

КОМПЛЕКСНЫЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ДОБАВКИ, ПОВЫШАЮЩИЕ ВОДО - И СОЛЕСТОЙКОСТЬ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Белоус Н.Х.¹, Родцевич С.П.¹, Опанасенко О.Н.¹, Крутько Н.П.¹, Смычник А.Д.²

¹Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси», г. Минск, Республика Беларусь, tavgen@igic.bas-net.by

²ООО «Стриктум», г. Калининград, Россия.

When mixing the product of the calcination of the hydroxide of magnesium chloride-magnesium brines magnesite binders modified with amorphous silica and complex additives on its basis were obtained. The mechanism of formation of the crystal structure binding was studied and it is established that the introduction of additives leads to the deepening of the hydration process, the formation of hetero-structures formed from oxychloride and hydrated magnesium. In the result of modification magnesite materials characterized by strength, low water absorption and high water and salt resistance, which can be used for plugging wells in the salt deposits were obtained.

Введение

Магнезиальные вяжущие (МВ), для производства которых необходимы меньшие, по сравнению с портландцементом, энергетические затраты, характеризуются высокой скоростью твердения, прочностью, способностью совмещаться с заполнителями различного состава. В последнее время они находят применение при ликвидационном тампонировании скважин соленосных отложений. К тампонажным растворам (ТР) предъявляется ряд требований, касающихся их высокой подвижности, интенсивного проникновения в поры и микротрещины породы, устойчивости к размыванию пластовыми пресными и минеральными водами, времени сохранения подвижности, сопоставимого с продолжительностью закачки в скважины, отсутствия седиментации. При их отверждении должен формироваться прочный, водонепроницаемый камень с хорошей адгезией к обсадным трубам и породам, повышенными водо- и солестойкостью [1,2]. Несмотря на многообразие видов тампонажных материалов, многие из них не могут использоваться в отложениях водорастворимых солей галита, сильвинита, бишофита, карналлита, поскольку интенсивно разрушаются при солевой агрессии [3].

Классические составы МВ высокой водо- и солестойкостью не характеризуются, причиной этого является протекание процессов гидратации оксида магния и гидролиза продукта твердения – триоксихлорида магния при контакте с водой [4]. Основными направлениями повышения водостойкости МВ является введение наполнителей, уплотняющих структуру продуктов твердения, химически активных добавок, заполняющих состав малорастворимыми соединениями, гидрофобизаторов, снижающих капиллярное всасывание и кольматацию пор магнезиального камня [5]. По эффективности действия добавок на химическую активность МВ и их физико-механические свойства, они разделяются на высокоэффективные (фосфатные, боратные, лигносульфонаты) и среднеэффективные (кремнеземистые, латексные).

Одним из главных направлений строительной отрасли в настоящее время является широкое использование побочно добываемого сырья и отходов промышленности. Для повышения водостойкости МВ в их состав вводят тонко-

дисперсные активные минеральные добавки – природные силикаты магния: активные кремнеземы, цеолиты, доменные гранулированные шлаки, золы тепловых электростанций, горелые породы и т. д. [5,6]. Кроме того, одним из путей повышения водостойкости МВ является использование в их составах фосфатов, формирующих гелеобразные комплексные соединения их продуктов гидролиза с оксихлоридами и силикатами магния. Наряду с повышением водо- и солестойкости МВ, использование таких добавок, позволяет экономить дорогостоящий магнезиальный компонент. Таким образом, задача оптимизации составов и удешевления МВ путем использования в них отходов производства и недефицитного сырья, весьма актуальна.

Целью данной работы являлось изучение физико-механических свойств, водо- и солестойкости МВ, затворенных хлоридно-магниевыми рассолами, образующимися при освоении карналлитовых месторождений и модифицированных комплексными добавками, содержащими, наряду с тонкодисперсным силикатом кремния, соединения фосфора.

Основная часть

Наибольший интерес из активных минеральных добавок представляет собой аморфный кремнезем (АК) – побочный продукт производства кремниевых и феррокремниевых сплавов, улавливаемый фильтрами из отходящих газов. Он формируется при восстановлении высокочистого кварца углем и, поскольку является побочным продуктом производства, его физико-химические свойства, дисперсность и содержание активной формы определяются конкретными условиями получения сплавов. Согласно [7], в МВ он обеспечивает коагуляцию пор кремниевой кислотой и способствует образованию смешанных водостойких Si–O–Mg структур с труднорастворимыми соединениями.

В данной работе использован АК марки Frem Silica-1 (ТУ ВУ 190669631.001-2011, ООО Фрэймхаустрэйд, Минск) с удельной поверхностью $\sim 20 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц $\sim 0,1 \text{ мкм}$, его добавляли к активному оксиду магния в количестве 20 - 60 % от его массы. Комплексные добавки (КД) получали при добавлении к АК дешевых, доступных соединений фосфора: ортофосфорной кислоты (ОК) и фосфорных удобрений: простого суперфосфата (ПС), двойного суперфосфата (ДС), сложного комплексного азотно-фосфорного удобрения – аммофоса (АФ), произведенных Гомельским химическим заводом. Удобрения отличались содержанием водорастворимого фосфора и свободной ортофосфорной кислоты: в простом суперфосфате, соответственно, - 20% и 1,5%, в двойном - 43% и 3%, в аммофосе содержание P_2O_5 составляло $\sim 50\%$. Основой суперфосфатов является монофосфат кальция – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, их рН смещено в кислую область, для аммофоса рН составляет 5,5 - 6,5. Сухие КД, содержание фосфатов в которых составляло 20-25%, АК – 75-80%, добавляли, перед затворением, к активному магнезиальному компоненту в количестве 45 % от его массы. При использовании смеси АК+ОК, кислоту вводили в жидкость затворения, АК добавляли к активному порошковому компоненту (сумма АК+ОК – 30 % от MgO , масс. соотношение АК: ОК – 2:1).

МВ получены путем затворения смесей продукта обжига гидроксида магния, АК и КД хлоридно-магниевыми рассолами – отходами карналлитовых месторождений (г. Чапаево, Любанский район, плотность рассола $-1,24 \text{ г/см}^3$, рН– 5,3, среднее содержание MgCl_2 - 21 %, суммарное содержание $\text{NaCl} + \text{KCl}$ - 7,6%). При оптимизации прочностных свойств МВ выявлены оптимальные режимы обжига гидроксида - 600°C , 2 ч. После обжига продукт подвергали помолу и отсеvu через сито с сеткой № 008.

Величину жидко-твердого соотношения (Ж/Т) магнизиальных растворов подбирали так, чтобы их растекаемость варьировалась в пределах 180 - 220 мм, это основной параметр, обеспечивающий их перекачку насосами. Плотности растворов, определенные пикнометрически, варьировались от 1,2 до 1,5 г/см³, на основании чего они могут быть отнесены к облегченным видам ТР. Добавление в МВ смеси АК+ОК, вследствие понижения значений рН, приводило к уменьшению сроков схватывания МВ: начала до 0,1-1 ч, окончания – до 1,5 - 2,5 ч (для МВ, модифицированного только АК, соответственно 1,3 ч и 3 ч).

ТР заливали в формы - кубы с размером ребра 2 см и проводили отверждение на воздухе при влажности не более 60 %. Кинетику набора прочности при сжатии определяли на гидравлическом прессе через 3, 7, 28 сут по ГОСТ 10180 - 2012, а плотность МВ по ГОСТ 12730.1-78. После 28 суточного твердения МВ изучали кинетику их водопоглощения по ГОСТ 12730.3 -78 (V_m , масс. %), солепоглощения (C_m , масс. %) путем контроля за изменением массы образцов в процессе 28 суточного хранения в 10 %-ном растворе $MgCl_2$, а также их прочности при сжатии после выдержки в воде и растворе соли.

Прочность магнизиальным структурам придают полимерные цепочные образования -Mg-O-Mg-, которые формируются в кислой среде, по этой причине фактор понижения рН магнизиальных растворов, должен благоприятно сказываться на характеристиках отвержденного камня [8]. При введении АК и КД с суперфосфатными добавками, рН магнизиальных растворов также понижается. АК, являясь добавкой полифункционального действия, не только способствует повышению плотности и водостойкости МВ, но и активно участвует в образовании прочных кристаллизационных структур, состоящих из смешанных гетероцепных полимеров с силоксановыми связями (Si-O-Mg). Их присутствие в МВ подтверждалось рентгенофазовым анализом (РФА) (дифрактометр ДРОН-2, метод порошка, медный катодный излучатель) и ИК - спектрами поглощения, снятыми на ИК - Фурье спектрометре « Tenzor-27 » в области частот 400 - 4000 см⁻¹ [9].

Исследование плотности и кинетики набора прочности модифицированных АК + ОК вяжущих показало, что добавка способствует понижению их плотности и $\sigma_{сж}$, как на начальной (до 3 сут), так и на поздних стадиях твердения (28 сут) по сравнению с МВ, содержащими только АК. Это, вероятно, обусловлено резкой интенсификацией, в присутствии кислоты, процесса твердения и нарушением нормального структурообразования МВ. Наибольшей прочностью и плотностью характеризовались составы, содержащие КД (АК+ ПС) и (АК+ ДС), при этом прочностные свойства МВ не всегда коррелировали с содержанием водорастворимого фосфора в добавках. Так, при максимальном его содержании в аммофосе, КД (АК+ АФ) высокую прочность МВ не обеспечивала, что требовало дополнительных исследований по оптимизации состава вяжущих (рисунок 1. кр.2).

В то же время, изучение кинетики водопоглощения модифицированных КД вяжущих показало, что содержание фосфора оказывает влияние на ход кинетических кривых водопоглощения (рисунок 2) и прочность МВ после 28- суточного хранения в воде (рисунок 3)

Минимальные величины водопоглощения фиксировались для вяжущих, содержащих смеси с кислотой (рисунок 2. кр.4) и аммофосом (рисунок 2.кр.2). Ход кривых МВ, модифицированных АК (рисунок 2, кр.1) отличался от МВ с комплексными добавками (рисунок 2, кр.2-5), для образцов, содержащих КД, при длительном хранении в воде существенного роста величин V_m (%) не наблюдалось. Необходимо отметить, что введение в вяжущее фосфорного удобрения, без АК, не дает эффекта, так при использовании в вяжущих такого же количества АФ величины V_m достигают 8-10 масс %.

$\sigma_{сж}$, МПа

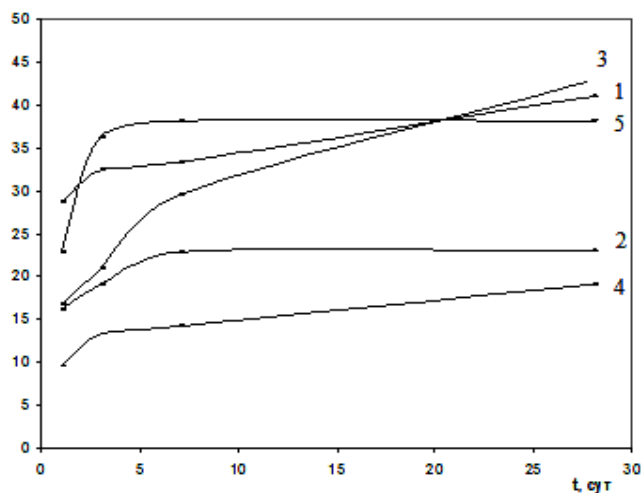


Рисунок 1 – Кинетика набора прочности МВ, содержащих 40 % АК (1), 52 % КД (АК+ ПС) (5), 50 % КД (АК + ДС) (3), 50 % КД (АК + АФ)(2) и 30% (АК + ОК) (4)

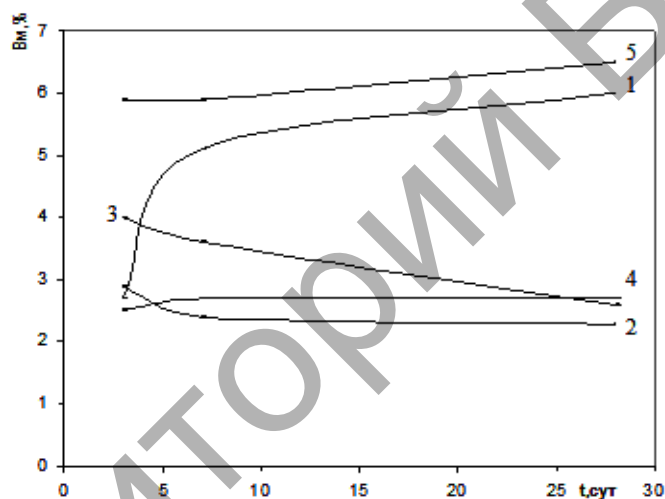


Рисунок 2 – Кинетика водопоглощения МВ, содержащих 40 % АК (1), 52 % КД (АК+ ПС) (5), 50 % КД (АК + ДС) (3), 50 % КД (АК + АФ) (2) и 30 % (АК и ОК)(4)

$\sigma_{сж}$, МПа

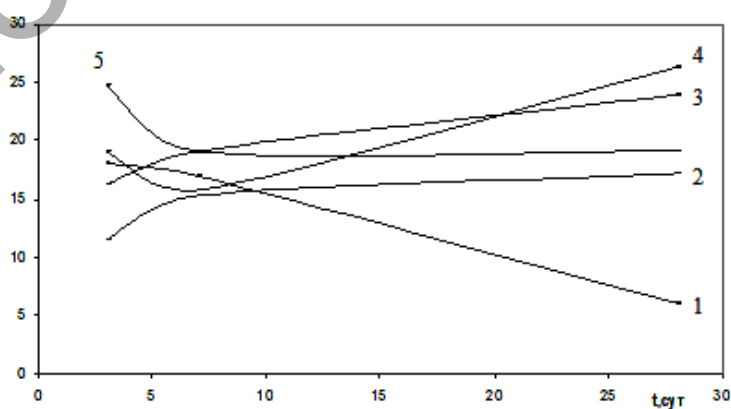


Рисунок 3 – Изменение прочности МВ, содержащих 40 % АК (1), 52 % КД (АК+ПС) (5), 50 % КД (АК+ДС) (3), 50% КД (АК+АФ) (2) и 30 % (АК+ОК) (4) после хранения в воде.

Прочность при сжатии МВ, модифицированных КД (АК+ПС), (АК+ДС), (АК+АФ), а также смесью (АК+ОК) после 28-суточного хранения в воде по сравнению с МВ, модифицированными АК, повышалась в 3-5 раз (рисунок 3, кр.2-5). Варьирование содержания кислоты в составе показало, что с ее увеличением коэффициент водостойкости МВ возрастает, однако, при этом существенно снижаются сроки схватывания и прочность вяжущего. В то же время введение меньшего, чем указано в работе, количества ОК не дает желаемых результатов в плане эффективного повышения водостойкости МВ.

Аналогичные результаты получены при исследовании поглощения и стойкости МВ с АК и КД в растворе хлорида магния.

При проведении испытаний в растворе хлорида магния установлено, что величины солепоглощения МВ, модифицированных АК и КД не имеют значительных различий. Более показательной характеристикой является изменение прочностных свойств вяжущих после хранения в растворе соли (рисунок 4). Благодаря кольматации порового пространства МВ с АК, их прочность после солевой экспозиции снижается в меньшей степени: через 28 суток $\sigma_{сж.}$ в 2 раза выше, чем в воде (рисунок 4, кр.1). Однако, и в этом случае проявляется эффективность модификации вяжущих комплексными добавками: прочность составов с КД в 1,5-2,5 раза выше (рисунок 4, кр.2-5), чем $\sigma_{сж.}$ МВ, модифицированных АК. После модификации МВ только фосфорным соединением, например аммофосом, уже через 3 сут выдерживания в воде образцы полностью разрушаются, а в растворе соли их прочность снижается в 3-3,5 раза, что позволяет говорить о синергетическом эффекте влияния комплексных добавок на водо- и солестойкость магниезальных систем.

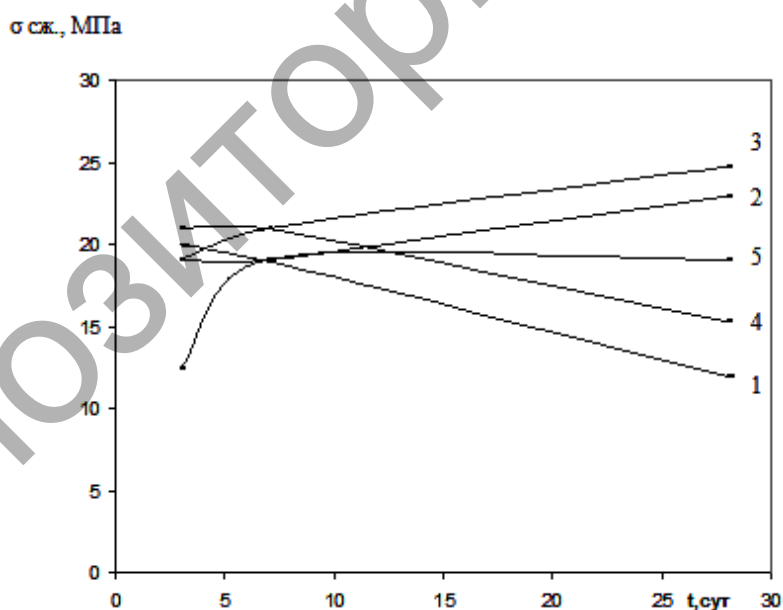


Рисунок 4 – Изменение прочности МВ, содержащих 40 % АК (1), 52 % КД (АК+ПС) (5), 50 % КД (АК+ДС) (3), 50 % КД (АК+АФ) (2) и 30% (АК+ОК) (4), после хранения в 10 % - ном растворе $MgCl_2$.

Заключение

Таким образом, проведены исследования по повышению водо – и солестойкости и снижению стоимости составов магниезальных вяжущих путем затворения их отходами разработки карналлитовых месторождений и использования в них комплексных добавок на основе побочного продукта производства

– активного кремнезема, а также дешевых, доступных фосфорсодержащих соединений: ортофосфорной кислоты, простого, двойного суперфосфата, аммофоса. Установлено, что добавки обладают синергетическим эффектом и лишь при совместном применении их составляющих обеспечивается снижение водопоглощения, а также существенное повышение водо- и солестойкости вяжущих. Добавки могут быть использованы в составах магнезиальных вяжущих, предназначенных для тампонажа скважин соленосных отложений.

Список литературы

1. Долгих, Л.Н. Повышение качества крепления скважин в отложениях калийно - магниевых солей при низких положительных температурах использованием коррозионноустойчивых магнезиальных тампонажных материалов: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.05./ Л.Н. Долгих, Московский Институт нефти и газа им. И.М. Губкина.- М,1989.- 27 с.
2. Толкачев, Г.М. Применение магнезиальных цементов при бурении скважин и добыче нефти / Г.М. Толкачев - М: Изд.ЦП НТОНГП им. И.М.Губкина, 1987.-130 с.
3. Каримов, Н.Х. Особенности крепления скважин в соленосных отложениях / Н.Х. Каримов, Н.А. Губин.- М.: Недра,1974. -114 с.
4. Каминаскас, А.Ю. Технология строительных материалов на магнезиальном сырье/ А.Ю. Каминаскас - Рига: Изд-во «Мокслас», 1987. - 342 с.
5. Эрдман, С.В., Постникова А.Н.Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие / С.В. Эрдман, А.Н. Постникова // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. – С.771-778.
6. Устинова, Ю.В. Повышение водостойкости магнезиальных вяжущих / Ю.В. Устинова, А.Е. Насонова, В.В. Козлов // Вестник МГСУ.-М. 2010. № 4. – С. 123–127.
7. Устинова, Ю.В. Магнезиальное вяжущее с добавкой микрокремнезема / Ю.В. Устинова, А.Е. Насонова, Т.П. Никифорова, В.В. Козлов // Вестник МГСУ. – М.2012. № 7. – С.147-150.
8. Зимич, В В Эффективные магнезиальные вяжущие строительного назначения: Автореф. дис. к. техн.наук - Челябинск, 2010. - 27 с.
9. Белоус, Н.Х. Применение шламов металлургического производства для повышения водостойкости магнезиальных вяжущих / Н.Х. Белоус, С.П. Родцевич, О.Н.Опанасенко, Н.П.Крутько, А.Д. Смычник // сб. докладов 3 Международной научно-практической конференции «Современные ресурсосберегающие технологии, проблемы и перспективы», 9-13 ноября 2015 г.- Одесса: Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, 2015 г. - С. 3-9.

УДК 691:620.1

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ АММОНИЯ ВО ВЛАЖНОМ БЕТОНЕ

Бондарь К.В., Яловая Н.П.

Учреждение образования «Брестский государственный технический университет», г. Брест, Республика Беларусь, kristinakhal@gmail.com

The problem of migration of ammonia in the air of residential and public buildings from reinforced concrete products during exploitation is discussed in the article. The data of potentiometric determination of ammonium ions in wet concrete samples are presented in the article. A method for the preparation of concrete samples for chemical analysis is proposed. It is shown that the potentiometric method can be the basis of express-method for the determination of ammonia.