].

Аналогично оценивалась эффективность контакта цементного раствора и керна [18]. Было показано, что прочность на разрыв цементно-песчаного камня выше, чем у цементно-сланцевого и цементно-алевролитового, что связано со структурой матрицы сланца и алевролита, а также размерами порового пространства исследуемых образцов, затрудняющих проникновение расплавленного этиленвинилацетата в породу. В случае цементно-песчаного камня часть расплавленного этиленвинилацетата легко проникает в матрицу песчаника по макропорам, а другая часть остается в цементной матрице. Таким образом, улучшается прочность сцепления цементно-песчаного камня на разрыв.

Также было выявлено уменьшение проницаемости трещин у модифицированного этиленом и винилацетатом цемента после отверждения [18]. Проницаемость трещин модифицированных образцов резко уменьшалась в течение первых трех дней, тогда как проницаемость трещин контрольного образца (EVA-0%) не изменилась со временем отверждения и сохраняла своё исходное значение – 24.35 мД, не проявляя способности к самовосстановлению после отверждения в течение 28 дней. Для сравнения, в течение первых трех дней проницаемость трещин образцов цемента EVA-0%, EVA-2%, EVA-4% и EVA-6% снижалась на 0%, 41.13%, 52.34% и 70.85% соответственно. Затем с увеличением времени отверждения происходила постепенная стабили-

зация. Эти данные показывают, что способность к самовосстановлению модифицированного этиленвинилацетатом цемента быстро и сильно возрастает уже на ранней стадии отверждения.

Эффективность самовосстановления образцов с EVA-6% (со сквозными трещинами диаметром 2, 3 и 5 мм) оценивалась испытанием на гидропроводность [18]. Эффективность самовосстановления снижалась с увеличением диаметра сквозных трещин. Например, после отверждения в течение 12 дней эффективность регенерации образцов со сквозными отверстиями 2 мм и 3 мм составляла 67.41% и 60.18% соответственно. Однако эффективность самовосстановления образца со сквозными отверстиями диаметром 5 мм составляла всего 39.12%, что говорит о сложности быстрого «заживления» такого рода нарушений цементной матрицы.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований В. Yuan и др. [18] говорят о том, что модифицированный этиленвинилацетатом цемент обладает эффектом многократного самовосстановления за счёт эффектов плавления (при температуре выше, чем температура размягчения EVA); этиленвинилацетат может расширяться в водной и щелочной среде, тем самым блокируя трещины и микроканалы, улучшая самовосстановление цемента. Влияние давления на самовосстанавливающие свойства очень незначительно, а эффект самовосстановления заметно увеличивается при повышении температуры до 110 °С. Добавление этиленвинилацетата улучшает эффективность «заживления» и схватывания образцов на границе «цемент-кern», увеличивает прочность контакта цемента и обсадной колонны за счет механического и химического связывания.

Одной из разновидностей полимерных композитов часто выступают супервпитывающие полимеры или гидрогели. Гидрогели обладают способностью поглощать значительное количество жидкости из окружающей среды (до 500 раз превышающее их собственный вес) и удерживать её в своей структуре, не подвергаясь растворению. Частицы и волокна супервпитывающих полимеров набухают из-за разницы осмотического давления между гидрогелем и внешним раствором. Кроме того, абсорбированная вода или другой флюид также могут способствовать самовосстановлению цемента по рассмотренному ранее механизму аутогенной регенерации [6].

В исследованиях М. Abdulfarraj и др. [24] в качестве герметизирующего материала для экспериментов был выбран супервпитывающий полимерный гель (сополимер полиакриламида и акриловой кислоты), продукт Emerging Technologies Company.

Все цементные образцы, которые использовались в этом исследовании, были приготовлены с использованием цемента класса «Н» и дистиллированной воды. После приготовления твердых образцов цемента в них искусственно создавали трещины определенной толщины. Три вида трещин (0.5 мм, 3.2 мм и 6.75 мм) использовались

для изучения влияния размера трещины цемента на свойства полимерного геля. Для измерения эффективности закупоривания гелем трещин были приготовлены четыре образца набухающего геля с использованием четырех различных концентраций NaCl (0.05, 0.25, 1 и 10 %) [24].

По результатам анализа измерений способности геля к набуханию, прочности геля, испытаний на реологические свойства и экспериментов по эффективности закупоривания трещин гелем в [24] были сделаны следующие выводы. Частицы полимерного геля демонстрируют хорошую приемистость при меньших размерах трещин. Тем не менее, их способность останавливать утечку воды ограничена давлением ~ 7 бар (7 кгс/см²). Когда отношение размера частиц геля к ширине трещины было больше 1, то частицы геля распространялись поршневым образом. Но когда это отношение размеров было равно или меньше 1, то распространение происходило под разными углами. Также было установлено, что выбор гелевого герметизирующего состава зависит не только от эффективности закупоривания, но и от приемистости геля. Гель с высокой прочностью имел лучшую закупоривающую способность, но более низкую приемистость по сравнению с гелем, имеющим низкую прочность, и наоборот.

В статье М. Ну и др. [25] рассматривается инновационный ионно-чувствительный гидрогель для достижения самовосстановления цемента в нефтяных скважинах. Водопоглощающий гидрогель готовился за счет реакции сшивания с Ca²⁺ альгината натрия (NaAlg), хлорида кальция (CaCl₂) с добавлением оксида графена (GO) для усиления прочности материала до получения устойчивого соединения оксида графена с альгинатом кальция (GO/CaAlg).

Экспериментальные исследования [25] продемонстрировали наличие прочных водородных связей между графеном и альгинатом, что говорит об отличной адгезии между гелевой матрицей и добавкой. Ионно-чувствительное взаимодействие GO/CaAlg за счет реакции сшивания с Ca²⁺ позволяет в меньшей степени снизить прочность на сжатие и обеспечивает эффективную регенерацию трещин в цементной оболочке нефтяной скважины. А сопутствующий эффект осаждения C-S-H увеличивает силу контакта компонентов на границе раздела между гидрогелем и цементной матрицей в самовосстанавливающихся участках. Получаемая комбинация органических и неорганических фаз (GO/CaAlg и C-S-H) в местах регенерации способствует приобретению превосходных механических свойств «заживляемой» цементной матрицей.

На практике исследований в качестве добавок в скважинный цемент также широко применяются гидрогели, которые набухают в присутствии углеводов [26, 27].

Z. Lu и др. [26] синтезировали набухающий в нефти полимер (OSP – oil swelling polymer?) с абсорбционной способностью до 700%. Полимер дисперсно добавляли в раствор портландцемен-

та. Было показано, что добавление полимера снижает общую пористость затвердевшего цемента из-за образования однородно распределенных полимерных структур в цементной матрице. Самовосстанавливающаяся способность цемента, модифицированного полимером, была продемонстрирована снижением проницаемости нефти через трещину из-за расширения полимера. Исследователи [26, 27] пришли к выводу, что самовосстанавливающийся цемент с использованием набухающих при контакте с углеводородами полимеров может применяться для герметизации стволов скважин при добыче тяжелой нефти, а также при рекуперации геотермальных источников энергии.

В работах исследовательского коллектива нескольких лабораторий под руководством P. Cavanagh [28, 29] описывается новый подход к изоляции и герметизации скважин за счет активизации самовосстанавливающихся компонентов цемента (их набухания) в присутствии потока углеводородов при возникновении проблемы целостности цементной матрицы. После активации подобных процессов при контакте с углеводородами поврежденная зона закупоривается и может быть снова регенерирована в случае повторного или дальнейшего повреждения. Таким образом, углеводороды в пласте активируют самовосстанавливающийся агент всякий раз, когда повреждается целостность цементной оболочки (при трещинах или нарушении изоляции кольцевого пространства), а затем эффективно закрывают каналы утечек с помощью механизма набухания.

Состав описываемого самовосстанавливающегося цемента имеет свойства, эквивалентные обычным цементным системам, а процедуры смешивания и закачки суспензии соответствуют действующим мировым стандартам и не требует модификации стандартного наземного оборудования для цементирования, что обеспечивает надежность применения технологии в полевых условиях. Модифицированный цемент, помимо самих самовосстанавливающихся добавок, может содержать и обычные добавки, такие как диспергатор, пеногаситель, замедлитель схватывания, агент для контроля водоотдачи и добавку для контроля миграции газа. Плотность суспензии может легко регулироваться, она охватывает диапазон от 1440 кг/м³ до 2150 кг/м³, а диапазон рабочих температур варьируется от 20 °C до 138 °C [28, 29].

В ряде проведенных лабораторных испытаний P. Cavanagh, J. Roth и др. [28, 29] были получены следующие характеристики самовосстанавливающихся цементов. Так, модифицированные восстанавливающиеся составы имеют механические свойства, эквивалентные классическим цементным системам. По результатам измерений водопроницаемости нового тампонажного состава все испытанные образцы плотностью от 1660 кг/м³ до 2040 кг/м³ показывали низкую проницаемость

(менее 0.009 миллиарди). Также в ходе испытаний было обнаружено, что самовосстанавливающаяся система способна успешно устранять множественные разрушения трещин и микроканалов при перепаде давления от 1.4 МПа/м до 5.3 МПа/м в течение короткого периода времени.

Для изучения свойств самовосстановления в динамических условиях с сухим газом (при моделировании реальных пластовых условий) была разработана специальная установка. Был проведен тест с постоянной скоростью закачки. Испытания выявили эффективные самовосстанавливающиеся свойства новой цементной системы при воздействии природного газа в условиях фильтрации и под статическим давлением. Во время испытаний было зарегистрировано значительное снижение расхода (с 425 мл/мин до 0.52 мл/мин) менее чем за час [28, 29].

Лабораторные испытания на долговечность (старение) самовосстанавливающихся образцов цемента подтвердили, что свойства самовосстановления сохраняются после длительного погружения образцов в воду в рамках испытаний на набухание. А признаков ухудшения целостности цементной матрицы не обнаруживается даже после одного года выдержки образцов в масле [28, 29].

На этапе разработки месторождения Штольберг в Альберте (Канада) были проведены две успешные полевые пробные операции цементирования на двух скважинах, которые были подвержены частым прорывам флюидов через обсадную колонну (подробности см. в [29]). После 12-18 месяцев мониторинга на скважинах не наблюдалось никаких признаков повышения давления в затрубном пространстве, признаков утечек или проблем с прорывами флюидов через обсадную колонну.

Таким образом, полевые испытания также подчеркивают надежность разработанных полимерных цементных композитов: в обеих скважинах была достигнута зональная изоляция без признаков прорывов газа сразу после закачки суспензии. Впоследствии на этих скважинах была пробурена основная секция ствола скважины, которая затем была подвергнута методам стимулирования притока и дооборудована эксплуатационными колоннами при отсутствии каких-либо признаков кольцевого потока или прорыва газа во время этих операций. По мнению авторов [29], успешную зональную изоляцию и предотвращение прорыва флюидов через обсадную колонну в течение первых 12 месяцев мониторинга работы скважины можно рассматривать как разумный признак того, что скважина будет и дальше в течение длительного времени сохранять герметичность, поскольку большинство утечек обычно обнаруживается через несколько дней или недель после заканчивания скважин. Дальнейшие наблюдения за этими скважинами могут подтвердить или опровергнуть оптимистичные прогнозы исследователей.

В работе S.Taoutaou и др. [30] описывается успешное полевое испытание самовосстанавливающейся цементной системы в качестве вторичного барьера для повторной зональной изоляции на газовом месторождении в отложениях Хуфф на Ближнем Востоке. На скважине периодически возникали проблемы с наличием постоянного давления в обсадной колонне из-за скважинных напряжений и других факторов. Скважины, пробуренные в формации Хуфф, имеют довольно сложные условия эксплуатации из-за высоких пластовых температур (порядка 150 °C), газовых пластов с высоким давлением и сланцевой структуры формации.

Самовосстанавливающийся цементный композит, используемый в качестве вторичного барьера для восстановления зональной изоляции (в случае утечки газа в результате разрушения первичного гибкого и расширяющегося цемента), основывался на технологии активации углеводородами (в данном случае газом) с механизмом перекрытия путей утечек путем набухания. Таким образом, самовосстанавливающаяся суспензия была разработана для конкретных условий месторождения (газ на 90% состоит из метана) и включала в свой состав пеногаситель для уменьшения пенообразования во время смешивания, диспергатор для понижения трения и контроля реологии, агент контроля водоотдачи и замедлитель схватывания [30].

Проведенный через двадцать дней после цементирования каротаж (акустическая цементометрия и фазокорреляционная диаграмма) показал полное покрытие цементом всей зоны требуемого участка. Цемент был равномерно распределен по обсадной колонне за счет хорошей централизации, мероприятий по проектированию состав суспензии и хорошего удаления бурового раствора. В целом, использование самовосстанавливающегося цементного композита в качестве вторичного барьера оказалось очень эффективным и рентабельным мероприятием для обеспечения долгосрочной зональной изоляции, а по результатам проведенного гидравлического тестирования утечек не наблюдалось [30].

Несмотря на успехи подобных полимерных разработок, основным недостатком подобных супервпитывающих полимерных технологий, по мнению С.А.Fernandez и др. [6], является тот факт, что трещины должны иметь контакт с источником нефти или воды (например, при нарушениях в обсадной колонне) и иметь достаточную проводимость, чтобы флюиды вступили во взаимодействие с набухающими полимерами. Несмотря на то, что самовосстанавливающиеся цементные композиты позволяют производить автоматический ремонт при образовании микрокольцевиков, внутренних трещин в цементе или других нарушений в скважинной зоне, эти виды цементирующих агентов также имеют некоторые проблемы, связанные с набуханием химических добавок, механической и термической стабильностью.

Следующим рассматриваемым подвидом

полимерных изоляционных материалов можно выделить полимерные гели и гелевые системы, которые нередко используются в различных операциях на нефтяных месторождениях из-за их высокой приемистости и способности уменьшать миграцию воды [24, 31]. Например, потокоотклоняющих агентов.

Полимерные гели могут проявлять различные физические состояния в силу разных вязкоупругих свойств. Они могут быть высокоэластичными или высоковязкими. Вязкоупругие свойства полимерного геля должны соответствовать требованиям к различным операциям герметизации. Например, операции по контролю водоотдачи при бурении скважин и перекрытию воды требуют высоковязкого геля для эффективного уплотнения трещин и снижения проницаемости матрицы пород. Во время заканчивания скважины и капитального ремонта желательно использовать высокоэластичные гели с потенциально благоприятными характеристиками для целей временного заглушивания и/или улучшения повторного притока пластового флюида [6].

Полимерные гели могут быть активированы температурой, давлением, изменением солёности воды и изменением pH, а прочность геля может быть увеличена за счет применения наноматериалов. Тем не менее, немногие лабораторные исследования изучают его способность к зональной изоляции цементом, а гелевых частиц – к закупориванию высокопроницаемых зон за обсадной колонной или трещин и каналов в цементе [24].

В области разработки нефтяных и газовых месторождений находят широкое применение и так называемые сшитые полимерные гели. Сшитые полимерные гели в основном подразделяются на обычные объёмные гели, микрогели и гели с предварительно сформированными частицами (performed particle gels - PPG) [31].

Разработка гелей с предварительно сформированными частицами является хорошим примером использования дополнительной полимеризации слоистых силикатных материалов (LSM) в месте потребления. Приготовление PPG-гелей включает одновременную интеркаляционную полимеризацию и сшивание при повышенных температурах на месте с помощью метода хемосинтеза. Мономер акриламида, смесь монтмориллонита и натрия, сшивающий агент на основе метиленабисакриламида и инициатор (например, персульфат калия) смешиваются в пресной воде. Затем полностью диспергированный раствор герметично закрывается и помещается в водяную баню (обычно с температурой 65 °C) для полимеризации. В результате образуется объёмный композитный гель [31].

Подобные сшитые полимерные герметизирующие составы успешно применяются для устранения потери циркуляции через трещиноватые пласты известняков во время операций бурения в Кувейте [32]. Ziad et al. [33] сообщили о первой успешной изоляции коллектора с использовани-

ем исключительно временной гелевой пробки, которая позволила безопасно и успешно выполнить операцию по механическому удалению окалина при капитальном ремонте на высокотемпературных газовых скважинах в Саудовской Аравии. Al-Ghazal и др. [34] сообщили о первом применении полимерного геля на газовых месторождениях Саудовской Аравии для временной закупорки продуктивной зоны вертикальной скважины с целью достижения селективности зонального воздействия. В последние годы активно разрабатываются различные функциональные полимерные гели, которые успешно используются в качестве систем временной изоляции при проведении операций с повторными ГРП [31].

Эффективное снижение утечек флюидов и предотвращение повреждения пласта является серьезной проблемой во время заканчивания скважины и капитального ремонта в коллекторах с низким давлением, высокой проницаемостью и/или трещиноватых коллекторах, особенно с высокой пластовой температурой. В рамках решения данной проблемы в статье Hu Jia и др. [31] представлен метод дополнительного сшивания, основанный на смешивании растворов для получения высокоэластичного композитного геля. Гель получали путем растворения в пресной воде устойчивого к высоким температурам сополимера (в ходе синтеза на основе акриламида и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой натриевой кислоты), комбинированного сшивающего агента – полиэтиленimina (PEI), слоистого силикатного материала (LSM) и антиоксиданта (тиомочевина). В рецептуру геля не добавлялся экологически вредный акриламидный мономер, широко используемый в рецептурах приготовления гелевых составов с интеркаляционной полимеризацией на месте (PPG), а использовался непосредственно полимерный агент.

По результатам экспериментальных исследований [31] показано, что время гелеобразования удается контролировать за счет регулирования концентрации полимера и сшивающего агента. Прочность создаваемого композиционного геля заметно улучшается с ростом температуры, он остается прочным после 10 дней выдержки при 160 °C. Состав геля, включающий слоистый силикатный материал, демонстрирует устойчивую способность выдерживать давление. Последний имеет хорошую жесткость по кривой зависимости напряжения от деформаций. Твердый композитный гель может выдерживать давление ~ 8.5 МПа в трещиноватом керне, обеспечивая барьер для флюидов и высокое сопротивление газу. Состав композитного геля может быть дополнительно оптимизирован для повышения механической прочности в ходе различных операций в стволе скважины (заканчивания скважин, капитального ремонта, отвода воды, кислотной обработки, повторного гидроразрыва).

Новый жидкий полимерный герметик, рабо-

чий механизм которого основан на полимеризации и сшивании при падении давления, оказался успешным материалом для долгосрочного ремонта оборудования и заканчивания скважин в Индии [35].

В [35] сообщается, что на относительно недавно пробуренной наклонно-направленной нефтедобывающей скважине на шельфе восточного побережья Индии была диагностирована утечка через муфту обсадной колонны на небольшой глубине. Утечка представляла серьезную угрозу целостности скважины и требовала немедленного устранения. При оценке различных вариантов устранения утечки в обсадной колонне нефтедобывающей скважины рассматривались различные способы и средства, способные выдерживать давление газлифта. Для решения проблемы был выбран жидкий герметизирующий состав, работающий по принципу полимеризации и сшивки при перепаде давления, превращающийся в твердый эластомер за счет полимеризации. После закачки герметизирующего состава через клапан обсадной колонны было повышено давление до 70 кгс/см² в кольцевом пространстве, чтобы активировать операцию герметизации в месте утечки. Затем место утечки оставили под давлением 175 кгс/см² для отверждения в течение 80 часов.

Подобный процесс герметизации оказался успешным и надежным решением долгосрочного ремонта оборудования, устранения утечки и обеспечения целостности скважины. Правильно подобранный тампонажный состав не только исключил дорогостоящие затраты на капитальный ремонт (>10 миллионов долларов), но и позволил найти быстрое решение проблемы, позволив в кратчайшие сроки запустить скважину в эксплуатацию с более высокой производительностью (~ 1000 баррелей в сутки). Последующие 6 месяцев после ремонта скважина успешно работала на газлифте [35].

В работе [36] исследовался продуктивный пласт Таримского нефтегазоносного бассейна в Китае, который характеризуется серьезной неоднородностью и сложной тектоникой. Он высокотемпературен (150 °C), пластовая вода сильно минерализована (240000 мг/л). Здесь часто случаются отказы добывающих или нагнетательных скважин. В процессе длительного срока эксплуатации коррозионная перфорация, деформация и повреждения обсадных колонн в зацементированных и нецементированных интервалах вызвали вынос песка, прорывы воды и утечки из пласта, что серьезно повлияло на работу добывающих и нагнетательных скважин, ограничило применение производственных технологий, усложнило капитальный ремонт скважин. К концу 2017 года в 160 нефтегазовых скважинах возникли отказы обсадных труб.

В рамках решения проблемы ликвидации скважинных нарушений на высокотемпературных пластах нефтяного месторождения Таримского

бассейна был синтезирован химический закупоривающий агент «LTDD» для ремонта обсадных труб сверхглубоких скважин. Синтезированный закупоривающий агент по своей основе состоял из термостойкого и солеустойчивого соединения, активного наполнителя и волоконно-гелевого элемента. В процентном соотношении в состав закупоривающего агента «LTDD» [36] входили: гелевая основа (40–50%), суспензированный материал (10–15%), наполнитель (5–10%), армирующий агент (10–15%), упрочняющий агент (5–10%), поддерживающий структуру материал (10–15%), прочие добавки (5–10%).

В качестве натурального объекта исследования был использован пласт на глубине более 6000 м с пластовым давлением 52 МПа, пластовой температурой около 150 °С и минерализацией пластовой воды 240 г/л CaCl_2 . По состоянию на 31 декабря 2017 года было обработано 105 скважин с повреждениями обсадных труб, успешность тампонажных операций составила 90.11%.

По данным лабораторных и полевых исследований [36] новый закупоривающий агент имеет время загустевания более 480 минут, способен выдерживать давление более 35 МПа, обладает термостойкостью при 180 °С и невосприимчив к солености более 270 г/л. На основе механизма химического закупоривания разработанная рецептура высокопрочного тампонажного состава помогла решить многие возникшие на месторождении проблемы.

Важно заметить, что при закачке в поглощающий интервал тампонажный раствор может подвергаться влиянию негативных факторов, в частности, растворяться под действием агрессивных пластовых флюидов и терять свои механико-физические характеристики. В качестве альтернативы традиционным изоляционным технологиям борьбы с интенсивными поглощениями вплоть до катастрофических отечественными авторами А.В. Самсыкиным и др. [2] предложен облегченный высокопористый цементно-пенный тампонажный состав (ЦПС) с системой замкнутых пор плотностью 800–1200 кг/м³. В качестве вяжущей основы использовались бездобавочный портландцемент для низких и нормальных температур и высокосульфатостойкий тампонажный портландцемент. Уменьшение плотности состава достигалось за счет пенной системы на основе пенообразователя «МП».

Для повышения предела прочности на изгиб образцов в рецептуру ЦПС были также добавлены асбест и стекловолокно в волокнистой форме массовой концентрацией от 0.1 до 1 %. Однако лабораторные испытания на прорыв газа показали предрасположенность образцов ЦПС к развитию открытых трещин и сквозных каналов, что снижало изоляционную способность разрабатываемого тампонажного материала. Поэтому повышение изоляционной способности ЦПС было принято осуществлять за счет применения в его рецептуре высокомолекулярного полимерного соединения, обеспечивающего требуемые

физико-механические и структурно-прочностные свойства облегченного тампонажного камня [2].

В качестве подходящей полимерной добавки при подготовке лабораторных исследований из более чем 10 полимерных добавок и наполнителей был выбран сополимер акриламида и диаллилдиметиламмоний хлорида (ССАиДХ), который в гидрофобном состоянии представляет собой белый пластичный частично сшитый полимерный агент с макромолекулами размером 0.15–0.42 мкм (15%) и 0.028 мкм (85%). ССАиДХ способен при поглощении воды и водных растворов увеличивать первоначальную массу от 100 до 1000 раз и удерживать их в своей структуре даже при воздействии определенных давлений. Данный реагент в гидрофильном состоянии легко растворяется в водных средах, образуя желеподобную суспензию, одновременно устойчив к повышенным температурам (до 250 °С), обладает низкой вязкостью, соизмеримой с вязкостью воды, что позволяет ему проникать в труднодоступные трещины [2].

Для лабораторных исследований реагент ССАиДХ использовался как в гидрофобном, так и в гидрофильном состояниях массовой концентрацией 0.2–0.5 %. Время ожидания затвердения цемента (ОЗЦ) составляло 7 суток. Результаты лабораторных испытаний [2] образцов ЦПС, содержащих полимерную добавку в комплексном виде (гидрофильное + гидрофобное состояние), подтвердил наличие эффекта регенерации образцов. У образцов ЦПС, содержащих композицию полимера в гидрофильном (0.3 %) и гидрофобном (0.35 %) состояниях, после 18 ч эксперимента отмечено 100%-ное восстановление первоначальной герметичности и целостности структуры. Полученные результаты позволяют предположить, что полимерная композиция, содержащаяся в ЦПС, обеспечила синергетический эффект, позволивший устранить разрушение цементного камня, возникшее после динамического воздействия. Подобный тампонажный состав, по рекомендациям авторов, подходит для проведения мероприятий по устранению зон поглощений, а также при цементировании скважин с использованием облегченных тампонажных составов.

В научной литературе широко обсуждается использование неорганических наноматериалов, таких как нанокремнезем, магнитные частицы и др. для наполнения объемного геля с целью улучшения его свойств. Другие инертные материалы, такие как натрий-монтмориллонит, угольная зола и волокна также используются в качестве наполнителей для разработки различных функциональных гелей [31].

В статье P.Patil и R. Kalgaonkar [37] представлен новый экологичный состав для герметизации скважин, состоящий из двух компонентов – коллоидного кремнезема (жидкого кремнезема) и активатора. Нанокремнезем является стабильной водной дисперсной фазой дискретных непористых частиц аморфного диоксида кремния

(SiO_2), который хорошо вступает в реакцию гелеобразования. А в качестве активаторов использовались три различных хелатирующих агента, нетоксичных и биоразлагаемых. Нанокремнезем с размером частиц в диапазоне от 4 до 100 нм по результатам сравнительного анализа обладал отличной прокачиваемостью в пластах с проницаемостью всего 1 мД.

По результатам авторского исследования [37], нанокремнеземистая система с активаторами может эффективно предотвращать фильтрацию воды и газа при статической температуре на забое скважины до 150 °С. Процесс гелеобразования активируется температурой пласта и происходит в месте закачки, закупоривая гелем поровое пространство и каналы, эффективно предотвращая фильтрацию воды и газа при температурах от 70 до 150 °С. При этом время гелеобразования можно контролировать, регулируя количество активатора, добавляемого к жидкому нанокремнезему, и изменяя значения pH среды, что обеспечивает предсказуемое и контролируемое время закачки тампонажного состава от нескольких минут до нескольких часов при заданной температуре. Так, определенное при 93 °С время гелеобразования с добавлением 15 мл активаторов составило от 4 до 8 часов. Однако, при более высоких температурах (150 °С) все три активатора показали время гелеобразования порядка 50 мин при одинаковых концентрациях. С добавлением от 5 до 15 мл одного из активаторов при 93 °С время гелеобразования сокращается с 8 до 6 часов. Повышение pH выше 7 приводило к поверхностной ионизации частиц диоксида кремния, что в конечном итоге увеличивало время гелеобразования. Затвердевший гель выглядел как однородное твердое кристаллическое вещество, эффективно заполняющее трещины и поровое пространство.

Таким образом, в целом полимерная регенерация представляет собой инновационный путь самовосстановления тампонажных растворов, а использование суперабсорбирующих полимеров лидирует среди подобных разработок. Однако, одним из основных недостатков модификаций цементных материалов суперабсорбирующими полимерами является тот факт, что для набухания полимера и закрытия трещины требуется приток воды или других флюидов, что может представлять собой неблагоприятное условие для инфраструктуры нефтяных и газовых скважин, поскольку коррозия обсадных труб (стволов скважин) может вызывать более серьезные проблемы нарушения целостности.

Принимая все сказанное во внимание, исследовательский коллектив B.R. Reddy и др. [38] представил итоги экспериментальных работ по изучению нефтепромысловых цементных композиций, способных к самовосстановлению трещин вне зависимости от контакта с жидкостью (водой или нефтью). В качестве активных добавок для исследований были выбраны эластомерные

материалы, которые обладали подходящими химическими и функциональными возможностями (за счёт их химической модификации в пользу большего содержания анионных групп) для прочного схватывания с цементом и металлическими поверхностями. Исследуемые модифицированные эластомеры также либо обладали низкими температурами плавления (как в случае полукристаллических полимеров), либо низкими температурами стеклования (как в случае аморфных полимеров).

Методы испытаний включали тесты на статическое термическое восстановление, измерения механических свойств после самовосстановления и измерения расхода жидкости через образцы цемента с трещинами. Результаты испытаний цементных композиций [38], содержащих новый класс эластомерных добавок, показали, что низкая вязкость или текучесть эластомеров при температуре испытания и способность связываться с цементируемыми поверхностями являются двумя ключевыми факторами их эффективности. Также эластомеры были признаны эффективными для термического восстановления треснувших участков цемента с частичным сохранением механических свойств и полным предотвращением потока флюидов через нарушенные образцы цемента.

Результаты экспериментальных исследований [38] свойств подобного типа тампонажных материалов позволяют выделить следующие характеристики:

- процесс самовосстановления матрицы образцов в отсутствии жидкости протекает достаточно быстро и завершается через 1-3 дня при температуре 90 °С;
- механизмы самовосстановления могут иметь место (протекать) в присутствии неводных углеводородных жидкостей, хотя сама технология самовосстановления не основана на набухании добавок в цементе;
- включение эластомерных материалов в цементный раствор препятствует прорыву жидкости через трещины, не требуя водных или неводных флюидов для активации их восстанавливающей функции;
- эластомерные добавки действуют не только как самовосстанавливающие материалы, но также как агенты, модифицирующие механические свойства цемента, что дает двойную выгоду при проектировании цементных растворов для эффективной зональной изоляции в течение всего срока эксплуатации скважины;
- включение эластомерных материалов в цементные растворы может обеспечить дополнительный уровень защиты от разрушения цементных композиций в течение срока эксплуатации скважины, а их рецептура и реологические свойства отвечают мировым стандартам методов проектирования, перемешивания и размещения цементного раствора.

Несмотря на большой прогресс в разработке рецептур подобных модифицированных ком-

позитных составов сдерживающим фактором использования полимерных материалов и гелей на их основе может служить то обстоятельство, что они имеют ограниченное применение в высокотемпературных средах из-за термической деструкции полимеров [6].

Для таких случаев альтернативными тапонажными материалами могут выступать термореактивные полимеры (смолы) [5]. По сути, это жидкости, не содержащие частиц, которые при отверждении превращаются в непроницаемый материал. Процесс отверждения активируется температурой или происходит при заранее определенной температуре. Кроме того, их вязкость и плотность можно регулировать для различных применений путем добавления частиц смолы. Смолы использовались в качестве закупоривающего материала в Северном море и в Мексиканском заливе. Что касается долговечности, лабораторные испытания показали некоторую потерю прочности в таких скважинных средах, как сырая нефть и H_2S [5]. Другие области применения смол – восстановление зональной изоляции в кольцевом пространстве между двумя обсадными колоннами, а также устранение протечек в обсадной колонне, ремонтные работы через обсадную колонну.

Рассматривая проблему применимости полимерных модификаций и изоляционных композитов для высокотемпературных условий, группа ученых под руководством M.I. Childers из Тихоокеанской северо-западной национальной лаборатории и Национальной лаборатории энергетических технологий США [11] разработала первый модифицированный полимером самовосстанавливающийся цемент, подходящий для высокотемпературных геотермальных скважин. Материал состоит из термостойких самовосстанавливающихся термореактивных эпоксидов, равномерно распределенных в цементе класса «Н». Полученные композиты «полимер-цемент» показали многократную способность к самовосстановлению, улучшенные когезионные, реологические и механические свойства (более высокую пластичность), подходящие для геотермальных условий. В качестве одной из главных составляющих использовались термореактивные эпоксидные смолы с дисульфидными связями в основной цепи мономера и многофункциональные тиоловые сшивающие агенты, которые самовосстанавливаются за счет обратимых взаимодействий. Внутренний механизм регенерации протекает через реакцию замещения свободной тиолатной группы дисульфидом с образованием новой дисульфидной группы и свободного тиола. Модифицированный цемент на полимерной основе показал высокую термическую стабильность (до 350 °C) и значительное уменьшение проницаемости (до 87%) после самовосстановления механически образованных трещин размером до 0.5 мм. Также в экспериментах было продемонстрировано, что модифицированные полимером образцы цемента обладают способностью к самовосстановлению в течение нескольких циклов в одном и том же месте. Благодаря своей высокой

термостойкости и способности к многократному самовосстановлению эти материалы представляют собой превосходную альтернативу для подземных скважинных операций [6, 11].

Наконец, отдельными видами цемента с эффектом самовосстановления можно назвать **самовосстанавливающиеся бактериальные цементы** [39–41]. Процесс самовосстановления или закрытия трещин происходит здесь в основном в результате осаждения карбоната кальция (из ионов кальция и карбоната) микроорганизмами.

Всесторонний обзор [42] способностей бактерий активировать цементные составы к самовосстановлению говорит о продуктивной синергии микробной биотехнологии и геотехнической инженерии в рамках разработок для нефтегазовой промышленности. Технологии и различные методы микробной биотехнологии определяют широту её возможностей применительно к скважинному цементированию. Она обладает огромным потенциалом, являясь рентабельной и экологически чистой. Фактически микробиологический цемент может производиться в промышленных масштабах с меньшими затратами по сравнению с традиционным цементом.

Привлекательность бактериального восстановления видится ещё в том, что используемые в составе цемента микроорганизмы способны выживать в очень широком диапазоне кислотности и солености сред, выдерживать экстремальное давление, успешно существовать в условиях экстремально высоких и низких температур [42].

Сам процесс регенерации бактериальных цементов происходит по следующему механизму [42]: образование трещин выводит бактериальные клетки из состояния сна, бактерии в качестве продуктов метаболизма генерируют субстраты и осаждают кальцит, в результате чего трещины закупориваются. Как только трещины полностью закрыты, бактерии переходят в исходный режим сна. Было подтверждено, что цемент, восстановленный бактериями, становится прочнее традиционного цемента.

В рамках рассмотрения применимости бактериальных цементов [6, 39–41], были изучены различные типы (семейства) бактерий, различные подходы к внедрению бактерий в цементные материалы, а также метаболические процессы работы различных бактерий, инициирующих восстановление трещин в цементе. Создание подобного вида «живых» растворов имеет свои особенности и ограничения. Так, бактерии должны быть алкафильными, чтобы выжить в цементных средах с pH от 11 до 13. Необходимо использовать эффективный транспортный механизм (частицы глины, гранулированные частицы активированного угля или микрокапсулы) для переноса, защиты и обеспечения выживания бактерий во время перемешивания и размещения бетона. Еще одно ограничение, с которым сталкиваются исследователи – продолжительность жизни бактерий, которая связана с наличием или отсутствием приемлемых диапазонов температур, химических условий (агрессивных

химических сред), определенного газового состава (доступность кислорода для некоторых видов). Всё это может напрямую или косвенно влиять на метаболические механизмы и в целом на их жизнедеятельность. К тому же отмечается, что скорость «заживления» трещин подобными механизмами может затянуться на несколько недель или даже месяцев в зависимости от размера трещины.

Несмотря на возникающие противоречия, микробиологическое восстановление микротрещин бетона и цемента уже широко применяется в различных инженерных областях, начиная от строительных материалов, подземной закачки CO_2 и заканчивая регенерацией металлоконструкций. Однако подобная технология в нефтегазовой области пока не так распространена. Обширная работа в данной области исследований направлена в данный момент на разработку различных химических составов для стимулирования микробиологических процессов самовосстановления цемента применительно к нефтегазовой индустрии.

Среди альтернативных материалов с эффектом регенерации традиционным цементным раствором и их модификациям для заканчивания и ликвидации нефтяных и газовых скважин можно выделить концентрированный бентонит [43, 44].

В отличие от цемента, который имеет тенденцию к усадке и растрескиванию при сейсмической активности, ползучести пласта или активного движения флюидов, бентонит более устойчив. Лабораторные испытания данного агента также подтвердили, что геометрия бентонитовой пробки влияет на содержание жидкости, что, в свою очередь, влияет на прочность пробки за счет роста давления набухания во время гидратации [43, 44].

В лабораторных экспериментах [43, 44] были оценены эффекты влияния солености, динамического потока флюидов, эффекты присутствия нефти, пара, а также сероводорода на гидратацию бентонитовых конкреций. Было подтверждено, что конкреции бентонита могут гидратироваться в присутствии нефти, проточной воды, пара и сероводорода, а концентрированный бентонит самовосстанавливается при появлении трещин, что является выгодным преимуществом при подборе тампонажных смесей.

С 1997 года промышленностью, правительственными агентствами и исследовательскими учреждениями (под руководством компанией Chevron) было проведено несколько десятков успешных полевых испытаний в рамках изучения эффективности использования гидратированного бентонита в качестве герметизирующего материала для операций по закупориванию и ликвидации нефтяных и газовых скважин. Описаны успешные полевые испытания герметизации скважин в Калифорнии, Техасе, Оклахоме, Нью-Мексико, Вайоминге, Западной Австралии и Квинсленде. Это способствовало пересмотру и изменению нескольких нормативных документов по заканчиванию и ликвидации скважин в США, что позволило бентониту заменить цемент в качестве заку-

поривающего агента в некоторых штатах [43–45].

J. Clark и B. Salsbury [45] описали использование бентонитовых конкреций («Zonite») для закупоривания тестовой скважины на месторождении острова Барроу в Западной Австралии. Примерно за 5 часов была установлена 65-метровая бентонитовая пробка на зону перфорации 850-метровой скважины. Затраты на закупоривание бентонитом оценены в 16500 долларов США по сравнению с 37500 долларами при использовании традиционного цемента. Время закупоривания заняло 39 человеко-часов с бентонитом по сравнению с 60 человеко-часами с цементом. Пробка была испытана давлением до 52 кгс/см².

Результаты и обсуждение

В рамках предложенной в [46] методологии проведения операций ремонта, заканчивания и ликвидации скважин тампонажными составами была предложена идея разработки и использования тампонажного состава с управляемыми свойствами (текучестью, прочностью, пластичностью, адгезией) и возможностью повторного разжижения под действием температуры на основе битумов и битумных композитов.

В зависимости от степени агрегирования и пептизации нефтяные битумы образуют различные мицеллярные системы – золи, золи-гели, гели, прекрасно противостоят воздействию различных химических реагентов, водо- и газонепроницаемы, устойчивы к действию различных видов радиации и длительному тепловому воздействию. Именно такие ценные качества битумов в сочетании с низкой стоимостью и массовым производством сделали их незаменимыми во многих областях хозяйства [47, 48].

Будучи веществом аморфным, битум не имеет температуры плавления. Переход от твердого состояния к жидкому характеризуется температурой размягчения, которая обычно определяется по методу «кольца и шара». Твердость битумов оценивается путем измерения пенетрации, а пластичность – растяжимостью (дуктильностью). Битумы нерастворимы в воде, полностью или частично растворимы в бензоле, хлороформе, сероуглероде и др. органических растворителях [47, 48].

Композиционные битумные материалы создаются для повышения их долговечности, а также для улучшения теплофизических, механических и других свойств, используя различные методы: совершенствования технологии производства битумов, модификацию битумов, пластификацию битумов, а также их комбинации. В производстве практикуют смешение битумов; окисление расплавленного битума воздухом, окисление в присутствии хлорида железа или окиси фосфора; введение в битум модифицирующих добавок: наполнителей, пластификаторов, структурообразователей, синтетических полимеров и их смесей и др. [48].

Таким образом, битумы и битумные композиты в условиях, когда имеется исходное сырье и отработана технология их использования, могут высту-

пать весьма эффективным тампонажным материалом. Однако, необходимость дополнительного оборудования для разогрева битумных составов, сама дополнительная операция разогрева делает более сложной организацию работ. Все эти факторы могут ограничивать применение битумных составов.

Несмотря на большой объем данных о свойствах перечисленных битумных материалов, их характеристики в качестве тампонажных материалов, особенно при высоких давлениях, практически не изучены. Это подразумевает необходимость проведения комплексных аналитических и экспериментальных исследований, включая обоснование рекомендаций по подбору рецептуры в зависимости от отличительных черт объекта.

Также требуется проведение исследований по обоснованию в качестве конкретного результата технологии и технических средств для ремонта скважин с применением новых рецептур тампонажных составов, в том числе с управлением их свойствами за счет температурного воздействия, а в дальнейшей перспективе – для герметичного заканчивания и ликвидации скважин.

В рамках исследования конечных параметров подходящей рецептуры тампонажного состава для надежной герметизации и ликвидации скважин авторами видится следующий набор необходимых характеристик:

- герметизирующий агент (тампонажный состав) на основе битумов или битумных композитов должен обладать возможностью застывания (приобретение прочности) в требуемом для герметизации скважин диапазоне давлений и температур (до 25-30 МПа и более, до 60-80 °С и более) и разжижения (приобретение текучести) при тепловом воздействии;

- тампонажный состав должен иметь высокие показатели стойкости основного герметизирующего агента к знакопеременным деформациям без разрушения (нарушения сплошности), устойчивым к эффектам адгезии при контакте с породой и металлической колонной;

- герметизирующий агент должен обладать высокой экранирующей способностью по отношению к утечкам углеводородных флюидов, включая газы;

- тампонажный материал должен сочетать возможность активного контроля и управления применительно к полноте заполнения заколонного пространства при ремонте и заканчивании скважины за счет локального теплового воздействия, регулирования скорости и давления закачки или варьирования состава;

- герметизирующий агент должен обладать спо-

собностью к повторному разжижению (при тепловом воздействии) для извлечения металлической колонны труб при ремонте и/или ликвидации скважины.

Выводы

Резюмируя, главными целями применения тампонажных растворов с большим числом их модификаций и сформированного с помощью их тампонажного камня остаются герметизация заколонного пространства и ликвидация межколонных проявлений, межпластовых перетоков. При ремонте и ликвидации скважин отдельную проблему представляет невозможность полного извлечения обсадной колонны труб, что не позволяет полностью устранять негерметичности в заколонном пространстве. По этой причине тампонажные растворы на этапе приготовления и в состоянии твердения должны иметь необходимые реологические и структурно-механические свойства в связи с теми или иными особенностями горно-геологических условий месторождений и скважин. Поэтому предложить универсальный тампонажный материал для всех задач и условий герметизации, заканчивания скважин не представляется возможным.

Исходя из обзора активно развивающихся исследовательских направлений на роль универсальных тампонажных материалов по обеспечению долговечности цементирования скважин претендуют самовосстанавливающиеся модифицированные цементы, полимерные композиты и тампонажные добавки с самовосстанавливающимися свойствами и эффектами регенерации. Исследователи находятся в поиске приемлемой тампонажной системы, исходя из отечественных реалий развития нефтегазовой отрасли, природных условий разработки, экологических нормативов. Для решения перечисленных проблем в качестве замены традиционным цементным составам предлагается использовать тампонажные составы на основе битумов или битумных композитов с управляемыми реологическими, физико-химическими и механическими свойствами, а также возможностью повторного разжижения под действием температуры для удобного извлечения обсадной колонны труб при ремонте и ликвидации скважин. Несмотря на большой объем данных о перечисленных материалах, их характеристики в качестве тампонажных материалов, особенно при высоких давлениях, практически не изучены. Это подразумевает необходимость проведения дальнейших комплексных аналитических и экспериментальных исследований, включая обоснование рекомендаций по подбору рецептуры в зависимости от характеристик объекта.

Алгебра

1. Guan, Z., Chen, T., Liao, H. (2021). Theory and technology of drilling engineering. Singapore: China University of Petroleum Press and Springer Nature.
2. Samsykin, A. V., Yarmukhametov, I. I., Trofimov, V. E., Agzamov, F. A. (2019). Improving the structural strength and mechanical properties of plugging material. *Oil Industry*, 12, 115-117.
3. Koval'chuk, V. S., Cygel'nyuk, E. YU. (2020). Perspektivy primeneniya uglerodnykh materialov dlya sozdaniya tamponazhnykh rastvorov s uluchshennymi fiziko-mekhanicheskimi svoystvami. *Delovoy zhurnal Neftegaz.RU*, 2(98), 46-49.
4. (2011). Plugging and abandonment of oil and gas wells. Prepared by the Technology Subgroup of the Operations & Environment Task Group. 2-25 Well Plugging and Abandonment Paper (npc.org). *Working Document of the NPC North American Resource Development Study*.
5. Vrålstad, T., Saasen, A., Fjær, E., et al. (2019). Plug & abandonment of offshore wells: ensuring long-term well integrity and cost-efficiency. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 173, 478-491.
6. Fernandez, C. A., Correa, M., Nguyen, M. T., et al. (2021). Progress and challenges in self-healing cementitious materials. *Journal of Materials Science*, 56, 201-230.
7. Salehi, S., Ezeakacha, C. P., Khattak, M. J. (2017, March). Geopolymer cements: how can you plug and abandon a well with new class of cheap efficient sealing materials. SPE-185106-MS. In: *SPE Oklahoma City Oil and Gas Symposium. Society of Petroleum Engineers*.
8. Duxson, P., Provis, J. L., Lukey, G. C., et al. (2005). Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A*, 269(1-3), 47-58.
9. Khalifeh, M., Saasen, A., Hodne, H., Vralstad, T. (2013, May). Techniques and materials for North Sea plug and abandonment operations. SPE-23915-MS. In: *Offshore Technology Conference. Society of Petroleum Engineers*
10. Ahn, T. H., Kishi, T. (2010). Crack self-healing behavior of cementitious composites incorporating various mineral admixtures. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 8(2), 171-186.
11. Childers, M. I., Nguyen, M.-T., Rod, K. A., et al. (2017). Polymer-cement composites with self-healing ability for geothermal and fossil energy applications. *Chemistry of Materials*, 29(11), 4708-4718.
12. Zhengwu, J., Li, W., Zhengzheng, Y., Zhenghong, Y. (2014). Self-healing of cracks in concrete with various crystalline mineral additives in underground environment. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 29(5), 938-944.
13. Nasvi, M., Ranjith, P., Sanjayan, J. (2012, June). Comparison of mechanical behaviors of geopolymer and class g cement as well cement at different curing temperatures for geological sequestration of carbon dioxide. ARMA 2012-232. In: *46th U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*.
14. Salehi, S., Ali, N., Khattak, M. J., Rizvi, H. (2016, September). Geopolymer composites as efficient and economical plugging materials in peanuts price oil market. SPE-181426-MS. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers*.
15. Yıldırım, G., Khiavi, A. H., Yeşilmen, S., Şahmaran, M. (2018). Self-healing performance of aged cementitious composites. *Cement & Concrete Composites*, 87, 172-186.
16. Sahmaran, M., Yildirim, G., Erdem, T. K. (2013). Self-healing capability of cementitious composites incorporating different supplementary cementitious materials. *Cement & Concrete Composites*, 35(1), 89-101.
17. Yan, P., Zhou, Y., Yang, Z., et al. (2007). Microstructure formation and degradation mechanism of cementitious plugging agent slurries. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 22, 61-65.
18. Luo, M., Bai, J., Jing, K., et al. (2021). Self-healing of early-age cracks in cement mortars with artificial functional aggregates. *Construction and Building Materials*, 272, 121846.
19. Araújo, M., Chatrabhuti, S., Gurdebeke, S., et al. (2018). Poly(methyl methacrylate) capsules as an alternative to the "proof-of-concept" glass capsules used in self-healing concrete. *Cement and Concrete Composites*, 89, 260-271.
20. Yang, Z., Hollar, J., He, X., Shi, X. (2011). A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules. *Cement and Concrete Composites*, 33(4), 506-512.
21. Van Tittelboom, K., De Belie, N., Van Loo, D., Jacobs, P. (2011). Self-healing efficiency of cementitious materials containing tubular capsules filled with healing agent. *Cement and Concrete Composites*, 33(4), 497-505.
22. Thao, T. D. P. (2011). Quasi-brittle self-healing materials: numerical modelling and applications in civil engineering. Ph.D. dissertation. Singapore: National University of Singapore.
23. Yuan, B., Yang, Y., Wang, Y., Zhang, K. (2017). Self-healing efficiency of EVA-modified cement for hydraulic fracturing wells. *Construction and Building Materials*, 146, 563-570.
24. Abdulfarraj, M., Imqam, A. (2020). The potential of using micro-sized crosslinked polymer gel to remediate water leakage in cement sheaths. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10, 871-881.
25. Hu, M., Guo, J. (2019). Application of ion-responsive hydrogel in self-healing of oil well cement sheath. In: *Proceedings of the International Petroleum and Petrochemical Technology Conference. IPPTC 2019. Singapore: Springer*.

26. Lu, Z., Kong, X., Yang, R., et al. (2016). Oil swellable polymer modified cement paste: Expansion and crack healing upon oil absorption. *Construction and Building Materials*, 114, 98-108.
27. Zhang, R., Mao, X., Zhao, Z. (2019). Synthesis of oil-swelling material and evaluation of its self-healing effect in cement paste. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 58(6), 618-629.
28. Cavanagh, P. H., Johnson, C. R., Le Roy-Delage, et al. (2007, February). Self-healing cement – novel technology to achieve leak-free wells. SPE-105781-MS. In: *SPE/IADC Drilling Conference. Society of Petroleum Engineers*.
29. Roth, J., Reeves, C., Johnson, C. R., et al. (2008, March). Innovative hydraulic isolation material preserves well integrity. SPE-112715-MS. In: *IADC/SPE Drilling Conference. Society of Petroleum Engineers*.
30. Taoutaou, S., Vargas Bermea, J.A., Bonomi, P., et al. (2011, November). Avoiding sustained casing pressure in gas wells using self healing cement. IPTC-14279-MS. In: *International Petroleum Technology Conference. Society of Petroleum Engineers*.
31. Jia, H., Chen, H., Zhao, J.-Z. (2020). Development of a highly elastic composite gel through novel intercalated crosslinking method for wellbore temporary plugging in high-temperature reservoirs. *SPE Journal*, 25, 2853–2866.
32. Soliman, A. H., Fathallah, M. O., Tobeh, S. M., et al. (2015, October). A cross link polymer sealant for curing severe lost circulation events in fractured limestone formations. SPE-176533-MS. In: *SPE Russian Petroleum Technology Conference. Society of Petroleum Engineers*.
33. Ziad, A. B., Gromakovskii, D., Al-Sagr, A., et al. (2016, February). First successful application of temporary gel plug replacing calcium carbonate chips to isolate depleted reservoir, case study from Saudi Arabia gas field. SPE-178986-MS. In: *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control. Society of Petroleum Engineers*.
34. Al-Ghazal, M., Abel, J. T., Al-Saihati, A., et al. (2012, April). First successful deployment of a cost-effective chemical plug to stimulate selectively using CT in Saudi Arabia gas fields—a case history. SPE-160837-MS. In: *SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition. Society of Petroleum Engineers*.
35. Singh, A. K., Patil, B., Kishore, K., et al. (2015, April). Casing leak investigation & successful repair by application of pressure activated liquid sealant in a newly completed well in offshore environment—a case study. SPE-173826-MS. In: *SPE Bergen One Day Seminar. Society of Petroleum Engineers*.
36. Meng, X., Pan, Z., Chen, D., et al. (2019, March). Study and field application of new agent for casing repair in high temperature and high salinity reservoir. IPTC-19553-MS. In: *11th International Petroleum Technology Conference. Society of Petroleum Engineers*.
37. Patil, P., Kalgaonkar, R. (2012, June). Environmentally acceptable compositions comprising nanomaterials for plugging and sealing subterranean formations. SPE-154917-MS. In: *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers*.
38. Reddy, B. R., Liang, F., Fitzgerald, R. (2010). Self-healing cements that heal without dependence on fluid contact: a laboratory study. *SPE Drilling and Completion*, 25, 309–313.
39. Pei, R., Liu, J., Wang, S. (2015). Use of bacterial cell walls as a viscosity-modifying admixture of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 55, 186-195.
40. Palin, D., Wiktor, V., Jonkers, H. M. (2017). A bacteria-based self-healing cementitious composite for application in low-temperature marine environments. *Biomimetics*, 2(3), 2030013.
41. Jonkers, H. M., Thijssen, A., Muyzer, G., et al. (2010). Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete. *Ecological Engineering*, 36, 230-235.
42. Noshi, C. I., Schubert, J. J. (2018, September). Self-healing biocement and its potential applications in cementing and sand-consolidation jobs: a review targeted at the oil and gas industry. SPE-191778-MS. In: *SPE Liquids-Rich Basins Conference. Society of Petroleum Engineers*.
43. Towler, B. F., Firouzi, M., MortezaPour, A., Hywel-Evans, P. D. (2015, November). Plugging CSG wells with bentonite: review and preliminary lab results. SPE-176987-MS. In: *SPE Asia Pacific Unconventional Resources Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers*.
44. Towler, B. F., Firouzi, M., Holl, H.-G., et al. (2016, October). Field trials of plugging oil and gas wells with hydrated bentonite. SPE-182199-MS. In: *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers*.
45. Clark, J., Salsbury, B. (2003). Well abandonment using highly compressed sodium bentonite – an Australian case study. SPE-80592-MS. In: *SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference. Society of Petroleum Engineers*.
46. Zakirov, S. N., Zakirov, E. S., Indrupsky, I. M., et al. (2019). Outdated technologies of oil and gas production as a source of new ecological cataclysms. *Ekologicheskii VEstnik Rossii*, 8/2019, 20-25.
47. Yartsev, V. P., Erofeev, A.V. (2014). Operational properties and durability of bitumen-polymer composites. *Tambov: FGBOU VPO «TSTU»*.
48. Pechenyi, B. G., Karakuts, V. N., Telyashev, G. G. (1992). Bitumen polymer compositions. *Moscow: JSC «Tsniiteneftekhim»*.

Обзор исследований по созданию тампонажных составов с управляемыми реологическими свойствами и возможностью восстановления текучести для заканчивания, ремонта и ликвидации нефтегазовых скважин

Д.С. Климов, С.С. Остапчук, Э.С. Закиров
Институт проблем нефти и газа
Российской академии наук, Москва, Россия

Реферат

Основная цель цементирования нефтяных и газовых скважин – зональная изоляция вскрытых стволом скважины пластов. В течение всего срока службы скважины между разрабатываемыми пластами и поверхностью не должно происходить неуправляемого гидравлического сообщения, независимо от состава и вида флюида (вода, нефть или газ). В процессе эксплуатации скважины, помимо постоянных статических, обсадная колонна и цементный камень испытывают также различные динамические нагрузки. В статье представлен актуальный обзор экспериментальных исследований по модифицированию тампонажных составов и цементных композитов, способных к автономному самовосстановлению за счет введения различных добавок и наноматериалов. Подобные технологии модификации существенно повышают герметичность и устойчивость цемента к воздействию динамических нагрузок, целостность цементного камня. В качестве замены традиционных цементных растворов авторами предлагается создание тампонажных составов с управляемыми физико-механическими свойствами и возможностью их повторного разжижения под действием температуры на основе битумов или битумных композитов.

Ключевые слова: герметизация и ликвидация скважин; самовосстанавливающиеся материалы; автономное самовосстановление; долговечность крепи; герметичность цементного кольца; самовосстанавливающийся цемент; битумы и битумные композиты.

Neft və qaz quyularının tamamlanması, təmiri və ləğvi üçün idarə olunan reoloji xassələrə malik və axıcılığının bərpa olunmasının mümkün olduğu tamponaj tərkiblərin yaradılması üzrə aparılan tədqiqatların icmalı

D.S. Klimov, S.S. Ostapçuk, E.S. Zakirov
Rusiya Elmlər Akademiyasının
Neft və Qaz Problemləri İnstitutu, Moskva, Rusiya

Xülasə

Neft və qaz quyularının sementlənməsinin əsas məqsədi quyuların lüləsi ilə açılmış layların zonal izolyasiyasıdır. Quyuların bütün istismar müddəti ərzində flüid (su, neft və ya qaz) tərkibindən və növündən asılı olmayaraq, işlənmiş laylar ilə səth arasında idarə olunan hidravlik əlaqə baş verməməlidir. Quyuların istismarı prosesində qoruyucu kəmərlər və sement daşı daimi statikdən əlavə, müxtəlif dinamik yüklərə də məruz qalır. Məqalədə müxtəlif əlavələrin və nanomaterialların tətbiqi hesabına avtonom özünü bərpa etmək qabiliyyətinə malik tamponaj tərkiblərin və sement kompozitlərinin modifikasiyası üzrə eksperimental tədqiqatların aktual icmalı təqdim olunur. Bu cür modifikasiya texnologiyaları sementin hermetikliyini və dinamik yüklərin təsirinə qarşı dayanıqlığını, sement daşının tamlığını əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Ənənəvi sement məhlulların əvəzinə müəlliflər tərəfindən idarə olunan fiziki-mexaniki xassələrə malik və bitum və ya bitumlu kompozitlər əsasında temperaturun təsiri altında yenidən mayələşdirilməsinin mümkün olduğu tamponaj tərkiblərin yaradılması təklif olunur.

Açar sözlər: quyuların germetikləşməsi və ləğvi; özünü bərpa edən materiallar; avtonom özünü bərpa; bərkimənin uzunmüddətliliyi; sement halqasının germetikliyi; özünü bərpa edən sement; bitum və bitumlu kompozitlər.