



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 57398

(13) A

(51) 7 C04B7/24

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДВидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) В'ЯЖУЧЕ

1

2

(21) 2002097547

(22) 19 09 2002

(24) 16 06 2003

(46) 16 06 2003, Бюл. № 6, 2003 р.

(72) Шабанова Галина Миколаївна, Тараненкова  
Вікторія Віталіївна, Корогодська Алла Миколаївна,  
Романовський Олександр Георгійович(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) В'язуче, яке містить у сировинній суміші крей-  
ду, відходи виробництва амінокапронової кислотита відходи кременю, яке відрізняється тим, що  
ортосилікати кальцію і барію у такому  
співвідношенні, мас %

ортосилікат кальцію 40,0-80,0

ортосилікат барію 20,0-60,0

хімічний склад цементу, мас %

CaO 26,0-52,1

BaO 16,7-50,2

SiO<sub>2</sub> 23,8-31,2Запропонований винахід має відношення до  
галузі спеціальних в'язучих матеріалів, які призна-  
чені для цементування нафтових та газових свер-  
дловин значної глибини при промисловому та роз-  
в'язувальному бурінніВідомо в'язуче, сировинна суміш якого має,  
мас %

1) компонент складу (3,3-3,7)

CaO SiO<sub>2</sub> у вигляді фази, ізо-  
морфної з алітом 60,0 - 85,0,

2) двухальцевий силікат 0,05 - 6,0,

3) компонент складу 2 (3 CaO  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,5-3,0) SiO<sub>2</sub> 0,05 - 6,0,4) компонент складу (4,5-6,0)  
CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,0-3,0) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> 10,0 - 25,0,

5) вільний оксид кальцію CaO 3,0 - 18,0 /1/

Однак, недоліком таких цементів є низька об-  
ємна вага та нестійкість до агресивної дії природ-  
них вод, насичених сульфатними розчинами. Для  
вирішення цієї проблеми запропоновано до складу  
основних мінералів тампонажного портландцемент-  
ного клінкера вводити оксид барію. Але в Україні  
родовища барійвміщуючої сировини значно обме-  
жені, що підвищує вартість таких цементів.Найбільш близьким цементом до запропоно-  
ваного складу є цемент -прототип, який містить,  
мас %

портландцементний клінкер 76,0 - 92,0,

гіпс дуводний 3,0 - 4,0,

карбонатно-барієві "хвости" 5,0 - 30,0 /2/

Недоліком такого цементу є те, що сполуки

барію не входять безпосередньо до складу клінкеру. Це обумовлює складність виготовлення сировинної суміші, а непостійність фазового складу барійвміщуючих відходів призводить до невисокого коефіцієнту сульфатостійкості (менш ніж 0,9) та неможливості використання такого цементу при підвищених температурах, які спостерігаються у свердловинах на великій глибині (понад 10 км) із-за втрати ними міцності.

Мета запропонованого винаходу - підвищення об'ємної ваги, механічної міцності, корозійної та температурної стійкості цементу, а також зниження собівартості завдяки застосуванню вторинної сировини, яка містить вуглекислий барій.

Технічний результат досягається завдяки тому, що на відміну від прототипу у фазовому складі запропонованого цементу містяться силікати кальцію (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) та барію (Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

Дані компоненти в запропонованому співвідношенні для виготовлення сировинної суміші корозійностійкого жароміцного тампонажного цементу з підвищеною об'ємною вагою не використовувалися, що свідчить про відповідність запропонованого рішення до критерію "винахідницький рівень".

Позитивний ефект пояснюється тим, що оксид барію, який міститься у відходах виробництва органічних речовин, а саме амінокапронової кислоти, призводить до утворення у запропонованому цементі ортосилікату барію, який надає в'язучому підвищеної ваги, стійкості до агресивної дії природних сульфатних вод, а також жароміцності, адже температура у свердловині на глибині 10км пере-

(13) A

(11) 57398

(19) UA

вищує 300С. Саме таке співвідношення фаз ортосилікатів кальцію та барію дає можливість отримувати високоміцний корозійностійкий жаростійкий цемент з великою вагою (320 - 350кг/м<sup>3</sup>) за технологією портландцементу не використовуючи додаткові енергоресурси та дефіцитну дорогоцінну сировину.

Запропоноване співвідношення компонентів призводить під час гидратції до утворення складного конгломерату гидратних сполук гидросилікатів кальцію та барію, гидроксиду барію, який присутній як у колоїдному, так і кристалічному стані, що позитивно впливає на процес тверднення та фізико-механічні властивості цементу (міцність на згин після 2 діб тверднення - 7,2МПа, міцність на стиск після 28 діб тверднення - 50 - 60МПа, жаростійкість - 1600°С, коефіцієнт сульфатостійкості - 1,1)

#### Приклад

Як вихідна сировина використовуються такі матеріали: вуглекислий кальцій у вигляді крейди, вуглекислий барій у вигляді відходів виробництва амінокапронової кислоти та відходи кременя.

Речовинний склад сировинної суміші, який відповідає оптимальному складу № 5 запропонованого цементу, мас %

крейда	50,9
відходи виробництва амінокапронової кислоти	67,8
відходи кременя	25,9

В'яжуче виготовлялось за технологією портландцементу. Для синтезу клинкеру заданого фазового складу здійснювалось послідовне змішування, подрібнення, грануляція та випал сировинної суміші. Ретельне подрібнення та змішування сировинних компонентів виконувалось "мокрим" способом у кульовому млині Волопость суміші - 50мас %. Контроль якості по мелу сировини

винної суміші здійснювався методом низькотемпературної адсорбції азоту та ситовим аналізом (запишок на ситі № 008 - не більш 2%, питома поверхня - 340 - 350м<sup>2</sup>/кг). Випал здійснювався при температурі 1350 -1400°С, ізотермічна витримка при максимальній температурі - 2 години.

В таблиці наведено склади, фізико-механічні та технічні властивості запропонованих цементів та прототипу.

Як виходить з наведених даних (табл.), одержано склади цементів з використанням відходів виробництва амінокапронової кислоти за фізико-механічними та технічними властивостями вищими ніж у прототипу. Використання відходів у цементі значно знижує собівартість матеріалу та сприяє покращенню екологічної обстановки в країні.

Поза межні склади цементів відрізняються зниженням міцності, коефіцієнту сульфатостійкості та жароміцності.

Таким чином, запропонований винахід має ряд переваг у порівнянні з відомим прототипом. В'яжуче, що запропоновано, доцільно використовувати для виготовлення жаро- та корозійностійких високоміцних тампонажних розчинів цементування глибинних нафтових та газових свердловин.

#### Література

1 Пат. 2056952 Россия МКИ С 04 В 7/02, 40/00 Портландцементный клинкер, цемент на его основе и способ изготовления коррозиестойчивого бетона / С.А. Зубехин, Б.Э. Юдович (Россия), ТОО «Патент-Приз» - № 93044197/33, Заявл. 31.08.93, Опубл. 27.04.96, Бюл. № 12-41 с.

2 А с 1231027 СССР, МКИ С 04 В 7/24 Вяжущее / А.Т. Сулейменов, Ш.К. Жакипбеков, З.А. Естемесов, У.А. Айташева (СССР) - № 3750236/29-33, Заявл. 07.06.84, Опубл. 15.05.86, Бюл. № 18-3 с.

Таблиця

Показники	Прототип	Поза межні	1	2	3	4	5	Поза межні
<b>1</b> Хімічний склад, мас %								
CaO	66,0 - 70,0	55,4	52,1	45,6	39,1	32,6	26,0	25,2
BaO	5,0 - 30,0	12,5	16,7	25,1	33,4	41,8	50,2	52,3
SiO <sub>2</sub>	21,0 - 24,0	32,1	31,2	29,3	27,5	25,6	23,8	21,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0 - 8,0	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0 - 4,0	-	-	-	-	-	-	-
<b>2</b> Міцність на згин через 2 доби, МПа	6,1	6,2	6,5	6,9	7,0	7,0	7,2	6,3
<b>3</b> Міцність на стиск, МПа, 28 діб	42	44	50	52	57	59	60	46
<b>4</b> Коефіцієнт сульфатостійкості	0,9	0,91	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0
<b>5</b> Жароміцність, °С	-	1500	1600	1600	1600	1650	1700	1550