

## Исследование коррозионной стойкости тампонажного камня в магниезальных агрессивных средах

Ф.А. Агзамов\*, А.Н. Махмутов, Э.Ф. Токунова  
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Одной из главных задач при строительстве нефтяных и газовых скважин является обеспечение высокого качества крепления скважин. Особенно сложно это получить в скважинах, в разрезах которых имеются соленосные толщи. Из солей наиболее опасными являются магниезальные, которые могут привести к разрушению цементного камня на основе портландцемента в течение нескольких месяцев.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований по изучению коррозии портландцементного камня в агрессивных магниезальных средах. В качестве количественных показателей, отражающих степень повреждения камня, приняты толщина поврежденного слоя и коэффициент стойкости камня, характеризуемый отношением предела прочности на сжатие или изгиб образцов камня после пребывания в агрессивной среде к прочности контрольных образцов в одинаковые сроки твердения. Проведена оценка коррозионной стойкости цементного камня по отношению к магниезальной агрессивной среде через 8 недель пребывания в среде с постоянной концентрацией  $MgCl_2$ . Исследовано влияние концентрации  $MgCl_2$  на механизм коррозии цементного камня. Предложено использование добавки палыгорскита и снижение водоцементного отношения для уменьшения пористости тампонажного камня и снижения скорости коррозионного поражения. Рассмотрена кинетика и основные факторы, влияющие на процесс коррозии, и проведен рентгеноструктурный анализ продуктов коррозии и непораженного цементного камня.

**Ключевые слова:** магниезальная коррозия, портландцементный камень, коррозионная стойкость, бишофит, глубина коррозии, палыгорскит

**Для цитирования:** Агзамов Ф.А., Махмутов А.Н., Токунова Э.Ф. (2019). Исследование коррозионной стойкости тампонажного камня в магниезальных агрессивных средах. *Георесурсы*, 21(3), с. 73-78. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.73-78>

Расширение зоны буровых работ привело к разработке значительного количества месторождений, в разрезе которых имеются пласты, представленные твердыми магниезальными солями или растворами этих солей, снижающих целостность крепи скважины (Агзамов, Измухамбетов, 2005; Толкачев и др., 2010; Кравец и др., 1979).

Мощность магниезальных соленосных отложений меняется от нескольких до тысячи метров (Технология проводки..., 1989; Журавлев, 1972). Количество и состав солей в пластах в каждом отдельном районе колеблется в широких пределах. Обычно соленосные отложения представлены бишофитом ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), карналлитом ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), кизеритом ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) и эпсомитом ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Температура соляных пластов в некоторых регионах достигает  $160^\circ C$ , что усиливает агрессивность солей (Мухин и др., 1976).

В отложениях солей часто встречаются рапопроявляющие пласты с аномально высокими давлениями, состоящие из насыщенного солевого раствора и содержащие хлориды, сульфаты кальция, магния, натрия и калия и другие соли. Как правило, наличие в разрезе магниезальных солей создает серьезные осложнения при креплении скважин, проявляющиеся в увеличении диаметра скважины, образовании зазоров между цементным кольцом и стенкой скважины, пластическом течении солей, загустевании тампонажного раствора, увеличении давления

на цементировочной головке, разрушении тампонажного камня, межпластовых перетоках и росте обводненности скважинной продукции, смятии промежуточных или эксплуатационных колонн, преждевременной коррозии обсадных колонн и др. (Мухин и др., 1976; Ахмадеев, Данюшевский, 1981; Данюшевский и др., 1987).

В скважинах, зацементированных портландцементом, коррозия обсадных труб, как правило, наблюдается в местах отсутствия тампонажного камня, поскольку портландцемент, имея высокий pH (более 12,0), обеспечивает образование на поверхности металла защитной пассивационной пленки (Максутов и др., 1970; Загиров, 1982; Толкачев и др., 2013). Следует отметить, что при строительстве скважин в зависимости от толщины агрессивно активных участков используются различные виды тампонажных материалов.

Для крепления интервалов, представленных магниезальными солями, применяются магниезальные цементы, затворяемые водными растворами магниезальных солей (Толкачев и др., 2010; Трупаков, 1956), эффективность которых подтверждена практикой. В тоже время, водные растворы магниезальных солей и магниезальные цементы имеют низкий pH (менее 7), и поэтому обсадные колонны в этих условиях требуют дополнительной защиты (Толкачев и др., 2013).

При наличии в разрезе скважины отдельных пластов и пропластков, содержащих растворенные соли магния, нет практики применения технологии индивидуального цементирования указанных зон, и, как правило, проводится цементирование по всему интервалу открытого

\* Ответственный автор: Фарит Акрамович Агзамов  
E-mail: [faritag@yandex.ru](mailto:faritag@yandex.ru)

© 2019 Коллектив авторов

ствола тампонажным портландцементом, который являясь наиболее слабым звеном в крепи скважины может разрушаться из-за магнезиальной коррозии.

Поэтому, несмотря на опасность магнезиальной коррозии по отношению к портландцементу, даже при небольших концентрациях катиона  $Mg^{2+}$ , достаточно большое количество скважин в этих условиях цементируется именно этим тампонажным материалом.

Основным агрессивным компонентом при коррозии цементного камня, контактирующего с солями магния или их водными растворами, является катион магния. В результате химических реакций компонентов агрессивной среды с продуктами гидратации цемента, и в первую очередь с гидроксидом кальция, находящимся в поровой жидкости, образуются продукты реакции, которые либо выносятся из цементного камня в результате диффузии, либо, выпадая в осадок, остаются в его порах. Накопление и кристаллизация малорастворимых продуктов реакции, создавая внутренние напряжения, могут привести к повреждению структуры цементного камня.

В работах строителей, достигших наибольших успехов в исследовании коррозии бетонов и цементов, процессы коррозии портландцемента классифицируются на несколько видов (Кинд, 1955; Москвин и др., 1980; Бабушкин, Ратинова, 1968; Рахимбаев и др., 2012; Рахимбаев, Тольпина, 2015; Рахимбаев, 2012).

Коррозия первого вида связана с постепенным гидролизом продуктов гидратации цементов и выщелачиванием гидроксида кальция. Убыль гидроксида кальция нарушает устойчивость продуктов твердения цементного камня, приводя к их последующему гидролизу и растворению. В скважинных условиях данный вид коррозии, характерен для нагнетательных скважин.

Коррозия второго вида отличается тем, что в поверхностных слоях цементного камня, соприкасающихся с агрессивной средой, идет интенсивное разрушение структурных элементов гидратированного цементного камня. При этом процесс разрушения поверхностных слоев может быть полным при сохранении неповрежденного камня в прилегающих слоях. Этот вид характерен для взаимодействия цементного камня с кислыми средами. В скважинных условиях это наблюдается при действии растворенного сероводорода или уголекислоты на крепь скважины (Кинд, 1955; Бабушкин, Ратинова, 1968; Агзамов и др., 2011).

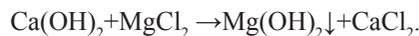
Третий вид коррозии характерен тем, что в порах и капиллярах цементного камня накапливаются кристаллические продукты, являющиеся результатом химических реакций агрессивной среды с составными частями цементного камня. Рост и накопление продуктов коррозии может привести к развитию растягивающих напряжений на стенке пор и разрушить структурные элементы камня. Одним из признаков данного вида коррозии является разрушение камня с увеличением объема, которому предшествует ускоренный, по сравнению с контрольными образцами, рост прочности. В скважинных условиях данный вид коррозии может наблюдаться при действии на цементный камень сульфатных сред, или газообразного сероводорода (Бабушкин, Ратинова, 1968; Агзамов и др., 2011).

Поражение цементного камня, вызываемого  $MgSO_4$ , по данным (Кинд, 1955), при небольших концентрациях соли в воде вызывается сульфатной коррозией, опасной

лишь для портландцемента. При высоких концентрациях  $MgSO_4$  наблюдается магнезиально-гипсовая коррозия, опасная и для других типов цементов. Это означает, что при увеличении в растворе катиона  $Mg^{+2}$  преобладающей становится именно магнезиальная коррозия, механизм которой отличается от описанных выше видов коррозии.

Относительно механизма коррозии портландцементного камня в магнезиальных средах есть несколько мнений.

При контакте цементного камня с агрессивной магнезиальной средой протекают химические реакции между растворенной солью и гидроксидом кальция, находящимся в порах цементного камня и вблизи его поверхности по уравнению:



Хлорид кальция, являясь легко растворимым продуктом, диссоциирует на ионы, и катион  $Ca^{2+}$  выносятся в окружающую среду. Ион хлора остаётся в порах цементного камня и может диффундировать дальше внутрь цементного камня.

Мы полагаем, что в зависимости от концентрации агрессивного вещества, состава продуктов твердения цементного камня, его структурных характеристик при магнезиальной коррозии встреча потоков агрессивных ионов с гидроксидом кальция и последующая их нейтрализация могут происходить в разных местах. Это может быть за пределами цементного камня, либо внутри камня вблизи его поверхности или на значительном расстоянии от его поверхности.

В соответствии с этим может наблюдаться различный механизм магнезиальной коррозии.

Убыль гидроксида кальция в порах цементного камня нарушает равновесие между продуктами твердения и растворенным  $Ca(OH)_2$ , приводя к растворению и гидролизу продуктов твердения и вымыванию новых порций гидроксида кальция. В этом случае наблюдается коррозия выщелачивания, приводящая к разрушению цементного камня за счет вымывания из него гидроксида кальция. Скорость коррозии будет зависеть от скорости диффузии катионов кальция из цементного камня, т.е. от пористости образовавшегося выщелоченного слоя, который, в свою очередь, зависит от начальной пористости цементного камня.

Если продукты твердения цементного камня легко растворимы, например высокоосновные гидросиликаты кальция, то их гидролиз происходит быстро, и зона проникновения агрессивных ионов сужается. В этом случае коррозия цементного камня может проходить по кислотному механизму, то есть разрушение камня идет послойно, и разрушение может достичь полного развития при сохранении в близкорасположенных неповрежденных слоях цементного камня почти без изменения структуры и состава (Москвин и др., 1980; Кравцов и др., 1987). Скорость коррозии при этом определяется диффузией агрессивных флюидов, т.е. процесс имеет диффузионный контроль. Чем выше концентрация раствора магнезиальной соли, тем более плотную структуру имеет образовавшаяся на поверхности камня мембрана, и эффект замедления зависит от ее плотности, прочности и проницаемости.

Другой механизм поражения связан с образованием гидроксида магния в порах цементного камня за счет замены катиона кальция на катион магния. По мнению (Трупак, 1956), данная реакция сопровождается увеличением

объема продуктов коррозии, приводя к объемному разрушению камня. О возможности объемного разрушения портландцементного камня при контакте с магниезальной средой указывалось и в работах Данюшевского В.С. (Ахмадеев, Данюшевский, 1981; Данюшевский и др., 1987). Он отмечал, что усиливающим фактором магниезальной коррозии является осмотическое давление, обусловленное наличием полупроницаемой оболочки в поверхностных слоях цементного камня, и приводящее к развитию внутри камня больших давлений, способствующих его разрушению. По его мнению, гидроксид магния (растворимость 18,2 мг/л) может накапливаться на границе цементного камня или внутри камня вблизи поверхности, образуя полупроницаемую перегородку, приводящую к осмотическим эффектам.

По данным (Кинд, 1955), в растворах  $MgCl_2$  коррозия цементного камня протекает медленнее, чем в растворах  $MgSO_4$ , имеющих аналогичную концентрацию ионов  $Mg^{2+}$ . Это обусловлено эффектом коагуляции пор цементного камня гидроксидом магния, осаждающимся на поверхности цементного камня и в прилегающих к поверхности порах. При высокой пористости цементного камня эффект от образования коагуляционного слоя уменьшается, а активная коррозия камня под действием  $MgCl_2$  начинает проявляться при содержании этой соли в растворе около 2%, что соответствует примерно 5000 мг/л ионов  $MgCl_2$  (Кинд, 1955).

Если поток гидроксида кальция недостаточен из-за низкой скорости гидролиза продуктов твердения и низкой концентрации гидроксида кальция, например, в шлаковом цементе, а количество агрессивных ионов велико, то возможно более глубокое проникновение катионов магния внутрь камня и образование малорастворимого осадка гидроксида магния на большей толщине внутри цементного камня.

Таким образом, при воздействии агрессивных сред, содержащих катионы магния можно наблюдать несколько типов коррозии. В частности, это может быть коррозия первого вида, связанная с процессами выщелачивания гидроксида кальция из цементного камня, коррозия второго вида (кислотная), а также коррозия третьего вида, сопровождающаяся накоплением продуктов коррозии в порах цементного камня.

При проведении экспериментальных исследований в качестве агрессивной среды использовался водный раствор  $MgCl_2$  (бишофита) с концентрацией 10%, обновляемый еженедельно. Для исключения влияния изменения концентрации агрессивной среды соотношение объема агрессивной жидкости и объема цементного камня составляло 10:1.

Испытуемые цементные образцы готовились из портландцементных растворов с водоцементным отношением (В/Ц) равным 0,4, 0,5, 0,6, которые твердели как в воде, так и на воздухе. Еженедельно из раствора извлекалось по 3 образца, которые испытывались на изгиб и сжатие. На изломе образцов определялась глубина коррозии, и в различных слоях цементного камня определялся фазовый состав продуктов твердения и коррозии.

Применимость данного метода для оценки влияния агрессивности солей магния на цементный камень обусловлена тем, что в ходе реакции образца со средой происходит гидролиз и вымывание продуктов твердения

цемента, тем самым увеличивается поровое пространство и уменьшается прочность камня. Глубина коррозии равна глубине проникновения ионов магния и замерялась как граница образовавшихся продуктов белого цвета.

Влияние В/Ц на предел прочности цементного камня, установленного в агрессивную среду, при сжатии показано на рис. 1, из которого видно, что с уменьшением начального водосодержания раствора прочность портландцементного камня во времени увеличивается.

При этом влияние условий твердения и состава цементного камня на изменение прочности камня явно проявилось только за счет изменения В/Ц. Это связано, с тем, что в цементном камне в первые недели твердения активно продолжают процессы гидратации, которые конкурируют с деструктивными процессами коррозии. Поскольку конструктивные процессы, связанные с гидратацией и твердением портландцемента в этот период протекают быстрее коррозионных процессов, то выделить роль последних в этот период не представляется возможным. Это вполне очевидно и не противоречит основным положениям гидратации и твердения цементов (Данюшевский и др., 1987; Агзамов и др., 2011; Кравцов и др., 1987).

Снижение В/Ц всегда уменьшает пористость цементного камня и повышает его коррозионную стойкость, что подтверждает предположение о диффузном контроле процесса.

На изломе образцов (рис. 2) четко видны отличающиеся по цвету зоны. Глубина прокорродированной зоны увеличивается со временем, причем с повышением В/Ц глубина зоны коррозии растет (рис. 3, 4).

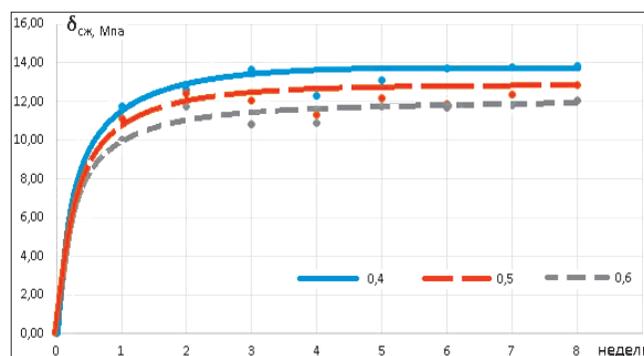


Рис. 1. Влияние В/Ц на прочность цементного камня в среде  $MgCl_2$



Рис. 2. Образец цементного камня после 14 суток в среде хлорида магния. 1 – некорродированная часть; 2 – зона коррозии; 3 – осадок гидроксида магния на поверхности образца.

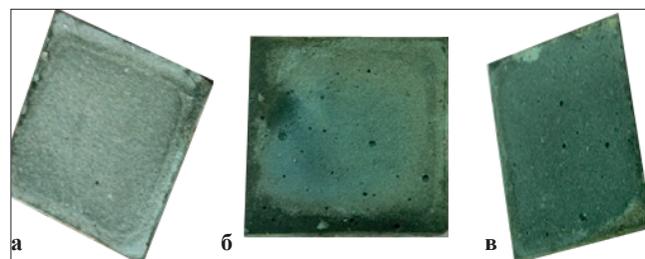


Рис. 3. Образцы цементного камня после 28 суток пребывания в агрессивной среде. а – В/Ц = 0,6; б – В/Ц = 0,5; в – В/Ц = 0,4.

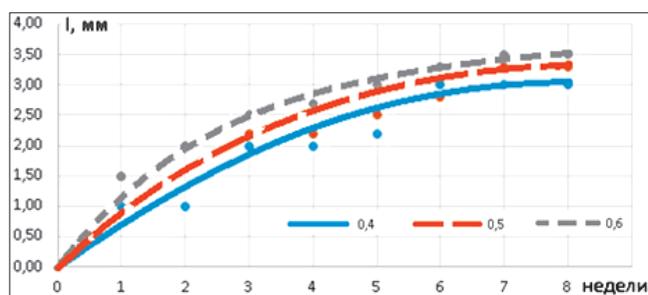


Рис. 4. Влияние В/Ц на глубину коррозии цементного камня в среде  $MgCl_2$

На изломе образцов (рис. 2, 3) видно послойное разрушение камня, характерное для коррозии второго вида. При этом на поверхности цементного камня образовался белый рыхлый слой толщиной около 1 мм, состав которого, по данным рентгенофазового анализа, показал преобладание бруссита  $Mg(OH)_2$ , являющегося продуктом реакции  $MgCl_2$  и  $Ca(OH)_2$ . Средняя зона образца (некорродированная) соответствует фазовому составу контрольного образца цементного камня. Между этими слоями внутри камня выделяется поврежденный (прокорродированный) слой с частично измененным фазовым составом (табл. 1). Количественный анализ результатов рентгенофазового анализа (РФА) проводился в лицензионной программе Topas Diffrac по количеству минералов исходного цемента ( $C_3S$  – трехкальциевый силикат;  $C_2S$  – двухкальциевый силикат;  $C_4AF$  – четырехкальциевый алюмоферрит;  $C_3A$  – трехкальциевый алюминат), продуктов твердения цемента ( $Ca(OH)_2$  – портландит;  $C_3S_3H$  – ксонотлит;  $C_5S_6H_5$  – тоберморит;  $C_3S_3H$  – розенханит) и продуктов коррозии ( $Mg(OH)_2$  брестит;  $MgO$  – периклаз, оксиды алюминия, кремния и железа).

Из таблицы видно, что в центральной непрокорродированной части образцов присутствуют негидратированные минералы цемента и продукты их гидратации. Присутствия продуктов коррозии не наблюдается.

В среднем (прокорродированном) слое количество клинкерных минералов снизилось при одновременном росте продуктов гидратации. В частности, количество минералов, входящих в состав исходного цемента, снизилось с 76,7% до 27,2%. Увеличение доли продуктов твердения может свидетельствовать об усилении процессов гидратации цемента при снижении pH среды. Этот эффект отмечался и в других работах, где предлагалось получать упрочнение цементного камня при затворении его, например, водой с растворенной углекислотой или растворенным сероводородом. Это связано с тем, что выделяющийся при гидратации клинкерных минералов гидроксид кальция быстрее нейтрализуется кислой средой и, как следствие, вызывает ускоренную гидратацию минералов цемента для поддержания необходимой концентрации гидроксида кальция в растворе (Агзамов и др., 2011).

При этом количество портландита (гидроксида кальция) в этих слоях отличается незначительно. В некорродированном слое это связано с наступившим равновесием между твердой фазой и поровой жидкостью, а в прокорродированном слое связано с гидролизом продуктов твердения из-за постоянного связывания гидроксида кальция из поровой жидкости за счет реакции с хлоридом магния.

В поверхностном слое цементного камня гидроксид

Зона	Формула	Наименование соединения	%	
Не прокорродированный слой	$C_3S$	monoclinic (NISHI)	47,21	
	$C_2S$ (сумма $\alpha, \beta, \gamma$ )	двухкальциевый силикат	14,59	
	$C_4AF$	четырёхкальциевый алюмоферрит	12,67	
	$C_3A$ cubic	трехкальциевый алюминат	2,22	
	$Ca(OH)_2$	portlandite	2,18	
	$C_3S_3H$	ксонотлит	7,66	
	$C_5S_6H_5$	tobermorite	7,4	
	$MgCO_3$	magnesite	6,02	
	Прокорродированный слой	$C_3S$	monoclinic (NISHI)	7,17
		$C_2S$ (сумма $\alpha, \beta, \gamma$ )	двухкальциевый силикат	11,46
$C_4AF$		четырёхкальциевый алюмоферрит	7,32	
$C_3A$ cubic		трехкальциевый алюминат	1,2	
$C_{12}A_7$		maeyenite	2,69	
$Ca(OH)_2$		portlandite	2,01	
$C_5S_6H_5$		tobermorite	19,54	
$C_3S_3H$		rosenhahnite	17,75	
$C_6S_3H$		gamma Dellaite	12,65	
$(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$		cordierite	9,49	
$C_2AS$		gehlenite	4,57	
$SiO_2$		quartz	0,44	
$MgCO_3$		magnesite	3,05	
$CaCO_3$		vaterite	1,1	
Осадок	$C_3S$	monoclinic (NISHI)	1,24	
	$C_3A$ cubic	трехкальциевый алюминат	0,29	
	$C_4AF$	четырёхкальциевый алюмоферрит	0,84	
	$C_3ACs_3H_{31}$	ettringite	1,71	
	$Mg(OH)_2$	brucite	54,70	
	$SiO_2$	silica LeBail	29,01	
	$Al(OH)_3$	nordstrandite	8,63	
	$CaCO_3$	calcite	3,58	
	$MgO$	periclase	0,19	

Табл. 1. Результаты количественного рентгенофазового анализа

(оксид) кальция полностью перешел в раствор и связался с агрессивными ионами, за счет чего в этом слое остались только нерастворимые или плохо растворимые соединения, которые играют существенную роль в торможении процесса коррозии. К ним относятся гидроксид алюминия и магнезия, оксид кремния и в небольшом количестве карбонаты. Гидроксид алюминия, имеющий больший размер по сравнению с оксидом алюминия, уменьшая размер пор, выступает дополнительным агентом, снижающим проницаемость слоя цементного камня вблизи границы с агрессивной средой. Гидроксид магнезия в данном случае выступает в роли полупроницаемой мембраны и связующего агента для оксида кремния.

Анализ результатов позволяет уточнить представление о механизме коррозии цементного камня в магнезиальной среде. Большое значение содержания бруссита в поверхностном осадке (табл. 1) говорит о втором виде коррозии, в ходе которой происходят обменные реакции между компонентами цементного камня и раствора, а образующиеся продукты реакции осаждаются на поверхности цемента и в порах (Москвин и др., 1980; Рахимбаев и др., 2012; Рахимбаев, 2012). Коррозия в данном случае может идти с торможением за счет частичного уплотнения цементного камня продуктами коррозии.

В тоже время, признаков объемного разрушения за счет накопления продуктов коррозии внутри цементного камня не отмечено, что может свидетельствовать о протекании реакции между гидроксидом кальция и хлоридом

магния у поверхности цементного камня. Об этом может свидетельствовать и незначительное количество продуктов коррозии в среднем (поврежденном) слое.

Эксперименты подтвердили, что факторами, определяющими кинетику коррозионного процесса, являются скорость диффузии, пористость камня и уплотнение цементного камня продуктами реакции.

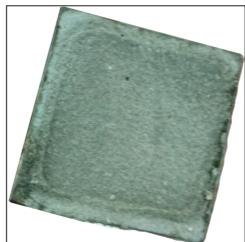


Рис. 5. Коррозия портландцементного камня с добавкой пalyгорскита

Для снижения пористости камня была использована добавка солестойкой глины – пalyгорскита в количестве 3%. При этом В/Ц раствора сохранялось равным 0,5. Эксперименты показали (рис. 5), что коррозия получается послойная, но границы слоев менее заметны, и процесс коррозии замедляется. На поверхности цементного камня образовался слой бруссита  $Mg(OH)_2$ , толщиной менее 1 мм.

Результаты определения предела прочности портландцементного камня и глубины коррозии образцов, содержащих пalyгорскит, приведены на рис. 6 и 7. При одинаковой пористости (за счет одинакового В/Ц), скорость коррозии камня, полученного из цемента с добавкой пalyгорскита, на 17% снизилась по сравнению с контрольными образцами. Мы связываем это с замедлением диффузии агрессивных ионов внутрь камня за счет коагуляции его пор набухшей солестойкой глиной.

Изучение поведения цементного камня в средах с различной концентрацией хлористого магния показало, что концентрация 10% наиболее интересна для рассмотрения процесса коррозии, поскольку фронт коррозии приходится на границу тампонажный камень-раствор, и наблюдается коррозия второго вида.

При концентрации агрессивной среды больше 10%, при эксперименте с 20%, фронт коррозии перемещается внутрь камня, а коррозия переходит к третьему виду, и, помимо этого, на поверхности образцов начинает кристаллизоваться  $MgCl_2$  (рис. 8).

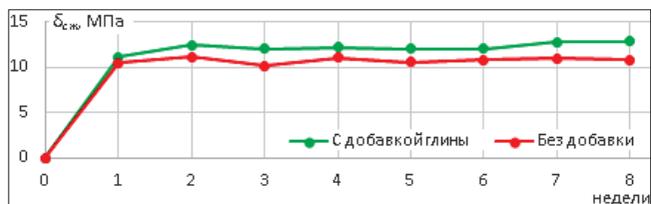


Рис. 6. Влияние добавки пalyгорскита на прочность портландцементного камня в среде  $MgCl_2$

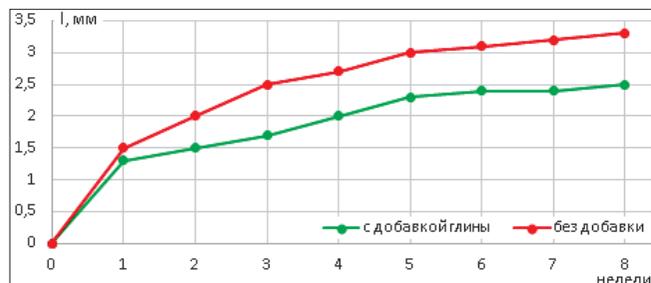


Рис. 7. Влияние добавки пalyгорскита на глубину коррозии портландцементного камня в среде  $MgCl_2$

При концентрациях агрессивной среды меньше 10% фронт коррозии выходит за пределы цементного камня, и коррозия идет только за счет выщелачивания  $Ca(OH)_2$ .

## Заключение

Показана взаимосвязь кинетики коррозионного поражения портландцементного камня с его структурными свойствами, дающая возможность управлять скоростью коррозии путем снижения водоцементного отношения тампонажного раствора.

Показана возможность снижения скорости коррозии тампонажного камня в магниальной среде с использованием добавки пalyгорскита, выполняющей роль коагулянта пор.

Теоретически обосновано и экспериментально показано изменение механизма поражения цементного камня в магниальных средах в зависимости от концентрации катиона Mg.

Коррозионное поражение цементного камня имеет послойный характер, от неповрежденного образца до прокорродированного слоя, отличающихся фазовым составом, причем кинетика поражения характеризуется замедлением скорости коррозии.

Показано, что на открытой поверхности камня из портландцемента при высоких концентрациях  $MgCl_2$  происходит его выкристаллизовывание с образованием слоя, снижающего скорость коррозии.

## Литература

- Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С. (2005). Долговечность тампонажного камня в коррозионно-активных средах. СПб.: Недра, 318 с.
- Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С., Токунова Э.Ф. (2011). Химия тампонажных и промывочных растворов. СПб.: Недра, 268 с.
- Ахмадеев Р.Г., Данюшевский В.С. (1981). Химия промывочных и тампонажных жидкостей. М.: Недра, 152 с.
- Бабушкин В.И., Ратинова В.Г. (1968). Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона. М.: Стройиздат, 187 с.
- Данюшевский В.С., Алиев Р.М., Толстых И.Ф. (1987). Справочное руководство по тампонажным материалам. М.: Недра, 373 с.
- Журавлев В.С. (1972). Сравнительная тектоника Печерской, Прикаспийской, Североморской экзогенных впадин Европейской платформы. М.: Наука.
- Загиров М.М. (1982). Вопросы защиты обсадных колонн нефтяных и нагнетательных скважин от коррозии. *Труды ТамНИПИнефть*, 50, с. 10-20.
- Макустов Р.А., Юсупов И.Г., Загиров М.М., Ахметов З.М. (1970). Защита обсадных колонн от коррозии. В сб. «Исследователи – производству». Вып. 7. Альметьевск, с. 40-47.
- Кинд В.В. (1955). Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях. М.: Госэнергоиздат, 230 с.
- Кравец С.Г., Крицук А.А., Матвеева А.М. (1979). Бурение глубоких скважин в надсолевых и солевых отложениях. М.: Недра, 241 с.
- Кравцов В.М., Кузнецов Ю.С., Мавлютов М.Р., Агзамов Ф.А. (1987). Крепление высокотемпературных скважин в коррозионно-активных средах. 189 с.
- Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузев Е.А. (1980). Коррозия бетона и железобетона. Методы их защиты. М.: Стройиздат, 536 с.
- Мухин Л.К., Анопин А.Г., Леонидова А.И. и др. (1976). Бурение и крепление скважин в солевых отложениях бортовой зоны Прикаспийской впадины. РНТС, сер. «Бурение», № 1, М.: ВНИИОЭНГ, с. 24.
- Рахимбаев Ш.М. (2012). Кинетика процессов коагуляции при химической коррозии цементных систем. *Бетон и железобетон*, 6, с. 16-17.
- Рахимбаев Ш.М., Карпачева Е.Н., Толыпина Н.М. (2012). О выборе типа цемента на основе теории коагуляции при сложном составе агрессивной среды. *Бетон и железобетон*, 5, с. 25-26.
- Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М. (2015). Повышение коррозионной



Рис. 8. Кристаллообразование хлорида магния на поверхности камня

стойкости бетонов путем рационального выбора вяжущего и заполнителей. Белгород, Изд-во БГТУ, 321 с.

Технология проводки подсолевых скважин в Прикаспийской впадине (1989). Под ред. У.С. Карабалина, М.А. Танкибаева. М.: Недра, 190 с.

Толкачев Г.М., Галкин В.И., Козлов А.С. (2010). Анализ и оценка качества строительства глубоких нефтяных скважин на территории верхнекамского месторождения калийных солей. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*, 12, с. 34-41.

Толкачев Г.М., Козлов А.С., Девяткин Д.А. (2013). К вопросу о способе снижения химической активности магнезиальных цементов для обеспечения безопасного применения их при цементировании обсадных колонн в нефтяных и газовых скважинах. *Вестник ПНИПУ. Геология, нефтегазовое и горное дело*, 9, с. 49-55.

Трупаков Н.Г. (1956). Цементация трещиноватых пород в горном деле. М.: Металлургиздат.

Статья поступила в редакцию 21.10.2018;

Принята к публикации 03.04.2019; Опубликована 01.09.2019

## Сведения об авторах

*Фарит Акрамович Агзамов* – доктор техн. наук, профессор кафедры бурения нефтяных и газовых скважин, Уфимский государственный нефтяной технический университет  
Россия, 450062, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1  
E-mail: faritag@yandex.ru

*Алмаз Нурмухаметович Махмутов* – магистрант кафедры бурения нефтяных и газовых скважин, Уфимский государственный нефтяной технический университет  
Россия, 450062, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

*Эльвира Фаритовна Токунова* – канд. хим. наук, доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин, Уфимский государственный нефтяной технический университет  
Россия, 450062, Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

IN ENGLISH

## Study of corrosion stability of a cement stone in magnesia aggressive environment

*F.A. Agzamov\*, A.N. Makhmutov, E.F. Tokunova*

*Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation*

\*Corresponding author: Farit A. Agzamov, e-mail: faritag@yandex.ru

**Abstract.** One of the main tasks in the construction of oil and gas wells is to ensure the high quality of well casing. It is especially difficult to get it in wells, in sections of which there are salt-bearing strata. From the salts, the most dangerous are magnesia salts, which can lead to the destruction of the stone based on portland cement within a few months. The report presents the results of experimental studies on the corrosion of cement stone in aggressive magnesia media. The quantitative indicators reflecting the degree of damage to the stone are taken as the thickness of the damaged layer and the coefficient of stone resistance, characterized by the ratio of the ultimate strength of stone samples for compression or bending stored in an aggressive environment to the strength of control samples at the same time of hardening. In the course of the research, the corrosion resistance of the cement stone to the magnesian corrosive environment was assessed, after 8 weeks in a medium with a constant concentration of  $MgCl_2$ . In addition, the effect of  $MgCl_2$  concentration on the cement stone corrosion mechanism was investigated. The use of the palygorskite additive and the reduction of water cement ratio to reduce the porosity of the cement stone and reduce the rate of corrosion damage are proposed. The kinetics and the main factors affecting the corrosion process are considered, and the x-ray structural analysis of corrosion products and unaffected cement stone is carried out.

**Keywords:** magnesia corrosion, portland cement stone, corrosion stability, bischofite, depth of leaching, palygorskite

**Recommended citation:** Agzamov F.A., Makhmutov A.N., Tokunova E.F. (2019). Study of corrosion stability of a cement stone in magnesia aggressive environment. *Georesursy = Georesources*, 21(3), pp. 73-78. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.73-78>

### References

- Agzamov F.A., Izmukhambetov B.S. (2005). Durability of cement stone in corrosive environments. St.Petersburg: Nedra Publ., 318 p. (In Russ.)
- Agzamov F.A., Izmukhambetov B.S., Tokunova E.F. (2011). Chemistry of cement and wash solutions. St.Petersburg: Nedra Publ., 268 p. (In Russ.)
- Akhmadeev R.G., Danyushevskii V.S. (1981). Chemistry of wash and cement liquids. Moscow: Nedra Publ., 152 p. (In Russ.)
- Babushkin V.I., Ratinova V.G. (1968). Physical-chemical processes of corrosion of concrete and reinforced concrete. Moscow: Stroiizdat, 187 p. (In Russ.)
- Danyushevskii V.S., Aliev R.M., Tolstykh I.F. (1987). Reference guide to cement materials. Moscow: Nedra Publ., 373 p. (In Russ.)
- Kind V.V. (1955). Corrosion of cement and concrete in hydraulic structures. Moscow: Gosenergoizdat Publ., 230 p. (In Russ.)
- Kravets S.G., Kritsuk A.A., Matveeva A.M. (1979). Drilling of deep wells in supersalt and salt deposits. Moscow: Nedra Publ., 241 p. (In Russ.)
- Kravtsov V.M., Kuznetsov Yu.S., Mavlyutov M.R., Agzamov F.A. (1987). Fastening of high-temperature wells in corrosive environments. 189 p. (In Russ.)

Maksutov R.A., Yusupov I.G., Zagirov M.M., Akhmetov Z.M. (1970). Casing protection from corrosion. *Sb. «Issledovately – proizvodstvu»* [Researchers – production: Coll. papers]. Almet'yevsk, is. 7, pp. 40-47. (In Russ.)

Moskvin V.M., Ivanov F.M., Alekseev S.N., Guzeev E.A. (1980). Corrosion of concrete and reinforced concrete. Methods for their protection. Moscow: Stroiizdat Publ., 536 p. (In Russ.)

Mukhin L.K., Anopin A.G., Leonidova A.I. et al. (1976). Drilling and fastening of wells in salt deposits of the flank of the Caspian depression. *RNTS, ser. «Burenie»*, 1, p. 24. (In Russ.)

Rakhimbaev Sh.M. (2012). Kinetics of mudding processes during chemical corrosion of cement systems. *Beton i zhelezobeton*, 6, pp. 16-17. (In Russ.)

Rakhimbaev Sh.M., Karpacheva E.N., Tolypina N.M. (2012). On the choice of cement type based on the theory of clogging with a complex composition of an aggressive environment. *Beton i zhelezobeton*, 5, pp. 25-26. (In Russ.)

Rakhimbaev Sh.M., Tolypina N.M. (2015). Improving the corrosion resistance of concrete by a rational choice of binder and aggregates. Belgorod: BGU Publ., 321 p. (In Russ.)

Technology of subsalt wells drilling in the Caspian Basin (1989). Ed. U.S. Karabalin, M.A. Tankibaev. Moscow: Nedra Publ., 190 p. (In Russ.)

Tolkachev G.M., Galkin V.I., Kozlov A.S. (2010). Analysis and evaluation of the quality of construction of deep oil wells in the territory of the Verkhnekamskoye potassium salt deposit. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 12, pp. 34-41. (In Russ.)

Tolkachev G.M., Kozlov A.S., Devyatkin D.A. (2013). To the question of the method of reducing the chemical activity of magnesia cements to ensure their safe use in casing cementing in oil and gas wells. *Vestnik PNIPIU. Geologiya, neftegazovoe i gornoe delo*, 9, pp. 49-55. (In Russ.)

Trupakov N.G. (1956). Cementation of fractured rocks in mining. Moscow. Zagirov M.M. (1982). Protection of casing of oil and injection wells from corrosion. *Trudy TatNIPIneft*, 50, pp. 10-20. (In Russ.)

Zhuravlev V.S. (1972). Comparative tectonics of the Pechersky, Caspian, Severomorsk exagonal depressions of the European platform. Moscow: Nauka Publ. (In Russ.)

### About the Authors

*Farit A. Agzamov* – DSc (Engineering), Professor, Department of Oil and Gas Wells Drilling, Ufa State Petroleum Technological University  
1 Kosmonavtov st., Ufa, 450062, Russian Federation  
E-mail: faritag@yandex.ru

*Almaz N. Makhmutov* – Student, Department of Oil and Gas Wells Drilling, Ufa State Petroleum Technological University  
1 Kosmonavtov st., Ufa, 450062, Russian Federation

*Elvira F. Tokunova* – PhD (Chemistry), Associate Professor, Department of Oil and Gas Wells Drilling, Ufa State Petroleum Technological University  
1 Kosmonavtov st., Ufa, 450062, Russian Federation

Manuscript received 21 October 2018;

Accepted 3 April 2019; Published 1 September 2019