

ПОЛЕГШЕНИЙ ТАМПОНАЖНИЙ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ ДЛЯ ЦЕМЕНТУВАННЯ СВЕРДЛОВИН З ТЕМПЕРАТУРОЮ 100 °С

© Терлига В.С., 2012

Проведено математичне планування експерименту з визначення оптимального вмісту мінеральних добавок метакаоліну та цеоліту. Побудовано поверхні густини та міцності полегшеного тампонажного портландцементу

Ключові слова: полегшений тампонажний портландцемент, густина розчинової суміші, водотверде відношення, питома поверхня, міцність розчину на розтяг при вигині.

Mathematical planning of experiment for determining the optimal content of mineral additives of metakaolin and zeolite was made. Surfaces of density and strength of lightweight plugging Portland cement were built.

Key words: lightweight plugging Portland cement, density of fresh mixture, water-hard ratio, specific surface, bending tensile strength.

Постановка проблеми. Основним матеріалом, який застосовують під час цементування обсадних колон свердловин нафти і газу, є портландцемент. Залежно від умов у свердловині (тиск, температура, агресивні середовища) використовують як бездобавочний, так і портландцементи з мінеральними добавками. Однак при розробці рецептур полегшених тампонажних портландцементів різко постає питання високої ранньої міцності тампонажного каменю. Тому у цьому випадку доцільно застосовувати бездобавочний портландцемент, а вже на підприємстві з виготовлення тампонажної суміші додавати добавки з потрібним гранулометричним складом та властивостями.

Для зниження густини тампонажної суміші застосовують мінеральні добавки природного та штучного походження, які мають високу питому поверхню та низьку насипну густину. Як такі добавки доволі часто застосовують золу-винос, доменний гранульований шлак, метакаолін, мікрокремнезем, цеоліт [7]. Під час вибору добавки слід звертати увагу на форму та розмір зерен, а також її взаємодію з портландцементом. Деякі з цих добавок мають пуцоланічну активність, що уможливило зв'язувати вільний $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який виділяється при гідратації портландцементу [1].

Україна має широку сировинну базу мінеральних компонентів. Зокрема високу пуцоланічну активність та унікальну структуру цеолітів Сокирницького родовища, що знаходиться на Закарпатті. У будівництві широко застосовуються метакаолін, який виготовляється випалом каолінітів Глухівського родовища. Однак сьогодні не існує єдиної наукової бази з вивчення тампонажних матеріалів, тому дослідження та застосування мінеральних добавок та їх впливу на властивості тампонажного розчину просуваються дуже повільно.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. При цементуванні свердловин не завжди застосовують тампонажний матеріал, де як в'язучу речовину використовують портландцемент. Деколи для цього застосовують органічні матеріали. Г.В. Куценко, В.М. Зінов'єв розробили рецептури полегшених тампонажних сумішей на основі акриламідних і епоксиретанових полімерів з використанням ефективної мінеральної полегшувальної добавки мікросфери [2, 3]. Досліджений процес формування структури тампонажного каменю та відзначена ефективність використання цієї добавки як полегшувача.

У Чернівецькому національному університеті лабораторія тампонажних матеріалів розробила та дослідила безклінкерний полегшений тампонажний цемент [4, 5]. Він складається з 50 % металургійного шлаку і 50 % полегшувальної мінеральної добавки – цеолітизованого туфу. Цей цемент одержують спільним помелом компонентів до тонини, яка відповідає залишкові на ситі № 008 10-15 %.

Але все ж таки основним тампонажним матеріалом залишається портландцемент. Доволі часто для покращення його реологічних та фізико-механічних властивостей додають спеціальні добавки-модифікатори. Долгушина Н.В. та Белей І.І. розробили полегшені тампонажні розчини на основі портландцементу добавки КОД-1 та хімічні добавки-модифікатори [6]. З використанням розробленої композиції успішно зацементовано кілька обсадних колон глибоких свердловин з помірною температурою.

Мета роботи – методом математичного планування встановити оптимальний вміст мінеральних добавок у складі полегшеного тампонажного цементу.

Методи досліджень і матеріали. У роботі були використані такі матеріали: портландцемент ПЦ І-500 виробництва ВАТ “Волиньцемент”, цеоліт Сокирницького родовища та метакаолін.

Цеоліт видобувається у Сокирницькому родовищі та проходить стадії попереднього висушування, подрібнення у щоківій та молотковій дробарці, а також стадію помелу у кульовому млині до питомої поверхні 600 м²/кг. Це алюмосилікат з тетраедричним структурним каркасом, що включає порожнини, які зайняті молекулами води. Під час висушування вода випаровується, завдяки чому пористість цеоліту досягає 50 %.

Метакаолін є однією з небагатьох мінеральних добавок, що виготовляється у заводських умовах та проходить кілька ступенів контролю. Цю добавку отримують випалом каолінітів в обертових печах за температури близько 1000 °С. Він характеризується високою дисперсністю і відповідно високою питомою поверхнею (табл. 1). Головною перевагою високоактивного метакаоліну є найвищий вміст оксидів кремнію і алюмінію серед інших пуцоланових добавок.

Таблиця 1

Гранулометричний склад та властивості метакаоліну

<63 мкм, %	<30 мкм, %	<15 мкм, %	<5 мкм, %	<2 мкм, %	S _{штг} ² , м ² /кг	Насипна густина кг/м ³
100	87,32	75,34	55,72	38,54	1500	360

Результати досліджень. Для визначення оптимальної кількості додатків проведено математичне планування експерименту. При цьому застосовано один з методів статистичної обробки результатів – метод ортогонального центрально-композиційного планування (ОЦКП). Цей метод дає змогу зменшити кількість експериментів, впорядкувати пошук оптимальних умов, отримати математичну модель об’єкта дослідження. Суть методу полягає у визначенні математичної залежності між складом та властивостями тампонажного портландцементу.

В результаті проведеного експерименту отримано математичну модель процесу тверднення цементу у вигляді рівняння регресії:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2, \quad (1)$$

де Y – функція відгуку двофакторного експерименту (наприклад, терміни тужавіння, нормальна густина, границя міцності на стиск); x_1 – вміст додатка 1, мас.%; x_2 – вміст додатка 2, мас.%; b_0 , b_1 , b_2 , b_{11} , b_{22} , – коефіцієнти регресії, що розраховуються за формулами:

$$b_0 = (1/N) \cdot \sum_{i=1}^N y_j; \quad b_{ik} = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji}x_{jk}y_j}{\sum_{i=1}^N (x_{ji}x_{jk})^2}; \quad b_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji}y_j}{\sum_{i=1}^N x_{ij}^2}.$$

Як чинники, що змінюють склад тампонажного матеріалу, використано активні мінеральні добавки метакаолін та цеоліт. Інтервал варіації цих чинників вказано у табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика планування експерименту

Характеристика	Параметри планування	
	метакаолін мас. % (X_1)	цеоліт мас. % (X_2),
Головний рівень "0"	10	20
Інтервал варіації	5	10
Нижній рівень "-1"	5	10
Верхній рівень "+1"	15	30

Під час планування експерименту були вибрані такі параметри:

Y_1 – густина розчинової суміші, г/см³;

Y_2 – водотверде відношення;

Y_3 – міцність розчину на розтяг за згину при температурі тверднення 75 °С, МПа;

Y_4 – міцність розчину за стиску при температурі тверднення 75 °С, МПа.

Розрахунок коефіцієнтів регресії був проведений за допомогою комп'ютерної техніки за спеціально складеною програмою мовою EXSEL, в якій був використаний матричний підхід до регресивного аналізу і знаходження коефіцієнтів регресії. На основі отриманих коефіцієнтів регресії (табл. 4) складено рівняння досліджуваних функцій властивостей тампонажного портландцементу (Y_1, Y_2, Y_3, Y_4) за формулою (1).

Таблиця 3

Матриця планування і результати повного двофакторного експерименту

Система дослідів	№	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
Повний факторний експеримент	1	+1	+1	1,51	0,83	0,31	5,35
	2	+1	-1	1,61	0,70	2,41	16,34
	3	-1	+1	1,58	0,71	1,84	14,27
	4	-1	-1	1,68	0,59	6,94	19,55
Досліди в зіркових точках	5	+1	0	1,56	0,77	2,09	11,71
	6	-1	0	1,63	0,65	5,12	17,78
	7	0	+1	1,56	0,74	1,86	10,98
	8	0	-1	1,64	0,62	5,46	19,11
Центр плану	9	0	0	1,60	0,68	4,39	15,91

Таблиця 4

Коефіцієнти рівнянь регресії

Функції відгуку	Коефіцієнт регресії					
	ϵ_0	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_{12}	ϵ_{11}	ϵ_{22}
Y_1	1,6	-0,035	-0,047	0	-0,005	0
Y_2	0,681	0,058	0,062	0,003	0,028	-0,002
Y_3	4,388	-1,516	-1,8	0,75	-0,783	-0,733
Y_4	15,91	-3,03	-4,07	-1,43	-1,17	-0,86

За збільшення вмісту полегшувальних добавок у складі суміші густина розчинової суміші зменшується і під час використання метакаоліну та цеоліту у кількості 15 та 30 % відповідно становить 1,51 г/см³. Завдяки вищій питомій поверхні матеріалу метакаолін знижує густину розчинової суміші майже у 2 рази більше порівняно з цеолітом. Однак, зважаючи на коефіцієнти регресії (табл. 4), слід відзначити активніший вплив цеоліту на зменшення густини тампонажного матеріалу за заданого інтервалу варіації. Також встановлено обернено пропорційне зростання водотвердого відношення до зменшення густини тампонажної композиції (табл. 3).

Використання мінеральних добавок у суміші значно зменшує вміст клінкеру у системі, що призводить до сповільнення швидкості набору ранньої міцності розчину. Судячи з коефіцієнтів регресії, обидві добавки істотно зменшують міцність системи (табл. 4). Однак, враховуючи те, що густина полегшених тампонажних сумішей повинна становити не більше $1,65 \text{ г/см}^3$, то оптимальним є вміст добавок метакаоліну та цеоліту у кількості 10 та 20 % відповідно, що уможливило отримати розчинову суміш з густиною $1,60 \text{ г/см}^3$ та високою міцністю тампонажного каменю (рис. 1, 2).

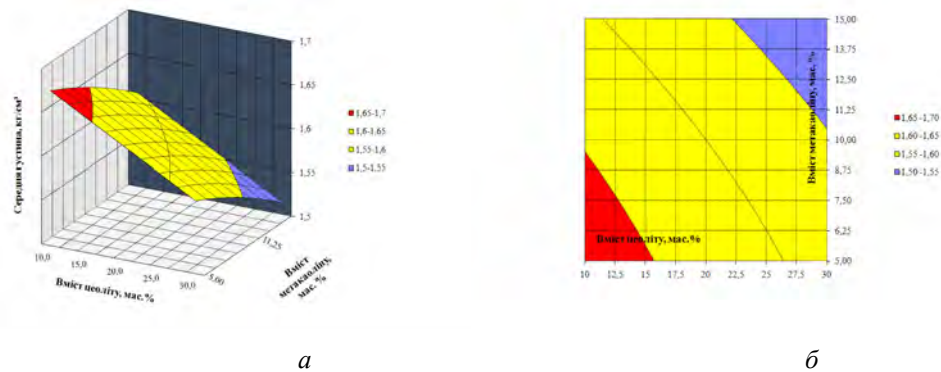


Рис. 1. Поверхня (а) та ізолінії (б) густини полегшеного тампонажного портландцементу

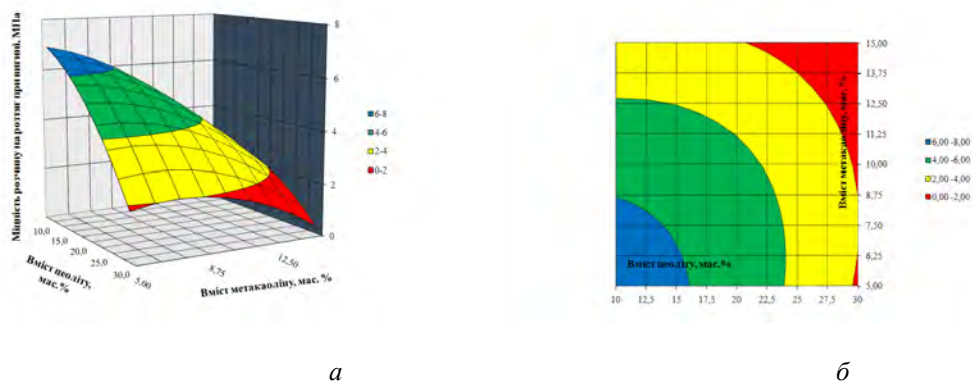


Рис. 2. Поверхня (а) та ізолінії (б) міцності розчину на розтяг за вигину гідратованого 2 доби за температури $75 \text{ }^\circ\text{C}$

Висновки: Проведені дослідження довели доцільність використання мінеральних добавок метакаоліну та цеоліту як полегшувачів. Методом математичного планування встановлено оптимальний вміст цих добавок, який становить 10 % метакаоліну та 20 % цеоліту, що дає змогу одержати розчинову суміш з густиною $1,60 \text{ г/см}^3$ та міцністю тампонажного каменю на розтяг за вигину $4,39 \text{ МПа}$. Розроблені рецептури полегшених тампонажних композицій можуть бути рекомендовані для цементування свердловин з температурою $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Кривенко П.В. Прогнозная оценка надежности и долговечности цементного камня // Будівельні матеріали та виробн. – 2003. – № 5. – С. 13–15. 2. Полые стеклянные микросферы и формирование структуры цементных систем / А. А. Пашкевич, Е. Г. Первушин, Д. В. Орешкин. Строительная физика в XXI веке: матер. науч.-технич. конф., Москва, 2006. – М.: НИИ Строит. физ. РААСН, 2006. – С. 147–150. 3. Создание рецептур облегченных тампонажных растворов плотностью $1100\text{--}1500 \text{ кг/м}^3$ с использованием акриалмидных и эпоксиуретановых полимеров / Г.В. Куценко, В. М. Зиновьев, Н. А. Карнаухов, Н. Е. Щербич, Б. В. Наумов. Сборник научных трудов и инженерных разработок: Ориентированные фундаментальные исследования. – Федеральные целевые программы, наукоемкое производство, Москва, 2007. – М.: Эксподизайн РА, 2007. – С. 392–394 4. Горский В. Ф., Горский П. В. Специальный тампонажный цемент для цементирования скважин с

низким пластовым давлением и высокими забойными температурами // В сб.: Доклады IV Междунар. конф. "Проблемы геодинамики и нефтегазоносности Черноморско-Каспийского региона". – Симферополь, 2002. – С. 251–253. 5. Горський В. Ф. Безклінкерний полегшений тампонажний цемент // У зб.: матер. VII Міжнар. конф. "Нафта і газ України-2002". – К. 2002. – С. 337–338. 6. Новые составы облепченных тампонажных растворов для цементирования обсадных колонн при умеренных температурах / Н. В. Долгушина, И. И. Белей. 14 науч.-практ. конф. молодых ученых и специалистов "Проблемы развития газовой промышленности Западной Сибири". – Тюмень, 25–28 апреля, 2006. ООО "ТюменНИИгипрогаз". – С. 138–140. 7. Ondova M., Stevulova N., Harcar A. Fly ash concrete pavements // XIII International scientific conference "Current issues of civil and environmental engineering in Kosice, Lviv and Rzeszow". – 7–9 September / 2000. – Kosice, 2000.

УДК 628.47:658.567.1:502.174:504.064:666.9

С.Я. Хруник, Ю.Л. Новицький, М.А. Саницький, О.Т. Мазурак¹
Національний університет "Львівська політехніка",
¹Львівський національний аграрний університет

ЕНЕРГЕТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ГОРЮЧИХ ВІДХОДІВ ЯК СПОСІБ ЗНИЖЕННЯ НЕГАТИВНОГО ВПЛИВУ НА ДОВКІЛЛЯ

© Хруник С.Я., Новицький Ю.Л., Саницький М.А., Мазурак О.Т., 2012

Подано результати моніторингу викидів забруднювальних речовин від установок утилізації горючих відходів на сміттєспалювальних заводах і в обертових випалювальних печах. Показана можливість енергетичного використання горючих відходів як альтернативного палива у цементній промисловості.

Ключові слова: горючі відходи, управління відходами, збереження ресурсів, зміна клімату, утилізація, спалювання, обертова піч, співспалювання, альтернативні палива і сировинні матеріали.

The paper presents results of the pollutant emissions monitoring from combustible waste utilization facilities such as incineration plants and rotary cement kilns. Possibility of combustilbe wastes as alternative fuels usage in cement industry was shown.

Key words: combustible wastes, waste management, resource conservation, climate change, utilization, incineration, cement kiln, co-processing, alternative fuels and raw materials.

Вступ. На сучасному етапі розвитку цементної промисловості випал клінкеру залишається найенергомісткішим процесом під час виготовлення портландцементу (частка електроенергії та палива становить 60–65 % у собівартості в'язучого). Крім того, в Україні частка мокрого способу виробництва цементу становить понад 50 %, при цьому витрата умовного палива досягає в середньому 220–230 кг/т клінкеру. У той самий час у світі переважає суха технологія випалу клінкеру, а витрата умовного палива на сучасних заводах становить 100–110 кг/т клінкеру.

В Україні працює 15 цементних заводів, максимальна потужність яких у 2008 році становила 15 млн. тонн. На виробництво 1 млн. тонн цементу витрачається у середньому 178 млн. м³ природного газу. Високі ціни на природний газ та нестабільність його постачання змушують цементні заводи освоювати джерела альтернативних, дешевших видів місцевого палива. У разі повної заміни природного газу кам'яним вугіллям та альтернативним паливом на основі горючих відходів (зношені шини, відходи вугільної промисловості, інші горючі промислові, побутові та