

*Г. Н. ШАБАНОВА А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Н. Б. ДЕВЯТОВА*

### **ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ ТАМПОНАЖНЫХ ЦЕМЕНТОВ**

Рассмотрены характеристики тампонажного цемента, исходя из влияния среды, в которой его используют. Тампонажные цементы должны характеризоваться необходимой прочностью в первые двое суток твердения. Прочность затвердевшего цементного раствора в краткие сроки твердения должна обеспечить закрепление колонны в стволе скважины, необходимую ее устойчивость при разбуривании и перфорации, эффективную изоляцию от проницаемых пород. Рассмотрено влияние состава фазового клинкера на свойства тампонажного цемента, влияние добавок для улучшения его физико-химических характеристик, особенности формирования цементного камня при гидратации. Влияние водоцементного отношения на скорость твердения достаточно существенно. При постоянном фазовом составе клинкера уменьшенное содержание воды приводит к более быстрому образованию необходимого пересыщения раствора и возникновению «стесненных» условий, а, следовательно, к ускорению сроков схватывания растворов. Таким образом, анализ применяемых тампонажных композиций показывает, что их расширение в основном происходит за счет увеличения объема продуктов гидратации цемента. Расширение происходит тогда, когда окружающей средой растущего кристалла является твердая фаза или жидкость в замкнутых порах. Величины расширения и самонапряжения определяются прочностью и пластичностью твердеющей структуры. Сравнение эксплуатационных характеристик указывает на возможность замены части цементного клинкера на отходы химической промышленности. Введение в структуру цементного клинкера хромитных и ферритных добавок улучшает его физико-химические характеристики, а на многих промышленных предприятиях образуются отходы, которые по своему химическому составу могут быть использованы в качестве исходного сырья при производстве вяжущих материалов специального назначения с комплексом заданных свойств. Утилизация таких отходов позволит не только улучшить экологическую обстановку, но и сэкономить природные ресурсы. Поскольку для многих газоносных регионов характерными являются высокие температуры в скважинах, то актуальным является разработка тампонажных цементов с повышенными температурами эксплуатации, что требует введения в состав цемента жаростойких фаз.

**Ключевые слова:** тампонажный цемент, фазовый состав, гидратация, цементный камень, хромитные и ферритные добавки.

*Г. М. ШАБАНОВА, А. М. КОРОГОДСКА, Н. Б. ДЕВ'ЯТОВА*

### **ОБГРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ В ТЕХНОЛОГІЇ ТАМПОНАЖНИХ ЦЕМЕНТІВ**

Розглянуто характеристики тампонажного цементу, виходячи з впливу середовища, в якому його використовують. Тампонажні цементи повинні характеризуватися необхідною міцністю в перші дві доби твердіння. Міцність затверділого цементного розчину у початкові терміни твердіння повинна забезпечити закріплення колони в стовбурі свердловини, необхідну їй стійкість при розбурюванні і перфорації, ефективну ізоляцію від прониклих порід. Розглянуто вплив складу фазового клінкера на властивості тампонажного цементу, вплив добавок для поліпшення його фізико-хімічних характеристик, особливості формування цементного каменю при гідратації. Вплив водоцементного відношення на швидкість твердіння достатньо істотний. При постійному фазовому складі клінкера зменшення вмісту води призводить до більш швидкого утворення необхідного пересичення розчину і виникненню «обмежених» умов, а отже, до прискорення термінів тужавіння розчинів. Таким чином, аналіз застосовуваних тампонажних композицій показує, що їх розширення, в основному, відбувається за рахунок збільшення обсягу продуктів гідратації цементу. Розширення відбувається тоді, коли навколишнім середовищем зростаючого кристала є тверда фаза або рідина в замкнутих порах. Величини розширення і самонапруження визначаються міцністю і пластичністю твердуючої структури. Порівняння експлуатаційних характеристик вказує на можливість заміни частини цементного клінкера на відходи хімічної промисловості. Введення в структуру цементних клінкера хромітних і феритних добавок покращує його фізико-хімічні характеристики, а на багатьох промислових підприємствах утворюються відходи, які за своїм хімічним складом можуть бути використані в якості вихідної сировини при виробництві в'язучих матеріалів спеціального призначення з комплексом заданих властивостей. Утилізація таких відходів дозволить не тільки поліпшити екологічну обстановку, але і заощадити природні ресурси. Оскільки для багатьох газоносних регіонів характерними є високі температури в свердловинах, то актуальним є розробка тампонажних цементів з підвищеними температурами експлуатації, що вимагає введення до складу цементу жаростійких фаз.

**Ключові слова:** тампонажний цемент, фазовий склад, гідратація, цементний камінь, хромітні і феритні добавки.

*G. M. SHABANOVA, A. N. KOROGODSKAYA, N. B. DEVIATOVA*

### **SUBSTANTIATION OF THE POSSIBILITY OF USING WASTE IN THE TECHNOLOGY OF OIL WELL CEMENT**

The characteristics of cement cement are considered on the basis of the influence of the environment in which it is used. Cement cement should be characterized by the necessary strength in the first two days of hardening. The strength of the hardened cement mortar in the short period of hardening should ensure the consolidation of the column in the wellbore, its necessary stability during drilling and perforation, effective isolation from permeable rocks. The influence of the composition of phase clinker on the properties of cement cement, the influence of additives to improve its physico-chemical characteristics, the characteristics of the formation of cement stone during hydration are considered. The effect of the water-cement ratio on the rate of hardening is quite significant. With a constant phase composition of clinker, a reduced water content leads to a more rapid formation of the necessary supersaturation of the solution and the appearance of "cramped" conditions, and, consequently, to an acceleration of the setting time of the solutions. Thus, the analysis of the applied cement compositions shows that their expansion mainly occurs due to an increase in the volume of cement hydration products. Expansion occurs when the environment of the growing crystal is solid phase or liquid in closed pores. The values of expansion and self-stress are determined by the strength and plasticity of the hardening structure. Comparison of operational characteristics indicates the possibility of replacing part of the cement clinker with chemical industry waste. The introduction of chromite and ferritic additives into the structure of cement clinker improves its physicochemical characteristics, and many industrial enterprises produce wastes that, by their chemical composition, can be used as feedstock in the production of binders for special purposes with a set of specified properties. The disposal of such wastes will not only improve the ecological situation, but also save natural resources. Since for many gas-bearing regions, high temperatures in wells are characteristic, the development of cement cements with elevated operating temperatures is urgent, which requires the introduction of heat-resistant phases into the cement composition.

**Keywords:** oil-well cement, phase composition, hydration, cement stone, chromite and ferritic additives.

© Г. Н. Шабанова А. Н. Корогодская, Н. Б. Девятова, 2018

При разведочном и эксплуатационном бурении нефтяных и газовых скважин, а также при капитальном их ремонте применяют тампонажные цементы, представляющие собой, в основном, разновидности портландцемента. Тампонажные цементы используют для цементирования нефтяных скважин, цель которого – изолировать продуктивные нефтеносные слои от водоносных, а также отделить нефтеносные слои друг от друга при многопластовых залежах нефти.

Условия для твердения цемента в скважине исключительно сложные. Пласты пород обладают различной пористостью, трещиноватостью и каверзностью. Избыточное давление, испытываемое пластом в результате гидростатического давления, создаваемого столбом промывочной жидкости, увеличивает естественные трещины в породе и может привести к уходу глинистого, а затем и цементного раствора при цементировании им скважины. Бывают случаи так называемого гидравлического разрыва пласта, перетоков пластовых вод с верхних на нижние водоносные горизонты и др. Часто происходит значительное обезвоживание цементного раствора вследствие отсоса воды пористыми пластами породы [1].

Пластовые воды в ряде месторождений характеризуются высокой концентрацией солей. Имеются воды хлоркальциевые, хлормagneйные, сульфатно-натриевые, а также сульфатно-сульфидные, оказывающие заметное коррозионное воздействие на цементный камень особенно в условиях повышенных температур и давления, когда возможна существенная водопроницаемость цементного кольца. Особо сложные условия службы в газовых скважинах, когда после окончания цементирования происходит диффузия газа из пласта в скважину, часто вызывающая выбросы и фонтаны.

Тампонажные цементы должны характеризоваться необходимой прочностью в первые двое суток твердения. Прочность затвердевшего цементного раствора в краткие сроки твердения должна обеспечить закрепление колонны в стволе скважины, необходимую ее устойчивость при разбуривании и перфорации, эффективную изоляцию от проницаемых пород.

Цемент должен обеспечить получение раствора хорошей текучести и оставаться подвижным в течение времени, необходимого для его закачки и вытеснения в затрубное пространство при температуре и давлении, соответствующих данной глубине. После закачки в скважину цементный раствор должен в кратчайший срок приобретать соответствующую прочность и сохранять ее.

Цементный камень должен быть стоек по отношению к агрессивным пластовым водам на глубоких горизонтах и водонепроницаемым, чтобы защитить продуктивные нефтяные пласты от пластовых вод и обсадную колонну от проникновения корродирующих жидкостей, содержащих большое количество различных солей, а зачастую и сероводород. В начальный период твердения цементный камень должен быть достаточно пластичным, чтобы при перфорации скважин в нем не образовались трещины, и вместе с тем достаточно долговечным в условиях, когда ему приходится про-

тивостоять воздействию не только агрессивных пластовых вод, но и высокой температуры и давления. Необходимо учитывать и водоотдачу, которая вполне возможна при наличии проницаемых пластов, отсасывающих часть воды из цементного раствора. Это заметно снижает водоцементное отношение, что влияет на вязкость и сроки схватывания цемента. Кроме того, серьезное значение имеет газопроницаемость цементного камня, особенно в газовых скважинах [2].

Так для обеспечения заданных характеристик, цемент для низких и нормальных температур имеет повышенное количество  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . Начало схватывания таких тампонажных цементов – не ранее чем через 2 ч, а для «горячих» –  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , начало схватывания – не ранее чем через 1 ч 45 мин [3].

Клинкеры тампонажного цемента для холодных скважин характеризуются: а) повышенным содержанием трехкальциевого алюмината (до 12–13 масс. %) при содержании алита около 50 масс. %, что обеспечивает требуемую скорость схватывания и повышенную прочность цемента в ранние сроки твердения; б) повышенным содержанием трехкальциевого силиката (57–60 масс. %) при пониженном содержании  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (4–7 масс. %). При таком клинкере, если он достаточно тонко измельчен, также обеспечивается требуемая скорость схватывания и высокая активность цемента в ранние сроки твердения. Для горячих скважин, чтобы замедлить сроки схватывания и сохранить требуемую текучесть цементного раствора, применяют цемент с низким содержанием  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . При производстве клинкера тампонажного портландцемента применяют те же сырьевые компоненты, что и для обычного портландцемента. Процессы твердения и гидратации тампонажного цемента ускоряются с повышением температуры в скважине. Одновременно прочность цемента повышается, а время начала схватывания сокращается. Тампонажный цемент, затворенный 50 % воды, способен давать подвижную массу (пульпу), которую можно накачивать в скважины насосами. Необходимо, чтобы затвердевший цементный камень из такой разбавленной пульпы обладал высокой начальной прочностью. Для регулирования сроков схватывания к цементу добавляют гипс, оптимальную дозировку которого на заводах подбирают в зависимости от минералогического состава клинкера и тонкости помола цемента. Добавка гипса в расчете на  $\text{SO}_3$  не должна быть более 3,5 масс. %.

Химический состав клинкера тампонажного цемента колеблется в широких пределах. Главными оксидами цементного клинкера является оксид кальция  $\text{CaO}$ , диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ , оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , суммарное содержание которых достигает обычно 95–97 масс. %. Кроме них имеются примеси оксида магния  $\text{MgO}$ , серный ангидрид  $\text{SO}_3$ , диоксид титана  $\text{TiO}_2$ , оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , оксид марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , щелочи  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , фосфорный ангидрид  $\text{P}_2\text{O}_5$  и др. [4].

Повышенное содержание оксида кальция обуславливает обычно повышенную скорость твердения раствора на основе такого портландцемента, высокую

начальную прочность формирующегося камня и его несколько пониженную коррозионную стойкость.

Растворы на основе цемента с повышенным содержанием кремнезема в составе клинкера обладают пониженной скоростью твердения в начальные сроки, а формирующийся камень – достаточно интенсивном нарастании прочности в длительные сроки и повышенной коррозионной стойкостью [5].

При повышенном количестве  $Al_2O_3$  цементы приобретают способность к ускоренному твердению.

Соединения оксида железа способствуют снижению температуры спекания клинкера. Цементы, богатые оксидами железа, при низком содержании глинозема ведут себя аналогично высококремнеземистым – относительно медленно схватываясь и твердея в начальные сроки, они в дальнейшем достигают высокой прочности.

Фосфорный ангидрид и оксид хрома в небольшом количестве оказывают легирующее действие, увеличивая интенсивность твердения в первые сроки и повышая его конечную прочность. При повышенном содержании (1-2 масс. %) оказывает обратное действие.

Щелочи, при их содержании более 1 масс. % вызывают непостоянство сроков схватывания цемента, приводят к опасным деформациям.

Количество оксида марганца в клинкере обычно не превышает 1-2 масс. % и существенно не влияет на физико-механические свойства цемента.

Образующийся в результате обжига сырьевой смеси клинкер, имеет достаточно сложный минералогический состав.

При формировании цементного камня алит обеспечивает набор прочности камня в ранние сроки твердения (от нескольких дней до трех месяцев).

Белит имеет меньшую гидравлическую активность, по сравнению с алитом и обеспечивает рост прочности цементного камня в более поздних стадиях твердения. Гидравлическая активность белита также зависит от строения кристаллов. Цементы, в которых белит представлен округлыми плотными кристаллами с зазубренными краями со средним размером 20÷50 мкм формируют камень с повышенной прочностью. Расщепление кристаллов способствует повышению ее гидравлической активности.

Алюминаты кальция обычно встречаются в клинкере в виде трехкальциевого алюмината  $C_3Al_2O_6$ . Это наиболее химически активный минерал клинкера и именно его гидратация определяет сроки схватывания цементных растворов.

Четырехкальциевый алюмоферрит  $Ca_4(Al_2O_5) \times (Fe_2O_5)$  или  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  – железосодержащий минерал, обладающий достаточно высокой скоростью гидратации и обеспечивающий рост прочности системы в первые часы твердения [6]. Кроме указанных минералов в состав клинкера входит стекловидная фаза, содержащая в своем составе незакристаллизованные ферриты, алюминаты, оксид магния, щелочные соединения и др. При резком охлаждении цементного клинкера стеклофаза, покрывая поверхность минералов, предотвращает фазовые превращения из одной модификации в другую.

Введением добавок достигается два преимущества: во-первых, цемент стоит дешевле т.к. портландцементный клинкер дороже любой добавки; во-вторых, добавками можно регулировать свойства раствора и камня. Для придания специальных качеств цементу при его помоле вводятся гидрофобизаторы, пластификаторы и другие вещества.

При твердении портландцемента происходит ряд сложных физических и химических явлений. Протекают они в неоднородной системе, образующейся после затворения цемента водой.

При смешивании цемента с водой на начальных стадиях твердения в реакцию гидратации интенсивно вступают алюминаты и алюмоферриты кальция, благодаря более высокой константе скорости растворения по сравнению с алитом и белитом. Раствор становится пересыщенным по отношению к конечному продукту и из него на поверхности зерен клинкера и в объеме раствора образуются иглообразные кристаллы гидроалюминатов и гидроферритов кальция различного состава. В общем, виде их состав можно обозначить  $xCaO \cdot yAl_2O_3 \cdot mH_2O$  и  $xCaO \cdot yFe_2O_3 \cdot mH_2O$ . Значения коэффициентов  $x$ ,  $y$ ,  $m$  изменяются в различных соотношениях и зависят, главным образом, от термодинамических условий процессов гидратации [7].

Через некоторое время (3–6 часов) в системе накапливается достаточно много кристаллогидратов и образуются «стесненные» условия, приводящие к образованию коагуляционной структуры, которая по мере накопления гидроалюминатов переходит в кристаллизационную. Через 6–10 часов весь объем между постепенно уменьшающимися зернами цемента заполняется скелетом иглообразных кристаллов – продуктов гидратации алюминатных составляющих клинкера. Эта структура иногда называется алюминатной. Цементный раствор, бывший до этого пластичным, начинает терять подвижность и набирать прочность.

В оставшемся объеме одновременно с алюминатной, но со значительно меньшей скоростью, возникают продукты гидратации силикатных клинкерных минералов алита и белита, называемые гидросиликатами кальция.

Последние образуют чрезвычайно тонкопористый ворс из очень малых кристаллов, так называемую силикатную структуру. Влияние этой структуры на прочность твердеющего цементного камня со временем все более увеличивается. Она уже является собственным носителем прочности цементного камня и приблизительно через 1 сутки начинает преобладать над алюминатной. Через месяц в цементном камне обнаруживается практически только силикатная структура. К этому времени процесс гидратации не заканчивается и в ряде случаев может продолжаться годами за счет неиспользованного клинкерного фонда цемента [8]. Известно, что главными носителями прочности являются гидросиликаты кальция.

Гидроалюминаты кальция имеют низкую прочность, однако, набирают максимальную прочность на ранних стадиях твердения и именно они определяют скорость структурообразования и твердения цемента

на этой стадии. Поэтому цементы с повышенным содержанием алюминатов и алита относятся к быстротвердеющим, а цементы, с увеличенным содержанием белита – медленнотвердеющим и применяются, в основном, в интервалах повышенных температур.

Влияние водоцементного отношения на скорость твердения достаточно существенно. При постоянном фазовом составе клинкера уменьшенное содержание воды приводит к более быстрому образованию необходимого пересыщения раствора и возникновению «стесненных» условий, а, следовательно, к ускорению сроков схватывания растворов. Этот факт может иметь место лишь при низких водоцементных отношениях ( $В/Ц = 0,3$ ), а при  $В/Ц$ , используемых в практике цементирования скважин ( $0,45–0,55$ ), изменение сроков схватывания при уменьшении  $В/Ц$  не столь значительно. В то же время, эффект ускорения твердения при снижении  $В/Ц$  может иметь место в скважинах против проницаемых отложений, когда из-за отфильтровывания в пласт жидкости затворения, возможны серьезные нарушения процесса цементирования – увеличение давления на цементировочных агрегатах. Положительная сторона этого явления нашла применение при создании пакер-фильтров.

Наибольшее влияние на скорость твердения цементных растворов оказывает температура твердения.

При креплении глубоких скважин большинство рассмотренных выше факторов являются фиксированными, т.е. независимыми от исполнителей. Температура в скважине определяется геологическими особенностями разреза, удельная поверхность и фазовый состав вяжущего – технологией изготовления. Таким образом, наиболее приемлемый путь оптимизации свойств, цементного раствора – это ввод добавок-регуляторов твердения.

При креплении высоко- или низкотемпературных скважин практически всегда возникает вопрос о замедлении или соответственно ускорении процессов структурообразования и твердения растворов с целью обеспечения нормального процесса цементирования. Наиболее широкое применение для этой цели находят добавки. Тампонажный раствор, до схватывания и твердения представляет собой систему из огромного числа различных по форме и размерам частиц, соединенных между собой в скелетную структуру, прочность которой зависит от прочности связей между частицами и их индивидуальных характеристик. Поровое пространство между частицами заполнено жидкостью, которая движется под действием приложенных к ней сил. Заходя, в поры ненарушенной структуры, они кольматируют их, образуя новые связи. Происходит перераспределение частиц (внутренняя суффозия), которая создает предпосылки для образования в системе участков с пониженной и повышенной пористостью. В зависимости от длительности, интенсивности и характера фильтрационных разрушений участки повышенной пористости могут быть объединены системой каналов различного диаметра, протяженности и конфигурации. При этом тампонажный камень, формирующийся в таких условиях, может оказаться проницаемым для пластовых флюидов.

После продавливания тампонажного раствора в затрубное пространство он еще длительное время, до превращения в камень, находится в жидком состоянии. Под действием перепада давления между скважиной и пластом свободная жидкость затворения (вода) отфильтровывается в пласт. В результате получается трещиноватый и пористый цементный камень, прочность которого в 3–4 раза ниже, чем прочность камня, сформированного в условиях отсутствия отфильтровывания. В местах отфильтровывания жидкости затворения образуются трещины, каналы, свищи, которые в дальнейшем развиваются по поперечному сечению и высоте столба тампонажного раствора [9].

Свойства тампонажного раствора и формирующегося из него цементного камня существенно меняются. Схватывание и твердение в скважине происходит неравномерно. На некоторых участках скважины, состоящих из проницаемых пород, могут образоваться плотные цементные густки (пробки). В малопроницаемой горной породе и в межколонном пространстве скважины может находиться не схватившийся, с высоким содержанием воды, тампонажный раствор. В призабойной зоне скважины отфильтровывание воды более значительно, а по мере удаления от стенок ствола скважины остаточное количество воды в тампонажном растворе увеличивается. В такой же, только обратной зависимости изменяются и физико-механические свойства твердеющего цементного камня, что объясняется удалением в пласт вместе с фильтратом и продуктов гидратации портланд-цемента [10].

На начальной стадии твердения значительное количество воды затворения находится в свободном виде, силы взаимодействия между частицами малы. Поэтому имеется вероятность осаждения твердой фазы тампонажного раствора. Оседающие цементные частицы приводят к потере однородности раствора и усилению процесса расслоения [11].

Под воздействием изложенных выше процессов при затвердевании тампонажного раствора происходит разделение твердой и жидкой фаз. Объем, занимаемый твердой фазой при водоцементном отношении ( $В/Ц$ ) равном 0,5, не превышает 40 масс. %. Существует период, во время которого образующиеся поры сообщаются друг с другом и окружающей средой. Как показывают теоретические и экспериментальные исследования, размеры этих пор могут быть достаточно большими.

Со временем в местах первоначальных сужений пор образуются перемычки из гелеобразных продуктов гидратации, в результате чего формируются замкнутые поры и соответственно снижается проницаемость образующегося камня. Продолжительность формирования замкнутой пористости от нескольких часов до нескольких суток, в зависимости от скорости гидратации, вида цемента, водоцементного отношения и т.д. При одной и той же степени гидратации может формироваться структура цементного камня с различными соотношениями размеров и типа пор (замкнутой или открытой), что подтверждается данными А.М. Невилля [13].

Для преодоления этого явления разработаны расширяющиеся шлако-песчаные, цементно-хромитные и цементно-шлаковые смеси. Расширение камня происходит за счет добавки хромитного шлама, который содержит достаточное количество периклаза.

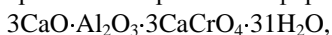
Шлако-песчаная расширяющаяся тампонажная смесь с добавкой хромитного шлама готовится из высококальциевого саморассыпающегося и речного песка в соотношении 70 : 30; соотношение воды и твердой фазы – В/Т = 0,5. Хромитный шлак добавляли в количестве 10, 20, 35 % от веса сухой смеси. Начало расширения совпадает с началом схватывания и, в основном, расширение происходит в период схватывания раствора, то есть когда камень еще не имеет большой прочности (это ценно для получения монолитного цементного камня в затрубном пространстве). Расширение цементного камня составляет 10 – 25 % при температуре 160 °С и давлении 30 МПа.

Цементно-шлаковая смесь состоит из 50 масс. % тампонажного цемента и 50 масс. % высококальциевого саморассыпающегося шлака. Для получения расширения в смесь вводили хромитный шлак в количестве 10, 20, 35, 50, 60, 80, 100 масс. %. Введение хромитного шлама в цементно-шламовую смесь резко увеличивает величину расширения. Максимальное расширение достигается при добавке хромитного шлама в количестве 50 % от веса сухой смеси. Основной эффект расширения для всех исследуемых составов происходило в процессе схватывания цемента. Увеличение количества хромитного шлама в смеси снижает механическую прочность камня [6].

Цементно-хромитную расширяющуюся смесь готовят из тампонажного цемента – 80 масс. % и хромитного шлама – 20 масс. %. Эта смесь пригодна для цементирования скважин с температурой 100–120 °С. По своей прочности цементный камень из этой смеси соответствует техническим условиям скважины.

Соединения оксида железа способствуют снижению температуры спекания клинкера. Цементы, богатые  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при низком содержании глинозема ведут себя аналогично высококремнеземистым. Относительно медленно схватываясь и твердея в начальные сроки, они в дальнейшем достигают высокой прочности. Цементы с повышенным количеством оксида железа отличаются высокой стойкостью к действию сульфатных вод.

В цементах на хромалюминатной основе эффект расширения обусловлен образованием гидрохромалюминатов, трех и монохромитной формы



Образование гидрохромалюмината кальция сопровождается увеличением объема по сравнению с гидроалюминатом кальция типа  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) в 4 – 6 раза. Кристаллизуется гидрохромалюминаты в виде гексагональных пластинок и в виде игл.

Таким образом, анализ применяемых тампонажных композиций показывает, что их расширение в основном происходит за счет увеличения объема продуктов гидратации цемента. Расширение происходит тогда, когда окружающей средой растущего кристал-

ла является твердая фаза или жидкость в замкнутых порах. Величины расширения и самонапряжения определяются прочностью и пластичностью твердеющей структуры [12].

Так как введение в структуру цементного клинкера хромитных и ферритных добавок улучшает его физико-химические характеристики, а на многих промышленных предприятиях образуются отходы, которые по своему химическому составу могут быть использованы в качестве исходного сырья при производстве вяжущих материалов специального назначения с комплексом заданных свойств, то актуальным является разработка тампонажных цементов с повышенными температурами эксплуатации, что требует введения в состав цемента жаростойких фаз. В связи этим исследование систем с хромитными и ферритными добавками вызывает большой интерес.

В связи с этим представляет интерес уточнение субсолидусного строения трехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  и четырехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Обе эти системы достаточно подробно описаны Бережным А. С. [14]. При разбиении систем не учитывалось образование трехкомпонентного соединения  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$  [15] в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , что вызывает значительные трудности при разработке составов тампонажных материалов на основе алюмохромитных вяжущих материалов. Изучение этих систем позволит прогнозировать физико-механические и технические свойства таких цементов, а также поведение вяжущих и композиционных материалов в условиях службы.

Для установления стабильных коннод в указанных системах применяли термодинамический и геометро-топологический методы анализов. Наличие тройного соединения приводит к возможной перестройке коннод в области системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , ограниченной соединениями  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$ , в которой локализуется фаза состава  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ . При разбиении концентрационного тетраэдра  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  на элементарные было установлено две «внутренние» конноды, проходящих в трехмерном пространстве концентрационного тетраэдра:  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ;  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10} - \text{CaCr}_2\text{O}_4$ , предопределяющих наличие 15 элементарных тетраэдров в субсолидусной области. Исключая тетраэдры с простыми оксидами наименьшую степень асимметрии (1,87) имеет тетраэдр  $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{CaFe}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ . Входящие в состав данного тетраэдра фазы обладают наибольшей вероятностью существования в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , что позволит разработать устойчивую технологию создания тампонажных материалов на основе кальциевого алюмохромитного цемента без специальных приемов по обеспечению высокой точности дозировки исходных компонентов. Также при проектировании составов вяжущих материалов необходимо избегать области локализации тройного соединения, поскольку его сосуществование с  $\text{CaO}$  будет приводить к образованию портландита в цементном клинкере и значительному снижению прочности.

## Список литературы

- 1 Булатов А.И. Техника и технология бурения нефтяных и газовых скважин / А.И. Булатов, Ю.М. Проселков, С.А. Шаманов–М.: Недра-Бизнесцентр, 2003. 1007 с.
- 2 Рояк С. М. Специальные цементы/С. М. Рояк, Г. С. Рояк. // М.: Стройиздат, 1983. 279 с.
- 3 Алексеев Б. В. Технология производства цемента/ Б. В. Алексеев// М.: Высш. школа, 1980. 266с.
- 4 Низамутдинов Э.А. Исследование фазового состава высокотемпературного цемента / Э.А Низамутдинов // Наука, образование и культура. 2017. Т. 2, № 5. С.5–8.
- 5 Кузьменков М.И., Куницкая Т.С. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе//М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая/ Минск 2003.224 с. 2.
- 6 Бабков В.В., Сахибгареев Р.Р.. //Твердение и деструкция цементного камнч при длительных условиях/ В.В. Бабков, Р.Р. Сахибгареев, А.Е. Чуйкин, И.Г. Терехов, В.В. Кабанец Журнал Химия и технологические процессы 2005 т.3 Уфа. с. 275-280
- 7 Нормантович А. С. Регулирование процесса водоотделения цементно-водных дисперсных систем : дис. к. т. наук : 05.17.11./ Нормантович А. С.. Белгород, 2005.- 130 с.
- 8 Овчинников Н.П. Физико-химические процессы твердения и коррозии цементного камня / Н.П.Овчинников, Н.А. Аксенова. Тюмень: ТюмГНУ, 2004. – 136 с.
- 9 Бурьгин И. В. Утяжеленный безусадочный тампонажный цемент : дис. к. техн. наук : 05.17.11 / И. В. Бурьгин. М., 2012. 180 с.
- 10 Малова Е.Ю. Определение минералогического состава клинкеров комбинированным методом анализа / Е.Ю. Малова, Е.В. Мануйлов, В.К. Козлова, А.М. Маноха, А.В. Вольф // Ползуновский вестник. 2011. № 1. С.79-83.
- 11 Каримов И.Н. Разработка облегченных расширяющихся тампонажных цементов для крепления скважин : дис. к. техн. наук : 25.00.15 / Каримов И. Н. Уфа, 2004. 157 с
- 12 Еленова А.А.. Кривобородов Ю.Р. Синтез расширяющей добавки для устранения усадки цементного камня //Вестник МГСУ 2017. т.20 с 4.
- 13 Невилль А.М. Свойства бетона / А.М. Невилль. Стройиздат, М.,1972. 344с.
- 14 Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов./ А.С. Бережной. К.: Наукова Думка, 1970. 544с.
- 15 Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н. Уточнение субсолидусного строения системы CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с учетом тройного соединения Ca<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>15</sub>/. Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Н.Б. Девятова// Журнал Огнеупоры и техническая керамика, М.:2017. №9. с.18–23.
2. S. M., Rojak G. S Special'nye cementy [Special cements.] Moscow, Strojizdat, 1983, 279 p.
3. Alekseev B. V. Tehnologija proizvodstva cementa [Cement manufacturing technology]. Moscow. Vyssh. shkola, 1980. , 266 p.
4. Nizamutdinov Je. A. Issledovanie fazovogo sostava vysokotemperaturnogo cementa [Investigation of the phase composition of high-temperature cement ]. Nauka, obrazovanie i kul'tura 2017, vol. 2, no 5, pp. 5-8.
5. Kuz'menkov M. I., Kunickaja T. S. Vjazhushhie veshhestva i tehnologija proizvodstva izdelij na ih osnove [Astringents and the technology of production of products based on them] Minsk 2003..224 p. 2.
6. Babkov V. V., Sahibgariev R. R., Terehov I. G. Tverdenie i destrukcija ce-mentnogo kamnch pri dlitel'nyh uslovijah [Hardening and destruction of cement stone under long-term conditions] Zhurnal Himija i tehnologicheskie processy 2005, t.3 Ufa , p. 275-280.
7. Normantovich A. S.. Regulirovanie processa vodootdelenija cementno-vodnyh dispersnyh sistem: dis. k. tekhn. nauk : 05.17.11. [Regulation of water separation of cement-water disperse systems.]. Belgorod, 2005. 130 p.
8. Ovchinnikov N. P., Aksejnova N. A. Fiziko-himicheskie processy tverdenija i korrozii cementnogo kamnja [Physical and chemical processes of hardening and corrosion of cement stone]. Tyumen, TyumenGNU , 2004, 136 p.
9. Burygin I. V. Utjazhennyj bezusadochnyj tamponazhnyj cement : dis. k. tekhn. nauk : 05.17.11 [Weighted non-shrink plugging cement. Candidate eng. sci. diss. (Ph. D.)]. Moscow, 2012, 180 p.
10. Malova E. Ju., Manujlov E. V., Kozlova V. K., Manoha A. M., Vol'f A. V. Opredelenie mineralogicheskogo sostava klinkerov kombinirovannym metodom analiza [Determination of the mineralogical composition of clinkers by a combined analysis method.] Polzunovskij vesnik [The Polzunovsky Herald, Altai State Technical University. I.I. Polzunova] Barnaul, 2011, no 1, pp. 79-83.
11. Karimov I. N. Razrabotka oblegchennyh rasshirjajushhihsja tamponazhnyh cementov dlja krepnenija skvazhin: dis. ... kand. tekhn. nauk [Development of lightweight expanding oil-well cement for fastening wells in tas (Ph. D.) ] Ufa, 2004, 157 p.
12. Elenova A. A., Krivoborodov Ju. R. Sintez rasshirjajushhej dobavki dlja ustraneniya usadki cementnogo kamnja [Synthesis of an expansion agent to eliminate shrinkage of the cement stone] Vestnik MGSU ,2017., t.20, p. 4.
13. Neville A. M. Svoystva betona [Concrete properties] Strojizdat, Moscow,1972, 344 p.
14. Berezhnaya A. S. Mnogokomponentnye sistemy okislov [Multicomponent oxide systems]. К. ., Naukova Dumka, 1970. 544 p.
15. Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Devyatova N. B. Utochnenie subsolidusnogo stroenija sistemy CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s uchetom trojnogo soedinenija CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, taking into account the ternary compound Ca<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>15</sub>.] Journal of Refractories and technical ceramics, Moscow, 2017, no. 9, pp. 18–23.

Надійшла (received) 23.10.2018

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Шабанова Галина Миколаївна ( Шабанова Галина Николаевна, Shabanova Galina Nikolaevna )** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: gala-shabanova@ukr.net.

**Корогодська Алла Миколаївна ( Корогодская Алла Николаевна, Korohodska Alla Nikolaevna )** – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net.

**Дев'ятова Наталія Борисівна (Девятова Наталья Борисовна, Deviatova Natalia Borisovna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна. e-mail: nataliya.devatova@gmail.com.