

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

УДК 541.182.644

620.22:544.77(043.3)

**ПЕЧЕРСКИЙ
ГЕННАДИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ**

**ВОДОИЗОЛИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
НА ОСНОВЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ГЕЛЕЙ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности

05.16.09 – Материаловедение (химическая промышленность)

Минск, 2011

Работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого Национальной Академии наук Беларуси»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Кудина Е.Ф.
ведущий научный сотрудник
Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной Академии наук Беларуси»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Левицкий И.А.
заведующий кафедрой «Технологии стекла и керамики» Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

кандидат технических наук,
Алексеев А.А.
заведующий лабораторией «Техническая керамика и наноматериалы» Учреждения образования «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого»

Оппонирующая организация: Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта»

Защита диссертации состоится «20» июня 2011 г. в 14 часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при Учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220050, г. Минск, ул. Свердлова 13а, зал заседаний Ученого совета, ауд. 240, корп. 4, тел.: 227-63-54 (ученый секретарь), факс: 227-62-17;
e-mail: root@bstu.unibel.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УО «Белорусский государственный технологический университет»

Автореферат разослан «17» мая 2011 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций, к.т.н., доцент



О.Я. Толкач

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВГО – время гелеобразования;
 ρ – плотность;
рН – водородный показатель;
 δ – параметра растворимости;
ЖС – жидкое стекло;
УК – уксусная кислота;
ГЛ – глицерин;
АК – акриловая кислота;
АА – акриламид;
Т – температура;
РИР – ремонтно-изоляционные работы;
ИП – инициатор полимеризации;
 η – динамическая вязкость;
 τ – напряжение сдвига;
 $\Delta G_{\text{стр}}$ – энергия активации структурообразования;
F – прочность;
ИКС – инфракрасная спектроскопия;
ВИР – водоизоляционные работы;
ОПР – опытно-промышленные работы;
ТИ – техническая инструкция.

1444 ah

БІБЛІЯТЭКА

Беларускага дзяржаўнага
тэхналагічнага ўніверсітэта

ВВЕДЕНИЕ

Одним из ведущих направлений современного материаловедения является создание композиционных материалов для отраслей химической промышленности, которые обладают улучшенными характеристиками и многофункциональными возможностями. В последнее время возрос интерес к применению в данной области водных растворов щелочных силикатов (жидких стекол) благодаря их низкой стоимости и доступности, пожаробезопасности, нетоксичности и соответствии требованиям экологической безопасности.

В настоящее время все большее внимание исследователей привлекает возможность модифицирования растворов щелочных силикатов с целью получения гелей. Одним из методов формирования таких материалов с повышенными физико-механическими характеристиками является сочетание различных по природе компонентов с помощью эффективной технологии совмещения реагентов в растворе – золь-гель синтез.

Основными областями применения водоизолирующих гелей на основе водорастворимых щелочных силикатов на территории СНГ являются: гидроизоляция и антикоррозионная обработка подземных строительных конструкций, крепление грунта, выполнение ремонтно-изоляционных работ в нефтедобывающей промышленности, реставрация и консервация каменных фасадов. В этих областях к водоизолирующим композициям предъявляют строгие требования: возможность регулирования вязкости, плотности, времени гелеобразования композиций (ВГО) и прочности образующихся гелей; низкие значения коррозионной активности в отношении металлов и строительных материалов.

В связи с этим теоретические и экспериментальные исследования водоизолирующих гелей, формируемых методом золь-гель технологии из растворов щелочных силикатов, являются актуальными.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами), темами. Диссертационная работа выполнена в соответствии с программой НАН Беларуси по решению важнейших проблем в области естественных наук: гранты Национальной академии наук Беларуси для аспирантов на 2009–2010 гг.; ГППИ «Полимерные материалы и технологии» задание 1.02 «Разработка новых составов и технологий получения полимерных гибридных нанокомпозитов многофункционального назначения» 2006–2010 гг., № ГР 20066399; БРФФИ «Разработка принципов формирования наноструктурированных гибридных материалов, обладающих способностью к самовосстановлению» 2010-2012 гг., № Т10-105; хозяйственным договором № И 27/07 с РУП «Производственное объединение «Белоруснефть», БелНИПИнефть, 2007-2009 гг., № ГР 20071897.

Тема научных исследований соответствует «Перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2006–2010 годы», определенному Указом Президента Республики Беларусь от 17 мая 2005 г. № 512: раздел 3.1 «Физико-технические и физико-

химические основы процессов получения и использования наноструктурных материалов»; раздел 3.12 «Новые многофункциональные и специализированные материалы».

Цель и задачи исследования. Цель работы: разработать агрегативно-устойчивые органосиликатные композиции на основе водорастворимого щелочного силиката натрия и получить по золь-гель технологии гибридные гели для водоизоляции, обладающие повышенными эксплуатационными характеристиками.

Достижение поставленной цели связано с решением следующих задач:

1. На основании изучения физико-химических характеристик водных растворов реагентов (плотности ρ , pH, параметра растворимости δ) и реологических параметров совмещенных бинарных композиций определить номенклатуру химических реагентов, оказывающих структурирующее действие на водный раствор щелочного силиката натрия. На основании комплексной оценки полученных данных осуществить выбор модификаторов для получения агрегативно-устойчивых композиций;

2. Установить связь концентрационных соотношений исходных реагентов и условий формирования гелей с их структурой и свойствами, оптимизировать составы композиций и условия проведения золь-гель перехода для получения органосиликатных гелей с повышенными эксплуатационными характеристиками;

3. Исследовать структуру и эксплуатационные характеристики полученных гелей оптимального состава;

4. Провести модельные и опытно-промышленные испытания разработанных материалов;

5. Определить области рационального использования разработанных гелеобразующих композиций.

Объектом исследований являются органосиликатные композиции и гели, образующиеся на их основе.

Предметом исследования являются процессы, протекающие при фазовом переходе композиций, приводящие к образованию органосиликатных гелей с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Положения диссертации, выносимые на защиту.

– Впервые предложенная систематизация модификаторов водного раствора щелочного силиката натрия по времени гелеобразования композиций и прочности образующихся гелей, основанная на сопоставлении расчетных параметров растворимости исходных реагентов и энергий активации структурообразования бинарных растворов на основе жидкого стекла, позволяющая регулировать агрегативную устойчивость, время гелеобразования композиций и эксплуатационные характеристики образующихся гелей на стадии выбора реагентов.

– Результаты исследования влияния физико-химических свойств модификаторов на совместимость с водным раствором жидкого стекла и закономерности формирования органосиликатных гелей, заключающиеся в установлении двустадийности процесса структурообразования композиций, что позволило улучшить эксплуатационные характеристики разработанных водоизолирующих материалов (повысить время гелеобразования до 40% и прочность гелей

до 5 раз, уменьшить коррозионную активность до 40%) по сравнению с аналогами, и обеспечить новые свойства (эластичность, способность восстанавливать первоначальную форму и размер после механических воздействий).

– Оптимальное соотношение компонентов композиции ЖС/УК/ГЛ, обеспечивающее получение водоизолирующих составов низкой вязкости со временем гелеобразования до 120 мин. ($T = 60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$), низкими температурой замерзания ($T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$) и скоростью коррозии стали (до $0,02\text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$), повышенной прочностью образующихся гелей (до $14,5\text{ кПа}$), что позволило повысить эффективность водоизоляционных работ.

– Новые составы гелеобразующих композиций ЖС/АК/ $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и ЖС/АА/ $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с высокими значениями времени гелеобразования (до 210 мин. при $T = 60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в контакте с реакционно-способными компонентами (высокоминерализованной пластовой водой и карбонатной породой)), позволившие получить прочные (от 80 до 400 кПа) эластичные гели, предназначенные для повышения качества водоизоляционных работ.

– Способ испытаний прочности гелей методом пенетрации стержня с заданной площадью плоской торцевой поверхности на заданную глубину и устройство для его осуществления. Разработанное устройство и способ позволяют проводить испытания прочности как неэластичных, так и эластичных гелей в более широком по сравнению с аналогами диапазоне значений прочности (до 500 кПа).

– Результаты опытно-промышленной апробации разработанных материалов, подтверждающие эффективность и экономическую целесообразность их практического применения.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследований [1-3], планировании и проведении экспериментов [4-6], разработке новых составов органосиликатных водоизолирующих материалов [7-10, 19-23], анализе и обобщении полученных данных, подготовке публикаций, обсуждении результатов работы на международных и региональных конференциях [11-16, 19-23]. При непосредственном участии автора проведены модельные и промысловые испытания разработанной гелеобразующей композиции на месторождениях РУП «Производственное объединение «Белоруснефть».

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследований были доложены и обсуждены на следующих научно-технических конференциях: Всеукраинская конференция молодых ученых «Наноматериалы в химии, биологии и медицине» (Киев, 2007); I Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина.» (Минск, 2008); 29-я международная конференция и выставка «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2009); 6-я Московская Международная конференция «Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (Москва, 2009); Международная научно-техническая конференция «Поликомтриб-2009» (Гомель, 2009); VII Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии (Баку, 2009);

8 Международная научно-техническая конференция «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 2009); XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010); 30-я Юбилейная международная конференция и выставка «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2010); 10th International Conference «Research and Development in Mechanical Industry» RaDMI 2010 (Donji Milanovac, Serbia, 2010).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты исследований и разработок опубликованы в 23 печатных работах, включающих: 8 статей в научных журналах, 5 статей в сборниках материалов конференций, 5 тезисов, 2 патента Республики Беларусь, 1 патент РФ, 1 заявка на получение патента Республики Беларусь, 1 заявка на получение патента РФ. Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, составляет 9,70 авторского листа, общий объем остальных публикаций – 2,55.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных библиографических источников и приложений. Общий объем работы составляет 139 страниц, в том числе 17 таблиц на 8 страницах, 40 рисунков на 16 страницах, 7 приложений на 18 страницах, списка использованных библиографических источников из 216 наименований на 16 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность создания гелеобразующих органосиликатных композиций, сформулированы цель и задачи исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту, показана научная значимость диссертационной работы, а также личный вклад соискателя и апробация результатов работы.

В первой главе проведен обзор и анализ областей применения современных материалов на основе водорастворимых щелочных силикатов. Сделаны выводы о том, что возрастающий интерес к материалам этого класса обусловлен ценным сочетанием таких качеств, как доступность и низкая стоимость исходного сырья, экологическая чистота производства и применения, негорючесть и отсутствие токсичности. Проанализированы тенденции рынка щелочных силикатов и перспективные области применения материалов на их основе.

Показано, что наиболее перспективной областью использования водоизолирующих материалов на основе щелочных силикатов является нефтедобывающая промышленность. Это связано с тем, что большое количество нефтяных месторождений в странах СНГ входит в позднюю стадию эксплуатации, характеризующуюся высокой обводненностью добываемой продукции. Огромные объемы закачиваемой в скважины и добываемой воды приводят к большим затратам на ее подготовку и утилизацию, что снижает рентабельность добычи нефти. Дальнейшее развитие нефтедобычи в условиях ухудшения качества запа-

сов и роста обводненности добываемой нефти требует применения новых эффективных технологий и материалов для ограничения водопритока к добывающим скважинам. Проведен анализ применения водорастворимых силикатов в составе водоизолирующих материалов. Сделан вывод, что разработка новых водоизолирующих материалов в настоящее время востребована и является перспективным направлением на несколько ближайших десятилетий.

На основании результатов анализа сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приведены методы исследований, даны характеристики приборов, оборудования, установок и обоснование выбора материалов, использованных при проведении исследований.

Основой для создания композиций служил дешевый и широко распространенный водный раствор щелочного силиката натрия (жидкое натриевое стекло (ЖС) марки А ГОСТ 13078) с силикатным модулем 2,6.

В качестве модификаторов использовали:

- водные растворы предельных и непредельных органических кислот – акриловой (АК), янтарной, малеиновой, уксусной (УК) и щавелевой;
- неорганических кислот – серной, соляной, ортофосфорной;
- спиртов – глицерин (ГЛ), ПВС;
- азотсодержащих соединений – карбамида, сульфата аммония, акриламида (АА), тиомочевины, анилина, ϵ -капролактама, гидрофосфата аммония;
- неорганических солей – дигидрофосфата и гидрофосфата калия;
- перекисных соединений – пероксида водорода, персульфата калия, персульфата аммония.

Все используемые материалы соответствуют действующим ГОСТам и ТУ.

Для оценки структурирующего действия модификаторов и прогнозирования совместимости их с водным раствором ЖС рассчитывали параметр растворимости δ с помощью констант молекулярного притяжения.

Реологические характеристики совмещенных композиций изучали методом реометрии с использованием ротационного вискозиметра «САР 200+» (Brookfield, США). На основании результатов реологических исследований рассчитывали энергию активации структурообразования ΔG_{cmp} ЖС.

Для систематизации реагентов по «силе» структурирующего действия на раствор ЖС (влияние на время гелеобразования композиций и прочность образованных гелей) использовали расчетные и полученные экспериментально значения плотности ρ и рН растворов химических реагентов, параметра растворимости δ и энергии активации структурообразования ΔG_{cmp} ЖС, определяя их значимость методом кластерного анализа (пакет программ Statistica 6.0).

Реагенты совмещали при $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в определенных соотношениях и последовательности. Для осуществления процесса золь-гель перехода раствор термообработывали при $T = (60-70)^\circ\text{C}$ в течение 2-5 часов.

Исследование молекулярных структур растворов исходных реагентов и совмещенных композиций (при $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$), а также гелей, образующихся при

$T = (60-70) \text{ }^\circ\text{C}$, проводили методом ИК Фурье-спектроскопии на спектрометре Nicolet 5700 (Fluke Networks Inc., США).

Временем гелеобразования считали время, по истечении которого композиция теряла текучесть. Прочность полученных гелей измеряли через 24 часа после их образования методом пенетрации на устройстве, разработанном ИММС НАН Беларуси совместно с БелГУТ (решение на выдачу патента РФ от 30.11.2010), по оригинальному способу: ПМИ «Методика испытаний прочности гелеобразных продуктов» №004-2010. Композиции испытывали на коррозионную активность по отношению к металлу согласно ГОСТ 9.080, определение показателей коррозии и оценку результатов испытаний проводили в соответствии с ГОСТ 9.908.

Исследование влияния гелеобразующих композиций на прочность минеральных строительных материалов (зависимости деформации от давления при сжатии образцов до и после взаимодействия с гелеобразующими композициями в течение 7 и 14 суток при $T = (70 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$) проводили на испытательной машине INSTRON 5567 (США) по ГОСТ 10180 при скорости сжатия 10 мм/мин. Испытания проводили на образцах с размерами $15 \times 10 \times 10$ мм, количество образцов для каждого испытания – не менее 5. Адгезионную прочность соединений материал-гель-материал определяли на испытательной машине INSTRON 5567. Исследование водопоглощающей способности материалов выполняли по ГОСТ 26589 на образцах с размерами $(50 \times 50) \pm 1$ мм.

Для исследования структуры органосиликатных гелей использовали метод оптической микроскопии (микроскоп NU 2, Carl Zeiss, Jena, Германия).

Модельные испытания водоизолирующей способности гелеобразующих композиций выполняли в лаборатории ограничения водопритока БелНИПИ-нефть на насыпных моделях карбонатного пласта.

Опытно-промысловые испытания выполнены на месторождениях РУП «Производственное объединение «Белоруснефть».

Для математической обработки полученных данных использовали пакет программ Statistica 6.0.

Третья глава посвящена изучению влияния физико-химических характеристик исходных реагентов и их соотношения на агрегативную устойчивость, процессы структурообразования композиций и прочность образующихся гелей.

Для оценки структурирующего действия модификаторов и прогнозирования совместимости их с водным раствором ЖС рассчитывали параметр растворимости δ с помощью констант молекулярного притяжения.

Для композиций с мольным соотношением реагентов силикат натрия/модификатор = 1,0/0,2 экспериментально определены зависимости динамической вязкости от напряжения сдвига при 25, 50 и 75 $^\circ\text{C}$, затем при постоянных значениях напряжения сдвига – зависимости вязкости от обратной температуры. По результатам реологических исследований проведен расчет энергий активации структурообразования $\Delta G_{\text{стр}} \text{ ЖС}$.

Применив для обработки полученных данных кластерный анализ, совокупность используемых реагентов разбили на группы в зависимости от «силы» их

структурирующего действия на раствор ЖС (влияние на время гелеобразования композиций и прочность образованных гелей) (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики и систематизация модифицирующих реагентов по «силе» структурирующего действия на раствор щелочного силиката натрия

Реагент	Формула	pH 0,2 М р-ра	ρ , г/см ³	δ , Дж ^{1/2} /см ^{3/2}
Щелочной силикат натрия	$(2,9\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O})_n$	11,9	1,076	138,1
Группа 1: Не оказывают структурирующего действия (гель не образуется)				
Глицерин	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2(\text{OH})$	5,9	1,260	148,1
ПВС	$[-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})-]_n$	6,9	1,009	92,0
Группа 2: Слабое структурирующее действие (ВГО \geq 60 мин., F \leq 10 кПа)				
Мочевина	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{-C=O}$	7,4	1,035	66,1
Акриламид	$\text{CH}_2=\text{CH-CONH}_2$	7,1	1,002	57,3
Тиомочевина	$(\text{H}_2\text{N})_2\text{-C=S}$	6,7	1,011	54,4
ϵ -капролактан	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ONH}$	7,9	1,060	50,6
Перекись водорода	H_2O_2	3,9	1,003	47,7
Персульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	6,3	1,028	46,0
Дигидрофосфат калия	KH_2PO_4	4,6	1,068	42,7
Акриловая кислота	$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$	3,5	1,038	41,0
Персульфат калия	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	5,5	1,030	40,2
Группа 3: Сильное структурирующее действие (ВГО \leq 60 мин., F \geq 10 кПа)				
Янтарная кислота	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	2,3	1,013	39,7
Серная кислота	H_2SO_4	1,0	1,060	37,2
Соляная кислота	HCl	1,1	1,048	36,8
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	1,0	1,072	36,4
Малеиновая кислота	HOOC-CH=CH-COOH	1,9	1,034	36,4
Щавелевая кислота	HOOC-COOH	1,5	1,032	35,6
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	2,3	1,040	35,6

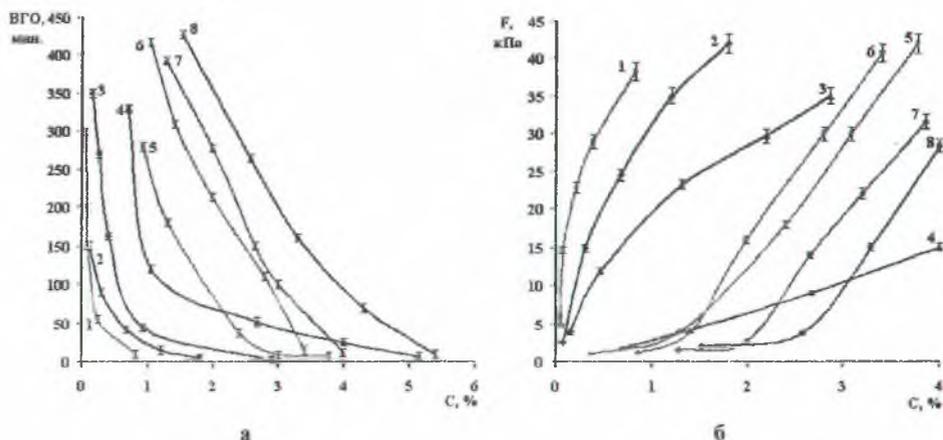
При модифицировании раствора ЖС выбор реагентов осуществляли с учетом разработанной систематизации по следующей упрощенной схеме:

- для повышения прочности образующихся гелей использовали реагенты из группы, оказывающей сильное структурирующее действие на раствор ЖС;
- для увеличения ВГО совмещенных композиций и придания гелям специфических характеристик (эластичности, упругости, способности к восстановлению формы после механических воздействий) – реагенты, оказывающие слабое структурирующее действие или не оказывающие его.

Выбор структурирующего реагента осуществляли с учетом возможности достижения максимально высокой прочности образующихся гелей (20–25 кПа) одновременно с обеспечением широкого интервала ВГО (150–250 мин.) растворов совмещенных композиций (рисунок 1).

Использованные кислоты по критерию pK_a располагаются в ряд: HCl ($\text{pK}_a = -7$) > H_2SO_4 (-3) > HOOC-COOH (1,27) > HOOC-CH=CH-COOH (1,92) > H_3PO_4 (2,12) > $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (4,21) > $\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$ (4,25) > CH_3COOH

(4,75). Установлено, что для получения агрегатно-устойчивых растворов композиций с регулируемым ВГО, информация о силе кислоты (величине pK_a) не является достаточной.



1 – серная, 2 – соляная, 3 – ортофосфорная, 4 – янтарная, 5 – уксусная,
6 – щавелевая, 7 – малеиновая, 8 – акриловая
Рисунок 1 – Зависимость ВГО при 70 °С (а) и прочности гелей (б) от концентрации
кислоты в композиции ЖС/Кислота

Оптимальным по критерию расширения интервала времени гелеобразования является использование органических кислот, однако эффективные концентрации органических кислот от 2 до 8 раз превышают концентрацию неорганических кислот, необходимых для гелеобразования смеси компонентов в течение 150-200 минут при $T = (60-70)^\circ\text{C}$. Анализ прочности получаемых гелей показал, что использование органических кислот не позволяет получать гели, которые характеризуются высокой прочностью и одновременно высокими значениями ВГО композиций.

Установлено, что оптимальными структурирующими реагентами ЖС, для получения агрегативно-устойчивых композиций с контролируемым временем гелеобразования (до 200 мин.) и высокой прочностью (до 43 кПа) являются неорганические кислоты и уксусная кислота. Показано, что уменьшение концентрации кислот приводит к увеличению ВГО, но при этом происходит снижение прочности образующихся гелей из-за недостатка структурирующего агента.

Учитывая эксплуатационные требования к гелеобразующим композициям (высокая прочность сформированного геля с ВГО совмещенной композиции более 1,5-2 ч) и экспериментально установленную закономерность (снижение ВГО композиции и повышение прочности гелей с увеличением концентрации структурирующего реагента), для дальнейшего исследования были выбраны неорганические кислоты: серная, соляная, ортофосфорная и органическая кислота – уксусная.

Исследования показали, что повышение деформационно-прочностных характеристик гелей на основе бинарных композиций ЖС/Кислота путем изменения соотношения компонентов невозможно. Для достижения этой цели необходимо введение новых ингредиентов со специфическими свойствами.

Базовая композиция ЖС/УК.

Для получения первой базовой гелеобразующей композиции использовали сильный структурирующий реагент из 3 группы – УК. Исследования показали, что возможность получения геля состава ЖС/УК с высокими значениями прочности ограничивается низкими значениями ВГО. Для расширения интервала времени гелеобразования в состав ввели реагент, не оказывающий структурирующее действие на раствор ЖС – трехатомный спирт глицерин.

Установлено, что оптимальными концентрациями ГЛ, с точки зрения максимального увеличения ВГО композиций и прочности гелей, является 10,0-11,0 мас.%. Дальнейшее повышение концентрации ГЛ ведет к снижению прочности и повышению стоимости образующихся гелей.

Испытания на морозоустойчивость разработанных композиций показали, что введение глицерина позволяет расширить диапазон замерзания до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, что позволяет использовать водные растворы композиции ЖС/УК/ГЛ при более низких температурах эксплуатации.

Базовые композиции ЖС/АК и ЖС/АА.

Для получения композиций и гелей с повышенными эксплуатационными характеристиками были использованы непердельная карбоновая кислота – акриловая ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) и акриламид ($\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$). Они относятся к группе реагентов, оказывающих слабое структурирующее действие на раствор ЖС, хорошо смешиваются с водой, при повышении температуры и наличии инициаторов полимеризации (ИП) образуют полиакриловую кислоту или полиакриламид. Инициатор полимеризации выбирали с учетом химических свойств, доступности, низкой стоимости, технологичности применения.

Установлено, что при концентрации ИП 1-2 мас.% достигаются максимальные значения ВГО и прочности гелей, при превышении оптимальной концентрации ИП происходит резкое снижение этих показателей.

В результате проведенных исследований была разработана композиция ЖС/АК/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, на базе которой возможно получение композиций с удовлетворительными показателями ВГО (140 мин.) и прочности гелей (до 13 кПа).

При определении времени гелеобразования было установлено, что в ходе экспозиции композиции ЖС/АК/ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ на воздухе при $T = (70\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ вначале происходит потеря текучести системы, а через 1-3 ч – структурообразование (появление эластичности, упругости и повышение прочности). По-видимому, это связано с тем, что процесс структурообразования протекает в две стадии: 1) дегидратация и полимеризация ЖС в результате взаимодействия его с кислотами; 2) полимеризация АК в присутствии ИП. С учетом этого было сделано предположение, что для расширения интервала текучести и дальнейшего увеличения прочности гелей необходимо снизить скорость процесса гелеобразования ЖС. Этого удалось добиться снижением рН композиций. Предложено в качестве регуляторов рН использовать добавки неорганических кислот.

Для дальнейших исследований выбрана композиция ЖС/АК/К₂С₂О₈/Н₃РО₄ как наиболее полно удовлетворяющая требованиям к реагентам для проведения водоизоляционных работ по совокупности параметров: ВГО ~ 300 мин., прочность гелей ~ 400 кПа, скорость коррозии стали не более 0,27 г/(м²·ч).

Применение АА вместо АК, благодаря низкой стоимости и высоким значениям рН водных растворов, позволило снизить стоимость и коррозионную активность гелеобразующих композиций.

В таблице 2 приведены показатели свойств гелей оптимального состава, полученных на основе композиции ЖС/АА/ К₂С₂О₈/Н₃РО₄.

Таблица 2 – Свойства гелеобразующих композиций и гелей

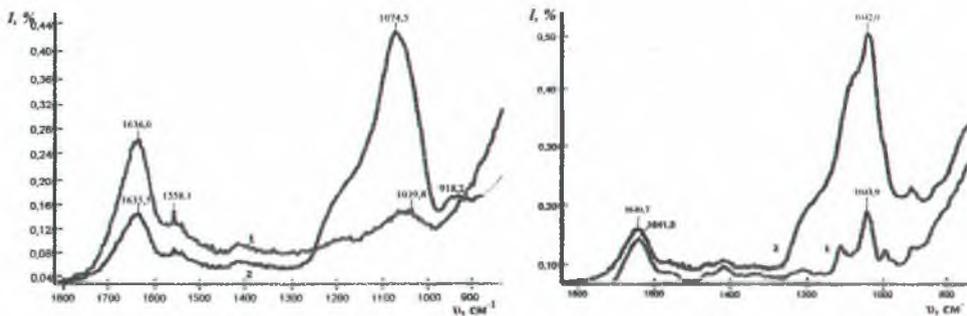
Компоненты системы				ВГО, мин.	F, кПа	Эластичность, способность к самовосстановлению
ЖС	АА	Н ₃ РО ₄	К ₂ С ₂ О ₈			
+	+	-	-	Гель не образуется		
+	+	+	-	30-90	3,6-17,3	-
+	+	-	+	45-60	3,6-5,2	+
+	+	+	+	90-300	до 80,0	+

Установлено, что получить эластичные гели, способные к восстановлению формы после снятия нагрузки, возможно только при использовании АА совместно с К₂С₂О₈. Однако при отсутствии в составе Н₃РО₄, структурирующей ЖС, прочность получаемых гелей оказывается низкой (3,6-5,2 кПа). Оптимизированная по этим показателям композиция обладает следующими параметрами: ВГО – до 300 мин., прочность гелей – до 80 кПа, скорость коррозии стали 0,11-0,14 г/(м²·ч) при T = (25±2) °С. Исследование стабильности гелеобразующих композиций показало, что совмещенные композиции остаются агрегативно устойчивыми и сохраняют исходные свойства при стандартных условиях хранения в течение 14 суток. При экспозиции на воздухе при T = 70 °С в объеме композиции протекает равномерное образование органосиликатного эластичного геля. Образующийся гель восстанавливает форму после механических воздействий. Испытания коррозионной активности композиций показали, возможность применять такие гелеобразующие составы в контакте с металлическими деталями оборудования без добавления ингибиторов коррозии.

На разработанные гелеобразующие водоизолирующие композиции получен патент РФ и поданы патентные заявки РФ и РФ.

В четвертой главе рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при совмещении исходных реагентов в растворе и в процессе фазового перехода композиций в гели.

Нагревание композиции ЖС/УК при T = (60±2) °С в течение 2 часов приводит к образованию в системе цепей с мостиковыми связями Si–O–Si разной длины, что подтверждается появлением в ИК-спектрах композиции (рисунок 2, а) новой интенсивной полосы поглощения с максимумом при 1074,5 см⁻¹, обусловленной внутренними колебаниями атомов в тетраэдрах [SiO₄]⁴⁻, и полосы малой интенсивности с пиком 918,2 см⁻¹, отвечающей колебаниям атомов в немостиковых Si–O-связях.



а) 1) (ЖС/УК)_ж ($T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$); 2) (ЖС/УК)_{тв} ($T = (60 \pm 2)^\circ\text{C}$);
 б) 1) (ЖС/УК/ГЛ)_ж ($T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$); 2) (ЖС/УК/ГЛ)_{тв} ($T = (60 \pm 2)^\circ\text{C}$)

Рисунок 2 – ИК-спектры композиций

Введение ГЛ в систему ЖС/УК приводит к образованию водородных связей и связей между тетраэдрами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, что подтверждается изменением формы и смещением интенсивной полосы в области $900\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ в сторону более низких частот на $\Delta\nu = 30\text{ см}^{-1}$. Одновременно происходит уменьшение количества немостикового кислорода, что связано с увеличением длины кремнекислородной цепи и переходом системы в более сложное структурное состояние, что подтверждается изменением формы полосы, отвечающей колебаниям атомов в немостиковых связях Si–O в области $900\text{--}970\text{ см}^{-1}$ на спектре композиции ЖС/УК/ГЛ.

На ИК-спектре геля, полученного из композиции ЖС/ H_3PO_4 /АК/ИП отмечено исчезновение полос, отвечающих колебаниям атомов связей $\text{C}=\text{C}$, что свидетельствует о завершении процесса полимеризации органического компонента и отсутствии в системе мономера акриловой кислоты. На ИК-спектре геля, полученного из композиции ЖС/АА/ H_3PO_4 /ИП, также отсутствуют полосы поглощения, обусловленные колебаниями групп $\text{C}=\text{C}$, что свидетельствует об окончании процесса полимеризации АА.

Изучение процессов, протекающих в совмещенных гелеобразующих композициях, методом ИК-спектроскопии показало, что в результате кислотно-основного взаимодействия ЖС с кислотами происходит формирование кремнекислородного каркаса. В композициях ЖС/АК/ H_3PO_4 / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и ЖС/АА/ H_3PO_4 / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ одновременно с этим процессом протекает процесс полимеризации АК или АА с образованием полиакриловой кислоты или полиакриламида.

Микроструктурные исследования, показали, что гели, полученные из композиций оптимизированного состава, имеют однородную структуру (рисунок 3, в-д), в отличие от гелей, полученных из композиций ЖС/Кислота (рисунок 3 а,б), обладающих неоднородными свойствами по объему.

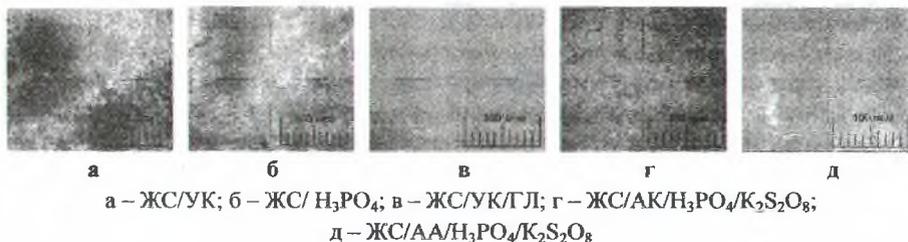


Рисунок 3 – Микрофотографии гелей, полученных из композиций

При проведении водоизоляционных работ наиболее распространенными материалами, с которыми происходит непосредственный контакт образующегося геля, являются металлическая арматура и минеральные строительные материалы – цементные смеси, кирпич. С целью изучения влияния гелеобразующих составов и образующихся гелей на строительные материалы, определяли разрушающее напряжение при сжатии образцов материалов после циклического нагрева в исследуемых гелеобразующих составах в течение 7 и 14 суток. Полученные результаты были сопоставлены с параметрами широко применяемого кремнийорганического изоляционного материала АКОР-БН102 (Россия).

Установлено, что разработанные гелеобразующие композиции не оказывают разрушающего действия на строительные материалы и способствуют их упрочнению. Показано, что при контакте строительных материалов с гелеобразующими композициями происходит упрочнение цемента тампонажного до 2,6 раз, красного кирпича – до 2,0 раз, силикатного кирпича – до 1,2 раза, цемента кладочного – до 1,3 раза по сравнению с материалом АКОР-БН102.

Установлено, что образующиеся гели не уступают силиконовому герметику по адгезионной прочности в соединении с полимерными материалами, но имеют лучшую адгезию к алюминию (на 53-73 %), титану (до 27 %) и дереву (до 24 %).

Коррозионная активность разработанных гелеобразующих композиций по отношению к стали 08КП при $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$ не превышает значений, свойственных аналогу АКОР-БН102 (таблица 3). Наименее коррозионноактивны составы, в которых в качестве модификаторов использованы УК и АА. Что обусловлено высокими значениями pH готовых композиций ЖС/АА/Н₃РО₄/К₂С₂О₈ (11,6), ЖС/УК/ГЛ (11,2), в отличие от низких показателей pH АКОР-БН102 (3,0) и ЖС/АК/Н₃РО₄/К₂С₂О₈ (5,5).

Таблица 3 – Результаты коррозионных испытаний гелеобразующих композиций

Состав	Скорость коррозии стали при $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$, г/(м ² ·ч)
АКОР-БН102	0,35-0,42
ЖС/АК/Н ₃ РО ₄ /К ₂ С ₂ О ₈	0,29-0,37
ЖС/АА/Н ₃ РО ₄ /К ₂ С ₂ О ₈	0,15-0,24
ЖС/УК/ГЛ	0,02-0,04

Сочетание высокой адгезии разработанных составов и низкой коррозионной активности по отношению к металлам дает возможность использования их в качестве герметизирующих материалов металлических конструкций.

Разработанные гели обладают высокой водопоглощающей способностью. После полного высушивания образцы гелей восстанавливают первоначальную форму, эластичные свойства и водопоглощающую способность, сохраняя эту способность до 10 циклов высушивания-насыщения. Такое свойство органосиликатных материалов существенно повышает эффективность проведения ремонтно-изоляционных работ при обводнении добывающих скважин в нефтегазодобывающей промышленности, при проведении гидроизоляции подземных сооружений (тоннелей, магистральных трубопроводов и т.д.).

В пятой главе приведены сравнительные характеристики разработанных гелеобразующих композиций и лучших аналогов. Рассмотрены технологические особенности изготовления гелеобразующей композиции ЖС/АК/Н₃РО₄/К₂С₂О₈ в промышленных условиях на стандартном оборудовании. Приведены результаты модельных и опытно-промышленных испытаний ее водоизолирующей способности.

В качестве аналога для гелеобразующей композиции ЖС/УК/ГЛ выбран наиболее близкий по свойствам и назначению состав для ограничения водопритока в скважину (патент РФ 2078919) (таблица 4).

Таблица 4 – Сравнительная характеристика композиций

Наименование показателя	Разработанная композиция ЖС/УК/ГЛ (патент РБ № 13374)	Аналог* (патент РФ №2078919)
ВГО при T = 60 °С, мин.	170	120
F, кПа	32,8	9,8
T замерзания, °С	-10	-2

* – состав: водорастворимый неорганический сульфат – 3-16 %; водорастворимое соединение кремния – 0,1-3 %; вода – остальное

Анализ приведенных данных показывает, что разработанная гелеобразующая композиция ЖС/УК/ГЛ не уступает аналогу и обладает большими значениями времени гелеобразования (на 42 %) и прочности образующихся гелей (в 3 раза), температура замерзания на 8 °С ниже, чем у аналога, что позволяет использовать композицию ЖС/УК/ГЛ при более низких температурах.

Для составов ЖС/АК/Н₃РО₄/К₂С₂О₈ и ЖС/АА/Н₃РО₄/К₂С₂О₈ аналогом выбран кремнийорганический изоляционный материал АКОР-БН102 (Россия) (ТУ 2458-001-01172772) (таблица 5).

Низкая стоимость композиции ЖС/АК/Н₃РО₄/К₂С₂О₈ по сравнению с АКОР-БН102, высокие эластичность, упругость, прочность и водоизолирующая способность образующегося геля позволяют значительно повысить эффективность водоизоляционных работ. Благодаря высокой эластичности и прочности получаемых гелей, гелеобразующую композицию можно применять при нефтедобыче для проведения водоизоляционных работ в условиях с большим градиентом

давления пластовых вод, где применение стандартных водоизолирующих материалов неэффективно.

Таблица 5 – Сравнительная характеристика разработанных составов

Наименование показателя	ЖС/АК/Н ₃ РО ₄ /К ₂ С ₂ О ₈ (патент РБ №14084)	ЖС/АА/Н ₃ РО ₄ /К ₂ С ₂ О ₈ (патентная заявка РБ №а2009 1299)	Аналог: АКОР-БН 102 (ТУ 2458-001-01172772)
Плотность при $T = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, г/см ³	1,040	1,030	0,980-1,100
рН	4,5-5,0	11,4-11,6	1,5-3,0
Вязкость динамическая при $T = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, мПа·с	2±0,06	2±0,06	30±0,06
ВГО при $T = (70 \pm 2) ^\circ\text{C}$, мин.	210±5	150±5	до 300
Скорость коррозии стали при $T = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, г/(м ² ·ч)	0,27±0,001	0,05±0,001	0,58±0,001
Механическая прочность геля, кПа	400,0	80,0	87,0
Наличие эластичности	+	+	-
Стоимость 1 м ³ состава, по ценам на 1.06.2010 г., \$	236	100	565

Учитывая высокие эксплуатационные характеристики и низкую стоимость по сравнению с аналогом, для проведения модельных и опытно-промышленных испытаний выбрана гелеобразующая композиция ЖС/АК/Н₃РО₄/К₂С₂О₈. Для нее разработаны ТУ ВУ 400084698.225-2009 «Композиция тампонажная» и ТИ №59-2009 «Процесс изготовления композиции тампонажной ТУ ВУ 400084698.225-2009».

Результаты испытаний гелеобразующей композиции ЖС/АК/Н₃РО₄/К₂С₂О₈ на двух моделях карбонатного пласта показали, что она при пластовой температуре образует прочный тампонажный материал (максимальный градиент давления на насыпной модели пласта составил 1,5 МПа/м), обладающий высокой водоизолирующей способностью, о чем свидетельствует двухкратное снижение проницаемости модели пласта.

Для проведения опытно-промышленных испытаний разработанной композиции ЖС/АК/Н₃РО₄/К₂С₂О₈ совместно с сотрудниками РУП «Производственное объединение» Белоруснефть» Белорусский научно-исследовательский и проектный институт нефти (БелНИПИнефть) разработана, согласована и утверждена «Программа опытно-промышленных испытаний композиции тампонажной на основе жидкого стекла и акриловой кислоты для целей ограничения водопритока».

На скважинах 102S₂ Вишанского месторождения, 71S₂ и 152S₂ Осташковичского месторождения РУП «Производственное объединение «Белоруснефть»

проведены три операции по закачке разработанной гелеобразующей композиции общим объемом 30 т.

Экономический эффект от использования гелеобразующей композиции за счет импортозамещения используемого реагента АКОР-БН102 (Россия) составляет 147 млн. бел. руб./год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что сопоставление расчетных параметров растворимости δ исходных компонентов, значений энергий активации структурообразования ΔG_{cmp} ЖС и pH совмещаемых растворов, позволяет прогнозировать агрегативную устойчивость композиций и эксплуатационные характеристики образующихся гелей [2, 6, 12, 14]. Установлено, что наиболее эффективными структурирующими реагентами ЖС, для получения агрегативно-устойчивых композиций с контролируемым временем гелеобразования (до 200 мин.) и повышенной прочностью (до 43 кПа) являются неорганические кислоты и уксусная кислота. Показано, что уменьшение концентрации кислот приводит к увеличению времени гелеобразования, но обуславливает снижение прочности образующихся гелей из-за недостатка структурирующего агента [1, 4, 5, 9, 15]. Разработаны базовые гелеобразующие композиции ЖС/УК/ГЛ, ЖС/АК/ $K_2S_2O_8$ / H_3PO_4 , ЖС/АА/ $K_2S_2O_8$ / H_3PO_4 , проведена оптимизация их составов, позволившая увеличить время гелеобразования со 150 до 210 мин. и прочность образующихся эластичных гелей с 32,8 до 400,0 кПа. На оптимизированные составы композиций получены патенты РБ №13374, №14084 и РФ №2397195, подана патентная заявка РБ [3, 5–8, 10, 11, 19, 20, 22, 23].

2. В результате изучения методом ИК-спектроскопии физико-химических процессов, протекающих в совмещенных композициях при фазовом переходе, установлено, что процесс гелеобразования протекает в две стадии. Кислотно-основное взаимодействие ЖС с кислотами (первая стадия) обуславливает формирование кремнекислородного каркаса. В композициях ЖС/АК/ H_3PO_4 / $K_2S_2O_8$ и ЖС/АА/ H_3PO_4 / $K_2S_2O_8$ одновременно с его формированием протекает процесс полимеризации органической фазы (вторая стадия). В результате образуется гель, который сочетает свойства органической фазы, придающей гелю высокую эластичность, упругость и способность восстанавливать форму после механических воздействий и свойства кремнекислородного каркаса, который равномерно упрочняет гель во всем объеме, повышая механические свойства [5–7, 10].

3. Установлено, что коррозионная активность разработанных композиций по отношению к стали ниже значений аналога (АКОР-БН102) на 17-94 %. Наиболее низкими значениями коррозионной активности обладают составы с использованием в качестве модификаторов УК и АА, вследствие высоких значений pH готовых композиций [3, 8–10, 12, 16].

4. Показано, что разработанные гелеобразующие композиции не оказывают разрушающего действия на минеральные строительные материалы. При контакте с ними происходит упрочнение: цемента тампонажного до 2,6 раз, красного кирпича – до 2,0 раз, силикатного кирпича – до 1,2 раза, цемента кладочного

– до 1,3 раза по сравнению с действием аналога (АКОР-БН102). Показано, что образующиеся гели не уступают силиконовому герметику по адгезионной прочности соединений с полимерными материалами и превышают значения его адгезии к алюминию (на 53-73 %), титану (на 22-27 %) и дереву (до 24 %). Получаемые гели обладают высокой водопоглощающей способностью, после полного высушивания гели способны восстанавливать первоначальную форму, эластичные свойства и водопоглощающую способность до 10 циклов [3, 6, 8–13, 16–18].

5. Предложены оптимальные параметры технологического процесса приготовления гелеобразующей композиции ЖС/АК/Н₃РО₄/К₂С₂О₈ в промышленных условиях на стандартном оборудовании. Разработаны ТУ ВУ 400084698.225-2009 «Композиция тампонажная» и ТИ №59-2009 «Процесс изготовления композиции тампонажной ТУ ВУ 400084698.225-2009». В результате модельных испытаний установлено, что при пластовой температуре в модели пласта образуется прочный тампонажный материал (максимальный градиент давления на насыпной модели составил 1,5 МПа/м), обладающий высокой водоизолирующей способностью, о чем свидетельствует максимальное двукратное снижение проницаемости модели пласта [5, 6, 8, 16, 22, 23]. Для проведения опытно-промышленных испытаний разработана и утверждена «Программа опытно-промышленных испытаний композиции тампонажной на основе жидкого стекла и акриловой кислоты для целей ограничения водопритока».

6. Проведены три операции с закачкой разработанной гелеобразующей композиции общим объемом 30 т на скважинах 102S₂ Вишанского месторождения, 71S₂ и 152S₂ Осташковичского месторождения РУП «Производственное объединение «Белоруснефть». Экономический эффект от использования гелеобразующей композиции за счет импортозамещения используемого реагента АКОР-БН102 (Россия) составляет 147 млн. бел. руб./год.

Рекомендации по практическому использованию результатов диссертации.

Разработанные гелеобразующие водоизолирующие композиции на основе водорастворимого щелочного силиката натрия предназначены для применения в нефтедобывающей и строительной отраслях. Могут быть использованы нефтедобывающими и строительными предприятиями при проведении водоизоляционных работ.



СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых журналах согласно перечня ВАК

1. Неверов, А.С. Влияние состава среды на гелеобразование в системах $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ / А.С. Неверов, Е.Ф. Кудина, Д.А. Власенко, Г.Г. Печерский // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2008. – Т.13, №3. – С.82–86.

2. Кудина, Е.Ф. Изучение влияния параметра растворимости реагентов на свойства органосиликатных систем / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, О.А. Ермолович, Н.С. Полещук, Е.В. Гартман // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-техн. наук.* – 2008. – №4. – С.77–81.

3. Кудина, Е.Ф. Гелеобразующая композиция на основе жидкого стекла для ограничения водопитока в скважины / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, О.А. Ермолович, А.В. Макаревич, В.В. Гулевич // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2009. – №2. – С.125–130.

4. Неверов, А.С. Влияние полимерных добавок на гелеобразование в системах $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--HCl--H}_2\text{O}$ / А.С. Неверов, Е.Ф. Кудина, Д.А. Власенко, Г.Г. Печерский // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2009. – Т.14, №2. – С.77–81.

5. Печерский, Г.Г. Получение высокоэластичных гелей из растворов щелочных силикатов / Г.Г. Печерский // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2009. – Т.14, №4. – С.88–93.

6. Кудина, Е.Ф. Исследования и разработка гелеобразных составов на основе жидкого стекла / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, О.А. Ермолович // *Журнал прикладной химии.* – 2009. – Т.82, выпуск 12. – С.1963–1970.

7. Кудина, Е.Ф. Особенности формирования гелей в системах на основе щелочных силикатов / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, О.А. Ермолович // *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук.* – 2010. – №1. – С.30–34.

8. Кудина, Е.Ф. Гелеобразующие технологии и материалы водоизоляционного назначения для нефтедобывающей промышленности (обзор) / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, В.М. Шаповалов // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2010. – Т.15, №4. – С.30–38.

Статьи в научных сборниках и материалах конференций

9. Кудина, Е.Ф. Получение и свойства гелеобразующих нанокompозитов / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, Н.С. Полещук // *Материалы Восьмой ежегодной международной Промышленной конференции «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях», п. Славское, Карпаты, 11-15 февраля 2008 г. / Киев, УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2008. – С. 10–15.*

10. Кудина, Е.Ф. Исследование возможности применения акриламида для придания эластичности силикатным гелям / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, О.А. Ермолович, Н.С. Полещук // *Композиционные материалы в промышленности: Материалы Двадцать третьей международной конференции и выставки,*

Ялта, 1-5 июня, 2009 г. / Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2009. – С. 26–29.

11. Кудина, Е.Ф. Композиционные самовосстанавливающиеся материалы многофункционального назначения на основе растворов щелочных силикатов / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский // Материалы 6-й Московской Международной конференции «Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов. 21-24 апреля, Москва, 2009 г. / МГУ им. М. В. Ломоносова; редкол.: [и др.] – Москва, 2009. – С. 56–58.

12. Development of self-restoring gel-like polyfunctional materials : proceedings 10th International Conference Research and Development in Mechanical Industry «RaDMI 2010», Donji Milanovac, Serbia, 16–19 september 2010 г. / SaTCIP, Predrag V. Dašić, Jovan Dašić. – Vrnjačka Banja, Serbia, 2010. – P. 294–299.

13. Кудина, Е.Ф. Исследование адгезионных и водопоглощающих характеристик водоизоляционных материалов на основе силиката натрия / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский // Композиционные материалы в промышленности: Материалы тридцатой Юбилейной международной конференции «Композиционные материалы в промышленности», Ялта-Киев, 7 – 11 июня 2010 г. / Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология». 2010. – С. 23–25.

Тезисы докладов

14. Кудина, Е.Ф. Получение эластичных наноструктурированных гелей на основе щелочесиликатных прекурсоров / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский // Материалы Первой международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина», Минск 22-25 апреля 2008 г. / редкол: П.А. Витязь [и др.] – Минск, «Белорусская наука», 2008. – С. 621.

15. Печерский, Г.Г. Получение высокоэластичных гелей из растворов щелочных силикатов / Г.Г. Печерский // Полимерные композиты и трибология «Поликомтриб-2009»: тезисы докладов междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 22-25 июня 2009 г. / Ин-т механики металлополимерных систем; редкол.: В.Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2009. – С. 177–178.

16. Кудина, Е.Ф. Разработка гелеобразующих композиций для ограничения водопритока в добывающие скважины / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, О.А. Ермолович // Тезисы докладов VII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию института нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, 29 сентября – 2 октября 2009 г. / Ин-т нефтехимических процессов НАН Азербайджана. – Баку, 2009. – С. 278–279.

17. Кудина, Е.Ф. Многофункциональные гибридные органосиликатные составы для защиты бетонных сооружений / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский // XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям, Санкт-Петербург, 25 – 27 апреля 2010 г. / Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 35–36.

18. Кудина, Е.Ф. Наноструктурированные гелеобразные материалы на основе водорастворимого щелочного силиката натрия / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский // Тезисы II Международной научной конференции «НАНО-2010», Киев, 19 – 22 октября 2010 г. / редкол.: А.П. Шпак [и др.]. – Киев, 2010. – С. 830.

Патенты и заявки на изобретения

19. Гелеобразующие составы для ограничения водопритока в скважину: пат. 13374 Респ. Беларусь, МПК (2009) С 09К 8/50, Е 21В 33/138 / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, О.А. Ермолович, Е.В. Гартман, Н.С. Полешук ; заявитель ИММС НАНБ. – № а 20080390; заявл. 31.03.08 ; опубл. 30.06.2010 // Официальный бюл. / Нац. центр интеллектуальной собственности. – 2010. – № 3. – С. 89–90.

20. Гелеобразующие составы для ограничения водопритока в скважину: пат. 2397195 Российской Федерации, МПК С 09К 8/575 (2006.01) / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, О.А. Ермолович, Е.В. Гартман, Н.С. Полешук ; заявитель ИММС НАНБ. – № 2009101573; заявл. 19.01.09. опубл. 20.08.2010 // Официальный бюл. – 2010. – № 23.

21. Способ определения прочности гелеобразных продуктов: заявка на получение патента Российской Федерации, G 01 N 3/02 / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, А.С. Неверов, Ю.А. Воробьев; заявитель ИММС НАНБ. – № 2009101574; заявл. 19.01.09. Решение на выдачу патента от 30.11.2010.

22. Гелеобразующий состав для ограничения притока вод в скважину: пат. 14084 Респ. Беларусь, МПК Е 21 В 33/138, С09К 8/42 / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, О.А. Ермолович, А.В. Макаревич, В.В. Гулевич, Н.А. Демяненко; заявители ИММС НАНБ и РУП «ПО «Белоруснефть». – № а 20090084; заявл. 26.01.09; опубл. 28.02.2011 // Официальный бюл. / Нац. центр интеллектуальной собственности. – 2011. – № 1. – С. 106–107.

23. Гелеобразующий состав для ограничения водопритока в скважину: заявка на получение патента Респ. Беларусь, МПК Е 21 В 33/138; С09К 8/42 / Е.Ф. Кудина, Г.Г. Печерский, В.М. Шаповалов; заявитель ИММС НАНБ. – № а 20091299; заявл. 08.09.09.

РЭЗІЮМЭ

Пячэрскі Генадзій Генадзьевіч Водаізаляцыйныя кампазіцыйныя матэрыялы на аснове арганасілікатных гелей

Ключавыя словы: водарастваральны шчолачны сілікат натрыю, гелеўтварэнне, золь-гель тэхналогія, арганасілікатны гель, час гелеўтварэння, трываласць, водаізаляцыя.

Аб'ект і прадмет даследавання: арганасілікатныя кампазіцыі і гелі, якія ўтвараюцца ў выніку золь-гель пераходу; працэсы, якія працякаюць пры фазавым пераходзе кампазіцый.

Мэта работы: распрацаваць агрэгатыўна-ўстойлівыя арганасілікатныя кампазіцыі на аснове воднага раствору шчолачнага сіліката натрыю і атрымаць па золь-гель тэхналогіі гібрыдныя водаізаляцыйныя гелі з павышанымі эксплуатацыйнымі характарыстыкамі.

Метады даследаванняў: ратацыйная вісказіметрыя, аптычная і электронная растравая мікраскапія, ІЧ-спектраскапія, стандартныя метады вызначэння фізіка-механічных характарыстык кампазіцыйных матэрыялаў.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Вызначаны крытэрыі для сістэматызацыі мадыфікатараў воднага раствора шчолачнага сіліката натрыю па працягласці гелеўтварэння і трываласці атрыманых гелей. Устаноўлена, што працэс утварэння геля працякае ў дзве стадыі: фарміраванне крэмнійкіслароднага каркаса (першая стадыя); полімерызацыя арганічнай фазы (другая стадыя). У першыню атрыманы эластычныя гелі на аснове водных раствораў шчолачнага сіліката натрыю, мадыфікаваных арганічнымі рэагентамі.

Устаноўлена, што каразійная актыўнасць распрацаваных кампазіцый у дачыненні да сталі ніжэй значэнняў аналага (АКОР-БН102) на 17-94 %. Паказана, што распрацаваныя кампазіцыі не аказваюць кантактнага разбураючага дзеяння на мінеральныя будаўнічыя матэрыялы, а спрыяюць іх умацаванню (да 2,6 разоў). Атрыманыя гелі маюць высокую водаізаліруючую здольнасць (пранікальнасць мадэлі пласта ў параўнанні з першапачатковым значэннем знізілася ў 121 разоў, градыент ціску навялічыўся ў параўнанні з першапачатковым значэннем у 112 разоў).

Прапанаваны алтымальныя параметры тэхналагічнага працэсу прыгатавання раствора гелеўтвараючых кампазіцый у прамысловых умовах на стандартным абсталяванні. Распрацавана тэхнічная дакументацыя (ТУ, ТІ, праграма доследна-прамысловых выпрабаванняў). Праведзены доследна-прамысловыя выпрабаванні з запампоўкай распрацаванай кампазіцыі агульным аб'ёмам 30 т на свідравінах РУП «Вытворчае аб'яднанне «Беларуснафта». Распрацаван спосаб выпрабаванняў трываласці геляў і прыстасаванне дзеля яго ажыццяўлення.

Галіна выкарыстання распрацовак. Распрацаваныя водаізаліруючыя кампазіцыі на аснове водарастваральнага шчолачнага сіліката натрыю прызначаны для выкарыстання ў нафтаздабывальнай і будаўнічай галінах.

РЕЗЮМЕ

ПЕЧЕРСКИЙ Геннадий Геннадьевич Водоизолирующие композиционные материалы на основе органосиликатных гелей

Ключевые слова: водорастворимый щелочной силикат натрия, гелеобразующая композиция, гелеобразование, золь-гель технология, органосиликатный гель, время гелеобразования, прочность, водоизоляция.

Объект и предмет исследования: органосиликатные композиции и гели, образующиеся в результате реакции золь-гель перехода; процессы, протекающие при фазовом переходе в композициях.

Цель работы: разработать агрегативно-устойчивые органосиликатные композиции на основе водорастворимого щелочного силиката натрия и получить по золь-гель технологии гибридные гели для водоизоляции, обладающие повышенными эксплуатационными характеристиками.

Методы исследования: ротационная вискозиметрия, оптическая и растровая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, стандартные методы определения физико-механических характеристик композитных материалов.

Полученные результаты и их новизна. Определены критерии для систематизации модификаторов водного раствора щелочного силиката натрия по времени гелеобразования и прочности образующихся гелей. Установлена двустадийность процесса структурообразования композиций на основе модифицированного раствора щелочного силиката натрия. Впервые получены эластичные гели на основе водных растворов жидкого стекла, модифицированного органическими реагентами.

Установлено, что коррозионная активность разработанных композиций по отношению к стали ниже значений аналога (АКОР-БН102) на 17-94 %. Показано, что разработанные гелеобразующие композиции не оказывают контактного разрушающего действия на минеральные строительные материалы, а способствуют их упрочнению (до 2,6 раз). Получаемые гели обладают высокой водоизолирующей способностью (проницаемость модели пласта по сравнению с начальным значением снизилась в 121 раз, градиент давления увеличился по сравнению с исходным значением в 112 раз).

Предложены оптимальные параметры технологического процесса приготовления раствора гелеобразующих композиций в промышленных условиях на стандартном оборудовании. Разработана техническая документация (ТУ, ТИ, программа опытно-промышленных испытаний). Проведены опытно-промышленные испытания с закачкой разработанной гелеобразующей композиции общим объемом 30 т на скважинах РУП «Производственное объединение «Белоруснефть». Разработан способ испытаний прочности гелей и устройство для его осуществления.

Область применения разработок. Разработанные водоизолирующие композиции предназначены для применения в нефтедобывающей и строительной отраслях.

SUMMARY

Pechersky Gennady Gennad'evich **Water insulating composite materials based of organosilikate gels**

Keywords: water-soluble alkaline sodium silicate *натрия*, gel-forming composition, gel-formation, sol-gel technology, organosilikate gel, gel-formation time, strength, insulating.

Object and subject of research: organosilikate compositions and gels, forming the results of reaction sol-gel transition; process proceeding at phase transition of compositions.

Aim of the work is developing aggregation steady organosilikate compositions and receives on sol-gel technology volume homogeneous water insulating gels with perfect service characteristics.

Methods of investigation: rotational viscosimeter, optical and raster electronic microscopy, IR-spectroscopy, weight method of corrosion tests, standard methods of definition of physicochemical characteristics of composite materials.

The obtained results and their novelty. The criteria for systematization of water solution of alkaline sodium silicate modifiers has been defined according to gel-formation time and strength of formed gels. The results of investigations have shown that process of gel-formation proceeds in two stages: formation silicon-oxygen skeleton as a result of the acid-base interaction of alkaline sodium silicate with acids (the first stage); polymerization of the organic phase (the second stage). The elastic gels on the base of water solutions of the liquid glass modified by organic reagents has been received for the first time.

It has been established that corrosion activity of the developed compositions in relation to a steel below values of analog (AKOP-BH102) on 17-94 %. It is shown that developed gel-forming compositions don't render contact destroying action on mineral building materials, and promote their hardening (to 2,6 times). The developed gels possess high water insulating ability (permeability of model of a layer in comparison with initial value has decreased in 121 times, the pressure gradient has increased in comparison with a reference value in 112 times).

Optimum parameters of technological process of preparation of solution gel-forming compositions in trade conditions on the standard equipment are offered. The engineering specifications are developed (specifications, the technical instruction, the program of skilled-trade tests). Skilled-trade tests with injection developed gel-forming compositions in total amount 30 t on chinks Republic Unitary Enterprise «Production association "Belorusneft" are conducted. The technique of tests of durability gel-forming products and the device for its realization has been developed.

Application field. The developed water insulating compositions on the basis of water-soluble alkaline sodium silicate are intended for application in oil-producing and construction industries.

Научное издание

ПЕЧЕРСКИЙ Геннадий Геннадьевич

**Водоизолирующие композиционные материалы
на основе органосиликатных гелей**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук по специальности
05.16.09 – Материаловедение (химическая промышленность)

Подписано в печать 12.05.2011 г. Формат бумаги 60×84 1/16.
Бумага офсетная №1. Гарнитура Таймс. Напечатано на ризографе.
Усл. Печ. Л. 1,4. Тираж 60 экз. Зак. № 07-11.

ИММС НАНБ, 246050, г. Гомель, ул. Кирова 32А
Лицензия №02330/0494358 от 16.03.09