

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ISSN 0023-110X



**Технология органических и
неорганических веществ**

**Процессы и аппараты
химических производств**

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ОСНОВАН В 1924 ГОДУ

Главный редактор

Е.В. Козлова

Члены редколлегии:

А.В. Беляков,
А.В. Гарабаджи
(зам.гл.редактора),
В.А. Губанов,
Е.В. Иванов,
С.М. Игумнов,
Е.Б. Ионина,
М.Н. Кривчун (отв.
редактор),
Б.А. Лавров,
А.С. Носков,
Н.В. Пеганова (секретарь
редакции),
Ю.В. Шариков

Компьютерная верстка,
WEB-дизайн М.Н. Кривчун
С 1996 г. издается Издатель-
ством «Теза».
С 2006 г. издается совместно с
Российским Научным Цен-
тром «Прикладная химия».

Редакция оставляет за собой право редак-
ционной правки публикуемых материалов.
Авторы публикуемых научных и рекламных
материалов несут ответственность за дос-
товерность приведенных сведений, за от-
сутствие данных, не подлежащих открытой
публикации, и точность информации по ци-
тируемой литературе.
Редакция может опубликовать статьи в по-
рядке обсуждения, не разделяя точку зре-
ния автора.
При перепечатке ссылка на журнал обяза-
тельна.

Содержание

Технология органических и неорганических веществ	
Комплексное изучение бентонитовых глин Бештюбенского месторождения и возможности повышения эффективности их применения как сырья для глинопорошков <i>А.Б. Абдикамалова, С.С. Хамраев</i>	109
Исследования формирования сульфоминералов, сульфатсодержащих клинкеров на основе гипса и фосфогипса <i>Т.А. Атакузиев, Н.Э. Шамадинова, Х.А. Адинаев</i>	114
Получение и изучение свойств гидравлических добавок на основе флотоотходов АГМКА и туффита <i>Л.Б. Кабулова, Т.А. Атакузиев</i>	121
Получение суспендированных серосодержащих НРК-удобрений на основе необогащенной фосфоритовой муки <i>М.М. Собиров, С.М. Таджиев, Б.Э. Султонов</i>	129

Подписано в печать 08.07.2017.
Печать и верстка издательство «Теза», 2017

Адрес редакции: 199178, Санкт-Петербург,
Средний пр. В.О. д.48/27, оф.101
Тел. редакции: +7(921)420-1345; По вопросам подписки:
+7(921)637-9163
<http://www.chemjournals.net>, www.thesa.ru
E-mail: maxim1960@mail.ru, mirt@thesa.ru

УДК 541.182.8/.84:622.766.46

КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН БЕШТЮБЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ГЛИНОПОРОШКОВ

А.Б. Абдикамалова¹, С.С. Хамраев²¹Каракалпакский государственный университет²Институт общей и неорганической химии АНРУз

Выполнен химико-минералогический анализ перспективной бентонитовой глины Бештюбенского месторождения. В результате обогащения и модифицирования происходит трансформация свойств глин, что связано с изменением их минералогического состава. Это может служить основой для повышения эффективности применения глин в производстве глинопорошков, способных при регламентированном их содержании в растворе образовывать суспензии с требуемыми реологическими и фильтрационными показателями.

Ключевые слова: малоглинистые буровые растворы, монтмориллонит, обогащение, модифицирование.

Введение

Повышение качества буровых растворов и его соответствие геолого-техническим условиям бурения проводки скважины влияет на технико-экономические показатели бурения. Исследовательские работы и практический опыт бурения скважин в сложных горно-геологических условиях показывают, что использование буровых растворов с низким содержанием твердой фазы наиболее полно отвечает требованиям, предъявляемым к буровым технологическим жидкостям. Для обеспечения устойчивости стенок скважины и высоких скоростей бурения необходимо применение буровых растворов содержащих не более 7 % глинистой фазы. Малое содержание твердой фазы в растворе требует наряду с использованием эффективных химических реагентов, совершенствованием технологии приготовления и очистки буровых растворов, а также производства и применения глинопорошков, способных при регламентированном их содержании в растворе образовывать суспензии с требуемыми реологическими и фильтрационными показателями. Значительный выигрыш в показате-

лях бурения при работе с малоглинистыми растворами перекрывает в 2–4 раз дополнительные затраты на их обработку полимерными реагентами.

Глины представляют собой водные алюмосиликаты. Наиболее важные свойства, такие как набухаемость, гидрофильность и способность диспергироваться в воде на мельчайшие частицы, зависят от минералогического и химического состава глин. Этими свойствами обладают в первую очередь бентонитовые глины. В практике к бентонитам принято относить тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 70% из минералов смектита (монтмориллонит, бейделлит, сапонит, нонtronит). Наиболее высокими технологическими свойствами обладают щелочные бентониты гидротермального и вулканогенно-осадочного генезиса, так как эти глины обладают высокой степенью адсорбции воды, характеризуется высокой набухаемостью, коллоидальностью и максимально возможной для глин связывающей способностью [1].

Научно-обоснованный и экономический целесообразный выбор глинистых материалов связан с поиском недефицитных природных

минералов и изучением процессов их обогащения и модифицирования. Изучение сырьевых ресурсов Каракалпакстана с целью создания эффективных глинопорошков для бурения имеет важное теоритическое и прикладное значение.

Цель данной работы заключается в разработке технологии получения глинопорошка, обеспечивающий экономичность расхода сырья, отвечающий требованиям соответствующих стандартов, позволяющий получать буровые растворы с низким содержанием твердой фазы и более широким спектром контролируемых реологических и фильтрационных характеристик.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования были выбраны три образца глин Бештюбенского месторождения, которые взяты сравнительно из разных глубин. Для оценки пригодности глинистых минералов надо иметь набор данных об их составе. Идентификация их состава является одной из наиболее сложных задач. Для полного и точного изучения образцов глин вышеуказанного месторождения провели комплексный подход, включающий рентгенофазовый, химический и дифференциально-термические методы анализа. В результате этих исследований изучены происходящие изменения в химико-минералогическом составе в процессе обогащения и модифицирования. Для оценки качества глинопорошка использовали показатель их набухаемости, суточный отстой и вязкость их суспензий.

Химический анализ тонких фракций глины выполнялся по ГОСТ 2642-81, согласно которому определяют весовые проценты SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O и P_2O_5 . Исследование минералогического состава глины проводилось как на тонкодисперсных фракциях (размер частиц менее 0.001 мм), так и на фракциях 0.01–0.001 мм методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-6100 (Shimadzu, Japan). Гранулометрический состав глины определялся методом седиментационного анализа по ГОСТ 21216.2-81, который основывается на различных скоростях оседания частиц разных размеров под воздей-

ствием гравитационных сил в растворе. Набухание глин исследовалось с помощью прибора ПКН-2, условная вязкость и фильтрационные показатели их суспензий определялись на приборах ВБР-2М и ВМ-6, соответственно.

Результаты исследований и их обсуждение

Глины нижнего горизонта этого месторождения (Б1) зеленовато-серые, жирные на ощупь и плотные при высыхании. Глины верхнего горизонта (Б2) зеленого цвета, визуальнo представляют собой крепкую, с раковинистым изломом осадочную породу с небольшими неравномерными включениями известняка алевролитовой размерности. В южной и восточной частях месторождения мощность слоя глин уменьшается, пласт размыт и обнажаются нижележащие песчанники. Глины указанной площади (Б3) зеленого цвета, жирные, плотные ожелезненные. Здесь выявлены глины гидрослюдисто-каолинит-монтмориллонитового типа. Бентонитовые и бентонитоподобные глины этого месторождения обязаны своим происхождением в основном вулканогенно-осадочному и частично гипергенному генезису [2].

Известно, что в состав глин входят различные количества неглинистых минералов [3]. Поэтому, перед изучением химико-минералогического состава производили сушку на воздухе и освобождали от заметных примесей и включений. Рентгеновские исследования образцов глин сделаны в воздушно-сухом состоянии, после насыщения глицерином и при нагревании до 600°C.

Как показали результаты рентгеновских исследований, в составе Б1 и Б2 каолинит присутствует в виде незначительной примеси, только в Б3 достигает 11 %. В этих образцах каолинит определен базальными рефлексами при межплоскостных расстояниях $d_{001} = 0.714$, $d_{002} = 0.355\text{--}0.357$ нм, исчезающими после нагревания образцов при температуре 550–600°C из-за разрушения кристаллической решетки каолинита. Наличие гидрослюды доказывает базальные рефлексы при межплоскостных расстояниях $d_{002} = 0.98\text{--}0.99$; $d_{004} = 0.49$ нм, не изменяющиеся положения после насыщения глицерином, а также после нагревания до 600°C.

По данным РФА минералогический состав Б1 представлен щелочным монтмориллонитом, характеризующийся рефлексом, зарегистрированных на дифрактограммах при меж-

Таблица 1. Химический состав глин Бештюбенского месторождения, их обогащенной и модифицированной формы, % на сухое вещество.

Глина		Содержание, % на сухое вещество										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃ + TiO ₂	Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	SO ₃	п.п.п
Б-1	исходная	58.31	16.69	4.91	2.02	1.19	5.52	3.25	0.11	0.42	0.59	7.4
	обогащенная	54.07	17.38	3.16	1.96	1.46	6.81	4.02	0.08	0.34	0.51	10.21
Б-2	исходная	63.45	18.75	2.92	3.45	1.18	1.65	0.75	0.21	0.56	0.74	6.9
	обогащенная	59.24	19.78	3.12	3.95	1.72	2.03	0.34	0.18	0.54	0.26	8.9
	модифицированная*	58.46	19.68	3.16	1.93	1.18	3.03	0.42	0.22	0.58	0.31	11.08
Б-3	исходная	63.27	18.45	3.64	2.48	1.59	-	-	0.39	0.64	0.78	9.4
	обогащенная	61.28	19.21	3.52	2.78	1.76	-	-	0.26	0.54	0.62	10.03
	модифицированная**	58.08	19.83	3.48	1.93	1.58	3.21	-	0.29	0.72	0.54	10.34

* глина модифицирована кальцинированной содой в количестве 3.5 % от массы сухой глины.

** глина модифицирована кальцинированной содой в количестве 4.5 % от массы сухой глины.

плоскостном расстоянии, равном $d_{001} = 1.25$ нм. После насыщения образцов глицерином рефлекс (001) смещается до 1.77 нм. В условиях полной дегидратации минерала (после прокаливании при 600°) рефлекс (001) снижается до 0.96–0.98 нм. Полученные дифрактограммы характеризуются серией базальных отражений, типичных для известных монтмориллонит содержащих глин [4]. Следовательно, монтмориллонит является основным породообразующим минералом.

По содержанию глинозема глины следует относить к типу полукислых. В результате анализа солянокислой вытяжки глин установлено, что содержание R₂O₃ образце Б1 и Б2 достигает 9 %. Важно отметить, повышенное содержание R₂O₃, вероятно, связано с наличием в составе глин свободного глинозема, минералов из группы цеолитов и гидроксидов железа. После пересчета количественного содержания оксидов на глинистые и неглинистые минералы обнаружено, что эти образцы отличаются от глин других месторождений Узбекистана малым содержанием кальцита и доломита. Результаты химического анализа образцов приведены в таблице 1.

Данные термического анализа полностью соответствуют результатам РФА. В термограммах Б1 и Б2 имеются три последователь-

но ослабевающие эндотермические эффекты. Первый (100–160°С) самый интенсивный, глубокий, связан с выделением адсорбированной воды, характерный для монтмориллонита. Следует отметить, что различие в расположении второго эндотермического эффекта у этих образцов, скорее всего, связан с количеством монтмориллонита в них и присутствием примесей органических веществ [5]. Кривые для Б1 свидетельствуют о высокой гидрофильности. Термические кривые Б3 свидетельствуют о его существенном полиминеральном составе (гидрослюды, монтмориллонит, смешанно-слоистые образования), поэтому пределы эндо- и экзоэффектов в нем близки (рисунк 1).

Одним из направлений улучшения качества глин является использование эффективных методов их обогащения и модифицирования. Для очистки и обогащения глин использовали методы, представленные в работе [6]. Лабораторные испытания показали, что в результате обогащения происходят заметные изменения в химико-минералогическом составе глин, что сказывается на их свойствах. Так, после обогащения степень набухания глин увеличилась для Б1 от 0.534 см³/г до 1.374 см³/г. Приготовленная суспензия, с условной вязкостью 25 с, содержит всего 4–4.5 % твердой фазы, что соответствует выходу бурового раствора 21–24

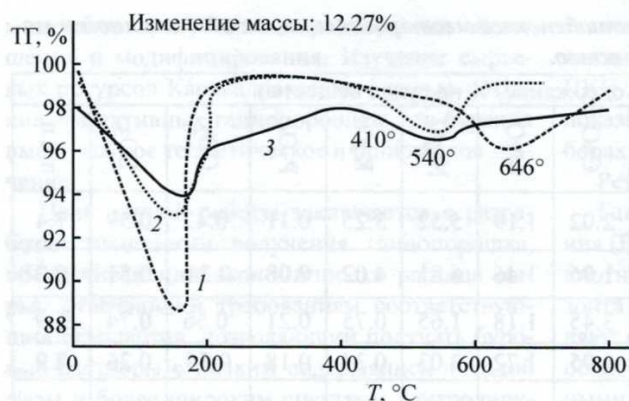


Рис. 1. Термограммы образцов. 1 – Б1, 2 – Б2, 3 – Б3.

одной тонны глины. При этом суточный отстой суспензии, т. е. количество свободной воды составляет 25–30 %. Еще более неудовлетворительные технологические свойства проявляет буровой раствор, приготовленный на основе Б3, при этом выход раствора составляет 3–3.5 м³ (таблица 2).

Для получения качественных глинопоорошков на основе Б2 и Б3 следует наряду с обогащением комовых глин целесообразно применить к ним методы модификации, которые основываются на ионном обмене. Химическое модифицирование может быть использовано для изменения химических свойств поверхности, прежде всего его гидрофильности и гидрофобности. В результате модифицирование глины, возможно увеличение агрегативной устойчивости, целенаправленные изменения реологических и фильтрационных свойств суспензий. В результате модифицирования наблюдается снижение содержания оксида кремния, вероятно за счет растворения свободного кремнезема в щелочной среде, а количество оксидов алюминия, железа, щелочных металлов в образцах увеличивается, что доказано в результате химического анализа (таблица 1). Модификация привела к увеличению степени дисперсности и повышению гидратации частиц, о чем свидетельствует уменьшение степени водоотдачи суспензий. Из данных таблицы 2 видно, что модификация улучшает кинетическую устойчивость и реологиче-

м³ из одной тонны глины. Использование обогащенной глины позволяет получить кинетически и агрегативно устойчивые коллоидные системы. Увеличение твердой фазы до 7–8 % приводит к резкому увеличению вязкости и получению высокоструктурированных глинистых суспензий.

Вышеуказанные данные о свойствах суспензий доказывают возможность приготовления глинопоорошков высокого качества на основе Б1 без дополнительной обработки модификаторами.

Набухающая способность Б2 и Б3 без обогащения составляет всего 0.127 и 0.098 см³/г, соответственно. В результате обогащения их набухающая способность увеличивается в несколько раз. Но эти обогащенные формы глин не способны образовывать кинетически и агрегативно устойчивые суспензии. Суспензия, приготовленная из обогащенной формы Б2, содержит не менее 15 % твердой фазы, что соответствует выходу бурового раствора 6 м³ из

Таблица 2. Структурно-механические и реологические свойства 10 % суспензий образцов глин.

Глина		Пластиче- ская вяз- кость, мПа·с	Условная вязкость, с (определена с помощью ВБР-2)	СНС ₁ , мгс/см ²	СНС ₁₀ , мгс/см ²	Суточный отстой, %	Стабиль- ность, г/см ³
Б-1	исходная	10.4	24	30	45	4	0.01
	обогащенная	18.8	58	130	>200	0	0
Б-2	исходная	9.1	18	22	28	44	0.1
	модифицированная	15.3	38	70	120	1	0
Б-3	исходная	7.1	16	15	16	68	0.22
	модифицированная	14.2	32	56	98	1	0

ские свойства системы, в результате увеличивается выход раствора.

В результате установлен наиболее благоприятный режим модифицирования с использованием кальцинированной соды в количестве 3.5–4 % от массы сухой глины. В результате замещения щелочноземельных металлов в ионообменном комплексе на ионы натрия, содержание последних возрастает в несколько раз, что приводит к увеличению ионообменной емкости до 48.2 и 32.4 ммоль/100 г соответственно для Б2 и Б3.

Разработанная технология предполагает модифицирование путем введения соды в водную суспензию глины в процессе обогащения. Технология обеспечивает получение порошка заданного гранулометрического состава. Технология включает последовательные стадии: подготовки (резка, измельчение), размола в шаровых мельницах мокрого помола с получением водной суспензии концентрацией 30 % и модифицирования – введения карбоната натрия, хранения в емкости с постоянным перемешиванием, фильтрации – отделения крупнозернистых частиц, сушки с получением гранулированного порошка.

Технология обеспечивает химическое модифицирование и одновременное обогащение глинопорошка, повышения качества готовой продукции. В результате обогащения и модифицирования происходят трансформации свойств бентонитовых глин, что связано в первую очередь изменением их минералогического состава.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования химико-минералогического состава и физико-химических свойств природных и модифици-

рованных форм бентонитовых глин Бештюбенского месторождения показали, что, используя методы обогащения и модифицирования, можно получать набор глинопорошков с заданными свойствами. Полученный в лабораторных условиях экспериментальный материал позволяет авторам рекомендовать глинопорошки, полученные по разработанной технологии, к производственным испытаниям в качестве основы глинистых буровых растворов для сооружения скважин на объектах ООО «Устюртское управление разведочного бурения».

Библиография

1. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. // М.: ГЕОС, 2013.
2. Курбаниязов К.К., Закиров М.З. Бентониты Каракалпакии. // Ташкент: Фан, 1979.
3. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. // Киев. Наукова думка, 1975.
4. Белоусов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М. Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин. // Вестник РУДН, 2015, № 4, с 94-101.
5. Белоусов П.Е. Геологическое строение, минеральный состав и генезис Тихменевского месторождения бентонита: Автореф. дис. канд. гео. мин. наук. М., 2013.
6. Абдикамалова А.Б., Хамраев С.С. Химико-минералогический анализ бентонитовых глин Крантауского месторождения и возможности повышения эффективности их применения как сырья для получения глинистых буровых растворов. // Узбекский химический журнал, 2015, №5, с 32-35.

Comprehensive study of bentonite clays of Beshtyubensk field and the possibility of increasing the efficiency of their use as raw materials for clay powders

Chemical and mineralogical analysis of promising bentonite clay Bestyubinsk field was performed. It is shown that the result of the enrichment and modification is the transformation of the properties of the clays associated with the change of their mineralogical composition. It can serve as a basis for enhancing the efficiency of using clays in the production of drill mud, capable of forming suspensions with the required rheological and filtration characteristics with regulated content in the solution.

Key words: thin clay drilling fluids, montmorillonite, enrichment, modification.