

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

Фаоллаштиришга кислота ва ҳароратни таъсирини кимёвий таркиби ўзгариши билан исботлаш мумкин (4-жадвал). Табиий ва фаоллантирилган гил кукунларини кимёвий таркиби таҳлил қилинганида асосан CO_2 ни микдорий кўрсаткичи ортишига, CaO ники эса камайганлигини кўришимиз мумкин.

Шундай қилиб Навбаҳор бентонитини кимёвий фаоллаштириш орқали унинг сорбцион хусусияти яхшиланишига, шу асосида фаоллантирилган юқори самарали сорбентларни олиш имкони мавжудлиги кўрсатиб ўтилди.

АДАБИЁТЛАР:

1. Соколова Т. А., Трофимов С. Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв. Тула: Гриф и К, 2009. 172 с.
2. Трубицын М. А. и др. Исследование кислотно-основных свойств монтмориллонитовых минералов белгородского региона, модифицированных катионами Li^+ , Na^+ , K^+ // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2020. – Т. 6. – №. 2.
3. Stathi P., Papadas I. T., Tselepidou A., Deligiannakis Y. Heavy-metal uptake by a high cation-exchange-capacity montmorillonite: the role of permanent charge sites // Global NEST Journa. 2010. Vol. 12, No 3. P. 248–255.
4. Комаров В. С. Синтез мезопористых силикагелей и определение их удельной поверхности // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2015. – №. 3. – С. 17-21.
5. Старостин Е. Г., Лебедев М. П. Свойства связанной воды в дисперсных породах. Часть 1. Вязкость, диэлектрическая проницаемость, плотность, теплоемкость, поверхностное натяжение // Криосфера Земли. – 2014. – Т. 18. – №. 3. – С. 46-54.

Аннотация. Навбаҳор бентонитнинг кимёвий таркиби ҳамда кислота билан фаоллаштирилган бентонитнинг таркиби ўрганилди. Навбаҳор табиий ишқорий бентонитнинг дериватограммаси таҳлил қилинди. Фаоллантирилган икки хил таркибли гил кукунларини сорбентлик хоссаси ўрганилди. Фаолланган палигорскит-бентонитли сорбентнинг термик барқарорлиги ўрганилди.

Калит сўзлар: кислота, сорбент, бентонит, сирт, ютилиш, сорбция, фаоллаштириш, сорбцион фаоллик, масса, таркиб.

Адилова Шоира Тойировна - Бухоро давлат университети тайанч докторанти
Амонов Мухтар Рахматович - Бухоро давлат университети профессори, техника фанлари доктори
Очилова Нурбиби Райимовна - Бухоро давлат университети доценти

УДК 622.24

ЗАВИСИМОСТИ КИНЕТИКИ ДЕФОРМАЦИИ РАСШИРЕНИЯ ОТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ТАМПОНАЖНЫХ СМЕСЯХ

Д.К. Назарбекова, А.А. Юсупов.

Известно, что магниезиальные вяжущие затворяются на пресной воде, представляют вяжущие типа романцементов и получают из высокомагне-зиального сырья, например доломитов, обожженных при более высоких температурах, чем необходимы для получения каустического доломита. В их состав наряду с оксидом магния входит свободный оксид кальция. Гидратация этих веществ в гидробаротермальных условиях глубоких скважин обеспечивает тампонажным материалом на их основе ценные технологические свойства. Сырьем для производства таких цементов могут служить доломиты Дехканабадского и Пачкамарского месторождения Узбекистана, где много лет уже добываются эти породы для керамической и стекольной промышленности [1]. В качестве

заменителей дефицитного портландцемента большой интерес представляют обожженные доломиты, обладающие вяжущими свойствами.

Обожженный доломит Пачкамарского месторождения имеет следующий химический состав, % SiO_2 – 1,5; FeO – 0,14; MnO – 0,04; CaO – 50,4; MgO – 34,0; K_2O – 0,4; Na_2O – 0,11; P_2O_5 ; S – общ – 0,364, ППП – 14,2; SO_3 – 0,96; H_2O (при 105°) – 0,2; CO_2 – 13,2. Материал практически не вяжущий (за 7 сут при 20° прочность камня достигает – 0,4 – 0,5 МПа). Это можно объяснить тем, что молярное отношение MgO и CaO к SiO_2 доломита максимально достигает 56,2, в то время как портландцемент 3,35. Таким образом, в доломитах для эффективного образования гидросиликатов кальция и магния в процессе гидратации наблюдается большой дефицит оксида кремния.

В качестве кремнеземсодержащей добавки к обожженному доломиту выбран многотоннажный отход промышленности летучая зола Новоангреновской ГРЭС. Доломитовый щебень подвергался обжигу в лабораторной печи при температуре 600 – 700 °C в течение 1,5 – 2,0 часа. Степень обжига доломита контролировалась по содержанию $\text{CaO}_{\text{своб}}$. Анализ проводился после одного часа и в конце опыта в соответствии с методикой Бутта Ю.М [2]. По окончании обжига содержание оксида магния в обожженном доломите было больше, чем количество свободной извести.

Доломит и зола в пропорции 1:1 размалывались в шаровой лабораторной мельнице до удельной поверхности 3000 ± 200

см²/г. При совместном помоле составляющих смеси гомогенизировалась и не происходило налипания материала на стенки мельниц. Использование золы, кроме того, повышает водо- и термостойкость получаемого тампонажного камня [2].

Технология приготовления заключается в тщательном перемешивании сыпучих ингредиентов и затворении технической водой с водо-смесевым отношением 0,55 согласно ГОСТ1581-78. Количество воды для затворения смеси подбиралась с таким расчетом, чтобы растекаемость раствора по конусу АзНИИ находилась в пределах 17 ± 2 см и соответствовало 50-55% к массе сухой смеси.

Таблица 1

Характеристика физико-механических свойств тампонажных растворов с расширяющимися добавками (испытания при Т-348, р=30 МПа)

№	Состав раствора			В/С	Плотность, г/см ³	Растекаемость, см	Прокачиваемость, ч, мин	Вязкость, пуаз	Водоотделение, %	Сцепление с металлом МПа	Расширение, %	Сроки схватывания		Прочность, МПа	
	Щ	Зола	Хромомагне-зитовый бой									Начало ч, мин	Конец ч, мин	На изгиб	На сжатие
1	50	30	20	0,55	1,70	22	2,20 2,30	2-9	0,0	1,29	3	3,50	5,0	5,2	20,0
2	50	25	25	0,50	1,79	23	2,15 2,40	2-10	0,2	1,5	4	3,0	4,20	4,6	15,0
3	50	20	30	0,45	1,84	22	1,40 1,20	10-12	0,3	1,6	6	3,10	4,50	5,0	10,0

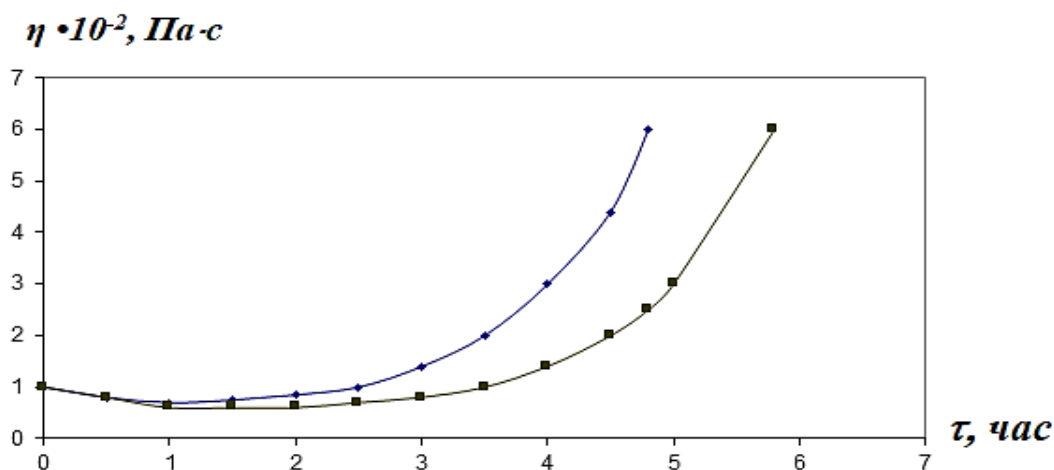


Рис. 1. Кривые консистенции суспензий из смесей обожженного доломита и золы-уноса при соотношении компонентов 1:1 (η - вязкость, τ - время):
1 – T – 90°C, P – 30 МПа; 2 – T – 75°C, P – 20 МПа.

Из табл. 1 видно, что совмещение обожженного доломита отходами тепловых электростанций для приготовления тампонажного раствора способствует значительному улучшению технологических

параметров в интервале высоких температур, что положительно повлияет на качество крепления скважин.

На рис. 1 приведены консистогаммы тампонажных растворов, приготовленных из

смеси обожженного доломита и золы-уноса при различных температурах. Сравнивая ход кривых загустевания доломито-зольных смесей, полученных с помощью консистометра КЦ-3, можно отметить, что они имеют типичные участки, соответствующие стадиям структурообразования дисперсий, т.е. начальный, индукционный и ускоренный периоды гидратации. Установлено, что наиболее растянутый индукционный период наблюдается у составов, содержащих 50 масс. % обожженного доломита и 50 масс. % золы-уноса. Это значительно снижает опасность осложнений, связанных с повышением гидравлических сопротивлений в процессе цементирования и позволяет использовать данную рецептуру в температурном интервале до 90°С без применения сроков схватывания.

В доломите 5-15% свободного оксида магния и кальция. Поэтому такие составы обладают расширяющими свойствами. В

зависимости от температуры, давления, соотношения компонентов в смеси расширение достигает 1-4%. Линейная деформация образцов призм 20×20×100 мм, в торцевой части которых помещали латунные шайбы, определялось на приборе Аистова.

Разпалубка образцов производилась через 6 часов с момента их затворения. Кроме того, исследовались образцы, выдержанные в автоклаве при температуре 75 °С и давлении 30 МПа.

На рис. 2 приведена зависимость расширения объема смеси от соотношения обожженного доломита и золы-уноса. Это позволяет повысить качество цементирования нефтяных и газовых скважин. Вяжущие свойства цементов из обожженных доломитов связаны с образованием в гидробаротермальных условиях гидросиликатов кальция и магния.

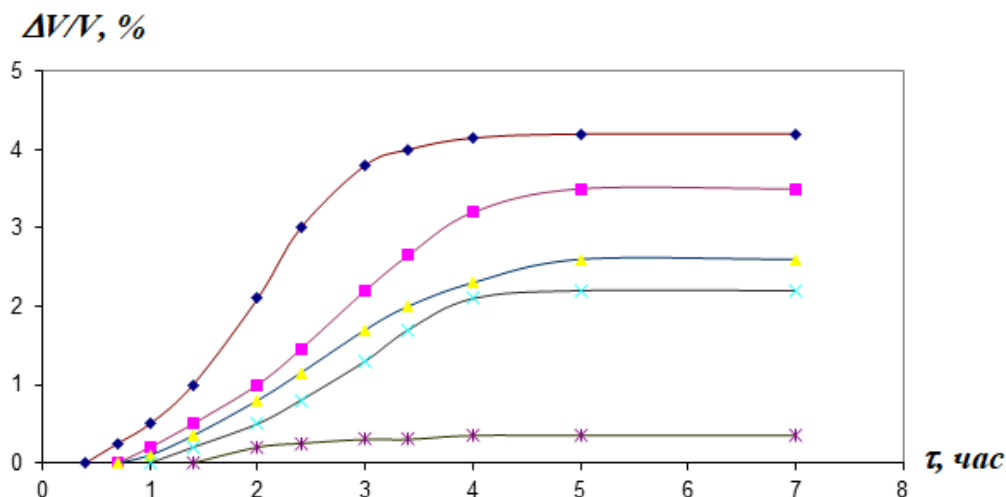


Рис. 2. Зависимость расширения объема смеси $\Delta V/V$ от соотношения обожженного доломита и золы-уноса ($T = 75^\circ\text{C}$, $P = 30 \text{ МПа}$):

Кривая 1 соответствует 90% обожженного доломита и 70% золы; №2 – 70% доломита и 30% золы; №3 – 60% доломита и 40% золы; №4 – 50% доломита и 50% золы; №5 – 30% доломита и 70% золы.

В течение первых минут гидратации появляется гидроксид кальция, а затем образуются гидроалюминаты кальция, имеющие состав C_4AH_{19} – C_4AH_{13} . К четырем часам гидратации почти весь CaO и часть MgO переходит в гидроксиды, создавая значительное кристаллизационное давление в системе и обуславливая тем самым процесс расширения смеси. Деформация расширения происходит в период от двух до шести часов (рис. 2), когда структура приобрела достаточную жесткость и в то же время достаточно пластична, что хорошо согласуется с кинетикой структурообразования доломито-зольных смесей, исследованной при помощи кривых загустевания и пластограмм. К шести часам гидратации величина расширения максимальна (2-4%, в зависимости от

соотношения компонентов в смеси) и в дальнейшем она не изменяется в течение всего последующего периода твердения. В этот период времени (4-6 часов) часть гидроксида кальция, как более активного компонента, по сравнению с $\text{Mg}(\text{OH})_2$, вступает в химическое взаимодействие с активным SiO_2 золы-уноса. В результате образуется высокоосновной гидросиликат кальция, имеющий состав C_2SH_2 .

Увеличение времени гидротермальной обработки до 24 часов приводит к росту концентрации SiO_2 в жидкой фазе, из-за растворения новых порций кремнезема золы-уноса. Как следствие этого, богатый известью гидросиликат кальция C_2SH_2 становится метастабильным в данных условиях и переходит в низкоосновной гидросиликат $\text{CSH}(\text{B})$. После

связывания извести в гидросиликаты кальция с кремнеземом начинает взаимодействовать $Mg(OH)_2$, образуя в качестве продуктов гидратации гидросиликаты магния серпентиновой группы. Появление эттрингита в продуктах гидратации фиксируется только через 24 и 48 часов, что связано, по-видимому, с низкой скоростью растворения поставщика сульфат-ионов – ангидрита. В итоге, к 48 часам гидратации при температуре $80^{\circ}C$ эттрингит, $CSH(B)$ и гидросиликаты магния серпентинового вида создают основу кристаллизационной структуры доломито-зольных образцов.

При повышении температуры гидротермальной обработки (изучался интервал температур $60-160^{\circ}C$ и давлений $20-60$ МПа) в фазовом составе доломито-зольного камня ($50:50$ масс.%) происходят изменения, связанные с разложением эттрингита и переходом его гидромоносульфалюминат кальция, а последнего в двухводный гипс и кубический гидроалюминат C_3AH_6 . Причем C_3AH_6 не остается инертным, - путем замещения в нем двух молекул воды активным кремнеземом золы, уже при $100^{\circ}C$ образуется гидрогранаты кальция, имеющие состав C_3ASH_4 . Гидросиликат кальция $CSH(B)$, обладающий слабовыраженной кристаллической структурой, переходит в хорошо закристаллизованный тоберморит, который четко идентифицируется по линиям – $d = (11,5; 3,07; 2,97; 1,84) \cdot 10^{-10}$ нм и небольшую эндотермическому эффекту при $220-337^{\circ}C$. В температурном интервале автоклавирования $140-160^{\circ}C$ двухводный гипс дегидратируется и переходит в ангидрит [3]. В остальном, фазовый состав доломито-зольного камня не изменяется, а цементирующая связка

после двух суток гидратации представлена большим количеством тоберморита, гидрограната кальция и гидросиликата магния серпентинового вида.

Влияние времени гидротермальной обработки на изменение фазового состава доломито-зольных образцов ($50:50$ масс %) исследовалось при температуре $80^{\circ}C$, $100^{\circ}C$ и давления 30 МПа. Через семь суток автоклавирования продукты гидратации представлены эттрингитом, моногидросульфалюминатом кальция, в небольшом количестве двухводным гипсом и C_3AH_6 . Гидросиликаты находятся в виде $CSH(B)$ и серпентина. Увеличение длительности автоклавирования до 28 суток приводит к образованию гидрогранатов кальция и частичному переходу двухводного гипса в ангидрит. К 10 суткам твердения продукты гидратации представлены $CSH(B)$, серпентином, C_3ASH_4 , гипсом и ангидритом. При автоклавировании $90^{\circ}C$ и давлении 20 МПа все изменения фазового состава доломито-зольных образцов заканчивается в течение первых семи суток.

Таким образом, на основании экспериментальных данных определены оптимальный состав доломито-зольного тампонажного материала, предназначенного для крепления скважин в температурном интервале $60 - 90^{\circ}C$. Показано, что растянутый индукционный период позволяет использовать доломито-зольные смеси ($50:50$ масс %) в температурном интервале до $90^{\circ}C$ без применения замедлителей сроков схватывания. Применение таких тампонажных материалов позволит снизить стоимость тампонажных работ и повысит их качество.

Литература

1. Аминов А.М., Султанмуратов Ш.С., Махаматходжаев Д.Р., Назарбекова Д.К. Бурғлаш эритмалари ва тампонаж коришмалари. Маълумотнома. Т.: «START-TRACK PRINT», 2012. –Б. 479.
2. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов. –М.: Высшая школа. 1980. –С. 472.
3. Данюшевский В.М., Ведь Е.И. Справочное руководство по тампонажным материалам. –М.: Недра, 1987. –С. 373.

Аннотация: Данной статье приведены экспериментальные данные о составе доломито-зольного тампонажного материала, предназначенного для крепления скважин в температурном интервале. Установлено, что при хорошем согласовании с кинетикой структурообразования, расширение обусловлено гидратацией оксидов кальция и магния и в зависимости от соотношения компонентов в смеси и условий гидратации достигает в гидробаротермальных условиях 2-4%.

Ключевые слова: гидросиликат кальция; кристаллическая структура; оксида кремния; структурообразование; гидратация; каустический доломит; высокомагнезиальное сырье.

Назарбекова Дилобар Касимбековна - (PhD) по техническим наукам, доцент кафедры «Геология, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых», Ташкентского государственного технического университета

Юсупов Азизбек Алишерович - ассистент кафедры «Геология, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых», Ташкентского государственного технического университета

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

С.С. Негматов, Н.Б. Эрниеков, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, А.Н. Бозоров, Д.Н. Раупова. Извлечение драгоценных металлов (золота и серебра) в процессе цианирования и сорбции.....	3
Д.Й. Хакимова, С.С. Негматов, М.Э. Икрамова, Ж.Н. Негматов, Н.С. Абед. Извлечение марганцевого концентрата из руд месторождения Дауташ	5
З.З. Яхшиева, Р.М. Калонов, Х.Б. Жураев, Г.Б. Карабаева, Н.К. Мадусманова, З.Х. Асророва, А.А. Бакахонов, Ф.А. Умаров. Электрохимическое поведение ионов сурьмы(III) и висмута(III) при одновременном их присутствии в растворах.....	7
С.Я. Инагамов, У.А. Асроров, А.М. Эшматов, Г.И. Мухамедов, Ф.Ж. Абед. Структура и свойства поликомплексов и поликомплексных гелей на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы с различными поликатионами и их применение.....	9
F.F. Fayzullayeva, Q.T. Siddiqova, B.Yu. Ruziyeva, Sh.Sh. Daminova. Kamyob-yer elementlarining 2-aminobenzimidazol asosidagi kompleks birikmalar sintezi va tadqiqoti.....	15
M.E. Ziyadullayev, R.K. Karimov, Sh.Sh. Sagdullayev. 2-metil- 3(h)-6-aminoxinazolin-4-onni atsillash reaksiyalari.....	20
Э.Э. Машаев, А.Г. Махсумов, Б.Ф. Мухиддинов, О.О. Кодиров. Изучение ИК-спектров бис-карбамата МЭЭ-1.....	26
С.Э. Кораев, Р.И. Муяссарова, Ж.А. Рахмонов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Структурно-капиллярная характеристика нового бентонит-кремнеземного композита.....	29
А.Ш. Хусенов, Д.С. Камалова, Б.У. Зокиров, Г. Рахманбердиев. Химическое включение аминогрупп в структуру производных инулина	32
М.Н. Мейлиева, З.А. Сманова, У.Г. Ахмаджонов, А.А. Эрматова. Сув ресурсларидан нефть махсулотларини колонка хроматография ёрдамида ажратиш олиш усулини баҳолаш.....	35
D.Q. Adinaeva, D.O'. Alimova, X.I. Akbarov, N.T. Kattayev. Divinilbenzol va akrilonitril asosida olingan sopolimerning turli xil aminlar bilan modifikatsiyalangan anionitlarning sorbsion xossalari.....	38
Ш.Т. Адизова, М.Р. Амонов, Н.Р. Очилова. Бентонитларни термик ва кимёвий фаоллаштириш орқали сорбцион хossalарини ўзгариши.....	40
Д.К. Назарбекова, А.А. Юсупов. Зависимости кинетики деформации расширения от физико-химических процессов, происходящих в тампонажных смесях.....	42
Н.Ш. Ражабалиев, Ж.А. Рахмонов, М.Ж. Нигматиллаева, Ю.Н. Ражабов, Э.Т. Бердимуродов, Х.И. Акбаров. Термодинамическое и кинетическое исследование антикоррозионных свойств дициандиамида.....	46

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Д.Н. Ходжаева, С.С. Негматов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, Д.К. Холмуродова, Ш.Н. Жалилов. Технология производства трудногорючих композиционных плитных материалов из стеблей хлопчатника и модифицированных мочевиноформальдегидных полимерных связующих с антипиренами.....	48
Д.Н. Ходжаева, С.С. Негматов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, Ш.Н. Жалилов. Организация выпуска и проведение опытно-производственных испытаний и внедрение в ООО «Dinex» созданных трудногорючих композиционных древесно-пластиковых плитных материалов.....	50
С.Р. Отаджонов, Ж.А. Рахмонов, Х.И. Акбаров, Н.Т. Каттаев. Исследование термостойкости электропроводящих полимеров на основе поливинилимидазола.....	53
М.Р. Содикова, З.А. Таджиходжаев. Спектрометрическая идентификация сырьевых материалов для амфотерных ионитов на основе вторичного сырья	56
М.Р. Содикова, З.А. Таджиходжаев. Синтез, исследование и спектрометрическая идентификация амфотерных ионитов на основе вторичного сырья	58

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

С.Р. Гелчинова, Г.Н. Шарифов, У.О. Худанов, И.С. Седалова. Свойства ПАВ и получения новых поверхностно-активных добавок на основе госсиполой смолы в качестве интенсификаторов помола цемента.....	63
Ф.М. Юсупов, Н. Ёдгаров, Д.З. Нуриддинова, Г.А. Байматова, Б.Ш. Хурсанов, Ю.Р. Яхшиева, Р. Ёлдашев. Разработка технологии ионитов для очистки промышленных сточных вод на основе местного сырья.....	68
С.С. Самадов, Б.Ф. Мухиддинов, С.С. Негматов, Д.Т. Ахтамов. Исследование термического отверждения эпоксидных полимеров.....	70
Т.О. Камолов, К.М. Рузикулов. Хомаки вельц оксиди фракцияси ўлчамларининг қиздирилиш таъсирида ўзгаришини ўрганиш	74