

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

ДЕВ'ЯТОВА НАТАЛЯ БОРИСІВНА

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**РЕСУРСОЩАДНА ТЕХНОЛОГІЯ ТАМПОНАЖНИХ ЦЕМЕНТІВ**

УДК 666.946

16 – Хімічна та біоінженерія

161 – Хімічні технології та інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Н.Б.Дев'ятова

Науковий керівник

Корогодська Алла Миколаївна

Доктор технічних наук

Ідентифікована за змістом  
з першим примірником  
дисертації засвідчує  
вчений секретар  
проф. Заковоротний О.Ю.

Харків - 2020



## АНОТАЦІЯ

*Дев'ятова Н. Б.* Ресурсоощадна технологія тампонажних цементів. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 “Хімічні технології та інженерія”. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2021.

**Об’єкт дослідження** – закономірності процесів фазоутворення кальцій алюмофероохромітних клінкерів.

**Предмет дослідження** – фізико-хімічні закономірності формування фазового складу і структури цементного клінкеру та тампонажного розчину на основі системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Дисертацію присвячено вирішенню науково-практичної задачі – розробка ресурсоощадної технології тампонажного цементу для “гарячих” свердловин на основі алюмінатів, феритів та хромітів кальцію з використанням відходів хімічної промисловості.

В вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, зазначено зв’язок роботи з науковими темами, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено об’єкт, предмет та методи дослідження, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено інформацію про практичне використання, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дослідження та їх висвітлення у публікаціях. Приводяться відомості щодо структури та обсягу дисертаційної роботи.

В першому розділі описані види сучасних тампонажних цементів, які відносяться до в’язучих гідратованого тверднення, умови для тверднення цементу в свердловині, вплив зовнішніх факторів на терміни твердіння з урахуванням того, що огляд і точне обстеження стану свердловини неможливі.

Розглянуті основні вимоги та властивості тампонажних цементів. Тампонажні цементи повинні характеризуватися необхідною міцністю в перші дві доби тверднення. Міцність затверділого цементного розчину

в короткі терміни тверднення повинна забезпечити закріплення колони в стовбурі свердловини. Важливий показник – в'язкість цементного розчину, текучість, що характеризує його. Цемент одного різновиду не може задовольняти всім вимогам, пов'язаним з різними умовами його роботи в свердловинах. Тому сучасна цементна промисловість випускає два основні види тампонажного цементу. Один з них призначений для цементування “холодних” свердловин за низьких та нормальних температур (15 °С – 50 °С), а інший – “гарячих” (понад 70 °С). Цементи випробовують відповідно при 111 °С і 150 °С.

Виявлено вплив характеристик цементу на реологію цементного розчину, яка визначає загальну поведінку, а також умови експлуатації у свердловинах цементного каменю. На його тверднення істотно впливають: мінералогічний склад цементу, тонкість помелу і речовий склад. Описано тверднення в агресивних середовищах та мінеральний склад цементного каменю.

Розглянута система  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , як основа для розробки тампонажних цементів та підсистеми з яких вона складається.

Виділені проблеми, які в даний момент ще не вирішені, а саме вимоги, які вимагають пошуків нових технологічних рішень щодо хімічного та мінералогічного складу в'язучих матеріалів гідратаційного тверднення та використання відходів хімічної промисловості.

Визначено напрями та сформульовано завдання досліджень, спрямованих на отримання складів високоефективних тампонажних цементів на основі чотирикомпонентної системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , яка буде фізико-хімічною основою розробки складів тампонажних цементів на основі представлених відходів.

В другому розділі наведені відомості щодо сировинних матеріалів та каталізаторів, методів виготовлення зразків, а також надана характеристика методів та обладнання для теоретичних і експериментальних досліджень, здійснених в роботі.

Теоретичні дослідження проводили з використанням сучасних методів аналізу згідно положень фізичної хімії і термодинаміки силікатів.

Для синтезу зразків заданого фазового складу проводилося послідовне подрібнення, змішування і випалення сировинних сумішей. Ретельно подрібнення і змішування сировинних компонентів виконувалось в лабораторному кульовому млині “мокрим способом”. Тонкість помелу контролювалася ситовим аналізом. Перед випалюванням сировинні суміші формувалися методом двостороннього пресування при питомому тиску 60 – 80 МПа. Випал брикетів здійснювався в силітовій і криптоловій печах при 1250 °С і ізотермічних витримках 2 години.

Дослідження фазового складу продуктів випалу сировинних сумішей і гідратації в'язучих матеріалів проводилося за допомогою таких фізико - хімічних методів аналізу як рентгенофазовий (дифрактометр «Дрон - 3М», розшифровка рентгенограм проводилась за Powder Diffraction File), Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names), диференційно - термічний (дериватограф Q - 1500 Д системи F. Paulik - J. Paulik - L. Erdey), ІЧ - спектроскопія (інфрачервоний фур'є-спектрометр Tensor 27), петрографічний (поляризаційний мікроскоп МІН - 8), електронно-мікроскопічний (JSM -840 scanning microscope).

Фізико-механічні випробування цементу проводилися згідно методики малих зразків М.І. Стрелкова. Технічні властивості розроблених матеріалів визначалися за стандартними методами, згідно ДСТУ Б В.2.7-88-99 (Тампонажні цемент. Технічні умови).

Температури і склади евтектики в бінарних перерізах системи розраховувалась за формулами Епштейна-Хоуленд, а в три- і чотирикомпонентних перерізах – шляхом вирішення системи нелінійних рівнянь.

В третьому розділі теоретично обґрунтовано за допомогою термодинамічних методів розрахунку:

– термодинамічна оцінка імовірності утворення трикомпонентної сполуки  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$  в системі  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

- уточнення субсолідусної будови трикомпонентної системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , з урахуванням існування сполуки  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$
- уточнення субсолідусної будови чотирикомпонентної системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$
- оцінка температур і складів евтектик полікомпонентних перерізів системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

На підставі розрахунків була проведена тетраедрація системи та аналіз температур і складів евтектик полікомпонентного перерізу  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  чотирикомпонентної системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , доведено використання складів раціональної області для отримання тампонажних цементів з підвищеною температурою експлуатації, які можуть бути використані для тампонування гарячих газових свердловин промислових регіонів України.

В четвертому розділі після виконання розрахунків по триангуляції системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  і визначення геометро-топологічних характеристик її фаз перейшли безпосередньо до отримання в'язучих матеріалів на основі сполук цієї системи, яким притаманні комплексом спеціальних заданих властивостей.

Досліджено відпрацьовані каталізатори СТК - 1 та ГИАП - 14С. Особливості прояву в'язучих властивостей сполуки  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ . Проведена оптимізація складів та технологічних параметрів синтезу тампонажних цементів на основі сполук системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Розроблені склади цементного клінкеру на основі каталізаторів. За результатам проведених досліджень оптимальним вибрано склад, який відповідає  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - 30$  мас. %,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - 10$  мас. %,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - 30$  мас. %,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10} - 30$  мас. %. Досліджені особливості фазоутворення у цементях системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Проведені рентгенографічні дослідження спеків. Вивчені продукти гідратації тампонажних цементів.

В п'ятому розділі проведена розробка складів тампонажних розчинів на основі сполук системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Проведені дослідження можливості використання відпрацьованих каталізаторів СТК-1 та ГИАП-14С у виробництві тампонажних цементів. За результатами проведеного комплексу фізико-хімічних досліджень встановлено, що величиною вмісту  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  та  $Cr_2O_3$  дані відпрацьовані каталізатори можуть бути використані у складі суміші для отримання цементів, як алюмовмісних, залізовмісних та хромовмісних компонентів, замість алюмінію оксиду, заліза (III) оксиду та хром (III) оксиду марки ЧДА, що дозволило розробити ресурсощадну технологію тампонажних цементів.

На основі синтезованого за ресурсозберігаючою технологією тампонажного кальцій алюмофероохромітного цементу розроблені склади тампонажних розчинів. Як наповнювачі запропоновано використовувати природні матеріали, які традиційно використовуються промисловістю - пісок та барит. У результаті дослідження фізико – механічних і технічних властивостей встановлено, що отримані розчини характеризуються високою міцністю як при стиску (до 55 МПа), так і при вигині (до 7,2 МПа), водовідділенням 0,07  $cm^3/g$ , коефіцієнтом сульфатостійкості 1,31, стійкістю до одночасного впливу підвищених температур і тисків.

Промислові випробування тампонажного розчину з використанням як заповнювачів бариту та піску проведено у ТОВ НВП “Моноліт” (м. Костянтинівка), ТОВ “Спецкераміка” (м. Рубіжне). За результатами яких встановлено, що отриманий розчин може бути рекомендований для цементування обсадної колони “гарячої” газодобувної свердловини.

Наукові результати впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

**Ключові слова:** тампонажній цемент, термодинамічні константи, фазовий склад, гідратація, цементний камінь, алюмофероохромітний цемент, чотирикомпонентна система, геометро-топологічний аналіз, об’єм елементарних тетраєдрів, евтектика, температура, ліквідус.

## Список основных работ опубликованных за темой диссертации.

*Наукові праці, які відображають основні наукові результати диссертации*

1. Девятова Н. Б., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Гапонова Е. А., Ворожбян Р. М., Гамова О. А., Левадная С. В. Ресурсосберегающая технология глиноземистых цементов: монография. Харьков: НТУ «ХПИ», 2020. 236 с.

2. Девятова Н.Б., Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Дейнека В.В. Оптимізація складів спеціальних корозійностійких цементів на основі композицій системи  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ : колективна монографія / за заг. ред. В.П. Сопова, В.П. Мироненка. Харків: ХНУБА, 2018. С. 133-135.

3. Девятова Н.Б., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н. Уточнение субсолидусного строения системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  с учетом тройного соединения  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ . *Огнеупоры и техническая керамика*, 2017, № 9. С.18-23.

4. Девятова Н. Б., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. Обоснование возможности использования отходов в технологии тампонажных цементов. *Вісник Національного технічного університету "ХПИ". Сер.: Хімія, хімічна технологія та екологія: зб. наук. пр. Харків : НТУ "ХПИ", 2018. № 39 (1315). С. 84-89.*

5. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korohodska A. N. Refinement of the subsolidus structure of the four-component system  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. №2. P. 144-149.

6. Дев'ятова Н. Б., Корогодська А. М., Шабанова Г. М., Тичина О. М. Розрахунок та оцінка температур і складів евтектик полікомпонентних перетинів системи  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки : зб. наук. пр. 2020. № 120. С. 120-125.*

### **Опубликовані праці апробаційного характеру:**

7. Девятова Н. Б., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. Ресурсосберегающая технология тампонажного цемента. *Хімія та сучасні технології: зб. тез міжнар. наук.-техн. конф., Дніпро. 2017. С. 129.*

8. Девятова Н. Б., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н., Ворожбян Р. М., Гамова О. А., Левадная С. В. Физико-химические основы использования отработанных катализаторов в технологии цементов. *Композиційні матеріали: зб. тез X Міжнародної наук.-техн. WEB-конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2017. С.24-25.*

9. Дев'ятова Н. Б., Корогодская А. М., Шабанова Г. М., Фесенко А. В., Цапко Н. С., Христич О. В. Дослідження можливості використання відходів хімічного виробництва для отримання тампонажного цементу. *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: зб. тез XIII Міжнародної науково-практичної конф., Харків, 2017, С. 235-238.*

10. Девятова Н. Б., Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. Прогнозирование температуры эксплуатации жаростойких тампонажных цементов. *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: зб. тез міжнар. наук.-техн. конф., Харків, 2018. С. 84-89.*

11. Девятова Н. Б., Корогодская А. Н. О строении четырехкомпонентной системы  $Fe_2O_3 - CaO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$  в области субсолидуса. *Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: зб. тез міжнар. наук.-техн. конф., Дніпро, 2018. С. 79.*

12. Deviatova, N. V., Korohodska, A.N. Phase formation of alumocromite cement clinkers. *20 International Baustofftagung, Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2018, P. 1996-2002.*

13 Девятова Н. Б., Корогодская А. Н., Шабанова Г. Н. Физико-химические исследования клинкера кальциевого алюмохромитного цемента. *Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: зб. тез міжнар. наук.-техн. конф. Харків, 2020. С. 33-34.*

Результати досліджень доповідались і були схвалені на 7 науково-технічних та науково-практичних конференціях та семінарах всеукраїнського та міжнародного рівнів, а саме: науково-технічній конференції «Хімія та

*сучасні технології»* (м. Дніпро, 2017 р.), X Міжнародній науково-технічній WEB-конференції *«Композиційні матеріали»* (м. Київ, 2017 р.), XIII Міжнародній науково-практичній конференції *«Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення»* (м. Харків, 2017 р.); Міжнародній науково-технічній конференції *«Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности»* (м. Харків, 2018 р.); Міжнародній науково-технічній конференції *«Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»* (м. Дніпро, 2018 р., м. Харків, 2020 р.), *20 International Baustofftagung* (Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2018).

## ABSTRACT

*Deviatova N. B.* Resource-saving technology of oil well cements.

Qualifying scientific work on the rights of the manuscript. The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 161 "Chemical technologies and engineering". - National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2021.

**Object of research** is the regularities of the processes of calcium phase formation of aluminopheromite clinkers.

**Subject of research** is physicochemical regularities of formation of phase composition and structure of cement clinker and cement mortar on the basis of system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

The dissertation is devoted to the solution of the scientific and practical problem - development of resource-saving technology of oil cement for "hot" wells based on aluminates, ferrites, and calcium chromites with the use of chemical industry wastes.

The introduction substantiates the relevance of the dissertation topic, indicates the relationship of work with scientific topics, formulates the purpose and objectives of the study, defines the object, subject and methods of research, shows the scientific novelty and practical significance of the results, provides information on practical use, personal contribution of the applicant, approbation of research results and their coverage in publications. Information on the structure and scope of the dissertation is provided.

The first section describes the types of modern oil well cements according to the ability of binders to form the structure, conditions for hardening of cement in the well, the influence of external factors on the hardening time, given that inspection and accurate inspection of the well is impossible.

Consider the basic requirements and properties of oil well cements. Oil well cements must be characterized by the required strength in the first two days of hardening. The strength of the hardened cement mortar in the short curing time should ensure the fixation of the column in the wellbore. An important indicator is

the viscosity of the cement mortar, the fluidity that characterizes it. Cement of one variety can not meet all the requirements associated with different conditions of its operation in wells. Therefore, the modern cement industry produces two main types of oil well cement. One of them is designed for cementing "cold" wells at low and normal temperatures (15 °C – 50 °C), and the other - "hot" (over 70 °C). Cements are tested at 111 °C and 150 °C, respectively.

The influence of cement characteristics on the rheology of cement mortar, which determines the general behavior, as well as operating conditions in cement stone wells, is revealed. Its hardening is significantly influenced by the mineralogical composition of cement, the fineness of its grinding and material composition. Described hardening in aggressive environments and mineral composition of cement stone.

The system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  is considered as a basis for the development of oil well cements and subsystems of which it consists.

Problems that have not yet been resolved are highlighted, namely the requirements that require the search for new technological solutions for the chemical and mineralogical composition of binders for hydration hardening and the use of the chemical industry.

The directions and tasks of the researches are directed on the reception of structures of highly effective oil cements on the basis of four-component system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  which will be a physicochemical basis of development of compositions of oil well cements on the basis of the presented waste are defined.

The second section provides information on raw materials and catalysts, methods of sample production, as well as a description of methods and equipment for theoretical and experimental studies carried out in this work.

Theoretical research was carried out using modern methods of analysis according to the principles of physical chemistry and thermodynamics of silicates.

For the synthesis of samples of a given phase composition was performed sequential grinding, mixing and firing of raw mixtures. Thorough grinding and

mixing of raw materials was performed in a laboratory ball mill "wet method". The fineness of grinding was monitored by sieve analysis. Before firing, the raw material mixtures were formed by the method of bilateral pressing at a specific pressure of 60 - 80 MPa. Firing of briquettes was carried out in silite and crypto furnaces at 1250 °C and isothermal exposures.

The study of the phase composition of the products of firing of raw mixtures and hydration of binders was carried out using such physico-chemical methods of analysis, such as X-ray phase (diffractometer "Drone - 3M", X-ray diffraction was performed by Powder Diffraction File), Inorganic Phases. Alphabetical Index (chemical & mineral names), differential - thermal (derivatograph Q - 1500 D system F. Paulik - J. Paulik - L. Erdey), IR - spectroscopy (infrared Fourier spectrometer Tensor 27), petrographic (polarizing microscope) MIN - 8), electron microscopic (JSM-840 scanning microscope).

Physico-mechanical tests of cement were carried out according to the method of small samples M. I. Strelkova. Technical properties of the developed materials were determined by standard methods, according to DSTU B B.2.7-88-99 (Oil well cement. Technical conditions).

Temperatures and eutectic compositions in binary sections of the system were calculated by the Epstein-Howland formulas, and in three- and four-component sections by solving a system of nonlinear equations.

In the third section it is theoretically substantiated by means of thermodynamic calculation methods:

- thermodynamic estimation of the probability of formation of the three-component compound  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$  in the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- refinement of the subsolidus structure of the three-component system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , taking into account the existence of the compound  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ ;
- refinement of the subsolid structure of the four-component system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ;
- estimation of temperatures and compositions of eutectics of multicomponent sections of the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Based on the calculations, the system was tetrahedraled and the analysis of temperatures and compositions of eutectics of multicomponent cross section  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaCr}_2\text{O}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  of the four-component system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  proved the use of warehouses of a rational region for the production of oil well cements with high operating temperatures, which can be used for tamponing of hot gas wells of industrial regions of Ukraine.

In the fourth section, after performing calculations on the triangulation of the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  and determining the geometro-topological characteristics of its phases, we proceeded directly to obtaining binders based on compounds of this system, which have a set of special properties.

The spent catalysts STK-1 and GIAP - 14C were investigated. Features of the manifestation of the binding properties of the compound  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ . The optimization of compositions and technological parameters of oil well cement synthesis based on compounds of  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  system is carried out.

Cement clinker compositions based on catalysts have been developed. According to the results of the research, the optimal composition was chosen, which corresponds to  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - 30$  wt. %,  $\text{CaCr}_2\text{O}_4 - 10$  wt. %,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} - 30$  wt. %,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10} - 30$  wt. %. The peculiarities of phase formation in cements of the  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  system have been studied. Radiographic examinations of heat were carried out. The products of hydration of cements have been studied.

In the fifth section, the development of compositions of grouting solutions based on compounds of the system  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Studies of the possibility of using spent catalysts STK-1 and GIAP-14C in the production of oil well cements. According to the results of a set of physicochemical studies, it was found that the value of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , these spent catalysts can be used in the mixture to obtain cements as aluminum, iron and chromium components, instead of aluminum oxide, iron (III) oxide and

chromium (III) oxide brand Ch.D.A., which allowed to develop resource-saving technology of oil well cements.

On the basis of synthesized by the resource-saving technology of oil well calcium aluminumferrochromite cement, the compositions of oil well solutions have been developed. As fillers it is offered to use natural materials which are traditionally used by the industry - sand and barite. As a result of research of physical-mechanical and technical properties it is established that the received solutions are characterized by high durability both at compression (to 55 MPas), and at a bend (to 7,2 MPas), in water separation of 0,07 cm<sup>3</sup>/g, sulfate resistance coefficient 1.31, resistance to simultaneous exposure to elevated temperatures and pressures.

Industrial tests of grout with the use of barite and sand aggregates were carried out in LLC SPE "Monolith" (Kostiantynivka), LLC "Spetskeramika" (Rubizhne). According to the results of which it was established that the obtained solution can be recommended for cementing the casing of a "hot" production well.

The scientific results are introduced into the educational process of the Department of Technology of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute".

*Keywords:* oil well cement, thermodynamic constants, phase composition, hydration, cement stone, aluminophenomite cement, four-component system, geometro-topological analysis, volume of elementary tetrahedra, eutectic, temperature, liquidus.

### **List of major works published on the topic of the dissertation.**

*Scientific works that reflect the main scientific results of the dissertation.*

1. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Gaponova E. A., Vorozhbian R. M., Gamova O. A., Levadnaya S.V. Resource-saving technology of alumina cements: monograph. Kharkiv: NTU "KhPI", 2020. 236 p.

2. Deviatova N. B., Shabanova G. M., Korogodskaya A. M., Deineka V. V. Optimization of compositions of special corrosion-resistant cements on the basis of compositions of the system  $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ : collective monograph "Innovative technologies in architecture and design" / for general. ed. VP Sopova, VP Mironenka. Kharkiv: KhNUBA, 2018. P. 133-135.

3. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N. Clarification of the sub-solid structure of the  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  system taking into account the triple  $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$  compound. *Refractories and technical ceramics*, 2017, № 9. P.18-23.

4. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N. Substantiation of the possibility of using waste in the technology of cementing cements. Bulletin of the National Technical University "KhPI". Ser.: *Chemistry, chemical technology and ecology: coll. Science. pr. Kharkiv: NTU "KhPI"*, 2018. № 39 (1315). P. 84-89.

5. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korokhodskaya A. N. Refinement of the subsolidus structure of the four-component system  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ . *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2019, №2, P. 144-149.

6. Deviatova N. B., Korogodskaya A.M., Shabanova G.M., Tychyna O.M. Calculation and estimation of temperatures and compositions of eutectics of multicomponent sections of the  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  system. *Scientific research on refractories and technical ceramics: coll. Science. etc. 2020*. No 120. P. 120-125.

Published works of approbation character:

7. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N. Resource-saving technology of cement cement. *Chemistry and modern technologies: coll. thesis international. scientific and technical Conf., Dnipro*, 2017. P. 129.

8. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N., Vorozhbian R. M., Gamova O. A., Levadnaya S.V. Physico-chemical bases for the use of spent catalysts in cement technology. *Composite materials*, coll. abstracts of the X

International scientific and technical. WEB-conference, Kyiv NTUU "KPI", 2017. P.24-25.

9. Deviatova N. B., Korogodskaya A. N., Shabanova G. N., Fesenko A. V., Tsapko N. S., Khristich O.V. Investigation of the possibility of using chemical production waste to obtain cement. *Ecological safety: problems and solutions*. Coll. abstracts of the XIII International scientific-practical conference, Kharkiv, 2017, P. 235-238.

10. Deviatova N. B., Shabanova G. N., Korogodskaya A. N. Forecasting the operating temperature of heat-resistant grouting cements. *Technology and application of refractories and technical ceramics in industry*: Coll. thesis international. scientific and technical conf., Kharkiv. 2018. P. 84–89.

11. Deviatova N. B., Korogodskaya A. N. On the structure of the four-component system  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$  in the region of the subsolidus. *Physicochemical problems in the technology of refractory nonmetallic and silicate materials*: Coll. thesis international. scientific and technical Conf., Dnipro, 2018. P. 79.

12. Deviatova N. B., Korohodska A. N. Phase formation of alumocromite cement clinkers. *20 International Baustofftagung*, Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2018, 1996-2002.

13. Deviatova N. B., Korogodskaya A. N., Shabanova G. N. Physico-chemical studies of calcium clinker aluminochromic cement. *Physico-chemical problems in the technology of refractory non-metallic and silicate materials*: Coll. thesis international. scientific and technical conf. Kharkiv, 2020. P. 33-34.

The research results were reported and approved

at 7 scientific and technical and scientific-practical conferences and seminars of national and international levels, namely: scientific and technical conference "*Chemistry and modern technologies*" (Dnipro, 2017), X International scientific and technical WEB-conference "*Composite materials*" (Kyiv, 2017), XIII International scientific-practical conference "*Environmental safety: problems and solutions*" (Kharkiv, 2017); International scientific and technical conference

"Technology and application of refractories and technical ceramics in industry" (Kharkov, 2018); International scientific and technical conference "*Physico-chemical problems in the technology of refractory non-metallic and silicate materials*" (Dnipro, 2018, Kharkiv, 2020), *20 International Baustofftagung* (Weimar, Bundesrepublik Deutschland, 2018).

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ВИРОБНИЦТВА ТА МПОНАЖНОГО ЦЕМЕНТУ.....	11
1.1 Сучасні тампонажні цементи.....	11
1.2 Основні вимоги та властивості тампонажних цементів.....	14
1.3 Вплив характеристик цементу на реологію цементного розчину.....	18
1.4 Система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , як основа для розробки тампонажних цементів.....	23
1.4.1 Система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	23
1.4.2 Система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	29
1.4.3 Система $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	33
1.4.4 Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	34
1.4.5 Система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	35
1.5 Цілі та задачі дослідження.....	36
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИХІДНИХ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	38
2.1 Характеристика вихідних сировинних матеріалів.....	38
2.2 Методи дослідження.....	55
РОЗДІЛ 3. УТОЧНЕННЯ СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ ЧОТИРИКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	58
3.1 Термодинамічна оцінка імовірності утворення трикомпонентної сполуки $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	58
3.2 Уточнення субсолідусної будови трикомпонентної системи $\text{CaO} -$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , з урахуванням існування сполуки $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ .....	63
3.3 Уточнення субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	69

3.4 Оцінка температур і складів евтектик полікомпонентних перерізів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	76
3.5 Висновки за розділом.....	81
<b>РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СКЛАДІВ ТАМПОНАЖНИХ ЦЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК СИСТЕМИ <math>\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3</math>.....</b>	<b>84</b>
4.1 Дослідження особливостей прояву в'язучих властивостей сполуки $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ .....	84
4.2 Дослідження відпрацьованих каталізаторів СТК-1, ГИАП-14С.....	89
4.2.1 Каталізатор СТК-1.....	89
4.2.2 Каталізатор ГИАП-14С.....	92
4.3 Оптимізація складів та технологічних параметрів синтезу тампонажних цементів на основі сполук системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ за ресурсоощадною технологією.....	93
4.4 Дослідження особливостей фазоутворення у цементах системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	98
4.5 Дослідження структури отриманих цементів.....	112
4.6 Дослідження продуктів гідратації тампонажних цементів.....	117
4.7 Висновки за розділом.....	125
<b>РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА СКЛАДІВ ТАМПОНАЖНИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК СИСТЕМИ <math>\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3</math>.....</b>	<b>127</b>
5.1 Дослідження фізико-механічних властивостей тампонажних розчинів на основі кальцій алюмофероохромітного цементу.....	127
5.2 Дослідження технічних властивостей тампонажних розчинів на основі кальцій алюмофероохромітного цементу.....	130
5.3 Проведення напівпромислових досліджень розроблених тампонажних розчинів.....	132
5.4. Висновки за розділом.....	135
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>138</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>142</b>
<b>Додаток А.....</b>	<b>156</b>

Додаток Б.....	158
Додаток В.....	160
Додаток Д.....	161
Додаток Е .....	162