

6  
A-59

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ  
СТЕПЕНЕЙ ПРИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ИМЕНИ АКАДЕМИКА Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВА

---

На правах рукописи

Г. С. АСРАТЯН

КОМПЛЕКСНОЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН АРМЕНИИ  
И РАЗРАБОТКА НА ИХ ОСНОВЕ ПРОМЫВОЧНЫХ  
ЖИДКОСТЕЙ, ОТБЕЛИВАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ  
И КАТАЛИЗАТОРОВ

По специальности № 05340—  
технология неорганических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

БАКУ—1971

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ  
СТЕПЕНЕЙ ПРИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ИНСТИТУТЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
ИМЕНИ АКАДЕМИКА Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВА

---

На правах рукописи

Г. С. АСРАТЯН

КОМПЛЕКСНОЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН АРМЕНИИ  
И РАЗРАБОТКА НА ИХ ОСНОВЕ ПРОМЫВОЧНЫХ  
ЖИДКОСТЕЙ, ОТБЕЛИВАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ  
И КАТАЛИЗАТОРОВ

По специальности № 05340—  
технология неорганических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук



БАКУ - 1971

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Ереванского зооветеринарного института и в отделе физико-химической механики дисперсных систем Института коллоидной химии и химии воды АН УССР.

Научные консультанты:

Лауреат Государственной премии УССР, академик АН УССР, доктор химических наук, профессор Ф. Д. Овчаренко.

Лауреат Государственной премии УССР, доктор химических наук, профессор Н. Н. Круглицкий.

Официальные оппоненты:

Лауреат Государственных премий СССР и УССР, доктор технических наук, профессор С. П. Ничипоренко.

Доктор технических наук, профессор А. К. Мискарли.

Доктор химических наук, профессор З. Г. Зульфугаров.

Ведущее предприятие — химический факультет Киевского политехнического института.

Автореферат разослан «18» *октября* 1971 года.

Защита состоится « » 1971 г. на заседа-

нии Объединенного Совета по присуждению ученых степеней при Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефте-химических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева, в актовом зале института по адресу: Баку—25, ул. Тельнова, 34, ИНХП АН Азерб. ССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХП АН Азерб. ССР.

Ученый секретарь ИНХП  
АН Азерб. ССР

Г. П. ДЕГТЯРЕВ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем в современной коллоидно-химической науке является проблема изучения свойств твердых фаз, их взаимодействия с различными дисперсионными средами и создание физико-химических принципов образования дисперсных структур как основы ряда материалов и систем, в том числе промывочных жидкостей, отбеливающих веществ, адсорбентов, катализаторов и др. Наиболее удачными примерами дисперсных структур являются глины и глинистые минералы, обладающие рядом замечательных показателей — способностью к ионному обмену, набуханием, гидрофильностью, адсорбцией и проявляющих в суспензиях хорошо выраженные упруго-пластично-вязкие и тиксотропные свойства.

За последние годы советскими исследователями П. А. Ребиндером, А. В. Думанским, М. П. Воларовичем, Б. В. Дерягиным, Ф. Д. Овчаренко, Г. В. Куколевым, С. П. Ничипоренко, М. Е. Шишиашвили, Р. И. Шищенко, В. Т. Быковым, Н. Н. Круглицким, З. Г. Зульфугаровым, А. К. Мискарли и многими другими в этом направлении достигнуты значительные успехи и развиты наиболее современные представления о свойствах различного рода образований и регулировании их структурно-механических и эксплуатационных свойств применительно к требованиям тех или иных технологических процессов. Тем не менее многие вопросы из этой области остаются до сих пор не до конца решенными, спорными и неречивыми.

Так, например, нельзя считать окончательно выясненным вопрос состава и структуры ряда глинистых минералов, в частности, монтмориллонитов; нет четкого представления о

строении, природе поверхности и пористой структуре глин в зависимости от состава и кристаллохимических особенностей их породообразующего минерала; много еще неясных представлений, связанных с различного рода воздействиями на глины, в результате которых они приобретают те или иные специфические свойства; мало изучено поведение глинистого компонента в нефтеэмульсионных системах, в отбеливаемых и катализируемых смесях; наконец, имеется много неразрешенных задач по взаимосвязи и взаимообусловленности между особенностями строения и поверхностной активностью того или иного типа глин, с одной стороны, их физико-химическими, а равно и технологическими свойствами, генезисом и условиями образования—с другой.

Все эти аспекты, несомненно, имеют большое теоретическое значение для геологии, геохимии, химии силикатов и ряда технологических процессов переработки и использования глинистого сырья, а их разрешение возможно лишь на основе обобщения большого количества экспериментальных фактов, которые необходимо накапливать и обобщать в процессе изучения глин и глинистых минералов.

Кроме того, исследование глин и систем на их основе представляет также важный практический интерес. Это особенно относится к монтмориллонитовым глинам, доля которых неуклонно возрастает в общем балансе практического применения глинистого сырья.

Основными потребителями монтмориллонита являются нефте-газо-добывающая, нефтеперерабатывающая, металлургическая, машиностроительная, масложировая, фармацевтическая промышленности и сельское хозяйство. В этих отраслях народного воспроизводства он используется для изготовления буровых растворов, адсорбентов, катализаторов, в качестве связующих добавок, наполнителей, носителей разнообразных веществ и т. д.

Дальнейшее неуклонное расширение и развитие перечисленных выше отраслей народного хозяйства, безусловно, предопределяет постоянный рост потребления глинистого сы-

рья. Несомненно также, что наряду с этим будут непрерывно усовершенствоваться методы, изыскиваться новые области и более рациональные пути использования глин для достижения максимального экономического эффекта.

Наряду с изложенным, перед учеными стоит задача поиска новых месторождений высококачественных глин, особенно в районах дислокации промышленных объектов-потребителей и разработка научных принципов их комплексного изучения и использования в разнообразных сферах материального производства.

Нами в конце сороковых годов было открыто саригюхское месторождение высококачественных Na-бентонитов. По запасам оно оказалось крупнейшим в Советском Союзе, а его полезное ископаемое (глины) обладает требуемым комплексом коллоидно-химических и механических свойств, содержит незначительное количество примесей, хорошо активируется кислотой, в результате чего проявляет достаточно высокую адсорбционную и отбеливающую способность.

Открытие этой весьма перспективной для ряда отраслей промышленности глинистой сырьевой базы, а также наличие на территории Армении ряда других месторождений монтмориллонитов, изучение которых может внести существенный вклад в дело рационального использования минеральных ресурсов республики, побудило нас заняться их более подробным исследованием и наметить основные перспективы использования таковых в различных областях промышленности и новой техники.

В связи с изложенным нами поставлены для разрешения следующие основные задачи: изучить минералогический и фазовый состав глин, кристалло-химическую структуру и индивидуальные особенности их главного породообразующего минерала монтмориллонита; исследовать основные физико-химические свойства принятых для изучения глин в связи с составом и структурой входящих основных глинистых минералов.

Исходя из кристаллохимических особенностей каждого глинистого минерала и проявляемых им физико-химических и структурно-механических свойств обосновать наиболее рациональные и экономически эффективные направления его применения.

Выяснить влияние кислотной активации на изменение структуры и физико-химических свойств глинистого минерала с целью разработки метода направленного регулирования его адсорбционных показателей применительно к технологии получения продуктов требуемого качества.

Применением современного метода физико-химической механики исследовать водные дисперсии глин в широком интервале изменения концентрации глинистой фазы с целью: а) выяснения зависимости показателей упруго-пластично-вязких свойств суспензий от особенностей строения и состава глинистого компонента, и б) обоснованной оценки каждой глины как сырья для приготовления промывочной жидкости и в конечном итоге — создания основ управления механическими (деформационными) показателями минеральных дисперсий на основе глин монтмориллонитового типа.

Подробно изучить поведение и механизм образования водных дисперсий наиболее качественных глин в присутствии различных добавок, разработать научно обоснованные методы регулирования свойств минерализованных и утяжеленных систем обработкой ПАВ и нефтью с целью получения высококачественных промывочных жидкостей, необходимых для бурения скважин в осложненных условиях.

На основании общей физико-химической и структурно-сорбционной характеристики изученных глин разработать оптимальные условия получения отбеливающих и контактных материалов, отвечающих современным требованиям промышленности и пригодных для очистки жиров, растительных и минеральных масел и в крекинге нефтепродуктов.

Постановка данной работы не претендует на полноту разрешения изложенных задач, тем не менее ее осуществление позволило установить определенные новые физико-хими-

ческие закономерности между важнейшими свойствами глин, составом и структурой их основного минерала; в известной мере предвидеть возможные перспективы их применения, а в некоторых случаях — наметить пути направленного регулирования их показателей.

Наконец, эта работа является первой попыткой в рамках возможного дать обобщающую физико-химическую и химико-технологическую характеристику монтмориллонитов ряда важнейших месторождений республики в зависимости от особенностей слагающего их породообразующего минерала.

Диссертация изложена на 426 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков, 99 таблиц и состоит из 7 глав, в конце которых приведены литературные источники советских (716 названий) и зарубежных (117 названий) авторов.

**Первая глава** посвящена обзору современного состояния исследования и использования монтмориллонитовых глин. Рассмотрены общие представления о глинах и глинистых минералах и более подробно изложены взгляды на особенности состава и кристалло-химического строения монтмориллонитовых глин на основе современных данных химического, рентгенографического, электронномикроскопического, электронографического, термического и др. методов исследований. Кратко освещены основные положения физико-химической механики применительно к глинистым дисперсиям и физико-химические основы управления свойствами последних.

**Во второй главе** дано сжатое описание объектов исследования и критически рассмотрены основные методы их изучения: химический анализ, рентгенография, ДТА, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, гидрофильность, обменная емкость и состав обменных катионов, набухание, адсорбция и структурно-механический анализ.

**В третьей главе** приведены экспериментальные данные по химико-минералогическому составу исследуемых глин и дана их подробная физико-химическая характеристика по гидрофильности, катионо-обменной способности, набуханию,

сорбционным свойствам и ИК-спектроскопии. Методом структурно-механического анализа установлены условия, механизм и особенности структурообразования в дисперсиях изучаемых глин в широком диапазоне изменения концентраций твердой фазы.

В четвертой главе изложены результаты исследований естественных и нефтеэмульсионных буровых промывочных растворов на основе высококачественных Na-монтмориллонов и подробно рассмотрено их поведение и механизм образования в присутствии утяжелителя, под влиянием различных электролитов (в широком интервале изменения концентраций последних) и при добавке стабилизирующих химических реагентов.

Пятая глава посвящена вопросу кислотной активации монтмориллонов. Установлены основные критерии активации глин, определены химический состав, структурные и важнейшие физико-химические особенности активированных продуктов на основе данных рентгенографии, ИКС, ДТА, гидрофильности, обменной и гидролитической кислотности.

В шестой главе рассматриваются структурно-сорбционные особенности активированных глин и их отбеливающая активность на примере осветления растительных масел и контактной очистки двух типичных минеральных масел — дистиллятного (машинное СУ) и остаточного.

В седьмой главе изложены результаты изучения каталитической активности активированного саригюхского монтмориллонита при крекинге стандартного газойлевого и тяжелого нефтяного сырья.

#### Физико-химическая характеристика исследуемых монтмориллоновых глин

На территории Армянской ССР зарегистрировано около 40 месторождений монтмориллоновых (бентонитовых) глин. В диссертационной работе представлены исследования глин 13 месторождений: саригюхского (СГ), ноябрьянского

го — белая (НБ) и зеленая (НЗ) разновидности, паракарского — некарбонатная (ПКН) и карбонатная (ПКК) разновидности, барцраванского (БН), брнакотского (БТ), узского (УЗ), бичанагского (БГ), зинджирлуинского (ЗУ), армашского (АШ), ераносского (ЕС), ацикского (АК), арапийского (АП) и вохчабердского (ВД).

Данными химического, рентгенографического, дифференциально-термического, электронографического анализов, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии глин и глинистых фракций установлено, что основным породообразующим минералом в их составе является монтмориллонит. Кроме последнего, в ряде глин (ПКН, ПКК, БН, БТ, УЗ, ЕС, АП) отмечаются небольшие количества гидрослюд, а БГ, по-видимому, состоит из смешаннослойного монтмориллонит-гидрослюдистого минерала. Из неглинистых минералов обнаружены кристобалит, кварц, кальцит, полевой шпат, доломит и др. — в значительных количествах в АШ, ВД, ПКК и БТ, незначительно — в остальных образцах.

По преобладающему в обменном комплексе катиону, исследуемые глины относятся: к  $N_a^+$ -монтмориллонам (СГ, НЗ),  $Mg^{2+}$ -монтмориллонам (ПКН, ПКК, АП, БТ и АШ) и  $Ca^{2+}$ -монтмориллонам — остальные.

Монтмориллонит отличается чрезвычайной изменчивостью состава благодаря изоморфным замещениям кремния тетраэдров на алюминий, алюминия в октаэдрах — на железо, магний, хром, цинк и др., разнообразием величиной обменной емкости и составом обменного комплекса, наличием различного рода несовершенств в расположении структурных элементов решетки относительно главных кристаллографических направлений и друг относительно друга.

Отмеченные особенности обуславливают практически бесконечное множество различных видов монтмориллонов, благодаря чему предложенные модели структуры этого минерала не всегда в состоянии удовлетворительно объяснить такое многообразие их реальных форм и проявляемые ими столь же разнообразные свойства.

Поскольку качество глинистого материала, а следовательно и его практическая ценность в конечном итоге обусловлены составом и особенностями его кристаллохимической структуры и коллоидно-химическими свойствами, нами для исследуемых глин прежде всего подробно изучались эти вопросы с применением современных методов анализа.

Часть из полученных данных: истинные  $d$  и кажущиеся  $\delta$  удельные веса ( $\text{г/см}^3$ ), рН суспензий, общая пористость  $p\%$ , суммарный объем пор  $V_s$   $\text{см}^3/\text{г}$ , предельный объем сорбционного пространства  $V_s$   $\text{см}^3/\text{г}$  (по бензолу), абсолютная величина набухания  $H$   $\text{см}^3/\text{г}$ , теплота смачивания  $Q$  кал/г, эффективная удельная поверхность по теплоте смачивания  $S$   $\text{м}^2/\text{г}$ , удельная поверхность скелета (по БЭТ) по воде и бензолу  $S$   $\text{м}^2/\text{г}$ , емкость обмена и состав обменного комплекса и др. представлены в табл. 1.

как видно из табл. 1, высокой емкостью обмена, обуславливающей многие важнейшие физико-химические свойства глин: гидрофильность, набухаемость, величину поверхности, сорбционную активность и др., обладают образцы СГ, НЗ, ПКН, БН, НБ и ЗУ. В глинах СГ и НЗ обменный натрий соответственно составляет около 64,62% общей обменной емкости, что дает основание отнести эти глины к Na-бентонитам. Однако, следует отметить, что в глинах СГ нами установлено наличие небольшого количества Са-монтмориллонита, который при фракционировании концентрируется во фракциях 0,01—0,001 мм. ПКН относится к Mg-монтмориллонитам ( $\text{Mg}^{2+} \approx 61\%$ ). БН, НБ и ЗУ являются типичными Са-глинами, в обменном комплексе которых  $\text{Ca}^{2+}$  составляет 64—80%.

В замечательной корреляции с составом обменного комплекса глин находятся данные их теплот смачивания. Причем, обменные катионы, как было установлено Ф. Д. Овчаренко, по степени их влияния на величины интегральной теплоты смачивания располагаются в ряд  $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{H} > \text{Na} > \text{K}$ .

Таблица 1

Физико-химическая характеристика глин

Глины	$d$ , $\text{г/см}^3$	рН суспензий	Глинистые фракции $> 0,01$ мм, %	Теплота смач. $Q$ , кал/г	Уд. поврх. по темп. смач. $S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	Набухание $H$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Катионообменный комплекс, мг-экв/100 г				Сумма	Кажущ. уд. вес $\delta$ , $\text{г/см}^3$	Суммарный объем пор $V_s$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Общая пористость $p$ , %	$V_s$ , $\text{см}^3/\text{г}$ (по бенз.)	Удельная поверхность по БЭТ, $S$ $\text{м}^2/\text{г}$	
							$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$						по воде	по $\text{C}_6\text{H}_6$
СГ	2,68	8,8	84,51	17,4	628	2,67	66,7	2,7	24,5	9,6	103,5	1,68	0,21	36,12	0,28	217	32
НЗ	2,70	9,1	80,10	14,7	530	1,75	55,6	4,9	27,0	2,3	89,8	1,73	0,21	50,56	0,18	185	49
ПКН	2,72	8,0	72,02	25,5	920	0,87	13,8	2,2	15,8	49,9	81,7	1,33	0,38	36,13	0,30	224	170
БН	2,74	8,4	84,39	27,3	983	1,14	2,1	1,1	75,7	24,0	102,9	1,69	0,22	50,56	0,31	380	31
НБ	2,48	9,0	72,10	20,9	753	1,12	16,7	3,0	52,7	9,7	82,1	1,56	0,26	40,00	0,25	275	42
ЗУ	2,54	8,3	89,17	24,6	888	0,84	1,7	0,9	67,6	10,8	81,0	1,60	0,26	40,74	0,30	459	52
ПКК	2,83	8,4	—	14,7	530	0,62	3,8	1,7	14,1	20,3	39,9	—	—	—	—	91	—
АП	2,83	8,3	—	17,2	621	0,85	6,1	2,1	16,0	34,6	58,8	—	—	—	—	216	—
БТ	2,74	8,1	—	6,1	220	0,45	0,9	1,7	18,9	19,3	40,8	—	—	—	—	—	—
АШ	2,94	8,4	—	5,5	199	0,37	1,5	1,0	9,2	13,2	24,9	—	—	—	—	—	—
АК	2,53	8,2	—	22,2	801	0,88	1,1	2,9	55,6	15,0	74,6	—	—	—	—	—	—
ЬГ	2,84	7,8	—	17,6	635	0,71	8,1	6,3	51,6	6,4	72,4	—	—	—	—	—	—
УЗ	2,79	7,9	—	16,0	577	0,64	1,0	2,9	35,3	18,1	57,3	—	—	—	—	—	—
ЕС	2,58	8,5	—	17,8	642	0,95	2,1	2,8	26,1	22,1	53,1	—	—	—	—	—	—
ВД	2,43	8,5	—	10,5	378	0,59	2,3	2,7	24,1	18,7	47,8	—	—	—	—	—	—

Из приведенных выше глин, ПНК как Mg-глина показывает наибольшую теплоту смачивания—свыше 31 кал на один мг-экв обменной емкости; у Са-глин БН, НБ и ЗУ теплота смачивания составляет 26-30 кал/мг-экв, а у СГ и НЗ Na-глин лишь  $\approx 16,5$  кал/мг-экв. Высокая набухаемость присуща щелочным бентонитам (СГ, НЗ), среди щелочно-земельных бентонитов величина набухаемости тем выше, чем больше суммарная емкость обмена.

Характер пористой структуры данных глин и их сорбционные свойства также в определенной мере зависят от состава обменного комплекса, в чем можно убедиться как по показателям табл. 1, так и особенно по изотермам сорбции, которые приведены в диссертации.

Таким образом, рассматриваемые 6 глин по суммарной емкости обмена и по другим показателям физико-химических свойств отличаются своими высокими качествами и могут служить ценным сырьем для эффективного применения в соответствующих отраслях народного хозяйства.

Низкокачественными являются образцы АШ, БТ, ВД, отчасти ПКК, содержащие значительные количества неглинистой инертной массы, наличие которой резко снижает как емкость обмена глин, так и их полезные коллоидно-химические свойства. Среди остальных глин заслуживают внимания АП (Mg-глина) и АК, БГ и ЕС (Са-глины).

### Структурообразование в дисперсиях монтмориллонитовых глин

Изучение процессов структурообразования глинистых минералов в их водных дисперсиях во взаимосвязи с приведенными выше физико-химическими свойствами позволяет решить два важных вопроса. Во-первых, выяснить роль особенностей структуры, природы поверхности и физико-химических показателей различных монтмориллонитов в возникновении и развитии коагуляционно-тиксотропных структур в

системе глина—вода, и, во-вторых, наметить наиболее рациональные и научно-обоснованные пути конкретного использования глинистого сырья. При этом учитывается тот факт, что до настоящего времени эти вопросы решались главным образом на основе опытных данных, полученных непосредственно на производстве, без учета кристалло-химической специфики глинистых минералов и их способности образовывать дисперсные структуры с хорошо выраженными упруго-пластично-вязкими свойствами.

Исходя из этого, изучение процессов коагуляционного структурообразования в водных дисперсиях исследуемых глин нами проводилось на основе теории и методов физико-химической механики, созданной П. А. Ребиндером и его школой и успешно развиваемой применительно к глинистым суспензиям Ф. Д. Овчаренко, Н. Н. Круглицким, С. П. Ничипоренко и их сотрудниками.

В широком интервале изменения концентрации твердой фазы измерялись инвариантные константы глинистых дисперсий: модули упругости быстрой  $E_1$  и медленной  $E_2$  эластической деформации, условный статический предел текучести  $R_{к1}$  и наибольшая пластическая вязкость  $\eta_1$ . Рассчитывались структурно-механические характеристики: медленная эластичность  $\lambda$ , статическая пластичность  $R_{к1}/\eta_1$  и период истинной релаксации  $\Theta_1$ ; определялись количественные показатели быстрой эластической  $\varepsilon'_0$ , медленной эластической  $\varepsilon'_2$  и пластической  $\varepsilon'_1$  деформаций, а также коэффициенты устойчивости (по Н. Н. Круглицкому)  $K_u = \varepsilon'_0, \%/C, \%$  условные модули деформаций  $E_\varepsilon$  и структурно-механические типы суспензий (по С. П. Ничипоренко).

Полученные подробные данные (в среднем по шести-семи концентрациям на каждую глину), приведенные в диссертации столь же разнообразны, как и общая физико-химическая картина глин. Тем не менее и здесь легко заметить определенное влияние особенностей состава обменного комплекса каждой глины на упруго-пластично-вязкие свойства



ее дисперсий. Образцы СГ и НЗ, в которых соотношение щелочных обменных катионов к щелочно-земельным составляет 2:1, образуют наиболее высококачественные дисперсии с минимальной концентрацией глинистой фазы 8—10% (СГ) и 6—7% (НЗ). Дисперсии этих глин отличаются высокими показателями наибольшей пластической вязкости, периода истинной релаксации, условного модуля деформации, коэффициента устойчивости и др., низкими значениями медленной эластичности и статической пластичности. При всех концентрациях твердой фазы в суспензиях обеих глин преобладает развитие быстрых эластических деформаций, благодаря чему они относятся к устойчивым III и 0 структурно-механическим типам. В то же время отмечается довольно большое сходство между данными структурообразования той и другой глины. Несомненно, во всем этом сказывается преобладающее значение  $Na^+$  катиона в обменном комплексе СГ и НЗ. Na-глины в суспензиях диспергируются лучше, благодаря развитым диффузным слоям вокруг ионов натрия и их пептизирующей способности. И, несмотря на сравнительно слабую связь Na-глин с водой, в их суспензиях резко увеличивается число контактов в единице объема (за счет увеличения частиц), они образуют гибкие коагуляционные структуры с высокой устойчивостью, при сравнительно низкой концентрации твердой фазы.

Особую группу составляют дисперсии пяти Mg-глин: ПКН, АП, ПКК, БТ и АШ, из которых наиболее характерными являются дисперсии ПКН и АП. Эти глины, во-первых, имеют значительно большую емкость обмена, в которой количество  $Mg^{2+}$  достигает 61 и 59%, а щелочных катионов 20 и 14% соответственно. Во-вторых, ПКН и АП, в отличие от трех других, очень мало засорены инертным материалом. Благодаря этому водные дисперсии ПКН и АП в целом характеризуются довольно высокими структурно-механическими характеристиками, вполне отвечающими критериям ус-

тойчивости\*), высокими значениями коэффициента устойчивости, условного модуля деформации и в пределах всех исследованных концентраций твердой фазы, относятся к устойчивому III структурно-механическому типу.

Остальные три глины, отличающиеся большой засоренностью неглинистыми веществами, имеют низкие показатели емкости обмена, гидрофильности и др. (табл. 1), вследствие чего образуют с водой менее деформирующиеся коагуляционные структуры. Наличие инертного содержимого, играющего роль отошающего материала, приводит к тому, что дисперсии этих трех глин имеют значительно худшие структурно-механические свойства, образуют сравнительно малоустойчивые коагуляционные структуры, хотя и относящиеся к IV структурно-механическому типу.

К третьей группе отнесены 8 образцов Са-глин: НБ, БН, ЗУ, БГ, ЕС, АК, УЗ, ВД. Однако помимо этого общего признака они неравноценны по своим физико-химическим свойствам. Так, (табл. 1) НБ и БГ отличаются сравнительно большим содержанием щелочных катионов в обменном комплексе (25—30%), чем другие. БН, ЗУ, наоборот, содержат наименьшее количество обменных щелочных катионов ( $\approx 3\%$ ). БН, НБ, ЗУ и АК характеризуются высокой емкостью обмена и повышенными значениями гидрофильности. Ряд глин, особенно ВД, ЕС, УЗ в определенной мере засорены карбонатами и др. отошающими минералами и т. д.

Перечисленные особенности глин этой группы, естественно, находят свое отражение в общей картине структурообразования в их водных дисперсиях. Образование коагуляционных структур в дисперсиях Са-глин происходит при сравнительно высоких концентрациях твердой фазы. И это впол-

\*) Н. Н. Круглицким в качестве критериев для оценки устойчивости глинистых суспензий предложены следующие величины структурно-механических характеристик:  $\lambda < 0,50—0,60$ ;  $R_{к1} / \eta, < (60—80) 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ ,  $\Theta_1 \gg 400—450 \text{ сек}$

не понятно, т. к. Са-глины сильнее связывая воду, образуют диффузные слои небольшой толщины, не обнаруживают пептизации частиц и образуют прочную, относительно жесткую структуру. Вследствие этого число контактов в единице объема суспензий невелико и образуемая коагуляционная структура имеет сравнительно низкий коэффициент устойчивости.

Из Са-глин, по важнейшим показателям, наиболее устойчивые системы образуют с водой образцы НБ, БН, ЗУ и БГ. Их водные дисперсии, за исключением отдельных концентраций, относятся к устойчивым III и 0 структурно-механическим типам. Дисперсии остальных глин характеризуются низкими значениями тех же параметров и относятся к несколько менее устойчивому IV структурно-механическому типу.

Структурообразующая способность глин в водных дисперсиях более правильно может быть оценена при сопоставлении параметров упруго-вязких свойств, отвечающих критическим концентрациям дисперсий. Критической считается та минимальная концентрация глинистой фазы, при которой завершается образование коагуляционно-тиксотропной структуры во всем объеме системы и определяется по изгибу кривых  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $R_{к1}$ ,  $\eta_1 = f(c)$  (табл. 2 и рис. 1).

Из данных табл. 2 видно, что по всем показателям особо выделяются СГ и НЗ На-глины. При весьма малой концентрации твердой фазы они образуют водные дисперсии с наилучшими структурно-механическими показателями и относятся к устойчивому III структурно-механическому типу (рис. 1). Столь же устойчивые дисперсии, также относящиеся к III структурно-механическому типу, образуют ПКН и АП Mg-глины, но при значительно высокой концентрации твердой фазы (19,2 и 28% соответственно). При этом по характеру и соотношению деформаций отмечается большое сходст-

Таблица 2  
Структурно-механическая характеристика водных дисперсий глин с критической концентрацией твердой фазы

Образцы глин	Критич. конц. С, %	Структурно-механические константы					Деформации, %			Структ. механич. характеристики			$K_y$	$E_s \cdot 10^{-2}$ , ер/см <sup>2</sup>	Структ. механ. тип
		$E_1 \cdot 10^{-3}$ , дн/см <sup>2</sup>	$E_2 \cdot 10^{-3}$ , дн/см <sup>2</sup>	$R_{к1}$ , дн/см <sup>2</sup>	$\eta_1 \cdot 10^{-2}$ , пз	$\epsilon_0$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\lambda$	$\frac{R_{к1}}{E_1} \cdot 10^3$ , сек <sup>-1</sup>	$\Theta_1$ , сек				
НЗ	6,5	20	104	16,8	230	300	56,1	10,8	33,1	0,16	7,7	1786	8,63	112,2	III
СГ	9,2	16	102	13,8	225	375	65,1	10,2	24,7	0,14	6,0	2716	7,08	104,0	III
ПКН	19,2	20	84	16,3	160	290	53,4	12,7	35,9	0,19	5,5	1790	2,78	106,8	III
ЕС	19,5	21	70	29,5	150	350	32,5	23,7	43,8	0,42	4,3	1186	1,67	165,7	IV
НБ	20,0	57	126	39,2	292	425	38,6	17,4	44,0	0,31	6,9	1084	1,93	219,3	IV
ПКК	21,4	49	68	28,5	120	240	27,5	19,8	52,7	0,42	5,0	842	1,29	134,7	IV
БН	24,0	53	84	32,5	165	640	41,8	26,3	31,9	0,39	2,6	1969	1,74	221,7	III
ЗУ	26,0	22	48	15,0	69	220	41,3	18,9	39,8	0,31	3,1	1467	1,60	90,7	III
БТ	27,0	65	124	42,6	370	225	25,8	13,5	60,5	0,34	16,4	528	0,96	167,7	IV
АП	28,0	26	169	22,5	220	740	68,2	10,4	22,4	0,13	3,0	3289	2,44	177,3	III
АК	30,0	50	64	28,1	190	270	28,9	22,6	48,5	0,44	7,0	961	0,96	144,7	IV
УЗ	30,5	40	47	21,6	155	240	29,5	25,1	45,4	0,46	6,5	1111	0,97	118,0	IV
ВД	31,0	57	90	34,9	315	200	24,8	15,7	59,5	0,39	15,8	573	0,80	141,2	IV
БГ	34,3	34	76	23,5	96	450	46,3	20,6	33,1	0,31	2,1	1915	1,35	157,0	III
АШ	43,0	62	98	38,0	385	325	31,6	19,9	48,5	0,39	11,8	855	0,73	195,5	IV

во между дисперсиями ПКН и НЗ, АП и СГ (критические концентрации каждой пары обратно пропорциональны их коэффициентам устойчивости).

Из Са-глин сравнительно устойчивые дисперсии образуют образцы БН ( $C_{кр.} = 24\%$ ), ЗУ ( $C_{кр.} = 26\%$ ) и БГ ( $C_{кр.} = 34,3\%$ ). В их дисперсиях отмечается относительное преобла-

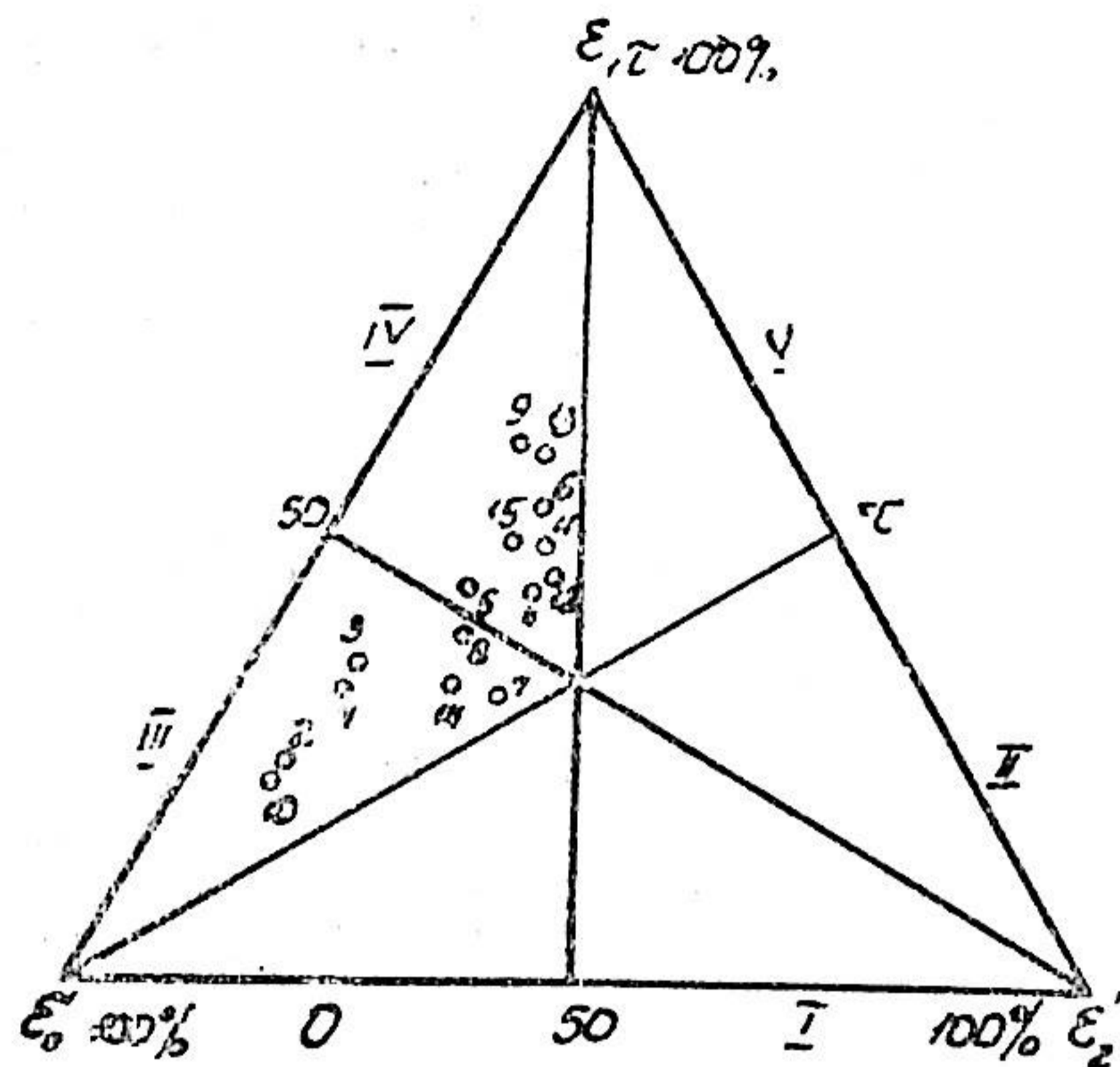


Рис. 1. Диаграмма развития деформаций в водных дисперсиях глины с критической концентрацией твердой фазы.  
1—НЗ; 2—СГ; 3—ПКН; 4—ЕС; 5—НБ; 6—ПКК; 7—БН; 8—ЗУ; 9—БГ; 10—АП; 11—АК; 12—УЗ; 13—ВД; 14—БГ; 15—АШ.

дание быстрых эластических деформаций, в результате чего они занимают область III структурно-механического типа, но ближе к области IV (рис. 1) и имеют коэффициенты устойчивости  $< 2$ . К ним приближаются дисперсии НБ и ЕС, имеющие  $C_{кр.}$  20 и 19,5% соответственно, но в силу относительного преобладания в них развития медленной эластической деформации, они переходят в область IV структурно-механического типа, вблизи границы с III (рис. 1).

Дисперсии остальных глил значительно менее устойчи-

вы (коэффициенты устойчивости  $< 1$ ), в них наблюдается преобладающее развитие медленных эластических деформаций, в силу чего они занимают область IV структурно-механического типа, ближе к границе пятого (рис. 1).

Приведенные данные с несомненностью показывают, что большинство изученных глил могут служить эффективным дисперсным материалом для создания высококачественных буровых промывочных растворов. Но наиболее ценными из них следует считать На-бентониты СГ и НЗ.

### Промывочные жидкости на основе монтмориллонитовых глил

Исходная суспензия СГ готовилась после предварительного диспергирования глины, в результате чего критическая концентрация твердой фазы снизилась до 8,2%. Для выяснения коагулирующего действия электролитов на важнейшие свойства суспензии СГ готовились и изучались системы: с добавлением NaCl в количестве 1, 5, 10, 20 и 30%; с добавлением CaCl<sub>2</sub> в количестве 0,1; 0,5; 3 и 10%; с добавлением CaSO<sub>4</sub> в количестве 0,5 и 5% и со смесью солей, состоящей из 30% NaCl, 0,25% CaCl<sub>2</sub> и 0,5% CaSO<sub>4</sub>. Электролиты добавлялись к исходной суспензии в сухом виде в весовых процентах к ее объему. Выбор электролитов связан с тем, что они чаще всего встречаются в природе, а, следовательно, и в разбурываемых пластах.

В таком же плане изучались утяжеленные, нефтеэмульсионные и утяжеленные нефтеэмульсионные суспензии на основе СГ. Наконец, во всех этих сериях экспериментов в заметно астабилизированных системах испытывалось стабилизирующее влияние широко известного реагента карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ—300).

Изучение всех систем проводилось на основе полного структурно-механического анализа и определением их реологических констант. Кроме того, наряду с структурно-ме-

ханическими показателями, нами определялись также технологические параметры глинистых суспензий, поскольку они укоренились в практике и являются пока что единственными для оценки буровых растворов. Сопоставление тех и других в каждой исследованной системе наглядно показывает, что во всех случаях, когда суспензия обладает свойствами, отвечающими критериям устойчивости, она же дает оптимальные технологические параметры. Однако, в то время, как структурно-механические показатели выводятся на научно-обоснованной основе и поддаются направленному регулированию, технологические параметры являются эмпирическими и лишены теоретического обоснования.

### 1. Влияние электролитов на структурообразование в дисперсиях саригюхского монтмориллонита

При добавлении электролитов устойчивость исходной суспензии СГ испытывает изменения, носящие различный характер, в зависимости от вида и концентрации добавленного электролита (табл. 3)\*).

Минимальные концентрации всех электролитов, как видно из данных табл. 3, очень мало влияют на агрегативную устойчивость исходной суспензии. Более того, улучшается ряд ее качественных показателей и некоторые количественные параметры. Картина развития деформаций изменяется относительно мало, в результате чего суспензия переходит в IV структурно-механический тип (при 1% NaCl и 0,5% CaSO<sub>4</sub>), сохраняя при этом высокие значения коэффициентов устойчивости.

С повышением концентрации электролитов усиливается их

\*) В табл. 3, 4 и 5 приведена лишь часть экспериментального материала.

Таблица 3

Влияние электролитов и ПАВ на структурно-механические, реологические и технологические свойства дисперсий СГ (критич. конц. = 8,2%).

Добавлено %	Структурно-механич. характ.			Ку	E <sub>a</sub> · 10 <sup>-2</sup> , эрг/см <sup>3</sup>	Структурно-механич. тип	P <sub>III</sub> · 10 <sup>-3</sup> , дн/см <sup>2</sup>	Реологические константы			Технологические параметры								
	λ	P <sub>K1</sub> · 10 <sup>6</sup> , сек <sup>-1</sup>	Θ <sub>1</sub> , сек.					P <sub>K2</sub> , дн/см <sup>2</sup>	τ <sub>III</sub> · 10 <sup>2</sup> , пз	P <sub>K2</sub> · 10 <sup>-2</sup> , сек <sup>-1</sup>	T <sub>300</sub> , сек	B, см <sup>3</sup>	P <sub>1</sub> , МП/см <sup>2</sup>	P <sub>10</sub> , МП/см <sup>2</sup>					
NaCl																			
1	0,28	6,1	2368	6,37	141,1	III	9,3	288	22,3	12,9	35	12	261	267					
5	0,37	10,0	842	4,51	553,2	IV	16,9	654	24,4	26,8	Π*	9	—	—	—	—	—	—	—
10	0,48	22,5	400	1,91	17,4	IV	4,7	51	8,1	6,3	5,4	34	24	25	—	—	—	—	—
20	0,50	25,0	229	1,16	13,2	IV-V	4,2	52	9,1	5,7	5,1	50	27	30	—	—	—	—	—
30	0,57	12,2	383	1,53	16,5	V	4,4	78	12,2	6,4	5,8	61	23	24	—	—	—	—	—
—	0,36	5,6	1125	4,18	20,6	IV	4,5	89	14,6	6,1	6,0	66	30	32	—	—	—	—	—
—	0,22	6,9	1757	6,57	258,8	III	12,2	642	12,3	28,8	Π	8	—	—	—	—	—	—	—
—	0,52	50,0	171	0,86	10,6	V	3,7	75	14,2	5,3	4,6	40	33	30	—	—	—	—	—
—	0,63	57,3	157	0,63	9,8	V	3,3	36	9,1	4,0	4,3	44	21	21	—	—	—	—	—
—	0,57	54,0	200	0,87	8,6	V	3,3	54	12,1	4,5	4,2	47	24	24	—	—	—	—	—
—	0,25	11,1	760	4,10	43,9	IV	4,7	66	10,2	6,5	5,2	30	48	63	—	—	—	—	—
—	0,47	33,3	273	1,50	24,4	IV	4,4	78	14,2	5,5	5,0	31	42	48	—	—	—	—	—
30	0,60	7,0	1000	2,22	5,5	V	3,9	63	14,2	4,1	5,8	57	27	27	—	—	—	—	—
30	0,27	4,3	3500	6,79	16,7	III	3,5	108	67,0	1,6	11,2	8	12	9	—	—	—	—	—
—	0,26	18,5	748	3,95	35,6	IV	3,1	124	48,7	2,5	9,8	13	27	30	—	—	—	—	—
—	0,25	4,8	4400	7,83	6,4	0	3,4	126	71,1	1,8	Π	3	18	39	—	—	—	—	—
30	0,28	16,2	680	3,60	20,6	IV	3,3	120	56,8	2,1	17,0	6	9	5	—	—	—	—	—

\*) Π — (здесь и далее) система находится в нетекучем состоянии.

коагулирующее влияние и заметно падает агрегативная устойчивость суспензий: повышение эластичности  $\lambda$ , статической пластичности  $P_{kl}/\eta_{11}$ , значительное понижение значений периода истинной релаксации  $\theta_1$ , коэффициента устойчивости  $K_y$  и условного модуля деформации  $E_z$ . Понижаются также реологические константы систем и ухудшаются их технологические параметры. Благодаря тому, что в дисперсиях преобладающее развитие получают пластические деформации, они переходят в V структурно-механический тип.

При высоких концентрациях электролитов (30% NaCl, 10% CaCl<sub>2</sub>) отмечается некоторое улучшение свойств суспензий, однако их устойчивость не восстанавливается.

Влияние смеси солей носит аддитивный характер. Показатели суспензий при этом занимают промежуточное положение по сравнению с действием отдельных электролитов. По агрессивности действия электролиты располагаются в ряд  $CaCl_2 > NaCl > \text{смесь солей} > CaSO_4$ .

В целом в рассматриваемых суспензиях при наиболее агрессивных концентрациях солей лишь отдельные показатели незначительно выходят за пределы критериев устойчивости и легко могут быть устранены простым повышением концентрации дисперсной фазы.

Изменения, вызываемые электролитами в структурированных глинистых дисперсиях монтмориллонита, обусловлены не только их коагулирующим действием, приводящим к нарушению характера контактов между глинистыми частицами, в результате чего уменьшается число структурообразующих элементов в единице объема. Большое количество сильного электролита в суспензии, по-видимому, изменяет также характер электростатических сил взаимодействия между частицами системы и тем самым нарушает устойчивость и прочность ее пространственного каркаса.

Введением реагента-стабилизатора КМЦ удается в значительной мере нейтрализовать коагулирующее действие электролитов. Макромолекулы КМЦ, ориентированно адсор-

бируясь на поверхности глинистых частиц, как бы изолируют их от коагулирующего действия электролитов. В то же время через свободные концы они сохраняют подвижные, эластические контакты с соседними частицами (через водную прослойку), обеспечивая сплошность и устойчивость коагуляционной структуры. Полную стабилизацию систем при всех степенях минерализации обеспечивает лишь 3%-ая концентрация КМЦ (табл. 3).

## 2. Нефтеэмульсионные промывочные жидкости на основе саригюхского монтмориллонита и их поведение в присутствии электролитов

Нефтеэмульсионный раствор нами готовился добавлением к исходной суспензии СГ сырой бакинской нефти в количестве 15% (по объему) с одновременным введением сульфанола в качестве эмульгатора. Для подавления вспенивания добавлялся также пеногаситель.

Нефть оказывает определенное влияние на измеряемые параметры суспензии СГ. Значительно повышаются показатели структурно-механических и реологических констант, пластической прочности и условного модуля деформации; несколько понижаются структурно-механические характеристики; из технологических параметров отмечается повышение условной вязкости и СНС, значительное понижение водоотдачи (табл. 4).

Отмеченные изменения в основном обусловлены тем, что мельчайшие капельки нефти, образуя своеобразную (жидкую) дисперсную фазу, совместно с глиной повышают общую концентрацию дисперсной фазы суспензии, вследствие чего в ней происходит некоторое повышение прочностных свойств, вязкости, СНС и др. и снижение водоотдачи. Кроме того, заполняя промежутки глинистых частиц и окружая их, капельки нефти отчасти уменьшают силы взаимодействия между глинистыми частицами и придают тем самым большую гибкость их пространственной структуре в суспензии.

Влияние электролитов и ПАВ на структурно-механические, реологические и технологические свойства нефтеэмульсионных суспензий СГ (исходн. суспензия + 15% нефти)

Добавлено, %	Структ. механ. характеристики			Ку	Ee · 10 <sup>-2</sup> , эрг/см <sup>3</sup>	Структ. механ. тип	P <sub>m</sub> 10 <sup>-3</sup> , дн/см <sup>2</sup>	Реологические константы			Технологические параметры					
	NaCl	CaCl	CaSO <sub>4</sub>					КМЦ	λ	P <sub>K1</sub> · 10 <sup>6</sup> , сек <sup>-1</sup>	η <sub>1</sub> , сек	θ <sub>1</sub> , сек	P <sub>K2</sub> , дн/см <sup>2</sup>	η <sub>Kx</sub> · 10 <sup>2</sup> , лз	P <sub>K2</sub> · 10 <sup>-2</sup> , сек <sup>-1</sup>	T <sub>200</sub> , сек
1					306,8	III	11,0	540	32,5	16,6	Π	5	291	303		
5					234,1	IV	9,3	414	28,4	14,6	Π	8	207	213		
10					24,5	IV	3,9	60	10,2	5,9	6	20	21	27		
20					21,8	IV	5,1	115	14,2	8,1	Π	21	42	36		
30					9,3	V	4,5	75	14,4	5,2	Π	26	24	21		
					7,3	V	4,4	82	17,7	4,6	Π	26	27	21		
					287,5	IV	10,3	438	36,5	12,0	Π	6	—	—	—	
					18,0	IV	3,6	32	9,5	3,4	4,6	24	15	17		
					13,7	IV	4,1	45	12,2	3,7	5,6	23	21	21		
					12,9	IV	3,7	35	11,4	3,1	5,0	25	14	12		
					180,7	IV	12,0	162	15,2	10,7	Π	9	81	105		
30	0,25	0,5			62,0	IV	4,7	122	14,0	8,7	Π	10	54	72		
30					11,3	IV	5,0	91	17,7	5,1	Π	28	18	18		
					4,0	0	3,1	90	75,1	1,2	43,1	4	12	6		
					8,7	IV	3,0	58	40,6	1,4	17,6	7	12	9		
					42,6	III	6,3	—	—	—	Π	2	—	—	—	
30	0,25	0,5			4,5	III	3,3	75	65,0	1,2	35,0	5	—	—	—	—

Благодаря этому происходит еще большее повышение доли быстрых эластических деформаций за счет снижения медленных эластических и понижается период истинной релаксации. Однако все эти изменения не столь значительны и исходная суспензия в присутствии нефти сохраняет все свои высокие качества, оставаясь в пределах III структурно-механического типа.

Характер воздействия электролитов на свойства нефтеэмульсионных растворов, как это видно из сравнения данных табл. 3 и 4, в основном подобен описанному выше для суспензии без нефти. Однако нефтеэмульсионные суспензии сравнительно менее чувствительны к коагулирующему воздействию электролитов. Здесь, очевидно, эмульгированные капельки нефти оказывают определенное препятствие непосредственному контакту электролитов с прослойками воды в местах контактов глинистых частиц и тем самым ослабляют коагуляционные процессы. Нефтеэмульсионные растворы при всех степенях минерализации вполне отвечают критерияльным значениям устойчивости и имеют значительно лучшие технологические параметры. Стабильность этих систем еще больше можно повысить путем введения КМЦ.

Как видно из показателей табл. 4, добавление 3% КМЦ в минерализованные нефтеэмульсионные суспензии резко улучшает их структурно-механические свойства, реологические и технологические показатели, благоприятно изменяет соотношение деформаций, вследствие чего системы переходят в область устойчивых III, 0 и IV структурно-механических типов. Таким образом, нефтеэмульсионные растворы СГ КМЦ стабилизируются в такой степени, что они вполне пригодны для применения в качестве промывочной жидкости при бурении в наиболее агрессивных, минерализованных пластах.

### 3. Влияние электролитов и ПАВ на свойства утяжеленных естественных и нефтеэмульсионных суспензий саригюхского монтмориллонита

Утяжеление исходной дисперсии, так же как и нефтеэмульсионной суспензии СГ производилось сернокислым барием до удельного веса 1,3—1,4 г/см<sup>3</sup>. Утяжелитель сам по себе влияет на свойства исходной суспензии—резко возрастают структурно-механические и реологические константы, а также условный модуль деформации, сильно падает ее релаксирующее свойство, изменяется соотношение быстрых и медленных эластических деформаций в сторону увеличения последних и система переходит в IV структурно-механический тип. Из технологических параметров возрастает условная вязкость, предельное статическое напряжение сдвига становится неизмеримым, значительно уменьшается водоотдача.

Подобное влияние утяжелителя объясняется, во-первых, тем, что за счет его массы увеличивается число частиц твердой фазы в единице объема суспензии и повышаются прочностные свойства последней. Во-вторых, с утяжелителем вносятся в систему до 0,3% растворимых солей кальция и магния\*), которые также влияют на свойства суспензии.

Утяжеленные суспензии испытывают от электролитов несколько большее коагулирующее действие, чем без утяжелителя, но характер и порядок действия отдельных электролитов почти не изменяется, в чем можно убедиться по данным, приведенным в табл. 5. Добавление реагента-стабилизатора КМЦ в количестве 3% полностью восстанавливает агрегативную устойчивость утяжеленных минерализованных систем (табл. 5).

Влияние утяжелителя на нефтеэмульсионную суспензию СГ мало чем отличается от такового в отношении обычной суспензии. Можно лишь отметить, что соотношение дефор-

\*) Составные компоненты выпускаемого барита.

Таблица 5

Влияние электролитов и ПАВ на структурно-механические, реологические и технологические свойства обычных и нефтеэмульсионных суспензий СГ, утяжеленных баритом

Добавлено, %	Структ. механн. характеристики			К <sub>у</sub>	E <sub>0</sub> · 10 <sup>-2</sup> дпг/см <sup>3</sup>	Структ.-механ. тип	P <sub>m</sub> · 10 <sup>-3</sup> дн/см <sup>2</sup>	Реологические константы				Технологические параметры			
	λ	P <sub>K1</sub> · 10 <sup>6</sup> , сек <sup>-1</sup>	η <sub>1</sub>					Θ <sub>1</sub> , сек	P <sub>K2</sub> · 10 <sup>-2</sup> , сек <sup>-1</sup>	γ <sub>m</sub> · 10 <sup>2</sup> , нз	P <sub>K2</sub> · 10 <sup>-2</sup> , сек <sup>-1</sup>	T <sub>100</sub> , сек	B, см <sup>3</sup>	P <sub>1</sub> , мГ/см <sup>2</sup>	P <sub>10</sub> , мГ/см <sup>2</sup>
1	0,58	18,6	368	1,49	53,3	V	5,1	81	13,2	6,1	5,5	50	32	35	
2	0,21	4,7	1450	5,77	23,6	III	4,1	75	52,8	1,4	Π	5	3	3	
3	0,49	17,8	562	2,33	61,1	IV	4,4	45	11,4	4,0	4,5	52	27	27	
4	0,24	20,2	818	4,31	53,1	IV	3,7	—	—	—	17,6	11	—	—	
5	0,44	15,6	600	2,80	124,2	IV	4,7	96	14,2	6,8	5,0	34	57	54	
6	0,12	2,5	5133	9,18	22,6	III	4,5	—	—	—	Π	3	—	—	
7	0,48	12,4	507	2,14	52,6	IV	5,2	126	17,3	7,3	7,0	52	36	42	
8	0,29	15,8	883	4,28	28,1	IV	4,2	117	69,0	1,7	Π	5	18	9	

Утяжеленная исходная суспензия

Утяжеленная нефтэмульсионная суспензия

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	30	—	—	—	0,60	21,4	290	1,16	22,8	V	4,9	126	22,3	5,7	11,4	30	47	42
	30	—	—	3	0,25	25,5	1100	5,47	4,5	III	3,9	156	85,3	1,8	51,4	3	8	11
	—	3	—	—	0,60	55,3	211	0,93	34,4	V	3,4	53	15,2	3,5	5,7	28	30	27
	—	3	—	3	0,54	47,5	276	2,08	73,4	IV	3,3	174	69,0	2,5	35,0	3	8	11
	—	—	—	—	0,39	25,9	467	2,61	72,8	IV	4,1	150	20,3	7,4	11,0	13	78	84
	—	—	—	—	0,23	2,4	4360	7,78	38,3	0	6,0	—	—	—	П	2	300	332
	30	—	—	—	0,41	12,1	889	3,70	136,6	IV	4,7	84	18,7	4,5	8,8	32	30	24
	30	—	—	—	0,42	7,9	933	3,50	14,4	IV	3,8	114	77,1	1,5	40,2	3	17	6

маций здесь изменяется незначительно, в силу чего система сохраняется в пределах III структурно-механического типа.

Добавление электролитов к утяжеленным нефтэмульсионным суспензиям приводит к уменьшению их агрегативной устойчивости в значительно большей степени, чем это наблюдалось в суспензиях без нефти. Более агрессивно действуют повышенные концентрации NaCl (10—30%) и CaCl<sub>2</sub> (3 и 10%), меньше влияет CaSO<sub>4</sub>. Однако введение 3% KМЦ и здесь приводит к вполне оптимальным показателям всех минерализованных систем (табл. 5).

#### 4. Глинистые растворы на основе ноемберянского монтмориллонита

Полученные данные свидетельствуют о высоком качестве исходной суспензии НЗ. Однако электролиты значительно сильнее действуют на агрегативную устойчивость этой дисперсии, чем это наблюдалось в суспензиях СГ. Под влиянием NaCl (30%) и особенно CaCl<sub>2</sub> (3%) происходит коагуляционное разжижение и астабилизация исходной суспензии. Резко возрастают показатели медленной эластичности и статической пластичности и, наоборот, сильно понижаются значения периода истинной релаксации, коэффициента устойчивости, условного модуля деформации и др. Из технологических параметров отмечается повышение водоотдачи, коркообразования, отстоя и резкое снижение величин СНС. Обе эти системы по характеру развития деформаций оказываются в пределах неустойчивого V структурно-механического типа. Сравнительно меньшее влияние оказывает CaSO<sub>4</sub> (5%), а воздействие смеси электролитов и здесь носит аддитивный характер.

Более агрессивное действие электролитов на дисперсии НЗ следует, по видимому, объяснить тем, что эта глина имеет (по сравнению с СГ) значительно меньшую емкость об-



мена и эффективную поверхность (см. табл. 1). Высокие концентрации электролитов при этом в суспензиях способствуют сравнительно большей дегидратации противоионов (за счет гидратации ионов электролита), в результате чего сильнее происходит сжатие ионных диффузных слоев глинистых частиц и коагуляционные процессы в системе протекают интенсивнее.

Введение в минерализованные суспензии НЗ реагента КМЦ оказывает определенное стабилизирующее действие и приводит к нормализации ряда важных ее свойств, особенно в системе с  $\text{CaSO}_4$ . В системах с  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и смесью солей нарушаются тиксотропные свойства суспензий, вследствие чего они теряют способность обратимого загустевания и становится невозможным определение их структурно-механических параметров. Об уменьшении прочностных свойств последних свидетельствует также сильное понижение показателей предельного СНС, пластической прочности  $R_m$  и особенно динамической пластичности и др. Тем не менее, судя по ряду показателей технологических параметров (водоотдача, корка, отстой и др.), агрегативная устойчивость этих систем значительно повышается.

Введение нефти (15%) в исходную суспензию НЗ вызывает сравнительно небольшие изменения. Отмечается заметное уменьшение значений периода истинной релаксации, условного модуля деформации и коэффициента устойчивости. В суспензии наблюдается равномерное развитие быстрых и медленных эластических и пластических деформаций, вследствие чего суспензия переходит в IV структурно-механический тип. Показатели структурно-механических характеристик вполне отвечают критериям устойчивости.

Добавка электролитов в нефтеэмульсионный раствор приводит к заметному разжижению, но явной коагуляции в суспензиях не происходит. Очень мало влияет на систему  $\text{CaSO}_4$  (5%). Она сохраняется в пределах IV структурно-механического типа. Агрессивнее действуют  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и смесь солей, в

результате чего системы с этими электролитами переходят в область малоустойчивого V структурно-механического типа. Но при всем этом они сохраняют критериальные значения в пределах нормы. Оптимальны также технологические параметры этих систем, хотя и относительно выше водоотдача (29—32 см<sup>3</sup>), толщина корки (4—5 мм) и низки значения СНС.

Приведенные данные позволяют считать, что нефтеэмульсионные суспензии на основе НЗ вполне пригодны для разбухания скважин в соленосных пластах без дополнительной химической обработки.

Введение 3% КМЦ в нефтеэмульсионные минерализованные системы НЗ приводит к еще большей их стабилизации. Все они вполне отвечают критериям устойчивости, а по развитию в них деформационных процессов эти системы переходят в 0, III и IV устойчивые структурно-механические типы. Лишь данные суспензии с 5%  $\text{CaSO}_4$  свидетельствуют о том, что она в обработке химическим стабилизатором не нуждается.

#### Кислотная активация монтмориллонитов и физико-химические свойства активированных глин

Кислотная активация является одним из важных методов направленного воздействия на природу глинистого минерала для повышения его практически полезных свойств. В этом направлении большой цикл фундаментальных исследований проведен Ф. Д. Овчаренко и его сотрудниками. Однако до сих пор нет общепризнанной теории о механизме и химизме кислотной активации.

Степень изменений, имеющих в данном случае место, зависит от концентрации и продолжительности действия кислоты и, в частности, от состава и особенностей кристаллической решетки минерала. Богатые железом и магнием в октаэдрах монтмориллониты легче разрушаются кислотой.

Исследуемые глины активировались: СГ—соляной и серной кислотой; ПКН, НБ, ИЗ, БН, ЗУ—серной кислотой.

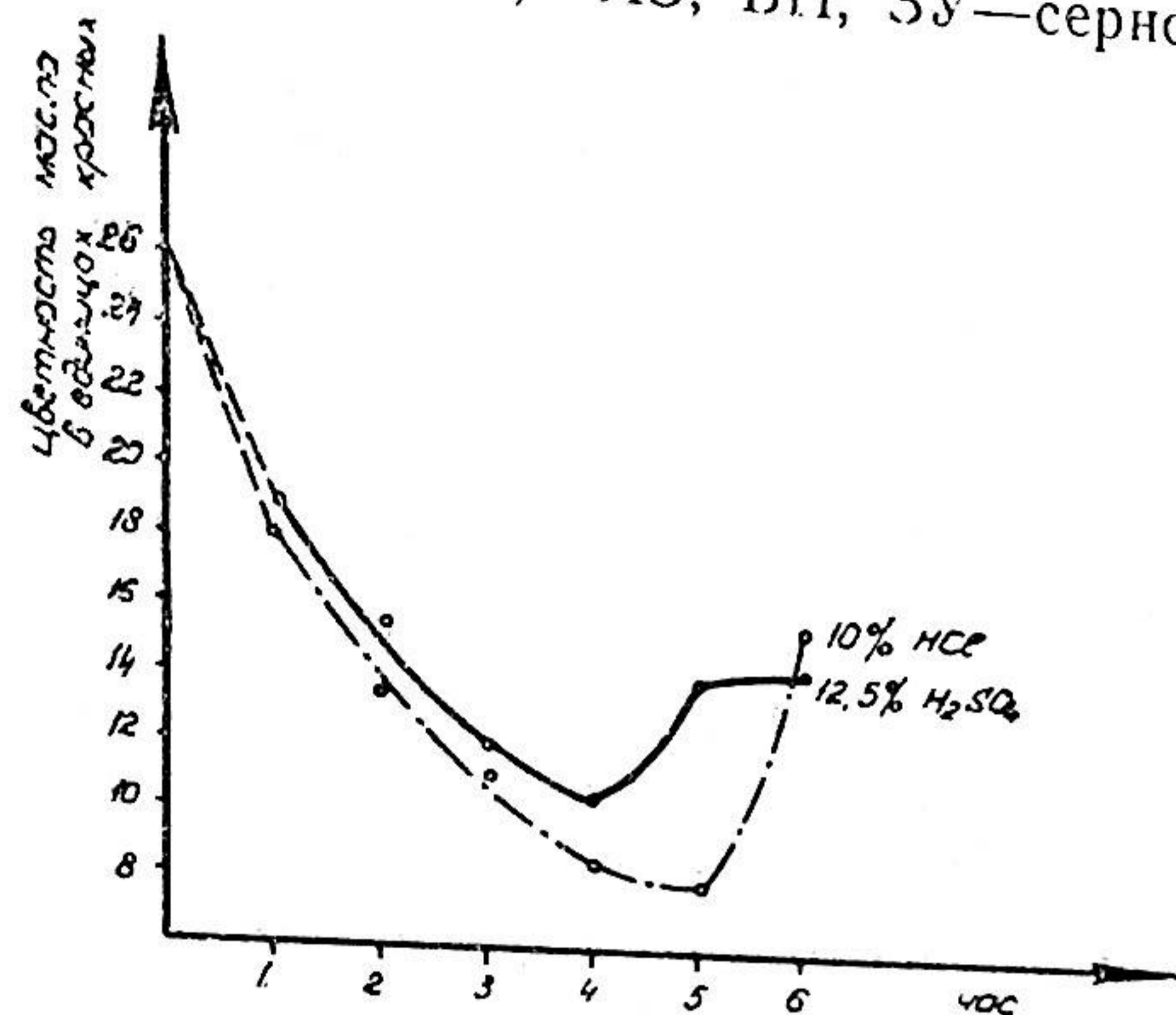


Рис. 2. Зависимость осветляющей активности СГ от времени активации (по хлопковому маслу)

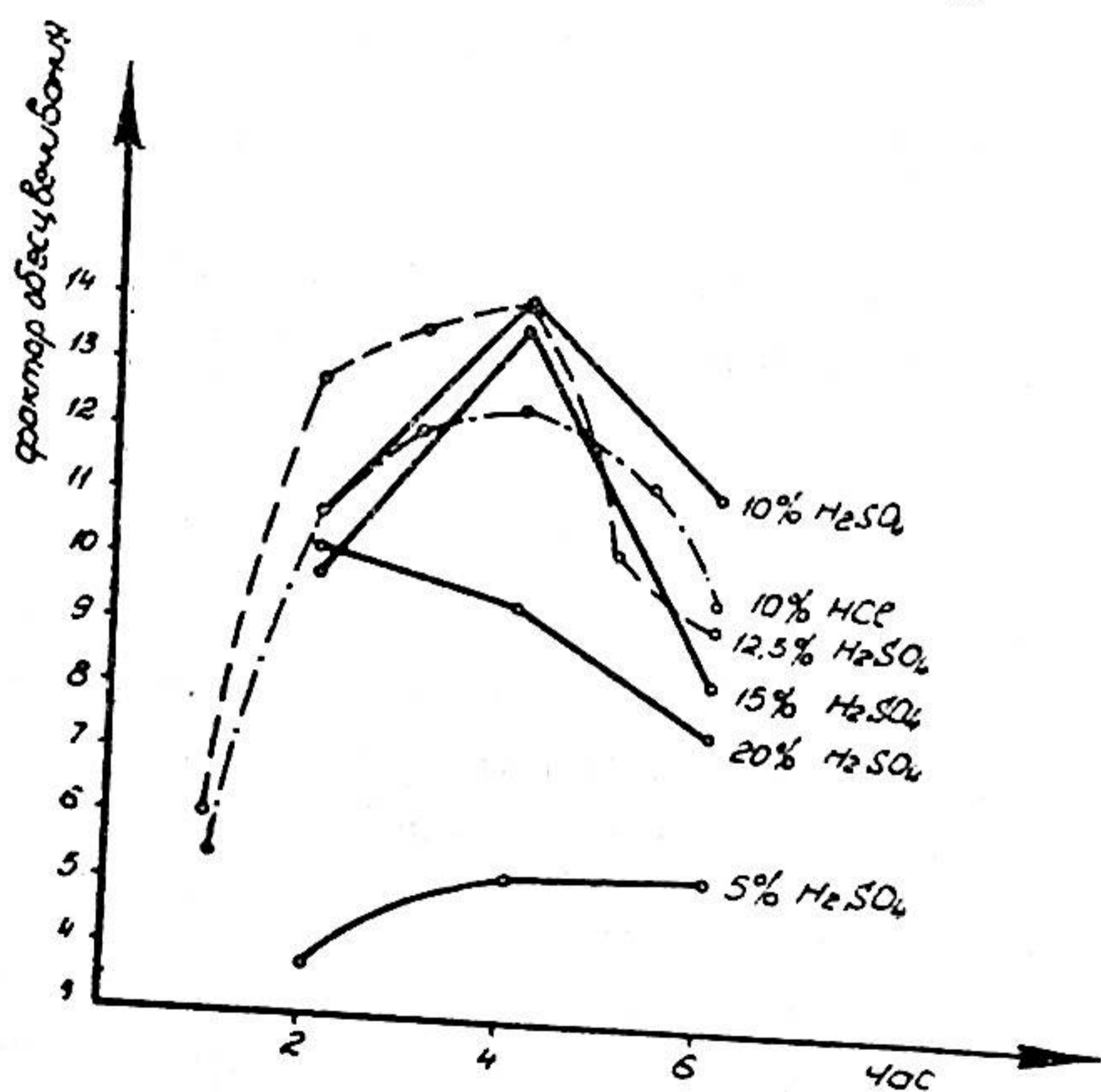


Рис. 3. Зависимость отбеливающей активности СГ от условий активации (по 15%-у раствору автола в керосине).

Критерии активации определялись в процессах осветления рафинированного хлопкового масла (СГ), отбеливания 15% раствора автола в керосине (все глины) и крекинга тяжелого нефтяного сырья (СГ). Часть этих данных представлена на рис. 2, 3 и 4.

Полученные результаты показали, что для Na-глин СГ и

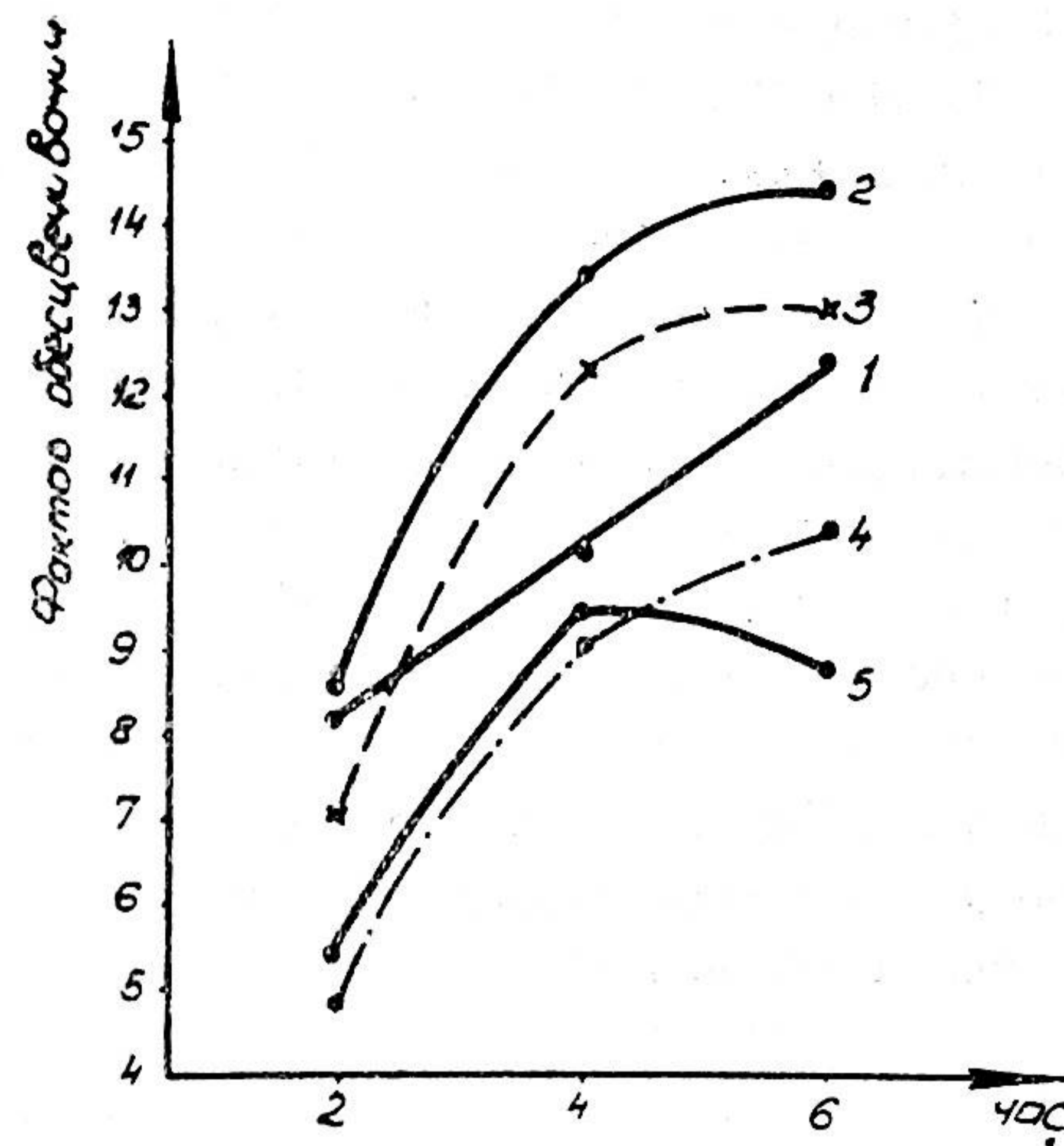


Рис. 4. Зависимость отбеливающей активности от времени активации 15% раствором  $H_2SO_4$ , (по 15% раствору автола в керосине). 1—ПКН; 2—БН; 3—ЗУ; 4—НБ; 5—ИЗ.

ИЗ оптимальными условиями активации следует считать: концентрация  $H_2SO_4$  10—15% (~12,5%), время 4 часа, температура около  $100^\circ$ , соотношение Т:Ж=1:4 (рис. 3, 4); для СГ концентрация HCl—10%, время 4 часа, температура  $\sim 100^\circ$ , Т:Ж=1:5 (рис. 2, 3). Образцы ПКН, НБ, БН и ЗУ лучше активируются в условиях: концентрации  $H_2SO_4$

1%5, времени активации 6 часов, температуры  $\sim 100^\circ$  и соотношения  $T:Ж = 1:4$  (рис. 4).

Подробное изучение химического состава, данных рентгенографии, термического анализа и инфракрасной спектроскопии (особенно детально образцов СГ из разных горизонтов и всех выработок) активированных образцов исследуемых глин показало, что кислота разрушает часть кристаллической решетки монтмориллонита и сильно изменяет химический состав глин. Резко повышается относительное количество  $SiO_2$  вследствие образования и накопления в активированном продукте тонкодисперсной аморфной кремнекислоты, значительно уменьшается количество окислов  $R_2O_3$ ,  $RO$ ,  $R_2O$ . Из вредных для каталитической активности компонентов достаточное количество железа сохраняется в составе НЗ, БН, ПКН и СГ; калия — в составе НБ и НЗ. Активация СГ соляной кислотой вызывает более глубокие изменения, чем серной.

Степень и глубина изменений различны у разных глин. Более глубокие изменения происходят в составе ПКН и СГ (особенно при активации  $HCl$ ), незначительно — в составе НЗ, а остальные глины занимают среднее положение. Это в основном зависит от степени совершенства кристаллохимической структуры минерала и от размера изоморфного замещения алюминия в октаэдрах на железо и магний. Чем менее совершенна структура монтмориллонита (СГ) и чем больше железа и магния в его октаэдрах (ПКН, СГ), тем глубже протекающие в составе глин изменения под воздействием кислот.

На примере образцов СГ (при активации  $HCl$ ) показано, что сильно изменяется соотношение  $SiO_2:R_2O_3 =$  от  $(4,04 \div 4,20) : 1$  до  $(9,41 \div 9,70) : 1$ ; из состава глинистого минерала удаляются алюминия почти на 50%, железа около 46% и магния оксид 43% (часть последнего относится к об-

менному комплексу). Катионы обменных позиций теоретически должны замещаться полностью ионами водорода кислоты. Однако, по полученным нами данным натрий замещается в среднем на 77% (88% при активации  $H_2SO_4$ ), кальций на 70% (80% при активации  $H_2SO_4$ ), а калий лишь на 40—42%. При активации того же минерала серной кислотой изменения в составе глины несколько менее значительны, за исключением обменного комплекса.

Рентгенографическим анализом (также и другими методами) доказано с несомненностью, что во всех активированных образцах сохраняется типичная монтмориллонитовая структура. Однако ряд характерных отражений (в частности 001) несколько диффузны, а порой едва заметны (ПКН и СГ после активации  $HCl$ ).

Активация кислотой не только влияет на состав и соотношение окислов в минерале, но и в силу этого существенно изменяет природу его поверхности и пористую структуру. Все это в свою очередь влечет за собой значительные изменения физико-химических свойств активированного продукта. Изучение этих вопросов поможет уяснению механизма и закономерностей воздействия кислоты на глинистые минералы. Кроме того, оно позволит установить определенную связь и зависимость между адсорбционными, отбеливающими и каталитическими свойствами активированных глин и их физико-химическими свойствами.

Некоторые данные физико-химической характеристики исследуемых активированных глин представлены в табл. 6.

Из таблицы видно, что существенно изменились величины теплот смачивания активированных глин по сравнению с соответствующими естественными образцами. Это хорошо согласуется с работами Ф. Д. Овчаренко. Теплоты смачивания активированных Na-глин СГ и НЗ значительно выше, чем у естественных образцов, в соответствии с чем у них и больше величины удельной поверхности; у активированных Са-монтмориллонитов БН и НБ теплоты смачивания снижаются

1%5, времени активации 6 часов, температуры  $\sim 100^\circ$  и соотношения Т:Ж = 1:4 (рис. 4).

Подробное изучение химического состава, данных рентгенографии, термического анализа и инфракрасной спектроскопии (особенно детально образцов СГ из разных горизонтов и всех выработок) активированных образцов исследуемых глин показало, что кислота разрушает часть кристаллической решетки монтмориллонита и сильно изменяет химический состав глин. Резко повышается относительное количество  $\text{SiO}_2$  вследствие образования и накопления в активированном продукте тонкодисперсной аморфной кремнекислоты, значительно уменьшается количество окислов  $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ . Из вредных для каталитической активности компонентов достаточное количество железа сохраняется в составе НЗ, БН, ПКН и СГ; калия — в составе НБ и НЗ. Активация СГ соляной кислотой вызывает более глубокие изменения, чем серной.

Степень и глубина изменений различны у разных глин. Более глубокие изменения происходят в составе ПКН и СГ (особенно при активации  $\text{HCl}$ ), незначительно — в составе НЗ, а остальные глины занимают среднее положение. Это в основном зависит от степени совершенства кристаллохимической структуры минерала и от размера изоморфного замещения алюминия в октаэдрах на железо и магний. Чем менее совершенна структура монтмориллонита (СГ) и чем больше железа и магния в его октаэдрах (ПКН, СГ), тем глубже протекающие в составе глин изменения под воздействием кислот.

На примере образцов СГ (при активации  $\text{HCl}$ ) показано, что сильно изменяется соотношение  $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3$  = от (4,04 ÷ 4,20) : 1 до (9,41 ÷ 9,70) : 1; из состава глинистого минерала удаляются алюминия почти на 50%, железа около 46% и магния оксид 43% (часть последнего относится к об-

менному комплексу). Катионы обменных позиций теоретически должны замещаться полностью ионами водорода кислоты. Однако, по полученным нами данным натрий замещается в среднем на 77% (88% при активации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), кальций на 70% (80% при активации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), а калий лишь на 40—42%. При активации того же минерала серной кислотой изменения в составе глины несколько менее значительны, за исключением обменного комплекса.

Рентгенографическим анализом (также и другими методами) доказано с несомненностью, что во всех активированных образцах сохраняется типичная монтмориллонитовая структура. Однако ряд характерных отражений (в частности 001) несколько диффузны, а порой едва заметны (ПКН и СГ после активации  $\text{HCl}$ ).

Активация кислотой не только влияет на состав и соотношение окислов в минерале, но и в силу этого существенно изменяет природу его поверхности и пористую структуру. Все это в свою очередь влечет за собой значительные изменения физико-химических свойств активированного продукта. Изучение этих вопросов поможет уяснению механизма и закономерностей воздействия кислоты на глинистые минералы. Кроме того, оно позволит установить определенную связь и зависимость между адсорбционными, отбеливающими и каталитическими свойствами активированных глин и их физико-химическими свойствами.

Некоторые данные физико-химической характеристики исследуемых активированных глин представлены в табл. 6.

Из таблицы видно, что существенно изменились величины теплот смачивания активированных глин по сравнению с соответствующими естественными образцами. Это хорошо согласуется с работами Ф. Д. Овчаренко. Теплоты смачивания активированных Na-глин СГ и НЗ значительно выше, чем у естественных образцов, в соответствии с чем у них и больше величины удельной поверхности; у активированных Са-монтмориллонитов БН и НБ теплоты смачивания снижаются

Таблица 6  
Физико-химическая характеристика активированных глин

Глины	Активирующий агент	Теплота смачивания Q, кал/г	Удельн. поверхность S, м <sup>2</sup> /г	Удельный вес d, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность V <sub>в</sub> , см <sup>3</sup> /г	Общая пористость P, %	V <sub>в</sub> , см <sup>3</sup> /г (по бензолу)	Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г		Обменная кислотность мг-экв/100 г,			Индолитич. кислотность мг-экв/100 г
								по H <sub>2</sub> O	по C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sup>+</sup>	A/3+	Сумма	
СГ	HCl	20,7	748	2,37	0,53	55,70	—	193	135	0,86	7,00	7,86	13,30
СГ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20,4	738	2,60	0,35	47,70	0,35	420	242	0,52	33,55	34,07	40,80
НБ	"	20,1	726	2,51	0,36	47,01	0,28	364	48	1,03	30,54	31,57	38,30
НЗ	"	18,0	650	2,64	0,28	41,29	0,24	290	80	3,21	28,11	31,32	44,00
ПКН	"	20,3	733	2,57	0,60	60,70	0,34	275	178	1,28	6,79	8,07	14,20
БН	"	24,5	885	2,67	0,51	57,68	0,37	435	186	15,15	23,37	38,52	51,80
ЗУ	"	26,0	938	2,57	0,32	45,14	0,33	389	146	1,04	15,35	16,39	23,94

по сравнению с естественными, еще большее понижение теплоты смачивания после активации отмечается у Mg-глины ПКН. Эти данные соответствуют установленному Ф. Д. Овчаренко правилу относительно ряда обменных катионов по их влиянию на теплоту смачивания  $Mg > Ca > H > Na$ . Согласно последнему при переходе образца от Mg- и Ca-форм в H-форму должно наблюдаться уменьшение, а при переходе Na-глин в H-форму — повышение теплоты смачивания. От этого правила несколько отклоняется образец ЗУ, у которого после активации происходит небольшое возрастание теплоты смачивания. Это кажущееся противоречие отмеченному выше правилу объясняется тем, что в естественном образце ЗУ имеется примесь карбонатов, наличие которых заметно снижает истинную теплоту смачивания глинистого минерала.

В целом показатели теплоты смачивания активированных глин достаточно высокие, свидетельствующие об их хороших гидрофильных свойствах, большой удельной поверхности и высоких значениях связанной воды.

Большие изменения отмечаются в структурно-сорбционных свойствах глин (табл. 6). Изотермы сорбции паров воды и бензола по типу не отличаются от изотерм соответствующих естественных глин и также относятся к S-образным. У всех изотерм имеются ясно выраженные капиллярно-конденсационные гистерезисные петли.

Активированные образцы адсорбируют паров воды значительно лучше (примерно на 70%), а паров бензола в 2—3 раза больше, чем естественные глины. Активирование сравнительно больше повышает поглотительную способность СГ и НЗ, чем у остальных. Все это свидетельствует об увеличении активной поверхности глин и об улучшении их пористой структуры. Увеличение удельной поверхности скелета активированных образцов по воде составляет 30—95%. Оно более заметно для образцов активированных СГ и НЗ и

небольшое для других глин. Более значительно увеличение удельной поверхности по бензолу—у СГ, БН и ЗУ в 3—7 раз, у НЗ в 1,6 раза, сравнительно меньше у остальных образцов (табл. 6). Далее, в результате кислотной активации суммарный объем пор исследуемых глин увеличивается в 1,5—2 раза, отмечается заметное смещение максимумов кривых распределения в сторону увеличения эффективных радиусов пор на 10—15 Å, что приводит к увеличению объема пор и общей пористости, а, следовательно, и к увеличению эффективной поверхности образцов.

Важным показателем глин считается их поверхностная кислотность, считающаяся существенным фактором при определении отбеливающей, каталитической и др. свойств глин.

Среди образцов естественных глин лишь у ПКН обнаружена обменная кислотность, равная 0,5 мг-экв/100 г. Образцы остальных глин лишены обменной кислотности.

После кислотной активации на поверхности глин появляется значительная кислотность, определяемая в виде обменной и гидролитической кислотности (табл. 6).

Низкая обменная кислотность—в пределах 8 мг-экв/100 г—отмечается у образцов СГ (активированные HCl) и ПКН; у ЗУ она составляет 16 мг-экв/100 г, и значительно больше у остальных глин—31—38 мг-экв/100 г. Обменная кислотность, как это видно, в основном обусловлена наличием активного  $Al^{3+}$ ; на долю обменного  $H^+$  приходится небольшая часть кислотности, за исключением образца БН, в котором обменный водород составляет около 40% от общей кислотности. Наконец, эти данные свидетельствуют и о том, что в результате кислотной активации снижается обменная способность глин—очень сильно у СГ, активированной HCl, и ПКН, у которых отмечались более глубокие изменения при активации, и примерно в 2,5—3 раза у остальных образцов.

Гидролитическая кислотность исследуемых активированных глин заметно больше. Здесь также отмечается сравнительно пониженное значение у СГ (при активации HCl), ПКН и ЗУ.

Наибольшую гидролитическую кислотность так же, как самую высокую обменную кислотность проявляет БН. Как будет показано далее, она же показывает высокие отбеливающие свойства.

### Отбеливающие свойства глин

Отбеливание рассматривается как более сложный процесс, чем адсорбция, в котором наряду с сорбционными значительное место занимают определенные химические явления (хемосорбция, каталитические реакции, полимеризация и др.), а также явления коагуляции.

Из исследуемых глин в очистке растительных масел подробно изучались образцы СГ, активированные соляной кислотой по установленному нами оптимальному режиму. В качестве объектов осветления применялись рафинированное хлопковое, соевое и рапсовое масла. В ряде экспериментов полученные данные сопоставлялись с осветляющей способностью чешских активированных глин, которые применяются в масло-жировой промышленности СССР, и глин других месторождений, подробно исследованных в лаборатории Ф. Д. Овчаренко.

В диссертации приведены сводные результаты по осветлению хлопкового масла свыше шестиста образцами СГ из 11 скважин и 10 шурфов месторождения, которые дают полное представление о качестве глин всего разведанного участка месторождения Саригюх. Согласно этим результатам хлопковое масло с исходной цветностью 22—25 красных, после осветления 3% СГ дает показатель цветности не выше 10, с нижним пределом 6 единиц красных (в среднем 6,3 ± 9,3 красных). При этом очищенное масло отвечает всем требованиям качества.

Отбеливающие (хлопкового масла) свойства нескольких десятков проб месторождения в качестве контроля были дублированы в трех лабораториях. В одной из них, в лаборатории ВНИИЖ, пробы глины активировались серной кислотой. Полученные результаты не выходят за пределы установленных кондиций качества, тем не менее активированные HCl пробы дают более высокие показатели, чем после сернокислотной. Производственные испытания отбеливающих свойств СГ проводились на Ленинградском заводе «Салолин». Для активации применялась H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, по режиму, ранее разработанному для асканских глины и крымского кила.

Подобным образом активированные образцы СГ в промышленных испытаниях также показали высокие отбеливающие свойства по отношению к нейтрализованному темному хлопковому маслу, которое после отбелики приобретает характерные для пищевого продукта свойства.

Для определения отбеливающих свойств СГ при осветлении соевого масла были испытаны 11 сводных проб (средние из рядовых проб 10 скважин и одна общая из смеси всех проб). Эти пробы активировались HCl с продолжительностью активации 3 и 5 часов. Для осветления глина вводилась в количествах 1 и 3% к маслу. Полученные данные показали, что за редкими исключениями, пятичасовая активация глины и при введении последних в количестве 3% дает наилучшие результаты осветления—в среднем 6,1 мг иода, при исходной цветности соевого масла 78,29 мг/100 мл иода (фактор обесцвечивания ≈ 13). В приведенных выше испытаниях, а также в отбелике рапсового экстракционного масла активированные образцы СГ мало уступают чешским глинам и вполне обеспечивают получение продуктов требуемой кондиции.

Оценка исследуемых глины как адсорбентов для очистки нефтяных масел производилась на двух типичных продуктах

Таблица 7

Контактная очистка минеральных масел естественными и активированными глинами

Образцы глины	Дистиллятное масло машинного СУ					Остаточное масло				
	Условия очистки		Качество масла			Условия очистки		Качество масла		
	Температура °С	Кол-ч. глины, %	Кислотн. число, мг КОН	Стабильн. по АзНИИ	цвет по НРА, марли	Температ. °С	Кол-ч. глины %	кислотн. число, мг КОН	стабильн. по Папку при 250°, мин	цвет по НРА, марки
НБ—ест. гумбрин	180	2,3	0,07	210	3	260	7	0,01	16	7
ПКН—ест. гумбрин	220	3,3	0,06	214	3	260	7	0,01	16	7+
ПКН—ест. гумбрин	220	5,0	0,03	220	3	260	7	0,03	15	7
БН—ест. гумбрин	220	3,3	0,02	210	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> +	260	7	0,03	15	7
БН—ест. гумбрин	180	3,3	0,02	215	2—	220	7	0,03	16	7
Зу—ест. гумбрин	220	3,3	0,02	216	2—	260	7	0,03	16	7
Зу—ест. гумбрин	180	2,3	0,02	205	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> +	260	7	0,03	18	7+
СГ—акт. гумбрин	220	3,3	0,02	215	3—	260	7	0,03	16	7+
СГ—акт. гумбрин	220	2,3	0,09	185	4+	260	5	0,07	—	8
НБ—актив. гумбрин	220	3,3	0,06	181	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> +	260	7	0,05	—	8+
НБ—актив. гумбрин	180	2,3	0,09	225	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> +	220	5	0,05	15	8
БН—актив. гумбрин	220	3,3	0,07	219	3—	260	7	0,02	16	7+
БН—актив. гумбрин	180	2,3	0,02	205	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> +	220	5	0,03	16	7+
БН—актив. гумбрин	—	—	—	—	—	220	3,5	0,04	15	8
ЗУ—актив. гумбрин	220	3,3	0,02	210	2—	260	7	0,02	15	7+
ЗУ—актив. гумбрин	180	2,3	0,02	203	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> +	260	5	0,03	18	7
НЗ—актив. гумбрин	220	3,3	0,02	215	3—	260	7	0,03	16	7+
НЗ—актив. гумбрин	180	2,3	0,11	212	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	260	5	0,03	16	·
НЗ—актив. гумбрин	220	3,3	0,07	215	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	260	7	0,03	16	7+

можно уменьшение расхода глины на 1% и понижение температуры контакта на 20°, а при очистке остаточного масла—уменьшение расхода глины на 2% (5 вместо 7%). При этом показатели качества очищенных масел сохраняются на требуемом уровне.

Естественные образцы БН, ЗУ и НБ при контактировании с машинным СУ проявляют более высокую активность, чем гумбрин. При расходе последнего 3,3% и температуре очистки 220°, расход глины (кроме БН) можно уменьшить до 2,3%, а очистку вести при 180°С. Очищенное в этих условиях масло сохраняет требуемые показатели качества. Естественные образцы ПКН проявляют одинаковую с гумбрином отбеливающую активность если контактирование провести в присутствии перегретого водяного пара.

Те же образцы (БН, ЗУ, НБ и ПКН) очищают остаточное масло одинаково с гумбрином, при чем БН выгодно отличается от последнего тем, что процесс можно вести при 220°, вместо 260°С.

Активированный БН, НБ, ЗУ и НЗ очищают дистиллятное масло машинного СУ значительно лучше, чем гумбрин. Оптимальными при этом являются условия: температура контактирования 180°С, расход адсорбента 2,3%, в то время как при очистке гумбрином требуется соответственно 220° и 3,3%.

Эффект активации глины еще больше проявляется при очистке остаточного масла. Контактное отбеливание последнего можно проводить при расходе активированных глины 5% и при температуре контактирования 220° (БН и НБ) и получить масло с такими же показателями качества, как при расходе гумбрина 7% и температуре очистки 260°. Расход же БН можно снизить до 3,5—4% (табл. 7).

Полученные нами экспериментальные данные в целом показывают, что глины БН, ЗУ, НБ и ПКН по своим отбеливающим свойствам относятся к типу гумбрина. Отбеливающая активность первых трех глины в естественном виде превосходит гумбрин, а ПКН имеет равную с последним ак-

—на дистилляте машинного СУ и на остаточном масле\*), путем их контактной очистки по методике АзНИИ и при параллельной очистке тех же продуктов в тех же условиях гумбрином в качестве эталона. При этом фракционный состав испытуемых глины предварительно приводился в соответствие с гумбрином, чтобы полностью соблюдать идентичность условий. Определение, после этого, некоторых физико-химических и структурных показателей исследуемых глины и гумбрина позволило установить, что образцы НБ, ПКН, БН в естественном виде, те же глины и НЗ после активации кислотой имеют значительно большую пористость и в соответствии с этим больший удельный объем пор, чем гумбрин. Степень обесцвечивания раствора метиленового синего значительно больше у образцов естественной и активированной БН—65%, примерно одинакова у НБ (естественная) и ЗУ (естественная и активированная)—47 ÷ 45% и сравнительно хуже у остальных глины—17 ÷ 25%, чем у гумбрина—45%. Одинаковую с гумбрином маслосъемность—20% проявляют естественный и активированный образцы БН, заметно выше она у остальных глины (39 ÷ 49%).

Часть результатов, сравнительной с гумбрином отбеливающей активности исследуемых глины, полученных при очистке дистиллятного машинного СУ и остаточного масел приведена в табл. 7.

Данные табл. 7 свидетельствуют, что активированные образцы СГ лучше очищают дистиллят машинного СУ и остаточное масло, чем гумбрин. При очистке машинного СУ воз-

\*) При контактной очистке активированными образцами СГ в качестве остаточного масла бралась смесь деасфальтированного гудрона бакинско-ханской масляной нефти и дистиллята машинного СУ в соотношении 20:80 (после предварительной очистки фурфуролом). При очистке другими образцами глины брался компаунд, состоящий из 30% рафината селективной очистки деасфальтированного гудрона смеси бакинских нефтей и 70% рафината селективной очистки автола 6 (после предварительной очистки 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)



тивность. Следовательно, их кислотная активация в основном не целесообразна. Образцы же Na-глин СГ и НЗ могут применяться для очистки нефтяных масел в активированном виде. Для достижения лучшей эффективности их применения необходимо разработать оптимальные условия активации этих глин применительно к каждому конкретному виду сырья.

#### Каталитическая активность саригюхского монтмориллонита

Глинистые минералы обладают определенной каталитической активностью. Она слабо выражена у естественных глин, но значительно повышается после их кислотной активации. Наиболее активными считаются катализаторы из монтмориллонита, галлуазита и каолинита.

Глинистые катализаторы являются многофункциональными и проявляют свою активность в разнообразных по характеру химических реакциях. Однако экономически эффективным является их применение в крекинг-процессах, особенно тяжелых фракций нефти.

Каталитические свойства СГ нами изучались на более чем 100 образцах, отобранных из разных выработок. Образцы глин активировались соляной кислотой по разработанному нами режиму для очистки растительных масел\*).

Основная часть экспериментальной работы проводилась нами на лабораторной установке при крекинге двух видов нефтепродуктов: легкого сырья (эталонная керосино-газойлевая фракция с пределами кипения 240—350°C, получаемая из смеси артемовской и малгобекской нефтей) и тяжелого сырья (вакуумный дистиллят кара-чухурской нефти с пределами кипения 350—500°C) по разработанной ВНИИ НП ме-

\*) Активированный продукт проектируемого завода на базе месторождения Саригюх предназначается для нужд пищевой промышленности.

тодике. Кроме того 20 общих усредненных проб в качестве контроля исследовались (с нашим участием) на установках цеха испытаний заводских процессов (ЦИЗП) Новобакинского нефтеперегонного завода им. Вл. Ильича г. Баку.

Активность катализатора определялась: при крекинге легкого сырья по весовому выходу бензинов с концом кипения (кк) 200° и с кк 245°C; при крекинге тяжелого сырья—по выходу светлых продуктов: бензина с кк 200° и фракции дизельного топлива с пределами кипения 200—350°C. Кроме того, для каждого катализатора определялась также термостабильная активность.

Предварительное определение оптимальных условий проведения крекинга на тяжелом сырье показало, что наилучшие результаты получаются при весовой скорости подачи сырья 0,5 час<sup>-1</sup> и температуре 500°C.

Ряд показателей, полученных при изучении общих проб 11 скважин месторождения, приводится в табл. 8.

По данным табл. 8, а также по всем показателям, приводимым в диссертации, индекс активности исследуемых катализаторов по эталонному сырью колеблется в пределах 19 ÷ 29% (вес.), составляя для подавляющего большинства проб в среднем 24—25%. По этим показателям СГ можно отнести ко второму сорту, т. е. к умеренно активным. Если же судить об активности катализаторов по выходу бензина с кк 245° (в среднем 38 : 40%), то можно ее считать достаточно удовлетворительной. Выход крекинг газа в наших экспериментах составляет в среднем 11%, а сумма кокса и потерь—6,6% (по весу от исходного сырья).

Качественные показатели бензина с кк 200° характерны для этого вида продукта, отмечается лишь повышенное содержание в нем ароматики. Октановое число в чистом виде в одной общей пробе оказалось равным 73,8, а в другой—77,5 пунктов.

Таблица 8

## Каталитическая активность СГ активированных HCl глини в крекинге нефтепродуктов

№№ проб (скважин)	Керосино-газойлевое сырье (240—350°C)				Тяжелое дистиллятное сырье (350—500°C)									
	Выход бензина с КК°С (вес % к исх.)		Качество бензина с КК 200°		Выход цел. прод. вес. % к сырию		Качество бензина с КК 200°		Качество дизтоплива		Качество бензина с КК 200°		Качество дизтоплива	
	200	245	d <sub>20</sub> <sup>20</sup>	непредельн. углевод., %	ароматич. чек., %	бензин до 200°	дизтопливо 200—350°	Сумма св. прод.	d <sub>20</sub> <sup>20</sup>	непред. углевод., %	ароматич., %	d <sub>20</sub> <sup>20</sup>	непред. углевод., %	ароматич., %
	%													
1	25,8	39,2	0,7744	6,5	44	26,0	34,4	60,4	0,7727	5,0	47	0,9212	4,5	63
2	25,6	39,6	0,7720	8,5	46	24,0	34,1	58,1	0,7670	5,5	48	0,9328	5,5	60
3	27,2	41,2	0,7744	6,5	44	24,0	32,8	56,8	0,7732	6,5	44	0,9277	4,0	63
4	24,5	38,8	0,7722	6,0	46	25,0	35,2	60,8	0,7787	8,0	48	0,9346	6,0	62
5	24,0	38,4	0,7821	7,5	50	22,9	38,2	61,1	0,7809	10,0	50	0,9338	5,0	60
6	24,3	39,1	0,7796	6,0	49	25,2	30,7	55,9	0,7811	10,0	49	0,9292	5,0	55
7	22,5	36,8	0,7700	11,0	39	25,0	31,4	56,4	0,7721	12,0	40	0,9279	6,0	53
8	25,0	39,3	0,7795	8,0	38	24,6	29,5	54,1	0,7787	13,0	45	0,9345	6,0	58
9	27,0	40,9	0,7628	8,0	36	27,5	30,4	57,9	0,7700	9,0	41	0,9237	6,0	59
10	23,4	38,0	0,7840	10,0	43	22,5	30,4	52,9	0,7778	14,0	44	0,9187	6,0	55
11	27,8	41,0	0,7800	7,0	38	25,4	30,9	56,3	0,7728	11,0	39	0,9248	5,0	57

Исследуемые катализаторы значительно лучше проявляют себя при крекинге тяжелого сырья (табл. 8). Выход целевых продуктов, характеризующий активность катализатора, при этом составляет в среднем 56% (50 ÷ 61%), а по отдельным продуктам ≈ 24,5% по бензину с кк 200°; 31,5% по фракции дизельного топлива. Выход жирного газа здесь составляет в среднем 15,2% (11 ÷ 21%), а кокса и потерь — 7,5% (4 ÷ 11%).

В бензине определено непредельных углеводородов в среднем 10,7% (5 ÷ 20%), ароматики ≈ 47% (38 ÷ 54%), в составе фракции дизтоплива — непредельных углеводородов 6% (2 ÷ 16%), ароматики 59% (52 ÷ 70%). Остальные качественные показатели характерны для полученных целевых фракций.

После парообработки резко понижается (на 35%) активность катализаторов по выходу бензина 200° (эталонная керосино-газойлевая фракция), достигая в среднем 16,2% (14 ÷ 23%). По выходу же бензина с кк 245° активность после парообработки понижается на 30%, составляя 27,4% (25 ÷ 33%). По этим данным следует считать, что термостабильная активность исследуемых катализаторов по легкому сырию (особенно по выходу бензина с кк 200°) не отвечает требованиям, предъявляемым к катализаторам из бентонитов, приготовленных методом кислотной активации.

Иные результаты получаются при испытании термостабильности катализаторов в крекинге тяжелого сырья. Исследуемые катализаторы в этой реакции значительно лучше сохраняют свою активность, чем при крекинге легкого сырья. Так, исходная активность катализаторов понижается: по выходу бензина (кк 200°) в среднем на 26%, по выходу фракции дизельного топлива — всего на 16%, а по сумме целевых продуктов снижение активности составляет лишь 20%, достигая в среднем до уровня 44,7% (41 ÷ 48%).

По этим данным можно считать, что исследуемые катализаторы по отношению к тяжелому нефтяному сырью обладают достаточно высокой паростабильной активностью.

В последних исследованиях было установлено, что на термопарообработанных катализаторах сильно понижается удельный вес крекинг-газа (за счет увеличения водорода) и отмечается относительное повышение коксообразования. Высказано предположение, что отмеченные факты связаны с воздействием железа, которое при действии высокотемпературного пара перемещается из октаэдрических позиций в обменные. В солянокислой вытяжке от катализатора, подвергшегося термопарообработке, было найдено заметное количество железа.

Контрольные испытания исследуемых катализаторов в ЦИЗП-е Новобакинского нефтеперегонного завода в крекинге керосино-газойлевой фракции показали примерно такие же результаты—индекс активности в среднем около 23% по бензину с кк 200° и около 35% по бензину с кк 245°. Однако следует учесть, что в этом случае крекинг проводился с порошкообразным катализатором в псевдооживленном слое при температуре 450° и весовой скорости 1 час.<sup>-1</sup>

В заключение отметим, что на газовом хроматографе ХЛ-2 определялся состав жирного газа, полученный в крекинге керосино-газойлевой фракции. В нем целевые фракции—пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая составляют в среднем около 75% от общего выхода газа и 2,24 и 2,63% на сырье.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые дана полная химическая и комплексная физико-химическая характеристика глинистых пород 13 месторождений Армении. Показано, что все изученные глины в качестве основного породообразующего минерала содер-

жат монтмориллонит в Na-, Mg- и Ca-форме, с небольшими примесями гидрослюды и других неглинистых включений.

2. Установлено, что глины крупнейшего саригюхского месторождения отличаются высокой дисперсностью и однородностью состава. Их основную массу составляет Na-монтмориллонит с небольшим количеством разности Ca-монтмориллонита, концентрирующийся при фракционировании во фракции 0,01—0,001 мм. Содержание неглинистых минералов незначительное, главным образом за счет кристобалита.

Саригюхские глины характеризуются высокими значениями емкости обмена, свидетельствующие о значительном несовершенстве кристаллической решетки их породообразующего минерала и о наличии в ней развитого гетеровалентного изоморфизма. Кроме того, они обладают высокой набухаемостью, адсорбционной способностью и достаточно повышенной для Na-формы гидрофильностью.

3. Сопоставлением полученных физико-химических величин различных по составу и свойствам глин показана определенная корреляционная связь между этими величинами, с одной стороны, и емкостью катионного обмена и составом обменного комплекса глин—с другой. Изложен ряд соображений о значимости обменных ионов в формировании кристаллохимической структуры монтмориллонитов.

4. Исследованы закономерности и механизм коагуляционного структурообразования в водных дисперсиях монтмориллонитовых глин в широком диапазоне концентраций глинистой фазы. Установлено, что кристаллохимическая структура и обменный комплекс глинистых минералов и обусловленные ими природа их поверхности и поверхностная активность в первую очередь ответственны за особенности и характер структурообразования в системе глина—вода. Саригюхские и ноябрьские Na-глины образуют с водой наиболее высокоустойчивые коагуляционные структуры. Это обусловлено ярко выраженным процессом пептизации и

самопроизвольного диспергирования Na-монтмориллонитов, так же как образованием больших диффузных слоев вокруг  $\text{Na}^+$  иона, участвующих в построении пространственного каркаса и передающих энергию взаимодействия структурных элементов на расстояние десятков и сотен ангстрем. В данном случае проявляются два фактора, усиливающие взаимодействие частиц друг с другом — увеличение числа активных структурообразующих частиц в единице объема и участие вторичных адсорбционных слоев.

5. Изучена кислотная активация монтмориллонитовых глин, являющаяся одним из эффективных методов химического воздействия на глинистые минералы, которая приводит к определенным изменениям их структуры, состава, природы поверхности и ряда физических и физико-химических свойств, в результате чего значительно повышаются адсорбционная, отбеливающая и каталитическая активность глин.

Установлено, что макимально возможная активированность каждой глины зависит как от природы последней, так и от совокупных условий активации (концентрация кислоты, время ее воздействия, температура и др.), определяемые экспериментальным путем и только на том продукте, для которого предназначается активированная глина в качестве отбеливающего (или катализирующего) реагента. Показано, что под воздействием кислоты разрушается часть решетки монтмориллонита и сильно изменяется его химический состав. Кислотная активация приводит к резкому повышению относительного количества  $\text{SiO}_2$  в результате образования и накопления в активированном продукте высокодисперсной аморфной кремнекислоты; к растворению и удалению части окислов структуры ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO}$ ), большей части обменных катионов и некоторых неглинистых примесей с поверхности минерала.

Отмеченные преобразования состава и структуры глин, происходящие при кислотной активации, приводят к резким изменениям их важнейших физико-химических свойств. По-

вышается способность глин адсорбировать пары воды и бензола—в большей степени у Na-глин, заметно меньше у Mg- и Ca-глин. Поглощительная способность активированных глин к бензолу повышается значительно больше, чем к парам воды.

Эффективная поверхность скелета активированных глин, по бензолу, вычисленная с помощью уравнения БЭТ, возрастает очень резко (до 7 раз), их суммарный объем пор увеличивается почти в 2 раза. Увеличивается количество переходных пор, в результате чего возрастает адсорбционная способность глин по отношению к крупным молекулам.

При кислотной активации на поверхности минерала возникают кислотные центры, ответственные за проявление адсорбционных, отбеливающих и каталитических свойств глин. Показано, что гидролитическая кислотность исследуемых образцов ( $52 \div 14$  мг-экв/100 г) значительно выше, чем обменная.

6. На основе наиболее высококачественных Na-монтмориллонитов саригюхского и ноябрьянского месторождений (зеленая разность) получены обычные, утяжеленные и нефтеэмульсионные (без утяжелителя и с утяжелителем) буровые промывочные жидкости и, современными методами структурно-механического анализа, определением их реологических и технологических параметров, подробно изучено их поведение в условиях воздействия различных электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  и их смеси) в широком интервале изменения концентраций последних и при применении реагента—стабилизатора КМЦ-300. Установлено, что электролиты вызывают определенные изменения в структурно-механических и технологических свойствах суспензий. Характер и степень этих воздействий зависят от вида и концентрации электролита.

В суспензиях саригюхских глин при наиболее агрессивных концентрациях солей лишь отдельные показатели не-

значительно выходят за пределы критериев устойчивости и легко могут быть устранены простым повышением дисперсной фазы. Показано, что электролиты на глинистые дисперсии оказывают коагулирующее действие, приводящее к нарушению характера связи между частицами глины, к их слипанию, в результате чего уменьшается число структурообразующих элементов в единице объема. Большое количество сильного электролита в суспензии, по-видимому, изменяет также характер электростатических сил взаимодействия между частицами системы и тем самым нарушает устойчивость и прочность ее пространственного каркаса. Коагулирующему оседанию глинистых частиц, возможно, противодействует повышение плотности суспензий при высоких концентрациях солей.

Введением в минерализованные дисперсии реагента-стабилизатора КМЦ (3%) удается в значительной мере нейтрализовать коагулирующее действие электролитов и получить промылочные жидкости, вполне отвечающие критериям устойчивости. Макромолекулы поверхностно-активного вещества КМЦ, ориентируясь адсорбируясь на поверхности глинистых частиц, изолируют их от коагулирующего действия электролитов. В то же время через свободные концы эти молекулы сохраняют подвижные, эластичные контакты с соседними частицами (через водную прослойку), обеспечивая сплошность и устойчивость пространственного каркаса.

Проведены подробные исследования утяжеленных  $BaSO_4$  промылочных жидкостей.

7. Показано, что нефтеэмульсионные суспензии сравнительно менее чувствительны к коагулирующему воздействию электролитов. Эмульгированные в системе капельки нефти, вероятно, окружают глинистые частицы и оказывают определенное препятствие непосредственному контакту электролитов с прослойками воды в местах их контактов и тем самым ослабляют коагуляционные процессы. У минерализованных нефтеэмульсионных суспензий технологические па-

раметры имеют лучшие показатели, чем без нефти.

Введение 3% КМЦ в минерализованные нефтеэмульсионные суспензии резко повышает стабильность систем. Некоторые их качественные и количественные показатели оказываются даже выше, чем у пресных систем. Здесь, очевидно, вокруг структурообразующих частиц возникает двойной защитный от воздействия электролитов слой молекулами ПАВ и капельками эмульгированной нефти.

Значительно хуже противостоят действию электролитов утяжеленные нефтеэмульсионные суспензии. Последние менее устойчивы, чем даже утяжеленные суспензии без нефти. Это возможно объясняется тем, что нефтяная эмульсия больше адсорбируется на молекулах утяжелителя, в результате чего утонченные водные прослойки глинистых частиц более интенсивно подвергаются коагулирующему воздействию электролитов. Обработка этих систем 3% КМЦ приводит к оптимальным значениям всех показателей устойчивости.

На основе тонкодисперсных высококачественных Намонтмориллонитов саригюхского и ноябрьянского месторождений получены естественные, утяжеленные и нефтеэмульсионные промылочные жидкости и исследованием методами физико-химической механики дана им научно-обоснованная оценка. При весьма малых концентрациях дисперсной фазы эти растворы могут с успехом и с высокой экономической эффективностью применяться в бурении скважин в осложненных условиях, при повышенной солености пластов. Показаны основные пути регулирования важнейших количественных и качественных показателей обычных и утяжеленных промылочных растворов на основе монтмориллонитов без добавок ПАВ и нефти и с их добавками применительно к различным условиям бурения.

8. Изучена осветляющая способность активированной саригюхской глины при очистке растительных масел и сравнительная с гумбрином отбеливающая активность естественных и активированных глин при контактной очистке нефтя-

ных масел. Установлено, что активированные кислотой (HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) саригюхские глины по своим отбеливающим свойствам близки к чешским и могут с успехом применяться для осветления хлопкового, соевого и рапсового масел и др. Высокая отбеливающая активность присуща глинам всего месторождения как по глубине залегания, так и по простиранию.

Естественные Са-глины барцраванского, зинджирлуинского и ноябрьского (белая разность) месторождений по способности отбеливать минеральные масла превосходят гумбрин, а паракарская глина имеет равную с ним активность. После кислотной активации эти глины, так же как саригюхские, значительно активнее гумбрины.

Показано, что отбеливающая способность как естественных, так и активированных глин находится в определенной коррелятивной зависимости от их физико-химических свойств (емкость обменного комплекса и состав последнего, гидрофильность, структурно-сорбционные свойства, а у активированных образцов также обменная и гидролитическая кислотность).

9. Изучена каталитическая активность саригюхских глин, активированных HCl, в крекинге эталонной керосиногазойлевой фракции с пределами кипения 240—350° и тяжелого вакуумного дистиллята с пределами кипения 350—500°. Показаны высокая активность исследуемых катализаторов при крекинге тяжелого нефтяного сырья, обеспечивающая выход светлых продуктов до 56%, и их достаточная устойчивость к жесткой термopарообработке.

10. На основании проведенных исследований показаны основные пути комплексного использования глин крупнейшего саригюхского месторождения в качестве сырьевой базы для нужд буровой техники, для приготовления отбеливающих материалов и катализаторов крекинга тяжелого нефтяного сырья.

Установлены высокие отбеливающие свойства глин

барцраванского, ноябрьского, зинджирлуинского и паракарского месторождений, которые могут служить ценным природным сырьем для применения в нефтеперерабатывающей, масложировой и других отраслях народного хозяйства. Перспективными являются также глины из месторождений Арапи, Ацик, Еранос и Бичанаг.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО:

1. Г. С. Асратян — Влияние активирования на адсорбционную активность ряда глин Армении. Тр. ЕрЗВИ, т. XIX. Ереван, 1953.

2. Н. Н. Азатян, Г. С. Асратян, А. И. Зорабян — К вопросу осветления рафинированного хлопкового масла глинами Армении. В сб. «Передовой опыт лабораторной работы — в производство», Армгосиздат, Ереван, 1956.

3. Г. С. Асратян — Бентониты Армении. Ж. «Промышленность Армении», 4, 1965.

4. Г. С. Асратян — О некоторых физико-химических свойствах и солеустойчивости саригюхских бентонитов. Тезисы докл. республиканск. семинара по промысловым жидкостям при бурении в соленосных отложениях. «Наукова думка», Киев, 1967.

5. Г. С. Асратян, С. М. Араксян, Б. С. Овакимян, А. А. Мхитарян — О некоторых физико-химических свойствах глин Армении. Мат. юбилейной межвузовск. научн. конф., посвящ. 50-летию Великой Октябрьской Соц. революции, Ереван, 1967 г.

6. Г. С. Асратян, А. А. Мхитарян, С. М. Араксян — Перспективы применения глин саригюхского и ноябрьского месторождений Армянской ССР в практике глубокого бурения. Тезисы докл. I Украинск. научно-технич. конф. по термостойким и солеустойчивым промысловым жидкостям и тампонажным растворам, «Наукова думка» Киев, 1968.

7. Г. С. Асратян, Н. Н. Круглицкий, А. А. Мхитарян и Э. Г. Агабальянц—Процессы структурообразования в водных дисперсиях глин месторождения Саригюх. Арм. хим. журн., 21, № 8, 1968.
8. Г. С. Асратян, С. М. Араксян, Б. С. Овакимян, А. А. Мхитарян—Гранулометрический состав саригюхских бентонитов. Тр. ЕрЗВИ, 29, 1968.
9. Г. С. Асратян, А. А. Мхитарян, С. М. Араксян—Исследование процессов структурообразования в водных дисперсиях бентонитов Ноемберянского района Арм. ССР. Тр. ЕрЗВИ, 29, 1968.
10. Г. С. Асратян—Химико-минералогические особенности бентонитов саригюхского месторождения. Арм. хим. журн., 22, № 8, 1969.
11. Г. С. Асратян, Н. Н. Круглицкий, А. А. Мхитарян и Э. Г. Агабальянц—Влияние электролитов и ПАВ на суспензии саригюхского монтмориллонита. Арм. хим. журн., 22, № 8, 1969.
12. Г. С. Асратян, Н. Н. Круглицкий, А. А. Мхитарян и Э. Г. Агабальянц—Влияние электролитов и ПАВ на утяжеленные суспензии саригюхского монтмориллонита. Арм. хим. журн., 22, № 8, 1969.
13. Г. С. Асратян, С. М. Араксян, А. А. Мхитарян, Б. С. Овакимян—Некоторые физико-химические свойства бентонитов Армении. Арм. хим. журн., 22, № 8, 1969.
14. А. А. Мхитарян, Г. С. Асратян—Изучение коагулирующего действия электролитов на естественные и нефтеэмульсионные растворы ноемберянского бентонита. Арм. хим. журн. 22, № 8, 1969.
15. Г. С. Асратян, А. А. Мхитарян, Н. Н. Круглицкий, Э. Г. Агабальянц, С. М. Араксян—Исследование физико-химических свойств бентонитов паракарского и ахурянского месторождений Арм. ССР. Материалы межвузовск. научн. конф. сельхозвузов, Кировабад, 1969.

16. Ф. Д. Овчаренко, Э. Г. Агабальянц, Н. Н. Круглицкий, Г. С. Асратян, А. А. Мхитарян—Влияние утяжелителя на структурообразование нефтеэмульсионных суспензий монтмориллонита в присутствии электролитов и ПАВ. ДАН УССР, серия Б, № 3, 1970.

17. Г. С. Асратян, Н. Н. Круглицкий, А. А. Мхитарян, Э. Г. Агабальянц—Физико-химические свойства глинистых минералов и процессы структурообразования в их водных дисперсиях. Тр. I Укр. научн. техн. конф. по термо- и солеустойч. промывочн. жидк. и тампонажным растворам. «Наукова думка», Киев, 1970.

18. Э. Г. Агабальянц, Н. Н. Круглицкий, Г. С. Асратян, А. А. Мхитарян—Исследование свойств нефтеэмульсионных суспензий искусственных смесей черкасского палыгорскита и саригюхского монтмориллонита. Сб. «Физико-химич. механика и лиофильность дисп. систем», II, «Наукова думка», Киев, 1970.

19. Н. Н. Круглицкий, Э. Г. Агабальянц, Г. С. Асратян, А. А. Мхитарян, Л. С. Толкунова—Структурообразование в утяжеленных нефтеэмульсионных дисперсиях искусственных смесей палыгорскита и монтмориллонита в присутствии электролитов и ПАВ. ДАН УССР, серия Б, № 3, 1970.

20. Э. Г. Агабальянц, Н. Н. Круглицкий, Г. С. Асратян, Л. С. Толкунова, А. А. Мхитарян—Структурообразование водных дисперсий бинарных смесей глинистых минералов в присутствии различных добавок. Тр. I Укр. научн. техн. конф. по термо- и солеустойч. промывочн. жидк. и тампонажн. растворам, «Наукова думка», Киев, 1970.

21. Э. Г. Агабальянц, Н. Н. Круглицкий, Г. С. Асратян, Л. С. Толкунова, А. А. Мхитарян—Структурообразование в водных дисперсиях искусственных смесей палыгорскита и монтмориллонита, утяжеленных баритом, в присутствии электролитов и ПАВ. Сб. «Физико-химич. механика и лиофильн. дисп. систем», II, «Наукова думка», Киев, 1970.

22. Г. С. Асратян, А. А. Мхитарян, С. М. Араксян—Ис-

следование характера структурообразования в дисперсиях саригюхских и ноябрьских бентонитов Арм. ССР. Тр. I Укр. научн. техн. конф. по термо- и солеустойчивым промывочн. жидк. и тампонажн. растворам, «Наукова думка», Киев, 1970.

23. Г. С. Асратян, Б. С. Овакимян, А. А. Мхитарян — Адсорбция паров воды и бензола на бентонитах саригюхского и паракарского месторождений Арм. ССР. Ученые записки ЕрГУ, ест. науки, № 2, 1970.

24. Ф. Д. Овчаренко, Э. Г. Агабальянц, Н. Н. Круглицкий, Г. С. Асратян, А. А. Мхитарян—Структурообразование нефтеэмульсионных суспензий монтмориллонита в присутствии электролитов и ПАВ. Укр. хим. ж., 37, № 3, 1971.

25. Г. С. Асратян, Б. С. Овакимян—Кислотная активация монтмориллонитовых глин. Тр. Ер. ЗВИ, в печати.

26. Г. С. Асратян—Исследование химико-минералогического состава и физико-химических особенностей монтмориллонитовых глин Армении. Арм. хим. журн., в печати.

27. Г. С. Асратян, Б. С. Овакимян, С. М. Араксян, Л. Е. Агикян—Влияние кислотной активации на состав и свойства монтмориллонитовых глин. Арм. хим. журн., в печати.

28. Г. С. Асратян, Б. С. Овакимян — Отбеливающие свойства саригюхского активированного монтмориллонита в отношении растительных масел. Тр. ЕрЗВИ, в печати.

29. Г. С. Асратян, Р. Ш. Кулиев, Б. С. Овакимян, И. С. Кеворкова, А. М. Анисимова—Отбеливающая активность монтмориллонитов Армении при контактной очистке минеральных масел. Арм. хим. журн., в печати.

30. Г. С. Асратян, Н. А. Данилова, Б. С. Овакимян—Исследование каталитической активности монтмориллонита саригюхского месторождения. Арм. хим. журн., в печати.

31. Г. С. Асратян, Г. А. Гамидзаде, Б. С. Овакимян, А. К. Ахмедова, Т. С. Сорокина—Каталитические свойства саригюхских бентонитов при крекинге керосино-газойлевой фракции. Тр. ЕрЗВИ, в печати.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ДОЛОЖЕНО:

1. На научных конференциях ЕрЗВИ, 1960—1969 гг.

2. На I республиканском совещании по применению хроматографического метода в промышленности и в научно-исследовательских работах. Ереван, 1966 г.

3. На республиканском семинаре по промывочным жидкостям при бурении в соленосных отложениях. Киев, 1967 г.

4. На юбилейной межвузовской научной конференции, посвященной 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Ереван, 1967 г.

5. На I Украинской научно-технич. конференции по термо- и солеустойчивым промывочным жидкостям и тампонажным растворам. Симферополь, 1968 г.

6. На межвузовской научной конференции сельхозвузов Закавказья. Кировабад, 1969 г.

7. На научной сессии по проблеме «Физико-химическая механика и лиофильность дисп. систем». Киев, 1970 г.

8. На объединенном заседании Методического совета факультета инженеров-технологов молока и МП и кафедры неорганической и аналитической химии Ереванского зооветеринарного института. Ереван, 1970 г.

9. На заседании отделов: физико-химической механики дисперсных систем и материалов, физической химии дисперсных минералов, коагуляционно-кристаллизационного структурообразования, физической химии дисперсных металлов Института коллоидной химии и химии воды АН УССР. Киев, 1970 г.

10. На совместном заседании Ученого совета и секции физической химии Института неорганической и физической химии АН Азерб. ССР. Баку, 1970 г.