

На правах рукописи

БУРЫГИН ИВАН ВЛАДИМИРОВИЧ

**УТЯЖЕЛЕННЫЙ БЕЗУСАДОЧНЫЙ
ТАМПОНАЖНЫЙ ЦЕМЕНТ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Москва 2012

Работа выполнена на кафедре химической технологии композиционных
и вяжущих материалов Российского химико-технологического университета
им. Д. И. Менделеева

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Кузнецова Тамара Васильевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Классен Виктор Корнеевич,
профессор кафедры технологии цемента
и композиционных материалов
БГТУ им. В.Г. Шухова

кандидат технических наук,
Розман Дина Ароновна,
руководитель лаборатории
ООО «Консолит»

Ведущая организация **ООО «Газпром ВНИИГАЗ»**

Защита состоится «9» апреля 2012 г. на заседании диссертационного совета
Д 214.204.12 в РХТУ им. Д.И. Менделеева
(125047, Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале в 12 часов

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д212.204.12, д.т.н.

Н.А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Освоение новых нефтегазовых месторождений и повышение эффективности добычи на разрабатываемых месторождениях является важнейшей задачей развития топливно-энергетической базы страны. Ее решение связано с увеличением строительства нефтяных и газовых скважин, зачастую сооружаемых на больших глубинах в сложных геологических условиях, характеризующихся высокими температурами и давлениями, что требует разработки тампонажных цементов, которые обладают долговечностью в этих условиях.

К настоящему времени исследованиями ученых: Ф.А. Агзамова, А.А. Булатова, В.С. Данюшевского, А.М. Дмитриева, Н.Х. Каримова, А.А. Ключова, Ю.Р. Кривобородова, В.И. Крылова, Д.Т. Новохатского, И. Бенстеда, Л. Майера и др. разработаны различные виды тампонажных цементов. Тем не менее, используемые тампонажные цементы не полностью соответствуют требованиям качественного крепления скважин в сложных геологических условиях. Как правило, цементы, предназначенные для цементирования скважин с высокими температурами, при обычной температуре твердеют медленно, имеют неудовлетворительные реологические свойства и низкие прочностные свойства цементного камня. К тому же известные вяжущие проявляют усадку при твердении, приводящую к нарушению герметичности заколонного пространства.

Расширяющиеся цементы в нашей стране были созданы благодаря фундаментальным работам Ю.М. Бутга, В.С. Горшкова, И.В. Кравченко, В.В. Михайлова, А.П. Осокина, В.В. Тимашева, З.Б. Энтина и многих других ученых. Однако следует отметить, разработанные расширяющиеся цементы применяются преимущественно в строительной индустрии. В условиях глубоких скважин с повышенной температурой цементы не обладают необходимыми техническими свойствами.

В связи с этим, разработка научно-технологических основ производства и применения расширяющихся тампонажных цементов для скважин с повышенными температурами является актуальной проблемой.

Работа выполнялась в рамках приоритетной научно-технической проблемы «Создание новых методов и технологий разработки месторождений природных газов, направленных на повышение углеводородоотдачи пласта и добычу трудноизвлекаемых запасов» (Направление 3.1 перечня приоритетных направлений ОАО «Газпром») и в соответствии с планами НИР и НИОКР буровых предприятий, ОАО «Апатит», ОАО «Подольск-Цемент».

Целью диссертационной работы являлась разработка состава и технологии получения утяжеленного безусадочного тампонажного цемента. Для достижения поставленной цели предусматривается решение следующих задач:

- установление возможности использования титаномагнетитового концентрата при синтезе сульфферритного клинкера, разработка состава и параметров получения расширяющегося компонента;
- исследование различных материалов в качестве компонента безусадочного утяжеленного цемента, их влияние на гидратацию тампонажного цемента при различных температурах;
- влияние дисперсности утяжелителей и пластифицирующих добавок на свойства цемента;
- разработка нормативно-технической документации и выпуск опытно-промышленной партии утяжеленного безусадочного цемента и ее испытание.

Научная новизна состоит в том, что научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения безусадочного утяжеленного тампонажного цемента с улучшенными техническими свойствами на основе сульфферритного клинкера и титаномагнетитового концентрата. Физико-химическими методами исследования установлена возможность получения сульфферритного клинкера с использованием в качестве сырьевого компонента титаномагнетитового концентрата. Определена кинетика реакций и выявлены закономерности формирования фазового состава при обжиге сульфферритного клинкера. Установлено, что при синтезе сульфферритного клинкера из титаномагнетитового концентрата оксид титана не образует самостоятельных соединений с оксидом кальция, а внедряется в силикатную и сульффер-

ритную фазу. Показана возможность применения сульфферритного клинкера на основе титаномагнетитового концентрата для получения безусадочных утяжеленных тампонажных цементов. Выявлены закономерности процессов гидратации разработанного утяжеленного тампонажного цемента при повышенных температурах и давлении. Установлена стабильность железистого этрингита при твердении тампонажного цемента в условиях повышенных температур и давлений. Показано, что в смеси портландцемента с расширяющейся добавкой и титаномагнетитового концентрата при гидротермальном твердении образуются железистые гидрогранаты, обеспечивающие высокую плотность и прочность цементного камня.

Практическая ценность работы состоит в разработке состава утяжеленного безусадочного тампонажного цемента для цементирования глубоких скважин и технологии его получения. В результате выполненных исследований разработана нормативно-техническая документация: технологический регламент и технические условия на цемент. Выпущены опытные партии сульфатированного и портландцементного клинкеров с использованием титаномагнетитового концентрата. На их основе получена опытно-промышленная партия утяжеленного безусадочного цемента. Промышленные испытания разработанного цемента проведены при строительстве трех скважин Северо-Уренгойского ГКМ. По результатам испытаний разработанный тампонажный цемент рекомендован для цементирования глубоких скважин с высокими пластовыми давлениями.

На защиту выносятся:

- результаты синтеза сульфферритного клинкера на основе титаномагнетитового концентрата;
- закономерности процессов гидратации утяжеленного тампонажного цемента с добавками расширяющихся компонентов при повышенных температурах и давлении;
- технологические параметры получения утяжеленного безусадочного тампонажного цемента.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на конференциях молодых ученых (РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006-2008 г.г.; МГСУ, 2007, 2009 г.г.), на Международном совещании по химии цемента, бетону и композиционным материалам (г. Москва 2006 г.), на Международной конференции «ИБАУ-СИЛ-13» (Германия, 2009 г.), на семинаре–конкуре молодых ученых в области вяжущих материалов, сухих строительных смесей и бетона (Москва, 2010 г.).

Публикации. Основное содержание изложено в 9 публикациях, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, включающей 4 раздела, выводов, списка литературы из 145 источников. Работа изложена на 160 стр. машинописного текста и содержит 29 таблиц, 49 рисунков, 10 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Аналитический обзор. Приводится анализ литературных источников, на основе которого выбрано направление работы и сформулированы цель и задачи исследований.

Характеристика исходных материалов и методы исследований

В работе качестве сырьевых материалов для получения сульфферритного клинкера были использованы, известняк, титаномагнетитовый концентрат (ТМК), отход шамотного производства, гипс. Для получения тампонажных цемента использовали порландцементные клинкера различного минералогического состава, сульфалюминатный клинкер, глиноземистый шлак и кислый доменный шлак ЗАО «ПМЦЗ». Для регулирования тампонажных свойств цемента использовали пластификаторы С-3, ЛСТМ, гиперпластификатор Meflux. В качестве утяжелителей использовали титаномагнетитовый концентрат, пиритные огарки, барит, шлак-брикет – отход металлургического производства.

При выполнении работы использовали химический, рентгенофазовый (РФА), дифференциально-термический (ДТА) методы анализа, ИК-

спектроскопию, электронную и оптическую микроскопию, а также микрорентгеноспектральный анализ. При определении свойств цемента применяли стандартные методы и различные физико-механические испытания, используемые в исследовательской практике при изучении свойств тампонажных цементов.

Разработка состава безусадочного утяжеленного тампонажного цемента

Синтез сульфоферритных клинкеров на основе сырьевых смесей с титаномагнетитовым концентратом (ТМК). Исследования показали, что наибольшее количество сульфатированных фаз в клинкерах (40-50 масс. %) получается при использовании ТМК и его смеси с шамотной пылью в соотношении 3:1. Приготовление смесей из указанных сырьевых материалов следует производить при следующих модульных характеристиках: $C_m = 4 - 4,5$ и $\Phi_m = 0,6 - 0,7$. Температура синтеза клинкеров должна находиться в пределах 1280-1320 °С.

Установлено, что в результате термических превращений в сырьевой смеси, содержащей в качестве сырьевого компонента ТМК, оксид титана не образует самостоятельных соединений с оксидом кальция, а входят в состав минералов сульфоферритного клинкера в виде твердых растворов. Микрорентгеноспектральным анализом синтезированных клинкеров установлено, что основная его часть оксида титана сосредоточена в сульфоферритной фазе клинкера, в меньшей степени он находится в виде твердого раствора в силикатах кальция (рис.1).

ИК-спектры поглощения средней пробы сульфоферритного клинкера, а также борнокислой и сахарной вытяжек помимо полос поглощения деформационных (δ) и валентных колебаний (ν) Si-O связи в SiO_4 тетраэдре в структуре $\beta-C_2S$, включают в себя полосы при 546 см^{-1} и 768 см^{-1} , обусловленные колебаниями связей Ti-O в тетраэдре TiO_4 в структуре сульфоферрита кальция, а также хорошо выраженную полосу 949 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям связей Si-O-Ti.

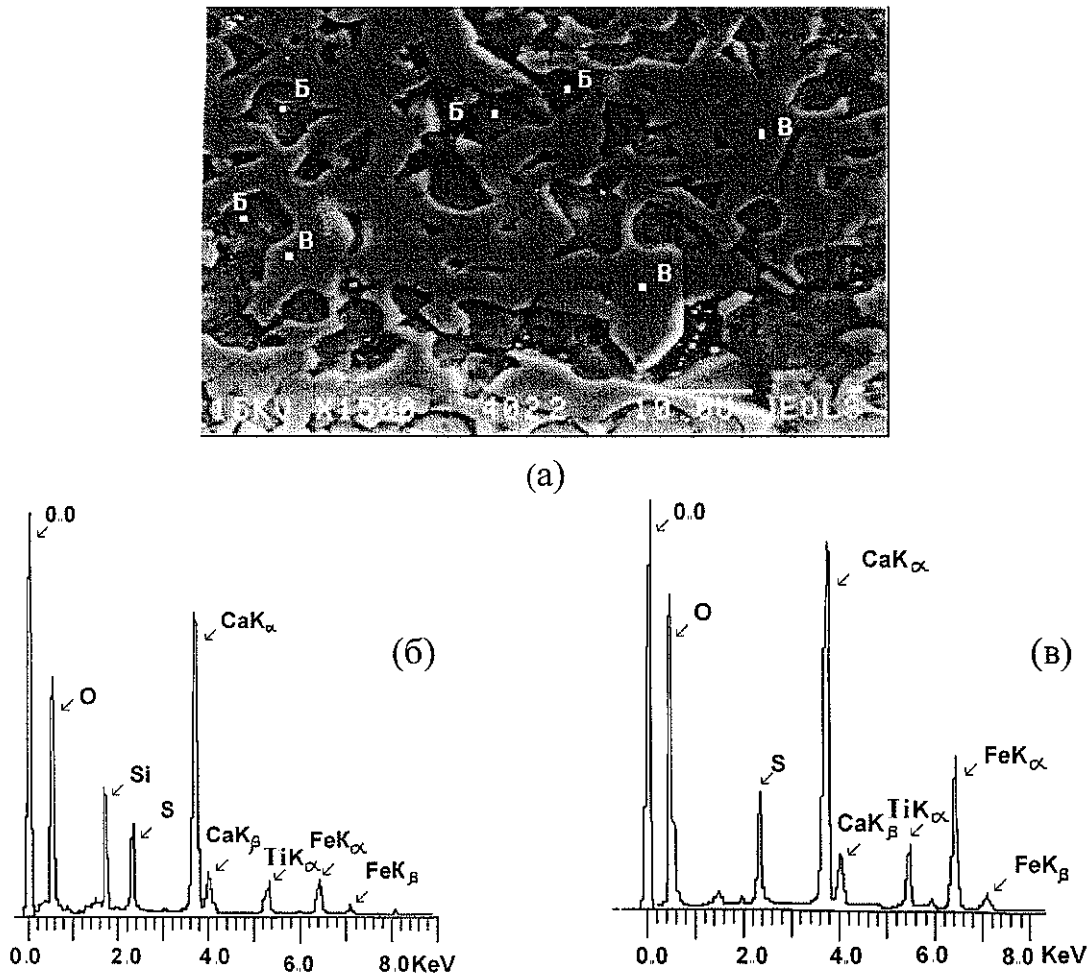


Рис. 1. Микроструктура СФК (а) и энергодисперсионные спектры силикатной (б) и сульфферритной (в) фаз

Свойства СФ-клинкеро́в, полученных с использованием ТМК изучались на композиционных вяжущих, которые приготавливали на основе портландцементных клинкеров ОАО «Подольск-Цемент» (ПЦЗ) и ОАО «Горнозаводскцемент» (ГЦЗ), имеющих разную гидратационную активность, сульфферритного клинкера и гипсового камня Новомосковского гипсового рудника. Цементы размалывали в шаровой лабораторной мельнице до удельной поверхности $S_{уд} = 300$ и $350 \text{ м}^2/\text{кг}$. Определение прочностных и деформационных характеристик композиционных цементов показывает, что сульфферритный клинкер на основе титаномагнетитового концентрата обеспечивает получение безусадочных цементов, полностью удовлетворяющих требованиям ТУ 5732-003-24089832-98

на этот вид цемента. Прочность их в марочном возрасте составляет 40 – 50 МПа, при расширении 0,03 – 0,18%.

Для создания безусадочных и расширяющихся цементов с сульфоферритным клинкером на основе титаномагнетитового концентрата предпочтительно использовать высокоактивные портландцементные клинкера. При использовании рядовых портландцементных клинкеров необходимо повышать дисперсность цементов.

Разработка состава расширяющегося утяжеленного тампонажного цемента на основе сульфатированных клинкеров. Для исследования в качестве расширяющихся добавок были выбраны сульфоалюминатный клинкер, глиноземистый шлак, разработанный сульфоферритный клинкер на основе титаномагнетитового концентрата, а также кислый доменный шлак Пашийского МЦЗ для регулирования образования низкоосновных гидросиликатов кальция при повышенных температурах и портландцементный клинкер Подольского завода, суперпластификаторы, утяжеляющий компонент – титаномагнетитовый концентрат с дисперсностью соответствующей $S_{уд} = 350 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Разработка и оптимизация состава утяжеленного тампонажного цемента осуществлялась по следующим критериям: растекаемость, плотность цементной суспензии, прочность и расширение цементного камня. На основе вышеуказанных материалов были подготовлены и испытаны более 50 проб с различным соотношением компонентов. Было выявлено, что цементная суспензия при использовании в качестве расширяющегося компонента сульфоалюминатного клинкера или глиноземистого шлака быстро схватывается, характеризуется ранним загустеванием, а на основе сульфоферритного клинкера и титаномагнетитового концентрата в качестве утяжелителя как по скорости загустевания, так и по прочности и расширению полностью соответствуют требованиям стандарта, предъявляемым к утяжеленным цементам (табл. 1).

Рациональный состав утяжеленного безусадочного тампонажного цемента характеризуется следующим содержанием компонентов (%): портландце-

ментный клинкер – 30; титаномагнетитовый утяжелитель – 30; сульфоферритный клинкер – 10; гипс – 8; кислый доменный шлак – 22.

Таблица 1

Состав и плотность безусадочного утяжеленного цемента

Вид РД	В/Ц	Растекаемость, мм	Плотность раствора, г/см ³	Прочность при изгибе, МПа, через 7 сут	Расширение, %	Загустеваемость, мин
ГШ	0,54	190	1,90	6,7	0,35	80
САК	0,57	180	1,87	8,8	0,40	60
СФК	0,50	195	2,0	6,8	0,21	140

Составы и свойства утяжеленного тампонажного цемента

Влияние различных утяжелителей на свойства цемента. Одним из основных свойств утяжеленного тампонажного цемента является плотность тампонажного раствора. Согласно действующему стандарту ГОСТ 1581-96 растворы из утяжеленных цементов должны иметь плотность в пределах 2,0 – 2,3 г/см³. Утяжеление тампонажных растворов достигается различными способами: совместным помолом портландцементного клинкера с утяжеляющими добавками и увеличением количества оксида железа в клинкере. Для исследования были взяты разные утяжелители, отличающиеся удельной массой в пределах 3,8 – 4,4 г/см³.

Исследовали взаимосвязь между техническими свойствами тампонажного раствора и плотностью как путем расчета по известной формуле, так и непосредственными экспериментами. Установлено, что использование титаномагнетитового концентрата в составе тампонажного раствора в количестве до 40% позволяет повысить плотность цементного раствора до 2,15 – 2,17 г/см³ без сокращения времени загустевания и снижения седиментационной устойчивости.

Влияние пластификаторов на реологические свойства утяжеленного тампонажного цемента. Было установлено, что повышение водоцементного отношения снижает эффект утяжеления, а при снижении водоцементного отноше-

ния ухудшаются реологические свойства раствора. Установлено, что одинаковая растекаемость цементной суспензии достигается при введении гиперпластификатора Melflux (ГП) в количестве 0,01-0,04%, ЛСТМ - от 0,15 до 0,25%, суперпластификатора С-3 - в пределах 0,3-1,5%. Однако, наряду с положительным влиянием на реологию тампонажного раствора добавок ГП и ЛСТМ тампонажные растворы характеризуются повышенным воздухоовлечением, что на практике приводит к их вспениванию и затруднениям при цементировании скважины, поэтому для дальнейших экспериментов использовался пластификатор С-3.

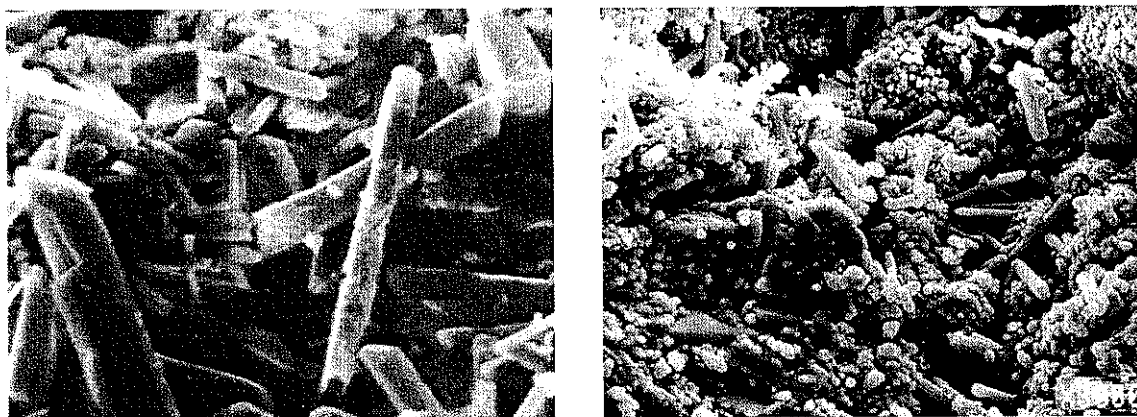
Влияние дисперсности титаномагнетита на свойства утяжеленного цемента. Повышение тонкости помола ТМК с одной стороны увеличивает прочность цементного камня, улучшает стабильность тампонажного раствора, с другой ухудшает его реологические свойства. Установлено, что оптимальная дисперсность утяжелителя в составе цемента составляет 350 – 400 м²/кг. Также было установлена возможность использования более грубодисперсного клинкера ($S_{уд}=300$ м²/кг), но с большей потенциальной гидратационной способностью (более активного) для создания утяжеленного тампонажного цемента с требуемыми характеристиками по растекаемости и водоотделению. Оптимальный минералогический состав клинкера (C₃S 55-60%, C₄AF 13-15%) обеспечивает необходимую прочность цемента без повышения его тонкости помола.

Гидратация и твердение утяжеленного безусадочного тампонажного цемента

В условиях повышенных температур (свыше 75°С) и давлениях в пределах 30-250 МПа, характерных для скважин с аномально высокими пластовыми давлениями (АВПД) цементный камень подвержен усадочным деформациям, поэтому для газовых скважин наиболее предпочтительными могут быть композиции из расширяющихся цементов (РЦ). Однако, известно, что образующийся при гидратации расширяющихся цементов этрингит при повышенной температуре нестабилен, поэтому были проведены исследования процессов гидрата-

ции модельных смесей на основе СФК и цементов, содержащих сульфоферритный клинкер и другие расширяющиеся компоненты для сравнения.

Изучение гидратации сульфоферрита кальция и модельных смесей их при повышенных температурах. Проведенные исследования показывают, что гидратация смеси ($C_3S + C_2F \cdot CS$) в гидротермальных условиях сопровождается образованием железистого этtringита $C_3F \cdot CS_3 \cdot H_{29}$, гидросиликата C_2SH , гидрограната C_3FSH_4 , гидроферрита и гидроксида кальция. Установлено, что образование железистого гидрограната происходит ступенчато. В образцах 2-суточного твердения обнаруживается, по данным РФА, гидрогранат состава $C_3FS_{0,5}H_5$, по дифракционным линиям с $d=3,124; 2,803; 2,027 \text{ \AA}$. В образцах 7 сут твердения дифракционные максимумы гидрограната сдвигаются в область больших углов ($d=3,02; 2,78; 1,99 \text{ \AA}$), свидетельствующие об увеличении SiO_2 в гидрогранате, достигающем соотношения $Fe_2O_3:SiO_2 = 1:1$. Рентгенофазовым анализом и электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что образующийся железистый этtringит устойчив при высоких температурах и давлении (рис. 2 а).



а

б

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки железистого этtringита (а) и цементного камня УБТЦ (б). Увеличение – $3000\times$.

Твердение в гидротермальных условиях в течение 7 сут.

Гидратация утяжеленных безусадочных тампонажных цементов в условиях повышенных температур. При изучении гидратации утяжеленных тампонажных цементов с расширяющимися компонентами на основе сульфоалюми-

натного клинкера и глиноземистого шлака с гипсом установлено, что при повышенной температуре и при гидротермальной обработке происходит образование моносльфатной формы гидросульфоалюмината кальция и сульфата кальция.

При гидратации цементов с сульфферритным клинкером образуется железистый этрингит, устойчивый в гидротермальных условиях, образование гексагонального гидроферрита кальция моносльфатной формы не фиксируется. В этих условиях в цементах образуется гидрогранат C_3FSH_4 ($d=3,02; 2,72; 1,99 \text{ \AA}$), ксонотлит ($d=3,62; 3,07; 1,98 \text{ \AA}$), тоберморит ($d=11,3; 3,07; 2,98$ и $2,46 \text{ \AA}$), кубический гидроферрит кальция C_3FH_6 и гетит.

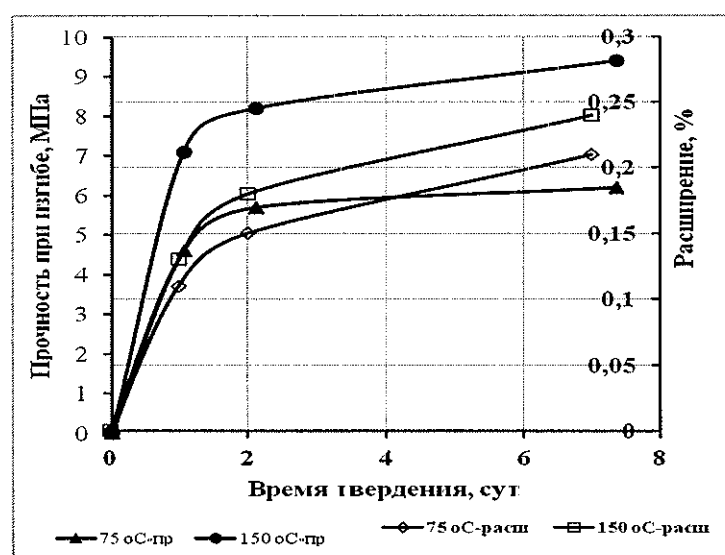


Рис. 3. Прочность и расширение УБТЦ с СФК, твердевшего при 75°C и в гидротермальных условиях

Прочностные характеристики цементного камня утяжеленного цемента на основе сульфферритного клинкера через 2 и 7 сут твердения в гидротермальных условиях выше прочности (на 1,5-2,5 МПа) образцов цементов на основе САК и ГЦ, твердевших в аналогичных условиях, и достигает сравнительно высоких величин:

9,4 МПа при изгибе и 85,5 МПа при сжатии через 7 сут, что обусловлено более плотной структурой цементного камня. Расширение цементов во все сроки твердения при всех испытываемых условиях возрастает и имеет величины ($\Delta l = 0,21-0,24\%$), которые обуславливают безусадочность цементного камня (рис.3). Плотная структура цементного камня (рис. 2 б), достигающего высокую прочность создается гидрогранатами, промежутки между которыми заполнены игольчатыми или пластинчатыми кристаллами тоберморита, а призматические кристаллы железистого этрингита компенсирует усадочные деформации.

Выпуск опытно-промышленных партий цемента и изучение их свойств

Выпуск опытных партий на ООО «Консолит». Первоначально был осуществлен выпуск сульфатированного клинкера с применением титаномагнетитового концентрата, затем порландцементного клинкера, в процессе приготовления сырьевой смеси для которого взамен применяемого железосодержащего компонента использовали также титаномагнетитовый концентрат. Выпущенные клинкеры были использованы для получения безусадочного утяжеленного цемента. Физико-механические испытания цементов (табл. 2) показали, что добавка сульфатированного клинкера к порландцементу обеспечивает расширение твердеющего камня при одновременном повышении его прочности.

Таблица 2

Тампонажные свойства цемента с добавкой сульфоферритного клинкера

№	Состав цемента, %			В/Ц	Растекаемость, мм	Р, г/см ³	Водоотделение, %
	ПЦК	СФК	гипс				
1	95	-	5	0,5	200	1,79	3,8
2	75	15	10	0,6	210	1,85	3,4

Сульфатированный клинкер в составе тампонажного цемента обеспечивает требуемые реологические свойства растворов. Результаты испытания в сочетании с результатами лабораторных экспериментов были использованы при разработке нормативно-технической документации для промышленного выпуска цемента.

Выпуск промышленных партий на ОАО «Подольск-Цемент». В условиях Подольского цементного завода были выпущены партии порландцементного и сульфатированного клинкеров. Полученный клинкер по данным РФА содержал 50% сульфоферрита, 20% алитовой фазы и 30% белита.

Выпуск утяжеленного тампонажного цемента осуществлялся с использованием полученных клинкеров и титаномагнетитового концентрата. Усредненная проба за весь период выпуска была испытана (табл. 3) в соответствии с тре-

бованиями стандарта и ТУ 5734-007-02055492-03 «Цемент тампонажный утяжеленный безусадочный».

Таблица 3

Результаты испытаний промышленной партии

Уд. поверхность, м ² /кг	Растекание, мм	Загустимость, мин	Прочность при изгибе при 75 ⁰ С через 2 сут, МПа	Расширение, %	Плотность раствора, г/см ³	Водоотделение, мл
386	195	265	4,20	0,18	2,05	4,0

Определение других технических свойств цемента показало, что он обладает седиментационной устойчивостью тампонажного раствора, цементный камень характеризуется высокой плотностью и водонепроницаемостью.

ВЫВОДЫ

1. Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения безусадочного утяжеленного тампонажного цемента с улучшенными техническими свойствами на основе сульфоферритного клинкера и титаномагнетитового концентрата.
2. Установлена возможность получения сульфоферритного клинкера с использованием в качестве сырьевого компонента титаномагнетитового концентрата. Приготовление смесей на получение сульфоферритного клинкера из указанных сырьевых материалов следует производить при следующих модульных характеристиках: $S_m = 4 - 4,5$ и $\Phi_m = 0,6 - 0,7$. Наиболее оптимальным по составу и структуре получается сульфоферритный клинкер из сырьевой смеси, ферритный модуль которой равен $\Phi_m = 0,69$, а сульфатный $S_m = 4,29$. Температура синтеза клинкеров должна находиться в пределах 1280-1320 °С.
3. Определена кинетика реакций и выявлены закономерности процессов, протекающих при обжиге сульфоферритного клинкера. Показано, что первичной фазой при обжиге сырьевых смесей в интервале температур 500 – 800 °С образуется моноферрит кальция, затем при 800 – 1000 °С – двухкальциевый феррит, а обжиг образцов при температуре 1200 – 1350 °С сопровождается образованием

сульфоферрита и силикатов кальция. Оксид титана не образуют самостоятельных соединений с оксидом кальция, он входит в состав силикатов и сульфоферритов кальция.

4. Портландцементный и сульфоферритный клинкера на основе титаномагнетитового концентрата обеспечивают получение безусадочных цементов. Содержание в составе цемента от 3 до 10% СФК приводит к расширению системы от 0,03 до 0,16% при прочности при сжатии от 40 до 52 МПа. Для создания безусадочных и расширяющихся цементов с сульфоферритным клинкером на основе титаномагнетитового концентрата предпочтительно использовать высокоактивные портландцементные клинкера. При использовании рядовых портландцементных клинкеров необходимо повышать дисперсность цементов до $S_{уд} = 350 \text{ м}^2/\text{кг}$.

5. Выявлены закономерности процессов гидратации разработанного утяжеленного тампонажного цемента при повышенных температурах и давлении. Установлено, что при повышенной температуре образуются гидрогранаты, состав которых зависит от исходного сульфатированного соединения в составе цемента: на основе сульфоферрита кальция кристаллизуется железистый гидрогранат состава $C_3FS_nH_m$, на основе сульфоалюмината кальция гидрогранат состава $C_3AS_nH_m$. Показано, что во всех случаях образование гидрогранатов кальция идет стадийно через кристаллизацию ряда твердых растворов от низко кремнеземистых, содержащих 0,5 молей SiO_2 до высоко кремнеземистых с содержанием 1,6 молей SiO_2 . Насыщение гидрогранатов кремнеземом зависит от времени твердения цементного камня и кинетики гидратации сульфатированных фаз.

6. Установлена стабильность железистого этtringита при твердении тампонажного цемента в условиях повышенных температур и давлений в отличие от цементов с алюминатными добавками. В цементах, содержащих сульфоалюминатный клинкер и глиноземистый шлак, в этих условиях образуется гидромосульфоалюминат кальция, который в последующем разлагается на кубический гидроалюминат и сульфат кальция.

7. Показано, что в смеси поргландцементa с расширяющей добавкой и железосодержащего утяжелителя при твердении в условиях повышенных температур образуются железистые гидрогранаты, обеспечивающие высокую плотность и прочность цементного камня. Гидрогранаты кристаллизуются в виде октаэдров и ромбододекаэдров, образующих сростки, промежутки между которыми заполнены игольчатыми кристаллами тоберморита, что создает плотную структуру цементного камня, достигающего сравнительно высокую прочность, а наличие железистого этрингита в структуре камня компенсирует усадочные деформации.

8. В результате выполненных исследований разработан рациональный состав утяжеленного безусадочного тампонажного цемента (%): поргландцементный клинкер – 30; титаномагнетитовый утяжелитель – 30; сульфоферритный клинкер – 10; гипс – 8; кислый доменный шлак – 22. Для обеспечения требуемых реологических свойств тампонажного раствора к цементу при его помоле необходимо вводить суперпластификатор С-3 в количестве не менее 0,3% от массы цемента или в воду затворения в процессе приготовления тампонажного раствора.

9. На основе выполненных исследований разработана нормативно-техническая документация для промышленного производства и применения безусадочного утяжеленного тампонажного цемента (технологический регламент, технические условия на цемент, руководство по применению цемента для тампониования высокотемпературных скважин).

10. В полупромышленных и промышленных условиях выпущены опытные партии утяжеленного безусадочного цемента, обладающий техническими свойствами (растекаемостью, загустеваемостью тампонажного раствора), удовлетворяющими требованиям стандарта, а цементный камень на основе таких цементов обладает безусадочностью, высокой плотностью и стабильностью структуры.

11. Выпущенные промышленные партии тампонажного цемента прошли испытания при строительстве скважин Северо-Уренгойского ГМК. По результатам испытаний разработанный тампонажный цемент рекомендован для цементирования глубоких скважин с высокими пластовыми давлениями.

Основные положения диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Самченко С.В., Бурлов И.Ю., Бурыгин И.В. Изменение гидросульфалоумината кальция в условиях карбонатной коррозии // Техника и технология силикатов 2004. №3-4. С. 31-38.
2. Кузнецова Т.В., Бурыгин И.В. Гидратация утяжеленного цемента // Техника и технология силикатов. 2010. №3. С. 29-32.
3. Кривобородов Ю.Р., Бурлов И.Ю., Бурыгин И.В. Тампонажные цементы с добавкой титаномагнетитового концентрата // Вестник БГТУ. 2005. №10. С.133-136.
4. Самченко С.В., Бурлов И.Ю., Бурыгин И.В. Получение специальных цементов раздельным помолом на ОАО «Подольск-Цемент» // Вестник БГТУ. 2005. №10. С. 266-269.
5. Кривобородов Ю.Р., Верещагин П.М., Бурыгин И.В. Влияние пластификаторов на свойства утяжеленных цементов // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: сб. докл. Междунар. научн.-практич. конф. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова. 2007. Ч.1. С.119-121.
6. Кривобородов Ю.Р., Бурыгин И.В. Безусадочный утяжеленный цемент // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2008. Т.ХII. №7(87). С. 56-59.
7. Krivoborodov J.R., Burigin I.V. Stability of sulphoferrite cements in hydrothermal conditions // 17 Internationale Baustofftagung (17 Ibausil). Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 23-26 september 2009. Tugungsbericht. Band 1. S. 831-836.
8. Бурыгин И.В., Кузнецова Т.В. Тампонажные цементы для высокотемпературных скважин // Междунар. семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей: сб. докл. М.: АЛИТИНФОРМ. 2010. С.51-53.
9. Бурыгин И.В., Кузнецова Т.В. Утяжеленный тампонажный цемент для высокотемпературных скважин // Цемент, бетон, сухие смеси. 2010. №6. с.93-98.