

**ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ СПЕЦІАЛЬНИХ КОРОЗИЙНОСТІЙКИХ ЦЕМЕНТІВ
НА ОСНОВІ КОМПОЗИЦІЙ СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$**

д.т.н., проф. **Шабанова Г.М.¹**, д.т.н. **Корогодська А.М.¹**,
к.т.н. **Дейнека В.В.²**, **Девятова Н.Б.¹**

¹*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»*

²*Національний університет цивільного захисту України*

Проблема якості цементування нафтових та газових свердловин існує на протязі всієї історії бурових робіт. Постійна боротьба з перетіканнями продуктивних шарів, що ускладнює розробку родовищ, змушує технологів шукати нові шляхи вирішення складних задач, які забезпечують надійність розділення продуктивних шарів. Уникнути даних складностей можна, зокрема, за допомогою якісного тампонування свердловини. Необхідність надійного цементування обсадної колони викликана ще й тим, що в результаті проведення різних технологічних робіт у свердловинах з високими температурами різко змінюється температурний режим при зупинці притоку нафти або газу та при його поновленні, у результаті чого обсадна колона піддається змінним температурним навантаженням [1]. У цих умовах для попередження температурних деформацій надійною умовою є цементування за колонного простору із застосуванням тампонажного розчину, який утворює цементний камінь достатньої міцності та якісного зчеплення з поверхнею обсадних труб [2].

Для вирішення поставленої проблеми у лабораторії спеціальних в'язучих та композиційних матеріалів Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» запропоновано використовувати кальцій-барієвий феросилікатний цемент, який містить у своєму складі дібарієвий силікат, дібарієвий та дікальцієвий ферити. Імовірність синтезу такого в'язучого матеріалу була обґрунтована термодинамічним та геометро-топологічним дослідженнями субсолідусної будови багатокомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [3].

Дослідження впливу кількісного й якісного співвідношення силікатів та феритів кальцію та барію на фізико-механічні й технічні властивості отримуваних цементів представляє велику зацікавленість для дослідників в області в'язучих матеріалів.

Відомо, що при взаємодії в твердій фазі $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ та Ca_3SiO_5 з BaO відбувається інтенсивне розкладання кальцієвих силікатів з виділенням вільного вапна та засвоєнням оксиду барію [4]. При цьому оксид барію, що введено в кількості до 0,5 мол. %, є активним мінералізатором [5]. При вмісті BaO в кількості декількох процентів і вище аліт в клінкері не утворюється взагалі. У зв'язку з цим для кальцій-барієвих феросилікатних цементів з високою міцністю, жаростійкістю та сульфатостійкістю було обрано переріз $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Для синтезу кальцій-барієвих феросилікатних цементів було приготовано сировинні суміші, хімічний та фазовий склад яких наведено в табл. 1.

Для синтезу зразків заданого фазового складу виконувалося послідовне здрібнювання, помел, формування і випал сировинних сумішей.

Ретельне здрібнювання й змішування сировинних компонентів здійснювалося в лабораторному порцеляновому млині «мокрим» способом (вологість 50 %). Тонкість помелу контролювалася ситовим аналізом (повний прохід через сито № 008). Сировинні суміші брикетувалися на гідравлічному пресі при питомому тиску пресування 60-80 МПа.

Випал брикетів проводився в силітовій печі. Температура випалу цементів коливалась в межах 1100-1300 °С в залежності від фазового складу; ізотермічна витримка при максимальній температурі склала 3 години.

Інноваційні технології в архітектурі і дизайні

Таблиця 1 – Хімічний та фазовий склад кальцій-барієвих феросилікатних цементів перерізу $Ba_2Fe_2O_5 - Ba_2SiO_4 - Ca_2Fe_2O_5 - Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$

№ складу	Хімічний склад, мас. %				Фазовий склад, мас. %			
	CaO	SiO ₂	BaO	Fe ₂ O ₃	Ba ₂ SiO ₄	Ba ₂ Fe ₂ O ₅	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Ba ₅ Ca ₃ Si ₄ O ₁₆
1	35,81	26,56	37,63	-	45	-	55	-
2	32,56	25,63	41,81	-	50	-	50	-
3	29,30	24,71	45,99	-	55	-	45	-
4	26,05	23,78	50,17	-	60	-	40	-
5	-	8,19	74,69	17,12	50	50	-	-
6	-	12,29	79,15	8,56	25	75	-	-
7	-	6,55	72,91	20,54	40	60	-	-
8	-	4,10	70,23	25,69	75	25	-	-
9	10,31	-	49,32	40,37	-	75	25	-
10	20,63	-	32,88	46,49	-	50	50	-
11	30,94	-	16,44	52,63	-	25	75	-
12	4,1	13,1	73,6	9,3	80	10	10	-
13	4,1	11,4	71,7	12,6	70	20	10	-
14	16,5	3,28	43,0	37,2	20	40	40	-
15	2,1	9,8	69,2	18,9	20	60	-	20

Повнота протікання синтезу сполук контролювалася хімічним та рентгенофазовим методами аналізу.

Випробування зразків проводились за малою методикою М.І. Стрелкова, сульфатостійкість визначалась за методом Кінда В.В. [6]. Результати випробувань фізико-механічних властивостей отриманих цементів приведено в табл. 2.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості кальцій-барієвих феросилікатних цементів

№ п/п	В/Ц	Терміни тужавіння, год – хв		Міцність при стиску, МПа, у віці, доби			Міцність при вигині у віці 28 діб, МПа	Коефіцієнт корозійної стійкості
		початок	кінець	2	7	28		
1	0,38	1 – 52	3 – 22	44,1	47,1	48,9	5,4	1,17
2	0,35	1 – 54	3 – 23	47,3	49,9	56,3	5,8	1,20
3	0,35	1 – 56	3 – 24	48,0	50,3	57,2	6,1	1,25
4	0,34	2 – 00	3 – 25	48,6	51,2	58,9	6,8	1,31
5	0,22	0 – 58	1 – 32	40,0	48,4	56,4	5,9	1,20
6	0,24	0 – 52	1 – 25	45,8	51,0	58,2	6,0	1,19
7	0,20	1 – 12	1 – 40	44,5	46,0	51,2	5,7	1,23
8	0,20	1 – 24	1 – 70	31,4	42,0	46,4	5,3	1,17
9	0,18	3 – 65	4 – 35	16,0	20,6	27,5	5,2	1,18
10	0,19	2 – 40	3 – 50	25,0	38,0	52,0	5,9	1,23
11	0,22	2 – 00	3 – 35	22,3	35,6	40,7	5,7	1,15
12	0,17	0 – 15	1 – 30	16,3	20,6	27,5	5,9	1,20
13	0,19	2 – 40	3 – 50	24,5	30,4	42,2	6,1	1,31
14	0,20	1 – 55	3 – 20	32,6	34,6	55,0	6,7	1,31
15	0,19	2 – 40	3 – 50	16,3	22,0	27,4	5,8	1,28

Оптимальним складом обрано склад № 14 із вмістом $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 : \text{Ba}_2\text{SiO}_4 : \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 = 40 : 20 : 40$, який характеризується значною міцністю при стиску в усі терміни тужавіння та корозійною стійкістю, що можна пояснити наявністю твердих розчинів внаслідок ізовалентного ізоморфізму катіонів Ca^{2+} та Ba^{2+} .

Фізико-механічні дослідження цементу оптимального складу проводилися відповідно до ДСТУ Б В. 2.7-86-99. У результаті цих досліджень встановлено, що отриманий кальцій-барієвий феросилікатний цемент відрізняється рівномірною зміною об'єму при твердненні; розплив стандартного конусу цементного тіста для нього становить 190 – 210 мм; водоцементне відношення – 0,20 – 0,22, терміни тужавіння: початок – 1 год. 40 хв – 1 год. 50 хв, кінець – 3 год. 20 хв – 3 год. 30 хв.; міцність при стиску у віці 28 діб – 55,0 – 57,0 МПа; міцність при вигині – 6,6 – 6,8 МПа; коефіцієнт корозійної стійкості 1,30 – 1,33. Встановлено, що зі збільшенням вмісту в цементах оксиду барію збільшується водоцементне відношення, міцність цементу, зростає коефіцієнт корозійної стійкості.

Було проаналізовано температури експлуатації отриманих кальцій-барієвих феросилікатних цементів та встановлено, що всі композиції можуть використовуватися для цементування газових і нафтових свердловин з температурою служби до 1200 °С [7].

Таким чином, у результаті проведених досліджень було встановлено, що отримані склади тампонажного кальцій-барієвого феросилікатного цементу є високоміцними, корозійностійкими матеріалами й можуть застосовуватися для розробки нових складів захисних корозійностійких тампонажних розчинів для ізолювання «гарячих» нафтових і газових свердловин.

Список літератури:

1. Kurdowski W. Cement and Concrete Chemistry / W. Kurdowski. – Heidelberg (DE): Springer Publ., 2014. – 700 p.
2. Older I. Special Inorganic Cements / I. Older. – London: E & FN Spon, 2000. – 376 p.
3. Термодинамика фазовых равновесий в субсолидусе системы $\text{CaO-BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / [Дейнека В.В., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Логвинков С.М.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 2. – С. 15-18.
4. Ropp R.C. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds // R.C. Ropp. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – 1187 p.
5. Sulfate Resistant Cement / Shabanova G.N., Korogodskaya A.N., Deineka V.V., Tsapko N.S. // 16 International Baustofftagung. – Tagungsbericht. – Band 1. – Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. – Weimar, 2006. – S. 1115-1118.
6. Шабанова Г.М. В'яжучі матеріали / Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Христич О.В. // Практикум з дисципліни «ЗТНСМ». – Харків: Підручник НТУ «ХП», 2014. – 220 с.
7. Луцък В.И. Моделирование фазовых диаграмм четверных систем / В.И. Луцък, В.П. Воробьева, О.Г. Сумкина. – Новосибирск: Наука, 1992. – 199 с.