



УДК 622.245.42

## ДОСЛІДЖЕННЯ ДОЛОМИТО–ЗОЛОВИХ ТАМПОНАЖНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ЦЕМЕНТАЦІЇ НАФТОГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН

**В. М. Орловський**, канд. техн. наук, доцент (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова), e-mail: [svaroh13@ukr.net](mailto:svaroh13@ukr.net), ORCID–0000 0002 8749 5354

**В. С. Білецький**, д-р техн. наук, професор (Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”), e-mail: [biletsk@i.ua](mailto:biletsk@i.ua), [https](https://orcid.org/0000-0003-2936-9680), ORCID–0000–0003–2936–9680

**Н. А. Десна**, канд. техн. наук, доцент (Державний економіко–технологічний університет, 50005, м. Кривий Ріг, вул. Медична, 16, Україна)

UDC 622.245.42

## INVESTIGATION OF DOLOMITE–ASH TAMPAGE MIXTURES FOR CEMENTATION OF OIL AND GAS WELLS

**V. M. Orlovskyy** PhD, associate professor (Kharkiv National University of Municipal Economy named after A. M. Beketov, Kharkiv, Ukraine), e-mail: [svaroh13@ukr.net](mailto:svaroh13@ukr.net), ORCID–0000 0002 8749 5354

**V. Biletskyi** Dr. Sci. (Engin.), Professor (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”), [ukcdb@i.ua](mailto:ukcdb@i.ua), <https://orcid.org/0000-0003-2936-9680>

**N. Desna**, PhD, associate professor (State University of Economics and Technology, 50005, Kryvyi Rih, 16 Medychna Str., Ukraine)

### ABSTRACT

**Objective.** Study of the physicochemical features of hydration of dolomite–ash cement materials and the regularities of their hardening process. To achieve this goal, the following research tasks have been set:

- study of the composition of hydration products of dolomite–ash cement mixtures that harden for long periods at high temperatures;
- study of the dependence of the technological properties of stone based on dolomite–ash cement mixtures on physicochemical factors, in particular, the composition of the cement mixture, temperature, pressure and duration of hardening.

**Methodology.** Theoretical and experimental methods were used in the research. The experiments were conducted on laboratory equipment that simulates reservoir conditions. Measurement of technological properties of the cement mortar and the formed rock was carried out using standard laboratory equipment. In particular, the density of the cement mortar was determined using a pycnometer, the water–mixture ratio of the solutions was selected using a KR–1 flow cone, the water separation of the solutions was determined using the standard method according to DSTU BV.2.7–86–99, the thickening time of the solutions was determined on a KC–3 consistometer, a PSU–10 laboratory press with a hydraulic drive and a special attachment were used to study adhesion, the determination of the bending strength limits of the rock was carried out according to DSTU BV.2.7–86–99 on a device for testing beam specimens for tension in bending, and for compression – on a PSU–10 press. The number of experiments conducted is sufficient to obtain results with a confidence level of 0.95.

**Results.** The composition of hydration products of dolomite–ash cement mixtures that hardened for long periods at high temperatures has been clarified. It has been established that new

formations during hardening of DZTS contain low–basic calcium hydrosilicate of the CSH(B) type, tobermorite, serpentine, tricalcium hydrosulfoaluminate of the C3ASH4 type and hydrogarnets. A heat–resistant DZTS with a density of 1540 – 1820 kg/m<sup>3</sup> has been created.

**Scientific novelty.** A new filling material was created based on a mixture of a by–product of dolomite burning – semi–burnt dolomite flour (SBF) (finely dispersed pulverized dolomite) and acid fly ash from thermal power plants from burning hard coal. Optimal formulations of dolomite–ash filling mixtures were selected.

**Practical significance.** The results of the work have practical application in cementing deep oil and gas wells in difficult mining and geological conditions of geological exploration areas and industrial hydrocarbon deposits in Ukraine.

**Key words:** tamponage portland cement, cement mixture, dolomite, acid fly ash, water–mixture ratio, cement stone.

## 1. ВСТУП (introduction)

У статті проаналізовано проблему підвищення якості розмежування гірських порід і нафтогазоносних горизонтів. Викладено результати теоретичних та експериментальних досліджень тампонажних композицій на основі доломіто–золених тампонажних сумішей.

Розроблено і досліджено нові конкурентоздатні тампонажні композиції – доломіто–золених тампонажні суміші (ДЗТС) густиною 1565 – 1815 кг/м<sup>3</sup>. Компоненти: побічний продукт випалювання доломіту (ППВД), тампонажний портландцемент ПЦТІ–100, кислі золи виносу ТЕС. Рентгенофазовим аналізом тампонажного каменю уточнено склад новоутворень у процесі гідратації ДЗТС. Визначено раціональні температурні режими тужавіння ДЗТС за критеріями міцності і газопроникності цементного каменю.

Проведено підбір оптимальних рецептур доломіто–золених тампонажних сумішей.

## 2. АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ (analysis of latest research)

Однією з основних проблем цементування свердловин є підвищення якості ізоляції затрубного простору при одночасному зниженні вартості цементувальних робіт. Також враховуючи зростання вартості цементу та його дефіцитність актуальною стає задача економії енергоємного тампонажного цементу. Вирішення цієї складної задачі лежить в області застосування побічних мінеральних продуктів і відходів промисловості.

Метою проведених досліджень є створення нових тампонажних матеріалів з використанням побічних мінеральних продуктів промисловості. Застосування техногенних мінеральних матеріалів забезпечить зниження вартості тампонажних робіт при високій якості кріплення свердловин.

У 1980–х роках на бурових підприємствах України використовувались цементно–золені суміші (ЦЗС), в яких як домішка до тампонажних портландцементів використовувались кислі золи–виносу від спалювання кам'яного вугілля на електростанціях [1]. Застосування кислих зол–виносу ТЕС зумовлено їх пуцолановою активністю, що позитивно впливає на термостійкість і корозійну стійкість цементів [2]. Дослідження технологічних властивостей цементно–золих сумішей проведені Полтавським відділенням Українського державного геологорозвідувального інституту (ПВ УкрДГРІ) [1, 2, 3]. Їх перевагами є підвищена термокорозійна стійкість каменю; понижена густина тампонажних розчинів; збільшення часу прокачування розчину при високих температурах а також зменшення вартості тампонажного матеріалу.

Кислі золи утворюються при спалюванні кам'яного вугілля Вони мають невисокий вміст оксиду кальцію (до 6 %).

Б.В. Крихом<sup>1</sup> проводилось вивчення тампонажних в'язучих матеріалів на основі сумішей портландцементу і висококальцієвої золи естонських горючих сланців [2]. Такі тампонажні суміші показали високі експлуатаційні властивості, зокрема розширення тампонажного каменю, але температура їх застосування становить 90 – 100 °С.

<sup>1</sup> Український дослідник, завідувач лабораторії, старший науковий співробітник ПВ УкрДГРІ

У 1990–х роках були розроблені тампонажні суміші з використанням висококальцієвої золи Прибалтійських горючих сланців та кислих зол–виносу від спалювання кам'яного вугілля [2, 4]. Але їх впровадження припинилось з технічних причин.

### 3. ПОСТАНОВКА МЕТИ (goal setting)

**Метою** даної роботи є вивчення фізико–хімічних особливостей гідратації доломіто–золених тампонажних матеріалів та закономірностей процесу їх тужавіння. Для досягнення цієї мети поставлені такі завдання досліджень:

- вивчення складу продуктів гідратації доломіто–золених тампонажних сумішей, що тужавіють тривалі терміни при високих температурах;
- вивчення залежності технологічних властивостей каменю на основі доломіто–золених тампонажних сумішей від фізико–хімічних чинників, зокрема, складу тампонажної суміші, температури, тиску і тривалості тужавіння.

### 2. МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ (Methods and materials)

Густина порошоків визначалася з допомогою пікнометра. Знання величини об'ємної (насіпної) маси порошокоподібних матеріалів необхідне для розрахунку кількості матеріалу при об'ємному дозуванні, наприклад, у бункері цементозмішувальної машини. Цей параметр визначався у пухкому й ущільненому стані [2, 5].

Питома поверхня порошоків визначалась на приладі ПСХ (прилади Ходакова <http://khodakov.ru/priboryi-psh/>) методом повітропроникності [2, 5].

Фракційний склад вихідних сипучих матеріалів визначався просіванням їх через сита, потім обчислювався відсотковий вміст фракцій [5].

Приготування (замішування) тампонажних розчинів здійснювалося стандартним способом за допомогою змішувача лопатевого зі швидкістю обертання лопатевого пристрою  $(1500 \pm 100)$  хв.<sup>-1</sup>, згідно з ДСТУ Б В.2.7–86–99, з використанням води з водопровідної мережі, кількість якої добавлялась відповідно з визначеним водосумішевим відношенням (В/С) [6].

Водосумішеве відношення визначалось виходячи із розтічності розчинів доломіто–золених тампонажних сумішей за допомогою конуса КР–1 (2, 7). Згідно з ДСТУ Б В.2.7–86–99, розтічність тампонажних розчинів повинна бути у межах 0,18 – 0,22 м розпливу на крузі.

Властивості розчинів оцінювались седиментаційною стійкістю та швидкістю водовіддачі, які визначались за стандартною методикою [2, 7].

Густина тампонажних розчинів визначалась за допомогою відкаліброваного пікнометра місткістю 100 см<sup>3</sup>.

Водовідділення визначалось за стандартною методикою [2, 7]. Згідно з ДСТУ Б В.2.7–86–99, для тампонажних портландцементів величина водовідділення повинна становити не більше ніж  $7,5 \div 10$  мл.

Час загуснення тампонажних розчинів визначався на консистометрі КЦ–3 в одиницях консистенції Бердена (Вс), відповідно до метрологічної системи ДСТУ Б В.2.7–88–99, яка є безрозмірною величиною і не перебуває у прямому взаємозв'язку з в'язкістю. Згідно з ДСТУ Б В.2.7–86–99, часом загуснення цементного тіста є термін часу від початку замішування цементу з водою до моменту досягнення цементним тістом консистенції 30 Вс [2, 5].

Автоклавування взірців проводилось в установці АУ–1–71–ІЭ, конструкції Полтавського відділення УкрНДГРІ, яка розрахована на максимальний робочий тиск 100 МПа і максимальну температуру 523 К. Відхилення від заданої температури  $\pm 5^0$ . Зразки формувались у вигляді циліндрів висотою та діаметром 3 см [2].

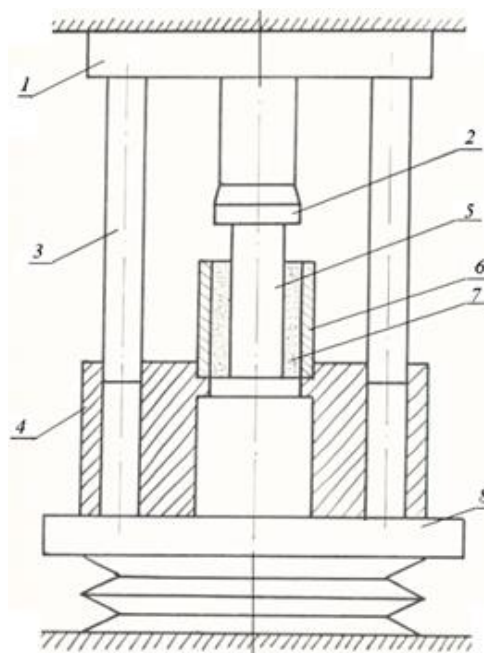
Визначення границь міцності каменю проводилось за типовими методиками при стискуванні на пресі ПСУ–10 [2, 7].

Визначення газопроникності зразків каменю здійснювалось на установці ГК–5 за методикою, яка описана в роботах [2, 5, 7].

Міцність контакту зразків каменю з обмежувальною металевою поверхнею оцінювалася зчепленням затужавілого каменю з металевим стрижнем і оцінювалася як дотична напруга зсуву, при котрій порушується контакт “цемент–метал” під час витискування стрижня. Для вивчення сили зчеплення зразків каменю з металом використовувався лабораторний прес ПСУ–10 з гідравлічним приводом і спеціальною приставкою для вивчення адгезії (рис. 1).

Рисунок 1 – Приставка до пресу ПСУ–2 для визначення адгезії тампонажного каменю з металом

1 – навантажувальна плита; 2 – пуансон; 3 – центруючі стрижні; 4 – корпус; 5 – сталевий стрижень; 6 – циліндрична форма; 7 – цементний камінь; 8 – рухома плита гідравлічного пресу ПСУ–10



Рентгенофазовий аналіз здійснювали за допомогою апарату ДРОН–2 при мідному катоді з монохроматором, установленим на відбитому пучку випромінювання. Зйомку рентгенограм проводили за таких умов. Розмір щілин, які обмежують пучок рентгенівських променів, дорівнював  $0,002 \times 0,004$  м, розмір щілин перед лічильником –  $0,0025 \times 0,008$  м; досліджуваним матеріалом навантажували кювету діаметром  $0,0275$  м і глибиною  $0,005$  м; при зніманні кювета оберталась у горизонтальній площині з постійною швидкістю  $20$  хв<sup>-1</sup>. Швидкість обертання лічильника становила 2 градуси на хвилину. Напруга на катоді дорівнювала 29 кВ, сила струму – 19 мкА, швидкість руху стрічки досягала  $0,72$  м/год [2, 3, 5, 8, 9].

#### 4. ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ І РЕЗУЛЬТАТИ (Results and Discussion)

З метою забезпечення бурових підприємств нафтогазової галузі України якісними термостійкими тампонажними матеріалами та їх здешевлення і покриття дефіциту в цих матеріалах дослідниками на лабораторній базі Полтавського відділення Українського державного геологорозвідувального інституту (ПВ УкрДГРІ) розроблено рецептури термостійких доломіто–золотих тампонажних сумішей (ДЗТС) з високими технологічними властивостями.

Тампонажний розчин одержували з доломіто–золотої суміші, яка включала такі компоненти: побічний продукт випалювання доломіту – доломітове борошно напіввипалене (ДБН) (тонкодисперсний пиловидний доломіт), кисла зола–виносу Ладижинської або Курахівської ДРЕС, рідина замішування – технічна (водопровідна) вода. Деякі рецептури додатково вміщували тампонажний портландцемент ПЦТІ–100.

ДБН утворюється у процесі випалювання доломіту в обертових печах. Відділення ДБН від кінцевого продукту – металургійного доломіту проходить за методом протитоку, тобто доломітова сировина випалюється і рухається до одного кінця, а ДБН повітряним потоком направляється до зворотного кінця печі. Тому ДБН вміщує значний відсоток (63–36 %) невипаленого доломіту [2]. ДБН виготовляється згідно з ТУ 14–14–147–85 і являє собою порошок від сіро–зеленого до коричневого кольору. Має густину  $2700 - 2850$  кг/м<sup>3</sup> та питому поверхню  $260 - 290$  м<sup>2</sup>/кг. Гранулометричний склад фракцій за ситовим аналізом:

1 мм – 0,50 %; 0,5 мм – 0,50 %; 0,25 мм – 3,9 %; 0,1 мм – 87,5 %.

Хімічний склад за оксидами:

CaO –  $36 \div 40$  %; MgO –  $19 \div 22$  %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –  $1,5 \div 2,5$  %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –  $0,5 \div 1,0$  %; SO<sub>3</sub> – до 0,5 %; SiO<sub>2</sub> до 2 %; в.п.п. (втрати маси при прокалюванні) –  $30 \div 36$  %.

З обертових печей ДБН надходить в осадкові камери де збираються найбільш крупні фракції. Дрібні фракції ДБН (доломітовий пил) через котел–утилізатор надходить у батарейні циклоні, а потім на електрофільтри. З циклонів і фільтрів ДБН з допомогою насосів через відвантажувальний бункер подається у залізничні вагони. Для поставки споживачам йде суміш циклонного (до 10 – 15 %) та електрофільтрового ДБН (85 – 90 %).

У тампонажних сумішах як кремнеземиста домішка були використані кислі золи-виносу ТЕС. У розроблених тампонажних сумішах досліджувались композиції з використанням кислій золи Курахівської (ЗКк) та Ладжинської (ЗКл) ДРЕС [2 – 4].

Зола-виносу кисла Курахівської ДРЕС – порошок темно-сірого кольору, густиною 1950 – 2050 кг/м<sup>3</sup>, питома поверхня 350 – 400 м<sup>2</sup>/кг. Насипна маса 1100 – 1150 кг/м<sup>3</sup>.

Хімічний склад за оксидами:

SiO<sub>2</sub> – 52,0 – 54,0 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 15,0 – 24,0 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 17,0 – 23,0 %; CaO – 2,2 – 2,8 %; MgO – 2,0 – 3,0 %; K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O – 1,7 ÷ 3,4 %; в.п.п. (втрати маси при прокалюванні) – 3,4 ÷ 3,7 %.

Зола-виносу кисла Ладжинської ДРЕС – порошок зеленувато-сірого кольору, густиною 2300 – 2500 кг/м<sup>3</sup>, питома поверхня 230 – 250 м<sup>2</sup>/кг, насипна маса – 1500 – 1600 кг/м<sup>3</sup>.

Хімічний склад за оксидами:

SiO<sub>2</sub> – 55,0 ÷ 59 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 21,0 ÷ 24,0 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10,0 ÷ 12,0 %; CaO – 2,0 ÷ 2,2 %; MgO – 1,9 ÷ 2,1 %; K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O – 1,8 ÷ 2,3 %; в.п.п. – 5,1 ÷ 5,4 %.

Головними чинниками, що впливають на фазовий склад тампонажних матеріалів, які тужавіли в умовах глибоких свердловин, є температура, тиск і час, при цьому вплив тиску незначний [3, 10 – 17].

Відомо, що тампонажні портландцементи для «помірних» температур, наприклад, тампонажний портландцемент ПЦТІ-100 небажано використовувати при температурах вищих 90 °С у зв'язку з його низькою термостійкістю [2, 5].

Серед науковців існують різні пояснення негативного впливу температури на термостійкість цементного каменю. Найпоширенішою є теорія, згідно з якою зменшення міцності при температурах 100 °С і вищих відбувається тому, що утворюються високоосновні гідросилікати кальцію типу C<sub>2</sub>SH(A), схильні до перекристалізації [2, 5]. Це призводить до руйнування сформованої структури цементного каменю. Уникнути негативного впливу високих температур на цементний камінь можна при введенні до складу портландцементу активної мінеральної (пуццоланової) домішки, яка містить кремнезем. У цьому випадку в цементному розчині знижується концентрація оксиду кальцію внаслідок чого у процесі кристалізаційного тужавіння серед новоутворень ідентифікуються низькоосновні гідросилікати типу CSH(B); такий камінь має високі показники міцності.

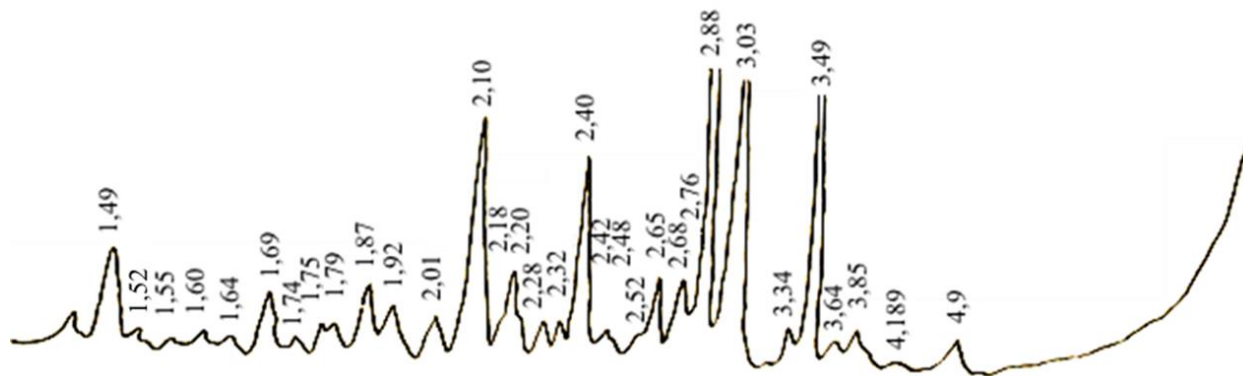


Рисунок 2 – Рентгенограма негідратованого ДБН

На рисунку 2 наведена рентгенограма негідратованого ДБН. На ній чітко прослідковуються основні рефлекси, які відповідають кальциту –  $d = (1,60; 1,92; 3,03; 3,85...) \times 10^{-10}$  м, доломіту –  $d = (2,01; 2,18; 2,88) \times 10^{-10}$  м, безводному гіпсу (ангідриту) –  $d = (1,74; 1,87; 2,32; 3,49) \times 10^{-10}$  м, оксиду кальцію –  $d = (1,69; 2,40; 2,76) \times 10^{-10}$  м, оксиду магнію –  $d = (1,49; 2,10; 2,42...) \times 10^{-10}$  м, гідроксиду кальцію –  $d = (1,79; 2,65; 4,90) \times 10^{-10}$  м, який утворився внаслідок взаємодії CaO з вологою повітря.

На рисунках 3, 4 наведені рентгенограми сумішей ДБН із золою Курахівської ДРЕС, які тверділи протягом різних термінів часу при температурах 75 та 100 °С відповідно. На початковій фазі гідратації значних змін у фазовому складі не спостерігається (рис. 3). Дещо зменшується інтенсивність піків CaO та MgO, відповідно зростає інтенсивність піків Ca(OH)<sub>2</sub>, дещо змінюються рефлекси, які відповідають кремнезему –  $d = (2,28; 3,34; 4,25) \times 10^{-10}$  м, спостерігаються також слабкі піки гідросилікатів кальцію типу C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub> –  $d = (1,83; 2,80; 3,08) \times 10^{-10}$  м, а також гідроалюмінату кальцію C<sub>4</sub>AH<sub>12</sub> –  $d = (2,50; 2,88; 4,09; 10,60) \times 10^{-10}$  м.

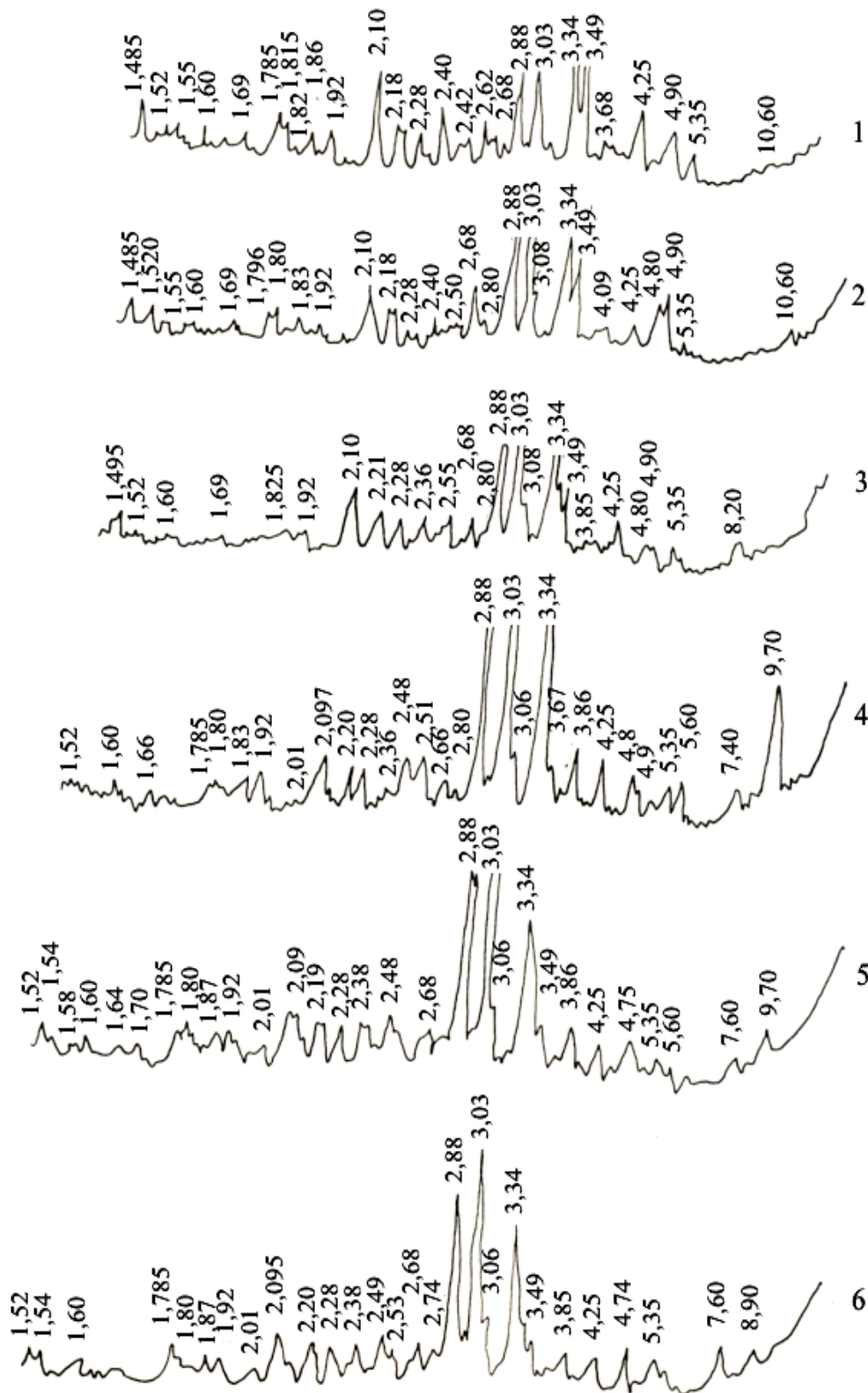


Рисунок 3 – Рентгенограми гідратованих доломіто-зольних тампонажних сумішей (ДЗТС)

В'язучий матеріал – ДБН : ЗКк – 50 : 50; В/С = 0,55; умови тужавіння:  $t = 75^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 30$  МПа; час тужавіння: 1 – 1 год; 2 – 8 год, 3 – 1 доба; 4 – 2 доби; 5 – 28 діб; 6 – 180 діб.

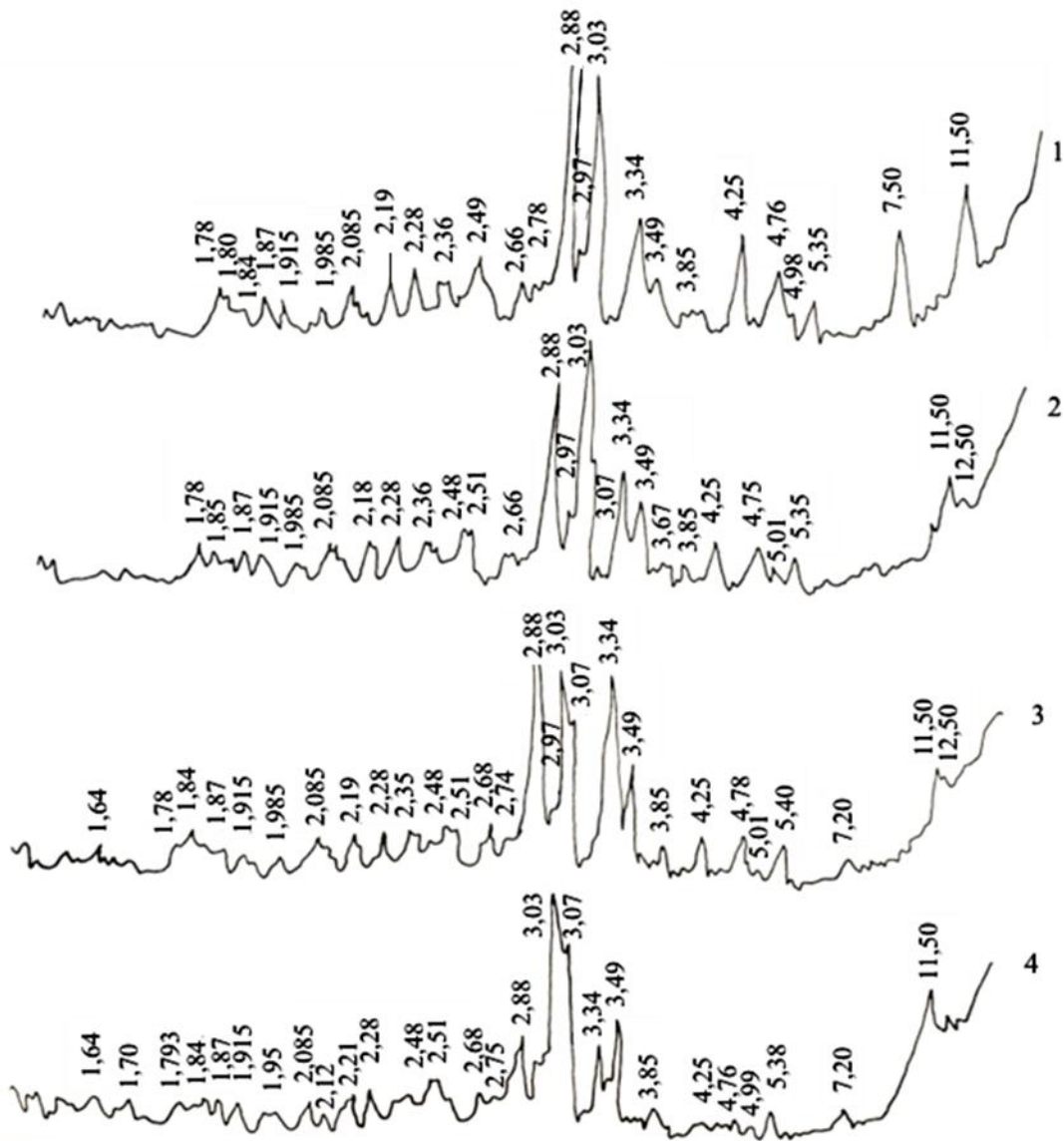


Рисунок 4 – Рентгенограми гідратованих доломіто–зольних тампонажних сумішей (ДЗТС).

В'язучий матеріал – ДМН : ЗКк – 50 : 50; В/С = 0,55; умови тужавіння:  $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 40$  МПа; час тужавіння: 1 – 2 доби; 2 – 7 діб; 4 – 28 діб; 5 – 180 діб.

Протягом перших 8 годин гідратації процеси описані вище, в основному, продовжуються.

Через 1 добу відбуваються значні зміни складу продуктів гідратації, що супроводжуються формуванням кристалізаційної структури зразків тампонажної композиції. В цей період відбувається утворення гідросульфоалюмінатів кальцію –  $d = (3,86; 5,60; 9,70) \times 10^{-10}$  м, перехід чотирьокальцієвого гідроалюмінату  $\text{C}_4\text{AH}_{19}$  в  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  –  $d = (2,48; 3,9; 8,2) \times 10^{-10}$  м, а також перехід високоосновного гідросилікату кальцію  $\text{C}_2\text{SH}_2$  в  $\text{CSH(B)}$  –  $d = (1,66; 1,825; 2,80; 3,03) \times 10^{-10}$  м.

Під час тривалої гідротермальної дії на зміну фазового складу новоутворень суттєво впливає перекристалізація, яка протікає з плином часу. Через 28 діб тужавіння в автоклаві поруч з гідросульфоалюмінатами, гідроалюмінатами кальцію і магнію утворюються гідрогранати –  $d = (1,64; 1,985; 2,84; 5,0) \times 10^{-10}$  м та двоводний гіпс переходить в ангідрит –  $d = (1,87; 2,20; 3,49) \times 10^{-10}$  м. ДБН : ЗКк – 50 : 50; В/С = 0,55; умови тужавіння:  $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 30$  МПа; терміни 1. – 1 год; 2. – 8 год, 3. – 1 доба; 4. – 2 доби; 5. – 28 діб; 6. – 180 діб

Через 180 діб етрингіт (важкорозчинний гідросульфоалюмінат кальцію) повністю розкладається і на рентгенограмі залишаються лінії моносульфоалюмінату кальцію. Інших фазових змін, практично, не відбувається. Продукти гідратації представлені низькоосновним гідросилікатом кальцію типу  $\text{CSH(B)}$ , серпентином,  $\text{C}_3\text{ASH}_4$ , ангідридом.

Для температури  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  характерні деякі відмінності (рис. 3). Через 2 доби тужавіння на рентгенограмах ідентифікується двоводний гіпс –  $d = (2,87; 4,29; 7,6) \times 10^{-10}$  м, гідроксид магнію

–  $d = (1,80; 2,36; 4,16) \times 10^{-10}$  м, гідрогранати –  $d = (1,985; 2,74; 4,98) \times 10^{-10}$  м, тоберморит –  $d = (1,84; 2,97; 11,5) \times 10^{-10}$  м, серпентин –  $d = (2,09; 2,49; 2,51) \times 10^{-10}$  м, а також ангідрид, кварц, доломіт, кальцит. Через 7 діб цей склад в основному зберігається і практично не змінюється на протязі 180 діб, змінюється тільки кількість мінералів зменшується вміст кварциту, доломіту, кальциту і відповідно зростає кількість гідратованих матеріалів.

Отже, камінь із доломіто–золухою сумішшю має високі експлуатаційні властивості: має високу міцність і низьку проникність в температурному діапазоні 50 – 140 °С. Крім того, тампонажні розчини на основі доломіто–золухою сумішшю мають велику тривалість прокачуваності (при 75 °С більше 3–х годин), яка при більш високих температурах, легко регулюється стандартними реагентами–сповільнювачами (табл. 1) [18]. Це дає підставу для обґрунтованого висновку про придатність доломіто–золухою сумішшю для цементування продуктивних горизонтів у складних гірничо–геологічних умовах [19].

Таблиця 1 – Технологічні властивості тампонажних розчинів на основі ДЗТС

№ з/п	Масова частка компонентів, мас. %						В/С	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Рухливість, м	Водовідділення, мл	Прокачуваність, год–хв.	
	ДБН	ПЦТІ–100	ЗКл	ЗКк	КЛСТ–МЕ	НТФК					t = 75 °С, P = 30 МПа	t = 100 °С, P = 40 МПа
1	20	10	70				0,50	1700	0,20	2,5		
2	20	10	70		1,0		0,50	1700	0,20	2,5	3–40	3–00
3	30		70				0,45	1720	0,22	1,25	3–20	
4	30		70		1,0		0,45	1720	0,22	1,25		3–45
5	50		50		1,0		0,43	1820	0,18	0	3–50	3–10
6	70		30				0,50	1750	0,18	0		
7	20	10		70			0,58	1565	0,18	5,0	4–05	
8	20	10		70		0,03	0,58	1565	0,18	5,0		3–30
9	30			70			0,58	1560	0,18	5,0		
10	40	10		50			0,55	1640	0,18	6,25		
11	50			50			0,56	1600	0,18	10,0	5–00	
12	50			50		0,03	0,56	1600	0,18	10,0		4–15
13	70			30			0,52	1660	0,19	11,25		

Густина тампонажних розчинів в досліджуваних рецептурах змінюється від 1565 до 1829 кг/м<sup>3</sup>. При введенні в суміш золи Курахівської ДРЕС рецептури мають полегшену густину, а при введенні золи Ладижинської ДРЕС – нормальну густину.

Дослідження прокачуваності, проведені на консистометрі КЦ–3 (табл. 1), дають підстави рекомендувати для свердловин з пластовою температурою 75 °С як сповільнювач загущення конденсований лігносульфонат (КЛСТ–МЕ), а для температури 100 °С нітрлотриметилфосфонову кислоту (НТФК)

При температурах 75 °С і нижчих усі склади мають тривалість прокачуваності більшу трьох годин, тому можливе застосування ДЗТС без сповільнювача для цементування неглибоких свердловин.

Одним з основних показників якості цементного каменю є його міцність. Деякі дослідники вважають, що вимоги до міцності часто завищені а основна функція каменю у свердловині ізолююча. Підвищення міцності, як правило, призводить до зниження деформованості утвореного цементного каменю. Виходячи з даних [2] мінімально допустима міцність на стискування тампонажного каменю складає 0,91 ÷ 3,50 МПа.

В таблицях 2, 3, 4 наведені показники міцності, газопроникності і адгезії каменю з ДЗТС, що тужавили при різних температурах і тисках.

Слід відзначити, що міцність переважної більшості досліджуваних рецептур відповідає вимогам до полегшених і нормальних тампонажних цементів (табл.2).

Із збільшенням часу тужавіння міцність зростає, а газопроникливість знижується у всіх без виключення складів, що підтверджує їх високу термостійкість і дозволяє використовувати їх при високих температурах.

Для підвищення швидкості набору міцності при температурах нижчих 75 °С до рецептур можна добавляти портландцемент.

Низька газопроникливість дозволяє рекомендувати більшість рецептур для цементування експлуатаційних колон газових свердловин (табл. 3).

Таблиця 2 – Міцність тампонажного каменю на основі ДЗТС

№ з/п	Масова частка компонентів, мас. %				Міцність на стиснення, МПа							
	ДБН	ПЦТІ-100	ЗКл	ЗКк	t = 50 °С, P = 20 МПа		t = 75 °С, P = 30 МПа		t = 100 °С, P = 40 МПа		t = 140 °С, P = 60 МПа	
					2 доби	28 діб	2 доби	28 діб	2 доби	28 діб	2 доби	28 діб
1	20	10	70		1,3	5,5	2,2	10,2	3,5	12,8	7,1	12,0
2	30		70		1,0	4,6	4,0	5,2	4,0	11,3	6,4	12,2
3	40	10	50		2,0	7,5	3,0	8,2	4,7	15,0	8,8	11,1
4	50		50		1,7	5,5	2,1	8,4	3,6	11,2	6,8	11,0
5	20	10		70	0,4	2,5	2,9	6,8	6,6	15,7	13,1	16,1
6	40	10		50	0,6	2,5	3,5	7,1	6,5	15,1	14,0	13,1
7	50			50	–	2,2	1,2	3,2	2,6	4,1	4,0	4,4

Таблиця 3 – Газопроникність тампонажного каменю на основі ДЗТС

№ з/п	Масова частка компонентів, мас. %				Газопроникність, мкм <sup>2</sup> × 10 <sup>-3</sup>							
	ДБН	ПЦТІ-100	ЗКл	ЗКк	t = 50 °С, P = 20 МПа		t = 75 °С, P = 30 МПа		t = 100 °С, P = 40 МПа		t = 140 °С, P = 60 МПа	
					2 доби	28 діб	2 доби	28 діб	2 доби	28 діб	2 доби	28 діб
1	20	10	70		1,0	0,9	1,0	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5
2	30		70		2,2	1,6	1,6	1,0	1,4	0,9	1,0	1,0
3	40	10	50		2,5	1,6	1,9	1,5	1,8	1,5	1,0	0,9
4	50		50		2,0	1,1	1,3	0,5	0,7	0,4	0,6	0,4
5	20	10		70	2,6	1,1	1,4	1,2	1,3	0,9	1,0	0,7
6	40	10		50	2,0	0,9	1,4	1,1	1,3	0,8	1,1	0,8
7	50			50	–	1,0	1,6	1,1	1,6	0,9	1,0	0,9

Таблиця 4 – Адгезія тампонажного каменю до металу на основі ДЗТС

Масова частка компонентів, мас. %				Сила зчеплення, МПа					
ДБН	ПЦТІ-100	ЗКл	ЗКк	t = 75 °С, P = 30 МПа		t = 100 °С, P = 40 МПа		t = 140 °С, P = 60 МПа	
				2 доби	28 діб	2 доби	28 діб	2 доби	28 діб
30		70		0,8	1,2	0,6	3,3	3,2	4,6
50			50	0,4	0,9	0,3	1,8	2,5	3,3

Однією з основних причин обводнення свердловин є недостатній контакт цементного каменю з обсадними трубами і породами, які складають стінки свердловин.

Зчеплення тампонажного каменю з граничною поверхнею залежить від багатьох чинників, причому головним з них є склад тампонажного матеріалу і температура. Пластовий тиск на адгезію впливає мало [2, 5].

Аналізуючи одержані результати (табл. 4) можна відзначити наступне. Як правило адгезія пов'язана з міцністю каменю і чим вища міцність, тим вища сила зчеплення. Це особливо проявляється на прикладі портландцементу, при температурі до 100 °С стандартний тампонажний камінь має високу адгезію з металом. При 140 °С міцність тампонажного каменю різко знижується тому, що він недостатньо термостійкий, відповідно знижується і адгезія [2, 5].

## 5. ВИСНОВКИ (Conclusions)

5.1. Методом рентгенофазового аналізу тампонажного каменю уточнено склад продуктів гідратації доломіто-золотих тампонажних сумішей, що тужавили тривалі терміни при високих температурах. Встановлено, що новоутворення при тужавінні ДЗТС, містять низькоосновний гідросилікат кальцію типу CSH(B), тоберморит, серпентин, трикальцієвий гідросульфалюмінат типу  $C_3ASH_4$  і гідрогранати. Це дає підставу для прогнозування високої термостійкості і міцності доломіто-золотого тампонажного каменю. Відсутність гідроксиду кальцію дає підставу прогнозувати стійкість тампонажного каменю у водному середовищі та в середовищах з високою концентрацією  $MgCl_2$  і  $MgSO_4$ .

5.2. Дослідження залежності технологічних властивостей тампонажного каменю на основі ДЗТС від фізико-хімічних чинників, зокрема, складу тампонажної суміші, температури, тиску і тривалості тужавіння дають підстави встановити наступне: – 28-и добова міцність тампонажного каменю в середньому у 2 рази перевершує 2-х добову; – найвищу міцність мають ДЗТС з домішкою ПЦТІ-100, що тверділи при  $t = 100$  °С та 140 °С; газопроникливість тампонажного каменю, отриманого на основі ДЗТС знаходиться в межах  $(0,4 \div 1,9) \times 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup>, що достатньо для якісної ізоляції свердловин.

Результатом проведеної роботи є створення ДЗТС густиною 1540 – 1820 кг/м<sup>3</sup>. Основою для даної розробки є побічний продукт випалювання доломіту і кислі золи виносу ТЕС. За своїми експлуатаційними властивостями, при їх комплексному розгляді, розроблені ДЗТС характеризуються: термостійкістю; високою міцністю; – малою проникливістю; – широким діапазоном зміни густин.

## Symbols

ПЦТІ-100 – портландцемент тампонажний для помірних температур;  
 ТЕС – теплова електростанція;  
 ЦЗС – цементно-зольна суміш;  
 ДРЕС – державна районна електростанція;  
 ПВ УкрДГРІ – Полтавське відділення Українського державного геологорозвідувального інституту;  
 АУ-1-71-ІЕ – автоклавна установка конструкції Полтавського відділення УкрДГРІ;  
 В/С – водосумішеве відношення;

ЗКк – кисла зола Курахівської ДРЕС;  
ЗКл – кисла зола Ладигенської ДРЕС;  
КЛСТ–МЕ – конденсований лігносульфонат;  
НТФК – нітрлотриметилфосфонова кислота;  
Позначення хімічних формул деяких мінералів (прийняті в технології цементів):  
С – CaO;  
S – SiO<sub>2</sub>;  
А – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
Н – H<sub>2</sub>O;  
(А), (В) – модифікація гідросилікатів кальцію;  
3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·31H<sub>2</sub>O – етрінгіт (гідросульфоалюмінат кальцію трисульфатної форми);  
Ca(OH)<sub>2</sub> – гідроксид кальцію;  
Mg(OH)<sub>2</sub> – гідроксид магнію.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Орловський В. М. Полегшені тампонажні суміші / В. М. Орловський, А. М. Похилко // Мінеральні ресурси України. – № 3. – Київ, 2018. – С. 42 – 45.
2. Орловський В. М. Тампонажні матеріали, що розширюються при твердінні: Монографія / В. М. Орловський. – Полтава, 2015. – 129 с.
3. Physico–Chemical Peculiarities of Weighted Thermostable Plugging Materials Hydration // Vitalii Orlovskiy , Myroslav Malovanyu , Volodymyr Biletskyi, Mykola Sokur / Chemistry & Chemical Technology, 2021 Vol. 15, No. 4, pp. 599–607. <https://doi.org/10.23939/chcht15.04.599>
4. Orlovskiy V. M. Heat–Resistant Backfill Materials, Expanding During Hardening / V. M. Orlovskiy, V. S. Biletskyi, N. A. Desna, N. V. Ponomarenko // Petroleum and Coal, 2021. – № 63(1). – P. 8 – 16.
5. Горський В. Ф. Тампонажні матеріали і розчини / В. Ф. Горський. – Чернівці: 2006. – 524 с.
6. Дворкін Л. Й. Фізико–хімічні і фізичні методи дослідження будівельних матеріалів / Л. Й. Дворкін, І. Г. Скрипник. – Рівне: НУВГП, 2006. – 220 с.
7. Булатов А. И. Методы испытания тампонажных материалов в 2–х томах / А. И. Булатов, С. А. Шаманов. – Краснодар: Просвещение–Юг, 2002. – т. 1. – 340 с.
8. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. – Москва : ЗАО "Геоинформмарк", 2000. – 288 с.
9. Низамутдинов Э. А. Исследование фазового состава высокотемпературного цемента / Э. А. Низамутдинов // Наука, образование и культура. 2017. – Т. 2. – № 5. – С. 5 – 8.
10. Агзамов Ф. А. Химия тампонажных и промывочных растворов / Ф. А. Агзамов, Б. С. Измухамбетов, Э. Ф. Токунова: СПб. – М.: Недра, 2011. – 268 с.
11. Kurdowski W. Chemia cementu i betonu / W. Kurdowski. – Warszawa: Polski cement, 2010. – 728 s.
12. Таймасов Б. Т., Классен В. К. Химическая технология вяжущих материалов / Б. Т. Таймасов, В. К. Классен. – Шимкент–Белгород, 2017. – 448 с.
13. Андреева Н.А. Химия цемента и вяжущих веществ / Н. А Андреева. – Санкт–Петербург: СПбГАСУ. – СПб., 2011. – 67 с.
14. Шмитько, Е. И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е. И. Шмитько, А. В. Крылова, В. В. Шаталова. – Воронеж: ГАСУ, 2005. – 164 с.
15. Тейлор Х. Химия цемента : Перевод с англ. / Х. Тейлор . – Москва: Мир, 1996. – 560 с.
16. Брыков А. С. Химия силикатных и кремнеземсодержащих вяжущих материалов / А.С. Брыков. – Санкт–Петербург, 2011. – 147 с.
17. Кузьменков М. И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе / М. И. Кузьменков, Т. С. Куницкая. – Минск, 2003. – 218 с.
18. Изотов В. С. Химические добавки для модификации бетона / В. С. Изотов, Ю. А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 244 с.
19. Овчинников В.П. Физико–химические процессы твердения, работа в скважине и коррозия цементного камня / В. П. Овчинников, Н. А. Аксенова, П. В. Овчинников. – Тюмень: ТГНГУ, 2011. – 368 с.

## ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

**Мета.** Вивчення фізико-хімічних особливостей гідратації доломіто-золених тампонажних матеріалів та закономірностей процесу їх тужавіння. Для досягнення цієї мети поставлені такі завдання досліджень:

- вивчення складу продуктів гідратації доломіто-золених тампонажних сумішей, що тужавіють тривалі терміни при високих температурах;
- вивчення залежності технологічних властивостей каменю на основі доломіто-золених тампонажних сумішей від фізико-хімічних чинників, зокрема, складу тампонажної суміші, температури, тиску і тривалості тужавіння.

**Методика.** При проведенні досліджень використано теоретичні й експериментальні методи. Експерименти проведено на лабораторному обладнанні, яке моделює пластові умови. Вимірювання технологічних властивостей тампонажного розчину та утвореного каменю проводилось з використанням стандартного лабораторного обладнання. Зокрема густина тампонажних розчинів визначалась з допомогою пікнометра, водосумішеве відношення розчинів підбиралось за допомогою конусу розтічності КР-1, водовідділення розчинів визначалось за стандартною методикою згідно ДСТУ БВ.2.7-86-99, час загуснення розчинів визначався на консистометрі КЦ-3, для вивчення адгезії використовувався лабораторний прес ПСУ-10 з гідравлічним приводом і спеціальна приставка, визначення границь міцності каменю при вигині проводилось згідно ДСТУ БВ.2.7-86-99 на приладі для випробування зразків-балочок на розтягування при вигині, при стискуванні – на пресі ПСУ-10.

Кількість проведених експериментів достатня для одержання результатів з довірчою вірогідністю 0,95.

**Результати.** Уточнено склад продуктів гідратації доломіто-золених тампонажних сумішей, що тужавіють тривалі терміни при високих температурах. Встановлено, що новоутворення при тужавінні ДЗТС, містять низькоосновний гідросилікат кальцію типу CSH(B), тоберморит, серпентин, трикальцієвий гідросульфалюмінат типу  $C_3ASH_4$  і гідрогранати. Створено термостійку ДЗТС густиною 1540 – 1820 кг/м<sup>3</sup>.

**Наукова новизна.** Створено новий тампонажний матеріал на основі суміші побічного продукту випалювання доломіту – доломітового борошна напіввипаленого (ДБН) (тонкодисперсний пиловидний доломіт) і кислої золи-виносу теплових електростанцій від спалювання кам'яного вугілля. Проведено підбір оптимальних рецептур доломіто-золених тампонажних сумішей.

**Практична значимість.** Результати роботи мають практичне застосування при цементуванні глибоких нафтових і газових свердловин в складних гірничо-геологічних умовах геологорозвідувальних площ та промислових родовищ вуглеводневої сировини України.

**Ключові слова:** *тампонажний портландцемент, тампонажна суміш, доломіт, кисла зола виносу, водосумішеве відношення, цементний камінь.*

## ABSTRACT (POLISH)

**Objective.** W artykule analizuje się problem poprawy jakości demarkacji skał oraz horyzontów naftowych i gazowych. Przedstawiono wyniki badań teoretycznych i eksperymentalnych składów cementowych na bazie mieszanek cementowych dolomitowo-popiołowych.

Opracowano i zbadano nowe konkurencyjne składy cementowe – mieszanki cementowe dolomitowo-popiołowe (DZTS) o gęstości 1565 – 1815 kg/m<sup>3</sup>. Składniki: uboczny produkt kalcynacji dolomitu (PPVD), cement portlandzki PCTI-100, kwaśny popiół z elektrowni ciepłych. Analiza fazowa rentgenowska kamienia cementowego wyjaśniła skład nowych formacji w procesie hydratacji DZTS. Racjonalne reżimy temperaturowe utwardzania DZTS zostały określone zgodnie z kryteriami wytrzymałości i przepuszczalności gazu kamienia cementowego.

Wybrano optymalne receptury mieszanek cementowych dolomitowo-popiołowych.

**Celem pracy** jest badanie cech fizykochemicznych hydratacji materiałów zatykających dolomitowo-żolowych i prawidłowości procesu ich utwardzania. Aby osiągnąć ten cel postawiono następujące zadania badawcze:

- badanie składu produktów hydratacji mieszanek tamponażowych dolomit-żol, które utwardzają się długo w wysokich temperaturach;

– badanie zależności właściwości technologicznych kamienia na bazie mieszanek tamponowych dolomit–zol od czynników fizykochemicznych, w szczególności składu mieszaniny tamponującej, temperatury, ciśnienia i czasu utwardzania.

**Metoda.** W badaniach wykorzystano metody teoretyczne i doświadczalne. Doświadczenia przeprowadzono na sprzęcie laboratoryjnym symulującym warunki w zbiorniku. Właściwości technologiczne roztworu tamponującego i uformowanego kamienia mierzono przy użyciu standardowego sprzętu laboratoryjnego. W szczególności oznaczano gęstość roztworów tamponowych za pomocą piknometru, dobierano stosunek zmieszania wody w roztworach za pomocą stożka rozpraszającego KR–1, określano rozdział wody w roztworach metodą standardową według DSTU BV.2.7–86 –99, oznaczano czas zagęszczania roztworów na konsystometrze KC–3, do badań przyczepności wykorzystano prasę laboratoryjną PSU–10 z napędem hydraulicznym i specjalną przystawką, określono granice wytrzymałości kamienia podczas zginania zgodnie z DSTU BV.2.7–86–99 na urządzeniu do badania próbek belek na rozciąganie podczas zginania, podczas ściskania – na prasie PSU–10.

Liczba przeprowadzonych eksperymentów jest wystarczająca do uzyskania wyników z poziomem ufności 0,95.

**Wyniki.** Wyjaśniono skład produktów hydratacji mieszanek cementowych dolomitowo–popiołowych, które twardniały przez długi czas w wysokich temperaturach. Ustalono, że nowe formacje podczas utwardzania DZTS zawierają niskozasadowy hydrokrzemian wapnia typu CSH(B), tobermoryt, serpentynit, hydrosulfoaluminian trójwapniowy typu C3ASH4 i hydrogranaty. Powstał odporny na ciepło DZTS o gęstości 1540 – 1820 kg/m<sup>3</sup>.

**Nowość naukowa.** Nowy materiał tamponażowy powstał na bazie mieszaniny produktu ubocznego spalania dolomitu – częściowo spalonej mąki dolomitowej (DBN) (dolomit pylisty drobno zdyspergowany) i kwaśnego popiołów z elektrowni ciepłych powstałych w wyniku spalania węgla kamiennego. Dokonano wyboru optymalnych receptur mieszanek tamponażowych dolomit–zol.

**Praktyczne znaczenie.** Wyniki pracy mają praktyczne zastosowanie w cementowaniu głębokich odwiertów ropy i gazu w trudnych warunkach górniczo–geologicznych obszarów poszukiwań geologicznych i przemysłowych złóż surowców węglowodorowych Ukrainy.

**Słowa kluczowe:** *tamponaż cement portlandzki, mieszanka tamponowa, dolomit, kwaśny popiół lotny, stosunek mieszaniny wodnej, kamień cementowy.*

## ABOUT AUTHORS

**В. М. Орловський** канд. техн. наук, доцент Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, Україна e–mail: svaroh13@ukr.net

**В. С. Білецький** д–р техн. наук, професор Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Україна e–mail: biletsk@i.ua, <https>

**Н. А. Десна**, канд. техн. наук, доцент Державний економіко–технологічний університет, 50005, м. Кривий Ріг, вул. Медична, 16, Україна