

УДК 666.942.3

## СУЛЬФАТОСТІЙКИЙ БАРИЙВМІСНИЙ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ ДЛЯ ЦЕМЕНТУВАННЯ НАФТОВИХ ТА ГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН

**Золотарьов Кирило Вікторович**,

аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей,

**Шаранов Михайло Ігорович**,

аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей,

**Тараненкова Вікторія Віталіївна**,

професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, докт. техн. наук,

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

*kyrylo.zolotarov@iht.khpi.edu.ua*

Теперішнє падіння видобутку газу в Україні обумовлено не стільки зменшенням ресурсної бази, як, в першу чергу, тим, що легковидобувні запаси інтенсивно вичерпувалися, а більш складні для видобутку взагалі не залучалися до розробки. Проте, пошук нових і розробка старих запасів вуглеводнів можуть бути ускладнені необхідністю проведення робіт у вкрай несприятливих свердловинних умовах, оскільки все більше робіт, пов'язаних з розвідкою і видобутком нафти і газу, доводиться здійснювати при високих пластових тисках і температурах (ВТТ). Так, наприклад, згідно з результатами аналізу тенденцій розвитку підводних систем, виконаного фірмою Welling and Company, у 11 % свердловин, буріння яких заплановано на найближчі 3–5 років, прогнозні температури на забої перевищать 177 °С, а в 26 % свердловин забійні тиски очікуються від 70 до 100 МПа [1].

Однак, в Україні з тампонажних цементів виробляються лише марки ПЦТ І-100 та ПЦТ ІІ-50, призначені для цементування нафтових, газових та інших свердловин в умовах низьких, нормальних і помірних температур, тобто при температурах не вище 50–100 °С.

Для відокремлення пластів в глибоких нафтових і газових свердловинах необхідно, щоб рецептура цементного розчину забезпечувала стійкість цементного каменю в умовах ВТТ. Тампонажні цементы постійно знаходяться під впливом складних свердловинних умов і під час цього повинні надійно фіксувати обсадні колони і роз'єднувати пласти протягом багатьох років. Для вирішення таких складних технічних проблем необхідна розробка нових тампонажних в'язучих матеріалів для надійної служби за умов ВТТ, які характеризуються високою механічною міцністю, термостійкістю, стійкістю до агресивної дії пластових (зазвичай сульфатних) та морських вод. Таким чином, сучасні тенденції в нафто- та газовидобуванні диктують нові вимоги до матеріалів, що використовуються при тампонуванні видобувних свердловин.

Відомо, що введення барійвмісних сполук до складу портландцементу позитивно впливає на його сульфатостійкість [2]. Автори [3, 4] пропонують для підвищення сульфатостійкості вводити в клінкер портландцементу карбонат барію, оскільки  $\text{BaCO}_3$  пригнічує утворення еттрінгіту, а роботи в [5] карбонат або сульфат барію у кількості до 5 мас. % вводиться безпосередньо в портландцементну сировинну суміш.

Нами були синтезовані два склади барійвмісних портландцементів, що містили відповідно 55 мас. %  $\text{BaO}$  (БПЦ-1) та 50 мас. %  $\text{BaO}$  (БПЦ-2). Випробовування здійснювалися згідно з методикою викладеною в [6]. Нами були обрані досить жорсткі умови експерименту, а саме: зразки після виготовлення і зберігання протягом 7 діб тверднення за нормальних умов поміщалися в 3 % розчин  $\text{MgSO}_4$  та піддавалися випробуванням після 28 діб зберігання в агресивному середовищі. Також, оскільки, при службі вони одночасно можуть піддаватися дії не тільки мінеральних, але й прісних вод, паралельно зразки цементів тверділи в дистильованій воді.

Коефіцієнт сульфатостійкості визначався як відношення міцності на стиск зразків після 28 діб зберігання в агресивному середовищі до міцності зразка того ж цементу після тверднення у воді. Цемент визнається нестійким відносно даного агресивного середовища, якщо коефіцієнт стійкості  $КС < 0,9$  – у разі, коли бетон знаходиться у воді або сильно фільтруючому ґрунті (крупному піску, тріщинуватій породі і т. п.) або  $КС < 0,8$  – у випадку, якщо бетон буде оточений слабо фільтруючим ґрунтом (глиною, суглинками і т. п.) [2]. У таблиці 1 наведені результати визначення сульфатостійкості зразків цементів.

Таблиця 1. – Сульфатостійкість барійвмісних портландцементів

Цемент	Границя міцності на стиск після 28 діб твердіння, МПа		Коефіцієнт сульфатостійкості
	3 %-й розчин $\text{MgSO}_4$	дистильована $\text{H}_2\text{O}$	
БПЦ-1	26,4	32,6	0,8
БПЦ-2	61,2	51,0	1,2

Зниження коефіцієнту сульфатостійкості БПЦ-1 зумовлено присутністю в продуктах гідратації більшої кількості гідро алюмінату, ніж у БПЦ-2, оскільки відомо, що  $\text{MgSO}_4$  в першу чергу реагує з гідроалюмінатом, утворюючи

сполуки з більшою густиною. На наш погляд, цей недолік можна скорегувати знизивши вміст трьохкальцієвого алюмінату в БПЦ-1. Кристали, що утворилися на поверхні зразків, які тверділи 28 діб в 3 % розчині  $MgSO_4$  досліджували за допомогою рентгенофазового аналізу. Як свідчать отримані результати, основною складовою цих кристалітів є сульфат барію, утворення якого на поверхні зразків забезпечує високу сульфатостійкість одержаних матеріалів.

Зразки цементів продовжували зберігатися у розчині  $MgSO_4$  протягом 6 місяців (розчин змінювався кожні 15 діб). Склад шару, що утворився на поверхні зразків після 6 місяців зберігання в агресивному середовищі також визначався за допомогою рентгенофазового аналізу. Виявлено, що він складається з кристалітів  $BaSO_4$  та  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ . Виявлено, що міцність на стиск зразків цементів після 6 місяців зберігання в 3 %-му розчині  $MgSO_4$  для БПЦ-1 майже не змінилася і дорівнює 26,5 МПа (рН розчину – 9), а для БПЦ-2 помітно зросла і досягає 73,5 МПа (рН розчину – 7).

Таким чином, розроблені барійвмісні портландцементи характеризуються високою сульфатостійкістю у порівнянні зі звичайними портландцементами і можуть використовуватись для служби в умовах дії як прісних, так і агресивних сульфатних вод

#### Список використаних джерел

1. ДеБрейн Г., Грінуей Р., Харісон Д. Технології високих тисків і температур. *Нафтогазовий огляд*. 2003. № 3. С. 58–76.
2. Zhao L., Liu J.-H., Ji H.-G. Performance improvement and mechanism of concrete with the addition of barium hydroxide reagent in typical sulfate environment. *Journal of China Coal Society*. 2017. Vol. 42. № 7. P.1732–1739.
3. Carmona-Quiroga P. M., Blanco-Varela M. T. Ettringite decomposition in the presence of barium carbonate. *Cement and Concrete Research*. 2013. Vol. 52. P. 140–148.
4. Carmona-Quiroga P. M., Blanco-Varela M. T. Use of barium carbonate to inhibit sulfate attack in cements. *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 69. P. 96–104.
5. Zezulová A., Stančka T., Opravil T. The influence of barium sulphate and barium carbonate on the Portland cement. *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 151. P. 42–49.
6. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум з хімічної технології в'язучих матеріалів : Вища школа. 1973, 504 с.