

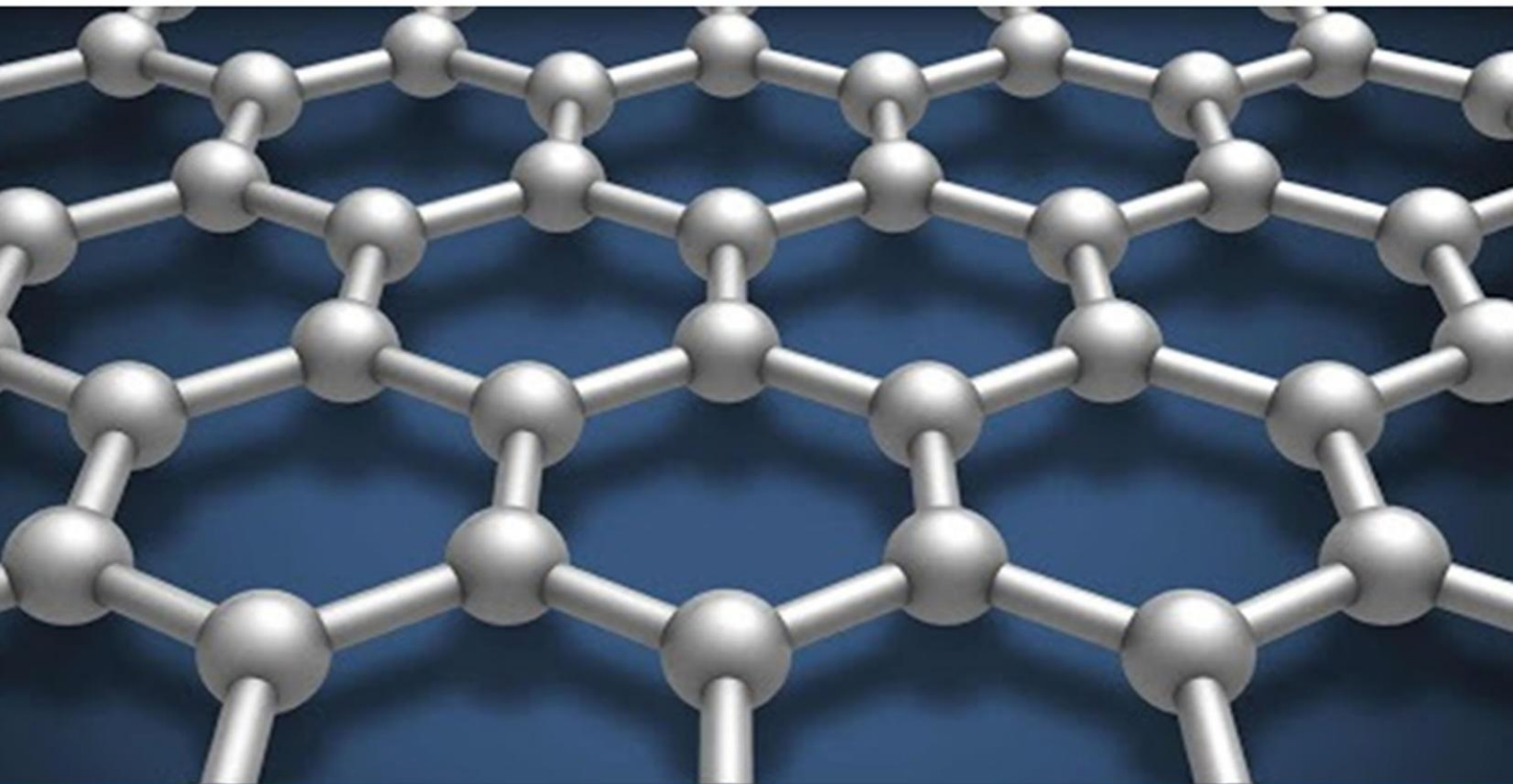
ISSN 2091-5527

№ 3/2025

O'zbekiston

# **K**ompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

**Композиционные материалы**

УДК 678.8

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕГКОГО ТАМПОНАЖНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МИКРОКРЕМНЕЗЕМА И МЕСТНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ

Панжиев О.Х., Негматов С.С.

ГУ «Фан ва тараккиет»

**Аннотация.** В работе приведены результаты подбора состава композиционных гипсовых материалов с применением неорганических наполнителей - зольных микросфер, который образуется при сжигании угля на теплоэлектростанциях.

На основании проведенных лабораторных исследований разработаны композиционные составы для получения теплоизоляционных строительных изделий с низким объемным весом. Исследованы реологические свойства и физико-механические показатели растворных смесей и определены оптимальные составы композиционных гипсовых смесей для производства теплоизоляционных материалов с применением алюмосиликатных зольных микросфер.

**Ключевые слова:** минеральные вяжущие, наполнитель, алюмосиликатный микросфера, низкий объемный вес, суперпластификатор, композиционный состав, плотность, теплоизоляционные материалы

**Введение.** В рамках настоящего проекта рассматривается разработка состава композиционных облегченных тампонажных цементов, направленных на повышение качества крепления скважин и герметизацию их крепи. Особое внимание уделено месторождениям с низкими градиентами гидроразрыва, где требуется применение облегченных тампонажных растворов.

**Объекты и методы исследований.** Наиболее эффективным подходом к решению указанных проблем является использование специальных композиционных облегченных расширяющихся тампонажных материалов. Основная цель данной работы заключалась в изучении роли и механизмов действия модифицирующих добавок (расширяющих, облегчающих, армирующих и других) в составе тампонажных цементов, проведении комплекса исследований и совершенствовании рецептур облегченных тампонажных материалов. Для реализации данной цели были изучены различные наполнители и модифицирующие добавки, способные улучшить свойства тампонажных цементов, включая прочность, плотность и устойчивость к агрессивным средам.

Одним из ключевых компонентов, определяющих свойства цементных материалов, является клинкер - основной продукт обжига сырьевой смеси, используемый в производстве портландцементов. Минералогический состав клинкера оказывает значительное влияние на реологические и физико-механические свойства цементных смесей, что делает его изучение важным этапом в разработке облегченных тампонажных материалов [1].

**Результаты и их обсуждение.** Существует классификация клинкеров по

минералогическому составу. Если массовая доля  $C_3S$  превышает 60 %, клинкер называется алитовым; при массовой доле  $C_2S$  более 37 % - белитовым; при содержании  $C_3A$  свыше 13 % - алюминатным; а при массовой доле  $C_4AF$  более 5 % - алюмоферритным. Также выделяют комбинированные типы, такие как алито-алюминатные или белито-алюминатные клинкеры. Клинкеры, состав которых находится в пределах указанных ограничений, классифицируются как нормальные.

Для производства тампонажных цементов преимущественно используются алитовые и нормальные клинкеры. Однако для особых условий могут быть разработаны специальные составы, соответствующие специфическим требованиям [2].

Инертные минеральные добавки - добавки минерального происхождения, которые в обычных условиях лишь незначительно химически взаимодействуют с основным веществом портландцемента в процессе твердения. В качестве инертных минеральных добавок чаще других используют известняк и кварцевый песок. При значительном отклонении условий твердения от нормальных инертные добавки могут стать активными. Кварц, измельченный или в виде песка, становится активной добавкой при температурах выше 60 °С [3].

Для разработки составов композиционных облегченных тампонажных цементов в данной работе в качестве основного вяжущего был использован портландцемент марки М400, произведенный Навоийским цементным заводом, а в качестве микронаполнителя - микрокремнезем, кремнеземсодержащий техногенный отход производства АО «Узмедкомбинат» (г. Бекабад).

Вяжущими строительными веществами называют порошкообразные материалы, которые при смешивании с водой образуют пластичную удобообрабатываемую массу, затвердевающую со временем в прочное камневидное тело. В данной работе

гидравлическим вяжущим выступает Навоийский портландцемент марки М400 ДО, испытанный в соответствии с требованиями ГОСТ 10178-85. Химический и минералогический состав портландцемента представлен в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

**Химический состав портландцемента Навоийского цементного завода**

Содержание оксидов, масс. %								
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	ППП	Сумма
23,96	4,7	0,79	66,76	2,86	0,57	0,30	-	100,0

Таблица 2

**Минералогический состав цемента Навоийского цементного завода**

Цемент	Содержание минералов, масс., %			
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Цемент М400 Д 0	56,51	26,08	11,24	2,40

Таблица 3

**Физико-механические характеристики портландцемента Навоийского цементного завода**

№	Наименование параметров	Значение параметров цемента М400 ДО
1	Степень помола: остаток на сите № 008, %	6,4
2	Вода/вяжущее соотношение	0,32
3	Сроки схватывания, час-мин	2-25 4-50
	– начало схватывания – конец схватывания	
4	Прочность при сжатии, в возрасте 28 сут, МПа	49,5
5	Прочность при изгибе, 28 сут, МПа	6,7

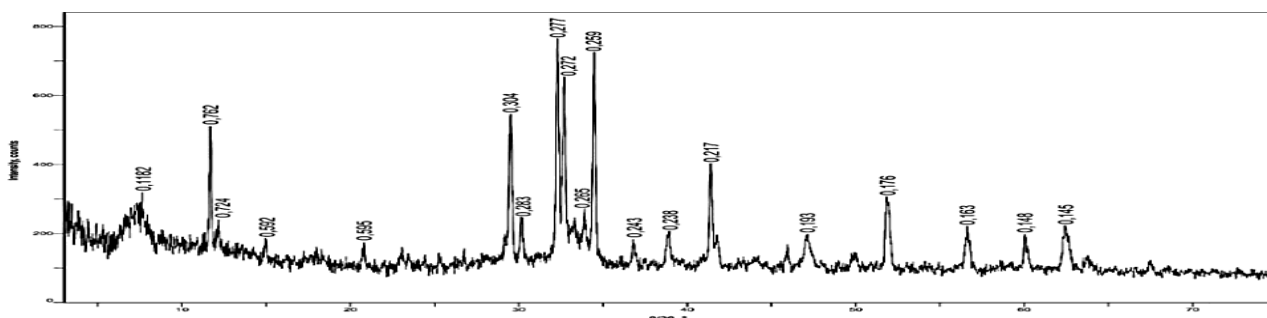


Рисунок 1 - Рентгенограмма портландцемента Навоийского цементного завода

В нефтегазовых районах со сложными геолого-техническими условиями часто возникают проблемы с качественным разобщением пластов. Анализ литературных данных [4] показывает, что число скважин, испытывающих осложнения после цементирования, остается значительным.

Одной из основных причин неудовлетворительного крепления скважин

может быть применение стандартного тампонажного портландцемента. Бездобавочный портландцемент часто оказывается неэффективным в сложных геолого-технических условиях и требует модификации для обеспечения надежной изоляции.

Таблица 4

**Физические характеристики микрокремнезема**

№	Наименование показателей	Значение показателей
1	Внешний вид	Ультрадисперсный материал темно-серого цвета
2	Влажность, % по массе не более	3
3	Массовая доля потери при прокаливании (п.п.), % не более	3
4	Массовая доля диоксида кремния (SiO <sub>2</sub> ) % не менее	85
5	Массовая доля сернистого ангидрита (SO <sub>3</sub> ) % не более	0,6
6	Масс.доля оксида магния (MgO), не более	3
7	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> , не менее	250

Примечание: насыпной вес в неуплотненном состоянии – 0,25 т/м<sup>3</sup>; в уплотненном состоянии – до 0,40-0,70 т/м<sup>3</sup>.

Согласно результатам исследований, проведённых аккредитованной лабораторией, химический состав микрокремнезема «Узмедкомбината» представлен в таблице 5.

Таблица 5

## Химический состав микрокремнезема «Узмедкомбината»

Содержание оксидов, масс %									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	C	П.п.п.
93,80	0,70	0,90	1,00	1,20	0,50	0,0	0,20	0,80	0,60

На рисунке 2 приведена дифрактограмма микрокремнезема, из которой видно, что основной фазой тонкодисперсного материала является SiO<sub>2</sub>

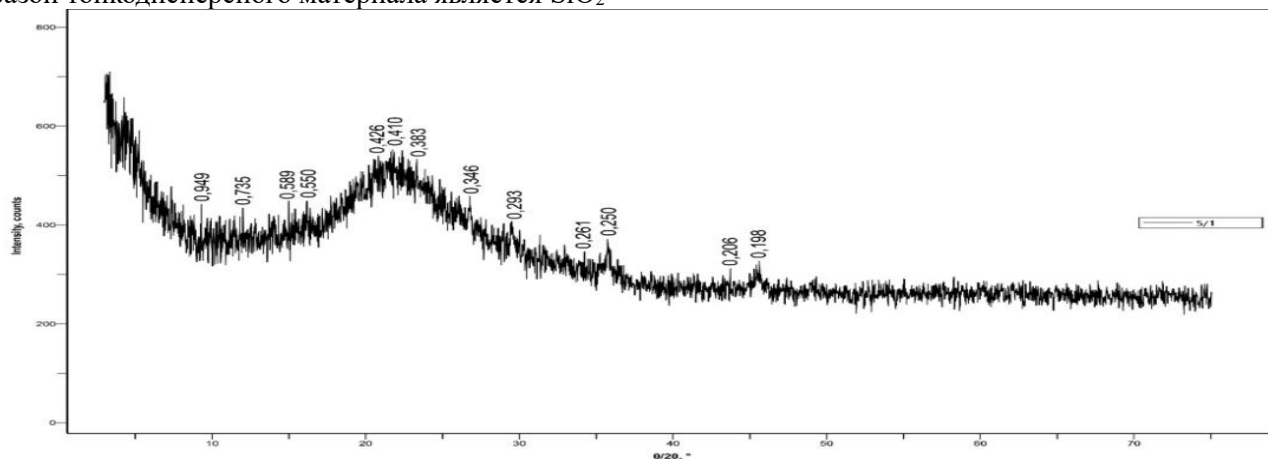


Рисунок 2 - Дифрактограмма микрокремнезема «Узмедкомбината»

На дифрактограмме микрокремнезема «Узмедкомбината» (рис. 2) основным компонентом материала выступает аморфный кремнезем (SiO<sub>2</sub>), что подтверждается характерным широким диффузным пиком в диапазоне  $2\theta \approx 20-30^\circ$ . Эти характеристики указывают на аморфное состояние вещества и подтверждают высокую пуццолановую активность микрокремнезема, что делает его эффективным компонентом для использования в составе композиционных тампонажных материалов.

Микрокремнезем представляет собой побочный продукт производства ферросплавов, состоящий из частиц активного оксида кремния сферической формы. Средний размер частиц микрокремнезёма составляет 0,05-0,1 мкм, что примерно в 100 раз меньше среднего размера частиц цемента. Благодаря высокой дисперсности и аморфному состоянию, микрокремнезем обладает значительной пуццолановой активностью и выступает эффективным микронаполнителем [6].

В бетонах микрокремнезем проявляет два ключевых эффекта: микронаполняющий и пуццолановый. Микронаполняющий эффект заключается в заполнении мельчайшими частицами микрокремнезёма пустот между зернами цемента, а также в создании центров кристаллизации, что способствует более равномерному твердению цементного камня.

Пуццолановый эффект обусловлен химическим взаимодействием микрокремнезёма с гидроксидом кальция,

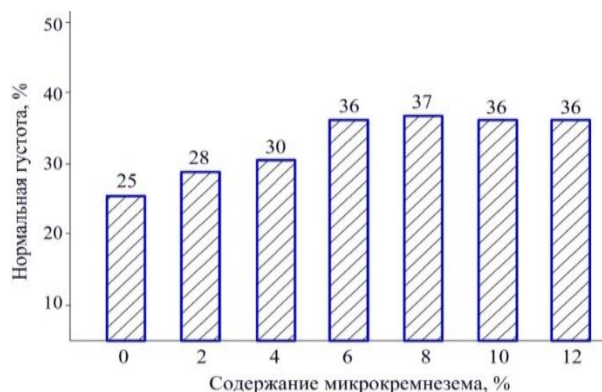
который выделяется в процессе гидратации цемента. В результате взаимодействия образуются прочные низкоосновные гидросиликаты кальция, что значительно улучшает свойства цементного камня. Использование микрокремнезёма способствует увеличению объёма гелевых пор и сокращению капиллярных пор, повышает плотность, водонепроницаемость и морозостойкость бетонов.

Применение микрокремнезёма целесообразно в комплексе с водоредуцирующими добавками, такими как суперпластификаторы (СП). Благодаря высокой дисперсности микрокремнезем поглощает значительное количество воды, что без применения СП может минимизировать положительный эффект активной минеральной добавки, а в некоторых случаях даже снижать прочностные характеристики бетона.

Суперпластификатор нового поколения «Полипласт СП-1», созданный на основе поликарбоксилатных эфиров, обеспечивает высокую подвижность и связность растворов смесей облегчённого тампонажного цемента при низких значениях водоцементного отношения, а также сохраняет их свойства на протяжении длительного времени. Для СП на основе поликарбоксилатов характерно наличие анионной основы и гидрофобного эффекта, обеспечивающего отталкивание частиц твёрдой фазы. Вид и длина основной цепи, а также длина и частота расположения боковых цепей варьируются у различных молекул СП, что

позволяет эффективно управлять процессами их адсорбции на зернах вяжущего.

В нефтегазовой промышленности республики актуальной задачей является разработка, внедрение и применение облегченных тампонажных цементных композиций с использованием тонкодисперсных техногенных отходов промышленности в качестве активных минеральных добавок. Такие добавки, в сочетании с различными химическими модификаторами, способствуют повышению реакционной способности тампонажных цементных растворов.



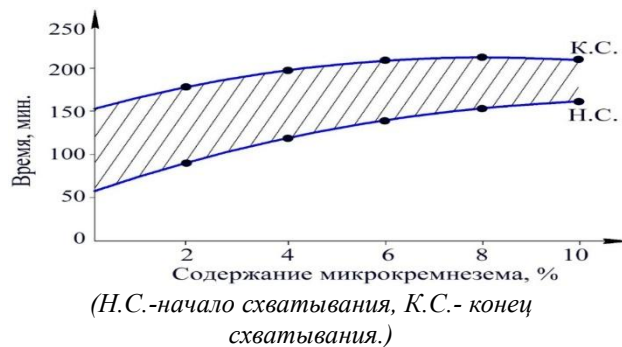
**Рисунок 3- Изменение нормальной плотности композиционных вяжущих для производства теплоизоляционных материалов от содержания микрокремнезема**

Известно, что сроки схватывания цементов зависят от нормальной плотности, тонкости помола и различных добавок. В связи с этим были проведены исследования по изучению влияния содержания микрокремнезема на сроки схватывания композиционных вяжущих, предназначенных для производства теплоизоляционных материалов.

Для определения сроков схватывания разработанных композиционных вяжущих был использован прибор «Вика». Результаты представлены на рисунке 4. Исследования показали, что с увеличением содержания микрокремнезема возрастает как начало, так и конец схватывания растворной смеси.

Установлено, что повышенная водопотребность композиционных вяжущих, вызванная увеличением содержания микрокремнезема, замедляет процесс гидратации, что приводит к удлинению сроков схватывания композиционной растворной смеси.

Для изучения влияния микрокремнезема на прочностные характеристики из разработанных композиционных вяжущих готовились стандартные образцы размером 4×4×16 см из теста нормальной плотности.



**Рисунок 4 - Влияние микрокремнезема на схватывание композиционных вяжущих**

Результаты исследований показали, что добавка микрокремнезема даже в количестве 2–5% способствует уплотнению структуры переходной зоны за счет заполнения свободных пространств. Это приводит к уменьшению размера кристаллов и упрочнению слабой зоны затвердевшей растворной смеси, а также повышает сцепление цементной матрицы.

Кроме того, пуццолановые реакции тонкодисперсного микрокремнезема оказывают химическое воздействие, способствуя дальнейшему повышению прочности и долговечности облегченного тампонажного цемента.

Изучение процесса твердения облегченного тампонажного цемента показало, что на протяжении первых 7 суток твердения композиционных тампонажных цементов микрокремнезем оказывает заметное влияние на прочностные свойства. Его взаимодействие с продуктами гидратации мономинералов цемента начинается на ранних стадиях твердения растворных смесей на основе композиционных вяжущих и завершается к 28 суткам.

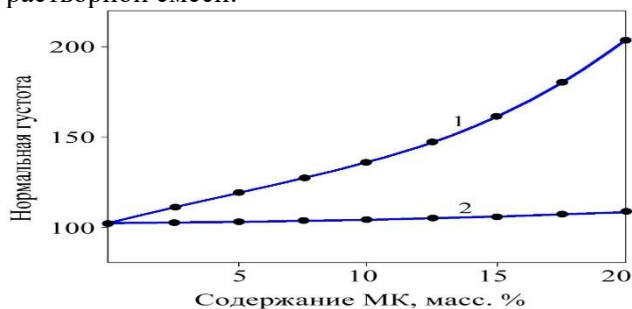
На основании проведенных исследований установлено, что введение микрокремнезема в состав цементной смеси и создание композиционных вяжущих оказывает положительное влияние на реологические свойства цементного теста, а также на объемный вес изделий, изготовленных на их основе.

Выявлено, что сферическая форма тонкодисперсных частиц микрокремнезема способствует формированию пористой структуры в процессе взаимодействия с газообразующим реагентом в заформованных изделиях. Тонкодисперсные частицы микрокремнезема заполняют объем между грубодисперсными частицами гидратных соединений цемента, что существенно снижает водоотделение из композиционной растворной смеси.

Применение цементно-микрокремнеземистых композиций в производстве теплоизоляционных материалов

позволяет получать изделия с объемным весом 300–500 кг/м<sup>3</sup>, обладающие низким коэффициентом теплопроводности и улучшенными теплоизоляционными характеристиками.

С целью снижения водопотребности и повышения текучести цементно-микрокремнеземистой растворной смеси в исследовании использовался суперпластификатор марки «Полипласт СП-1». Результаты исследований показали, что увеличение содержания микрокремнезема в смеси приводит к повышению растекаемости, тогда как добавление суперпластификатора способствует снижению нормальной густоты растворной смеси.



**Рис. 5 - Влияние содержания суперпластификатора на нормальную густоту цементно-микрокремнеземистой композиционной растворной смеси без суперпластификатора; 2- 0,75 % суперпластификатор СП-1**

Из рис. 5 видно, что с увеличением содержания микрокремнезема в композиции нормальная густота растворной смеси без суперпластификатора (кривая 1) значительно возрастает, достигая более 200% при содержании 20% микрокремнезема. Добавление 0,75% суперпластификатора СП-1 (кривая 2) позволяет существенно снизить нормальную густоту: при том же содержании микрокремнезема показатели снижаются до 150%, что улучшает технологичность и удобоукладываемость смеси.

**Заключение:** Изучение процесса твердения облегченных тампонажных цементов показало, что микрокремнезём положительно влияет на прочностные характеристики на всех стадиях твердения. Взаимодействие микрокремнезема с продуктами гидратации начинается на ранних этапах твердения и продолжается вплоть до 28 суток, обеспечивая значительное улучшение механических свойств. Проведённые лабораторные исследования показали, что разработанные составы цементно-микрокремнеземистой композиции обладают низкой плотностью и высокими прочностными характеристиками, что соответствует требованиям, предъявляемым к материалам, используемым в нефтегазовой промышленности для цементирования обсадных колонн.

## СПИСОК ИСПОЛЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Негматов С.С., Негматова К.С., Тулягонова В.С., Талипов Н.Х., Негматов Ж.Н, Пирматов Р.Х., Эшмуродов Б.Б. Нефт ва газ кудукларини бурғилаш жараёнида деворларини маҳкамлаш мақсадида микрокремнезём ва маҳаллий органиминерал ингредиентлар асосида энгил цементлаштирувчи кукунли композицион материалларни ишлаб чиқаришнинг долзарблиги ва уларнинг амалга ошириш усуллари. // Композиционные материалы. - Ташкент, 2024. №1, 250-253.
- Негматов С.С., Талипов Н.Х., Абед Н.С., Тулягонова В.С., Абдуллаев М.А., Пирматов Р.Х., Эшмуродов Б.Б., Умаров Ш.Ш. Исследование влияние микрокремнезём на свойства композиционных тампонажных материалов, применяющих в процессе бурения нефтегазовых скважин. // Композиционные материалы. - Ташкент, 2024 №2, 181-184.
- Negmatov S.S., Tolibov N.X. Application of fine-dispered silica wastes in the production of lightweight expansioncements. Internatsional multidisciplinary journal for. Research development - INDII, 2024. №11, 91-93.
- Талипов Н.Х., Абдуллаев М.А. Влияние микрокремнезёма на реологического свойства цементно микрокремнеземистой композиции для получения материалов ячеистой структуры. // Композиционные материалы. - Ташкент, 2024. №3, 212-214.
- Негматов С.С., Талипов Н.Х., Панжиев О.Х., Туляганова В.С., Пирматов Р.Х. Процесс расширение композиционных облегченных тампонажных материалов полученных с применением микрокремнезема. Материалы РНТК «Перспективы развития композиционных материалов». -Ташкент. 2024. -С. 117-118.
- Негматов С.С., Талипов Н.Х., Панжиев О.Х., Туляганова В.С., Пирматов Р.Х. Свойства композиционного облегченного тампонажного цемента содержащего микрокремнезема. Материалы РНТК «Перспективы развития композиционных материалов». -Ташкент. 2024. -С. 212-214.

<b>Yuldashev T.R., Turdiyev Sh.Sh., Mallayev Sh.O.</b> Tabiiy gazlarni mea va dea alkanolaminli eritmalarning kombinasiyalari yordamida nordon komponentlardan tozalash darajasining haroratga bog‘liqligini tadqiqotlash.. 199	
<b>Панжиев А.Х., Холлиева Ш.О.</b> Химического кинетика процесса получения цианмида кальция ..... 205	
<b>Жуманиязова Д.М., Закиров Б.С., Жаббиев Р.М., Жуманиязов М.Ж.</b> Госсипол смоласи асосида олинган кислотабардош зангга қарши қопламаларни минерал кислотали муҳитларда синаш натижалари.. 209	
<b>Turdiyev Sh.Sh., Raximov G‘.B., Ithomov O‘.O.</b> Issiqlik almashinish uskunalarni konstruksiyasini takomillashtirish orqali issiqlik almashinish samaradorligini oshirish ..... 214	
<b>Панжиев О.Х., Негматов С.С.</b> Физико-химического исследования легкого тампонажного композитного материала на основе микрокремнезема и местных органоминеральных ингредиентов ..... 219	
<b>Kamilova X.H., Abduraxmanova N.D., Bobojonova Sh.R.</b> Ayol harbiy xizmatchilar uchun forma kompozitsiyasi va dizaynini ishlab chiqish jarayonida antropometrik, fiziologik va kasbiy omillarni hisobga olishning metodik asoslari ..... 224	
<b>Кулдеев Е.И., Негматов С.С.</b> Создание растворов на основе техногенных отходов для укрепления трещиноватых поверхностей..... 227	

### 7. Вести из лаборатории

<b>Тожибоев Б.М.</b> Комплексный анализ результатов исследований и разработка состава для получения композиционных полимерных и лакокрасочных материалов и покрытий на их основе с пониженными внутренними напряжениями, высокими адгезионными и когезионными свойствами и высокой долговечностью ..... 234	
<b>Баймирзаев А.Р., Абдусалимова М.А.</b> Маҳаллийлаштирилган металл – композит материаллардан олинган подшипник ҳалқа деталларининг тажриба партиясини ишлаб чиқаришни ташкил этиш ..... 237	
<b>Эшкуллов Н.У., Талипов Н.Х.</b> Теплоизоляционные материалы на основе композиционных гипсовых вяжущих и органических заполнителей ..... 240	
<b>Ibragimova M.I., Amonov M.R., Ochilova N.R.</b> Paxta tolasi asosidagi matoni trietanolamin suvli eritmasi bilan aminlash jarayonini o‘rganish ..... 242	
<b>Максудова Н.А.</b> Основы нанотехнологии в механике ..... 244	
<b>Сатторов А.Р. Рахимов Х.Н.</b> Разработка углеводородорастворимого ингибитора «Sumono-Extra-M» для предотвращения явлений коррозионного воздействия на скважинное, промышленное, транспортное оборудование и трубопроводы ..... 247	
<b>Юсупов О.Г., Сайдуллаева К.А., Сайфиева П.О., Каюмова Ш.Р., Камолов Т.О.</b> Изучение возможности экстракция железа (II) олигомерными экстрагентами фенольного типа ..... 249	
<b>Абед Н.С., Ходжаева Д.Н., Рузиева Б.Ю., Шамсиева С.С.</b> Модификация связующих для производства огнестойких древесно-пластиковых и древесно-волоконистых плитных материалов ..... 252	
<b>Азимов А.И., Талипов Н.Х.</b> Снижение водопотребности малоклинкерных композиционных цементов... 254	
<b>Негматов С.С., Эрнӣзов Н.Б., Негматова К.С., Негматов Ж.Н., Бозоров А.Н., Субанова З.А., Каримов Э.С.</b> Исследование физико-химических и механических свойств композиционных сорбентов для извлечения благородных и редких металлов ..... 256	
<b>Абед Н.С., Икрамова М.Э., Бабаханова М.А., Шамсиева С.С.</b> Исследование влияния органоминеральных ингредиентов на физико-химические, механические и эксплуатационные свойства композиционных лакокрасочных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности ..... 258	
<b>Халимжанов Т.С.</b> Разработка эффективных составов композиционных фурано-эпоксидных полимерных материалов на основе местного сырья ..... 259	
<b>Абдуназаров Х.</b> Янги композицион ва нанокоспозицион материаллар ва амалиёт (Долзарб масалаларга бағишланган анжуман) ..... 261	
<b>Юбилей.</b> Ҳайитов Одилжон Ғафурович ..... 262	