

Природоохоронні заходи потрібно розробляти саме для цих малих річок з огляду наявного сучасного погіршення їх екологічного стану.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Мережка А. И. Структура и характер взаимосвязей в основных компонентах экосистем бассейнов малых рек // Гидробиологический журнал, 1985, Т. XXI.
2. Комплексні експедиційні дослідження екологічного стану водних об'єктів басейну р. Уди (суббасейну р. Сіверський Донець) / О. Г. Васенко, М. Л. Лунгу, Ю. А. Ільєвська, О. В. Клімов та ін. / Під ред. О. Г. Васенко. — Х. : ВД «Райдер», 2006. — 156 с., іл.
3. Сучасний екологічний стан української частини річки Сіверський Донець (експедиційні дослідження) / А. В. Гриценко, О. Г. Васенко, А. В. Колісник та ін.: за ред. д-ра геогр. наук, проф. А. В. Гриценка, канд. біол. наук, доц. О. Г. Васенка. — Х. : ВПП «Контраст», 2011. — 340 с. — ISBN 978—966—8855—72—6
4. Васенко О. Г., Рибалова О. В., Коробкова Г. В. Рекреаційний потенціал Чугуївського району Харківської області. // Вісник Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна, № 849, Серія: екологія, 2009, 340 с. — с.61—68 (ISSN 1992—4259)
5. Коробкова Г. В. Особливості сучасного стану малих річок Харківської області. матеріали II Міжнар. наук. конф. [«Экология, неэкология, охрана окружающей среды и сбалансированное природопользование»], (5—6 груд., 2013 р., м. Харків) / Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, 2013 — С. 98—99.
6. «Програма збереження малих річок Харківської області на період до 2016 року», затверджена рішенням Харківської обласної ради XII сесії VI скликання від 26.04.2012 № 397—VI. — Харків, 2012. — [Електронний ресурс]. — Режим доступу: [www.niier.kharkov.ua/.../programma\\_mali\\_richki\\_zatverdzhena.doc](http://www.niier.kharkov.ua/.../programma_mali_richki_zatverdzhena.doc)
7. Звіт НДР «Розробка програми збереження малих річок Харківської області до 2016 року». — 2011. — Х. : УкрНДІЕП. — 336 с.
8. Звіт НДР «Дослідження замулення малих річок Харківської області та розробка заходів з відновлення їх гідрологічного режиму». — Х. : НДУ «УкрНДІЕП» — 2013. — 168 с.
9. Гриценко А. В., Васенко О. Г. Основні положення концепції програми збереження малих річок Харківської області // Екологія промислового регіону : Національний екологічний форум, 23—24 травня 2012 р., м. Донецьк, Україна : 3б. доповідей. У 2—х т. Т. 2 / Донецьк, 2012, 216 с. — С. 13—15
10. Васенко О. Г., Коробкова Г. В., Юрченко Л. Л. Основні положення, завдання та заходи Програми збереження малих річок Харківської області до 2016 року // Екологія промислового регіону : Національний екологічний форум, 23—24 травня 2012 р., м. Донецьк, Україна : 3б. доповідей. У 2—х т. Т. 2 / Донецьк, 2012, 216 с. — С. 39—41.
11. Васенко О. Г., Коробкова Г. В., Рибалова О. В. Загальні принципи розробки комплексу природоохоронних заходів по відродженню басейнів малих річок // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення : VIII Міжнародна наук.-практ. конф., 12—16 вересня 2012 р., м. Алушта, АР Крим, Україна : 3б. наук. ст. У 2—х т. Т. 1 УкрНДІЕП. — Х. : Райдер, 2012, 312 с. — с. 233—236
12. Васенко О. Г., Коробкова Г. В., Рибалова О. В. Ландшафтно-екологічний підхід до визначення комплексу заходів щодо оздоровлення малих річок Харківської області // Екологічні аспекти регіонального партнерства в надзвичайних ситуаціях : I Міжвузівська науково-методична конф., 21 лист. 2012 р., м. Харків, Україна : збірка матер. конф. — Х. : НУЦЗУ, 2012 — С. 175—179
13. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / [Роменко В. Д. та [ін.] — К. : Символ—Т, 1998. — 28 с.
14. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями [Електронний ресурс]: проект / [А. В. Гриценко [та ін.]. — Режим доступу: [http://www.niier.kharkov.ua/sites/default/files/metodika\\_2012\\_14\\_0.doc](http://www.niier.kharkov.ua/sites/default/files/metodika_2012_14_0.doc)

УДК 666.946

**Корогодська А. М.**, д-р техн. наук, **Шабанова Г. М.**, д-р техн. наук, проф.,  
**Дев'ятова Н. Б.**, **Фесенко А. В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна

**Цапко Н. С.**, канд. техн. наук, доц.

Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна

**Христинич О. В.**, канд. техн. наук

Національний університет цивільного захисту України, м. Харків, Україна

#### ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ДЛЯ ОТРИМАННЯ ТАМПОНАЖНОГО ЦЕМЕНТУ

При розвідувальному і експлуатаційному бурінні нафтових і газових свердловин, а також при капітальному їх ремонті застосовують тампонажні цементи, що представляють собою, в основному, різновиди портландцементу. Тампонажні цементи використовують для цементування свердловин, мета якого — ізолювати продуктивні шари від водоносних, а також відокремити шари один від одного при багатопластових покладах. Цементування (тампонування) — дуже відповідальна стадія складного процесу буріння; якість цементування часто визначає ефективність експлуатації свердловини, а при розвідувальному бурінні — можливість правильної оцінки запасів продуктивних шарів в досліджуваному родовищі.

При цементуванні свердловини в неї опускають колони обсадних сталевих труб різного діаметру і заповнюють утворений кільцевий простір між стінками свердловини і зовнішнім діаметром труб швидкотверднучим цементним розчином.

Умови для твердіння цементу в свердловині виключно складні, при цьому цемент піддається дії надмірного тиску, агресивних пластових вод, які надають помітний корозійний вплив на цементний камінь, особливо в умовах підвищених температур і тиску, коли можлива істотна водопроникність цементного кільця. Особливо складними є умови служби цементу в газових свердловинах, коли після закінчення цементування відбувається дифузія газу з пласта в свердловину [1].

Результати багаторічних досліджень і узагальнення досвіду експлуатації нафтових та газових родовищ дозволили визначити найважливіші вимоги до якості тампонажного цементу. Вони зводяться в основному до наступного. Цементний розчин (шлам) повинен мати достатню плинність, що забезпечує можливість швидкого його закачування в колону труб, а потім продавлювання в затрубний простір. Тампонажні цементи повинні характеризуватися необхідною міцністю в перші дві доби твердіння. Міцність затверділого цементного розчину в короткі терміни твердіння повинна забезпечити закріплення колони в стовбурі свердловини, необхідну її стійкість при розбурюванні

і перфорації, ефективну ізоляцію від проникних порід. Цементний камінь має бути стійкий по відношенню до агресивних пластових вод на глибоких горизонтах і водонепроникним, щоб захистити продуктивні пласти від пластових вод і обсадні колони від проникнення кородуючих рідин, що містять велику кількість різних солей. У початковий період тверднення цементний камінь повинен бути досить пластичним, щоб при перфорації свердловин в ньому не утворилися тріщини, і в той же час досить довговічним в умовах, коли йому доводиться протистояти впливу не тільки агресивних пластових вод, а й високої температури і тиску [2].

Цемент одного різновиду не може задовольняти всім вимогам, пов'язаним з різними умовами його роботи в свердловинах. Тому розробка складів спеціальних тампонажних цементів, у тому числі з використанням відходів, є нагальною технологічною та екологічною проблемою [3].

У теперішній час в Україні актуальною задачею є утилізація значних об'ємів відходів різноманітних галузей промисловості, які утворюються у результаті основного технологічного процесу. З іншого боку створення спеціального тампонажного цементу дозволить якісно виконувати проведення бурильних робіт та подальшу експлуатацію нафтових та газових свердловин. Тому метою даної роботи є розробка складів важких тампонажних цементів з використанням хромвмісних відходів хімічної промисловості.

Для отримання важких тампонажних цементів обрано систему  $\text{CaO}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{Cr}_2\text{O}_3—\text{Al}_2\text{O}_3$  до складу якої входять гідралічно активні алюмінати кальцію, браунміллеріт, а також хроміт кальцію, який має значну щільність. Тому для розробки складів важких тампонажних цементів була обрана область, обмежена сполуками  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{AlFe}_2\text{O}_{10}$ .

Для встановлення можливості використання складів розроблюваних цементів при підвищених температурах експлуатації був проведений розрахунок складів та температур евтектик у бінарних та потрійних перетинах вибраної області системи за методом Епштейна — Хоуланда. За результатами проведених розрахунків встановлено, що склади бінарних та потрійних перетинів мають температури плавлення понад 1100 °С, зміщені до браунміллеріту та можуть використовуватись для розробки тампонажних цементів, які придатні для цементування «гарячих» нафтових та газових свердловин.

При розробці технології отримання тампонажних цементів використовувалися наступні сировинні матеріали: крейда за ДСТУ Б А. 1.1—20—94, відхід відпрацьованого алюмохромового каталізатора пароповітряної конверсії вуглеводнів ГИАП-14С (ПрАТ «Сєвєродонецьке об'єднання «Азот»»), піритні недогарки за ТУ У 24.1-21967769-001:2005. Недостатню кількість алюмінатної складової ввели за допомогою глинозему металургійного марки Г-00 за ГОСТ 30558-98.

Для синтезу зразків заданого фазового складу проводилося послідовне подрібнення, змішування і випалення сировинних сумішей. Ретельне по-

дрібнення і змішування сировинних компонентів проводилось в лабораторному кульовому млині «мокрим способом» (вологість шламу 50 мас. %). Тонкість помелу контролювалася ситовим аналізом (повний прохід через сито № 006). Перед випалюванням сировинні суміші формувалися методом двостороннього пресування при питомому тиску 60—80 МПа. Випал брикетів здійснювався в криптолової печі при температурах синтезу 1250—1300 °С та ізотермічній витримці 2 години.

Хімічний склад вихідних сировинних сумішей наведено у табл. 1.

Результати дослідження фізико-механічних властивостей розроблених тампонажних цементів наведено у табл. 2—4.

За ДСТУ Б В. 2.7-88-99 для отриманого цементу було визначено рухливість за допомогою осадки конусу цементного тіста з водо-цементним відношенням 0,5 (табл. 2).

За результатами дослідження встановлено, що всі зразки цементу мають розпливання стандартного конусу понад 200 мм, що відповідає вимогам ДСТУ Б В. 2.7-88-99. При цьому склад цементу № 3 має терміни тужавіння, які не відповідають вимогам стандарту, оскільки початок тужавіння повинен бути не раніше 2 годин, а кінець не раніше 4 годин.

Таблиця 1. Хімічний склад сировинних сумішей

№ складу	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	32,54	40,99	18,26	8,21
2	40,02	34,25	18,26	8,21
3	45,97	22,31	18,26	8,21

Таблиця 2. Визначення рухливості тампонажного цементу

№ складу	Терміни тужавіння, год-хв		Розпливання стандартного конусу тіста з В/Т=0,5, мм
	початок	кінець	
1	3—12	4—45	210
2	3—34	7—07	215
3	1—43	3—29	205

Таблиця 3. Визначення міцності тампонажних цементів

№ складу	Об'ємна маса, кг/м <sup>3</sup>	Межа міцності при стисканні, МПа, у віці, діб				Межа міцності при вигині, МПа
		1	2	7	28	
1	3723	25,2	32,5	40,6	45,3	7,0
2	3480	38,7	39,9	42,3	48,4	7,2
3	3630	21,0	30,7	33,9	42,3	6,2

За результатами визначення міцності, які наведені у табл. 3 встановлено, що розроблені цементи мають межу міцності при стиску у віці однієї доби понад 20 МПа та межу міцності при вигині у віці однієї доби понад 6 МПа, що повністю відповідає вимогам стандарту.

Оскільки для газоносних регіонів України характерними є підвищені температура і тиск у свердловині, було досліджено вплив автоклавної обробки на міцність тампонажних цементів, результати яких наведено у табл. 4.

Таблиця 4. Вплив автоклавної обробки на характеристики міцності тампонажних цементів

№ складу	Міцність зразків тампонажного цементу	
	До автоклавної обробки	Після автоклавної обробки (P=0,8 МПа, T=172 °C)
1	7,0	6,7
2	7,2	7,0
3	6,2	5,9

Було встановлено, що після автоклавної обробки міцність на згин тампонажного цементу зменшується незначно, що не впливатиме на технічні характеристики тампонажних цементів. За сукупністю основних фізико-механічних характеристик оптимальним є склад цементу № 2, який містить фази  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ .

Таким чином, за результатами проведених досліджень встановлено, що з використанням відходів відпрацьованого алюмохромового каталізатора пароповітряної конверсії вуглеводнів ГІАП-14С (ПрАТ «Сєверодонецьке об'єднання «Азот»») можливе отримання тампонажних цементів, які придатні для цементування «гарячих» нафтових та газових свердловин.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Булатов А. И. Техника и технология бурения нефтяных и газовых скважин / Булатов А. И., Проселков Ю. М., Шаманов С. А. — М.: Недра-Бизнесцентр, 2003. — 1007 с.
2. Овчинников В. П. Физико-химические процессы твердения, работа в скважине и коррозия цементного камня / Овчинников В. П., Аксенова Н. А., Овчинников П. В. — Тюмень: Экспресс, 2011. — 367 с.
3. Девятова Н. Б. Ресурсосберегающая технология тампонажного цемента / Девятова Н. Б., Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н. // Хімія та сучасні технології: VIII Міжнар. науково-техн. конф., 26—28 квітня 2017 р.: тези доп. — У VII томах, т. II. — Дніпро: УДХТУ, 2017. — С. 129.

УДК: 504.4.054(083.74)556.531

**Крайнюков О. М.**, д-р геогр. наук, **Якушева А. В.**  
Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна

#### ЗАГАЛЬНІ ПІДХОДИ ЩОДО ВСТАНОВЛЕННЯ СТАНДАРТІВ ЯКОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ВОД ВІДПОВІДНО ДО ЄВРОПЕЙСЬКОГО ЗАКОНОДАВСТВА

В Україні відповідно до статті 36 Водного Кодексу України [1] встановлюються нормативи екологічної безпеки для двох категорій водокористування: гранично допустимі концентрації (ГДК) речовин у водних об'єктах, вода яких використовується для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення та гранично допустимі концентрації речовин у водних об'єктах, вода яких використовується для потреб рибного господарства.

Близькими нормативами за значенням до ГДК, що застосовуються в Україні, в країнах ЄС є стандарти якості довкілля (СЯД). Однак, на відміну від ГДК, які використовуються для нормування лише якості води певних категорій водокористування, стандарти якості довкілля встановлюються для складових водної екосистеми (водного середовища, донних відкладів та біоти), а також розповсюджуються на оцінку ризику для здоров'я людини. З метою апроксимації українського законодавства в сфері водної політики до європейського законодавства, виникає необхідність в імplementації підходів щодо встановлення стандартів якості поверхневих вод в Україні до європейських.

В країнах ЄС стандарти якості поверхневих вод використовуються для контролю за скидом забруднюючих речовин зі стічними водами у поверхневі водні об'єкти, для відповідності умовам видачі дозволів на спеціальне водокористування та для інших цілей. Дотримання стандартів якості поверхневих вод забезпечує захист від можливого впливу хімічних речовин не тільки пелагічних, донних організмів, флори і фауни водної екосистеми, а також здоров'я людини, які віднесено до рецепторів ризику.

Слід відзначити, що не для всіх складових водної екосистеми необхідно встановлювати стандарти якості. Це залежить від екологічного стану водного об'єкта, від особливостей міграції і трансформації речовини у водному середовищі та ін. Наприклад, стандарти якості донних відкладів не встановлюються, якщо хімічні речовини в них не накопичуються; стандарти якості біоти не потрібні, якщо речовина не володіє біоаккумулятивними властивостями. За таких обставин ризик для здоров'я людини через споживання харчових продуктів з водного середовища буде відсутнім [2].

Ключовими даними для встановлення стандартів для водного середовища є результати визначення токсичності з використанням базового набору тест-організмів, кількість яких повинна бути належним чином перевірена з метою отримання ймовірних результатів.