

УДК 666.96; 691.54

ПЕРЕВАГИ ЗАСТОСУВАННЯ ЦЕОЛІТОВИХ ТУФІВ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА У ВИРОБНИЦТВІ СУЧАСНИХ ТАМПОНАЖНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Х. С. Соболев, д. т. н., проф., Н. І. Петровська, к. т. н., доц.,
В. С. Терлига, к. т. н., асист., *М. Б. Ковальчук, асп.
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів
Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

Ключові слова: цеолітові туфи, родовище, сухі будівельні суміші, тампонажні матеріали, фізико-хімічні дослідження

Постановка проблеми. Природні цеоліти – це ефективні матеріали з унікальною кристалічною будовою та іонообмінними властивостями. Вони успішно застосовуються у багатьох галузях промисловості, сільському господарстві, а також захисті навколишнього середовища [1; 2].

Специфічність властивостей цеолітових туфів зумовлена будовою тривимірного алюмосилікатного каркаса їх кристалічної ґратки і наявністю в кристалах розвинутої системи мікропорожнин та каналів, у яких утримуються обмінні катіони і вода.

Зараз у більше ніж 40 країнах світу розробляється понад 1 000 родовищ природних цеолітів вулканічно-осадового походження, що являє собою приблизно 3 млн т на рік, більша частина з яких припадає на Китай. Одним із найбільших у Європі є Сокирницьке родовище цеолітів у Закарпатській області, розвідане в 1970 р. Завдяки потужним покладам та можливості добування відкритим способом, а також зручному транспортуванню, це родовище має великі перспективи.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Природні цеоліти у Закарпатській області характеризуються унікальними сорбційними, іонообмінними та каталітичними властивостями [3]. Порівняно з матеріалами-аналогами, вони відрізняються підвищеною термо- та кислотостійкістю і підвищеним об'ємом сорбційного простору.

Проведені дослідження показали ефективність використання природних цеолітів як мінеральні добавки у тампонажних матеріалах. Їх висока пористість дозволяє отримати полегшені тампонажні матеріали з пониженою густиною, що застосовуються при цементуванні нафтових і газових свердловин з аномально низьким пластовим тиском. Висока активність SiO_2 Al_2O_3 , що входять до складу цеолітових туфів, дає змогу характеризувати їх як додаткові цементувальні матеріали [4].

Мета роботи: дослідження можливості застосування цеолітових туфів у виробництві сучасних будівельних матеріалів.

Методи досліджень і матеріали. Фізико-хімічні дослідження проводили із застосуванням рентгенофазового та диференціально-термічного методів аналізу. Як наповнювачі використано природний цеоліт і метакаолін.

Цеоліт та його основний мінерал кліноптилоліт $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6 \cdot (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ належать до водних алюмосилікатів каркасної будови. Завдяки характерній будові порового простору цеоліт може поглинати і віддавати воду без зміни об'єму, по суті являючи собою жорстку кристалічну «губку», об'єм пор якої може досягати 50 %. Завдяки цьому при введенні цеоліту до складу тампонажних розчинів він не тільки відіграє роль активної мінеральної добавки пуцоланічної дії, а й одночасно виступає ефективним полегшувачем [5].

Метакаолін – це аморфізований силікат алюмінію $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, який утворюється в результаті термообробки природного каоліну за контрольованих параметрів, що забезпечує одержання матеріалу, стабільного за складом та властивостями. Серед мінеральних добавок метакаолін відрізняється найвищим вмістом високоактивних оксидів алюмінію та кремнію. Маючи надзвичайно високу питому поверхню 1 500 m^2/kg та низьку насипну густину 360 kg/m^3 , метакаолін з успіхом може бути використаний як полегшувач у тампонажних сумішах.

Результати досліджень. Основним цеолітовим мінералом у цеолітових породах Закарпаття є кліноптилоліт, кристалізація якого відбувається на поверхні вулканічного скла. Глиниста порода представлена гідролитою і монтморилонітом, крім цього вони містять кварц, польові шпати, карбонати тощо. Кліноптилолітові породи Сокирницького родовища поділяються на три сорти: А – середній шар містить до 90 % кліноптилоліту, представлений цеолітовими туфами, Б – верхній шар містить 61 % кліноптилоліту і має значні домішки монтморилоніту, В – нижній шар містить 63 % кліноптилоліту, збагачений кварцом і плагіоклазом. Хімічний склад даних сортів показано на рисунку 1.

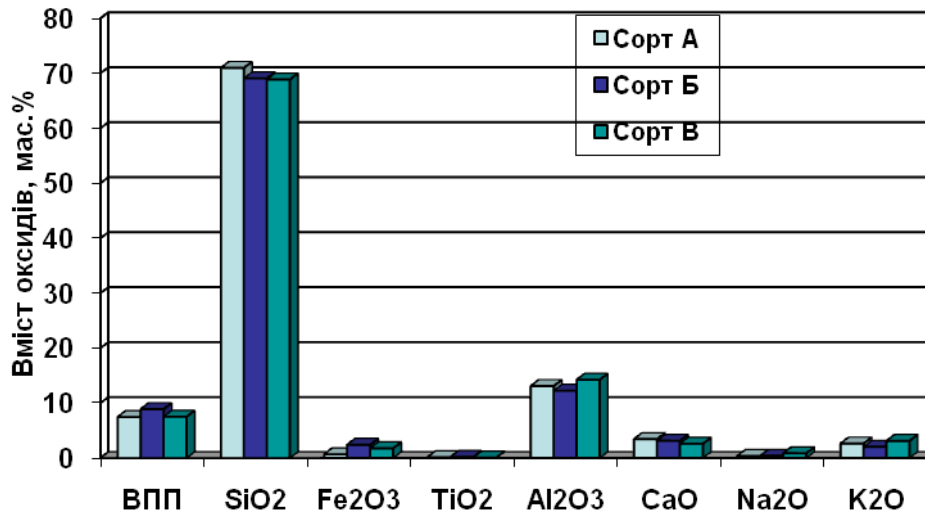


Рис. 1. Хімічний склад кліноптилолітових цеолітових порід

На дифрактограмі дослідженого зразка Сокирницького цеолітового туфу спостерігаються основні лінії кліноптилоліту та кварцу (рис. 2). Також установлено присутність незначної кількості кальцієво-натрієвого алюмосилкату гейландиту та монтморилоніту і польових шпатів.

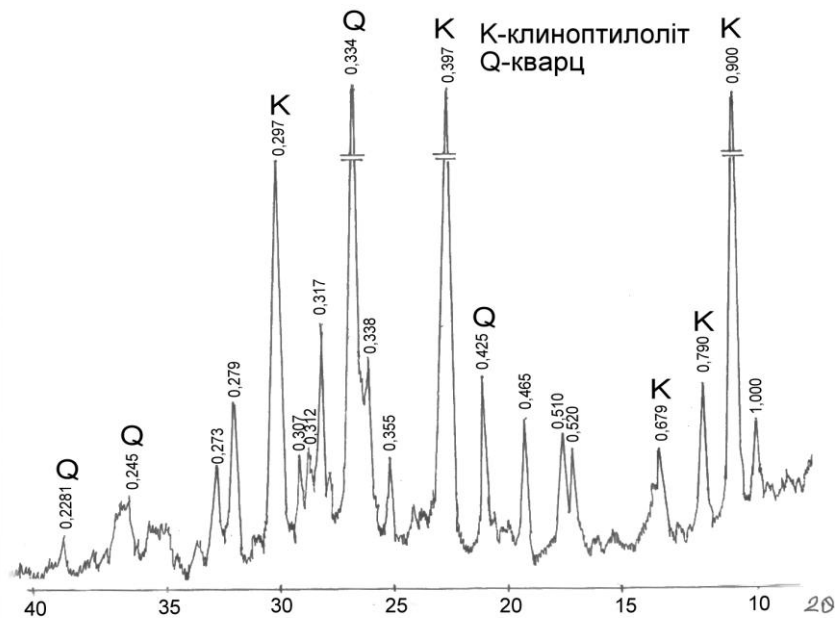


Рис. 2. Дифрактограма природного цеоліту Сокирницького родовища

Дифференціально-термічний аналіз більш детально характеризує мінеральний склад зразка (рис. 3). На першій стадії термолізу зразка відбувається втрата маси в температурному інтервалі 20 – 200°C. Вона пов'язана з виділенням вільної фізично адсорбованої води. Друга стадія термолізу зразка перебігає в температурному інтервалі 200 – 440°C. Їй відповідає виділення «структурованої» води, яка координаційно і хімічно зв'язана з кристалічною ґраткою мінералу

й утворює аквакомплекси з катіонами металів, які входять у структуру цеоліту.

В області температур 440 – 580°C на кривій ДТА зразка спостерігається неглибокий ендотермічний ефект, який відповідає процесу дегідроксилювання поверхні за рахунок відщеплення ОН-груп. Йому відповідає незначна втрата маси на кривій ТГ.

У високотемпературній області 580 – 1 000°C на кривій ДТА появу ендотермічного ефекту можна пояснити сукупністю декількох процесів: більш глибокого дегідроксилювання поверхні, руйнування й амортизації кристалічної структури цеоліту за дії високих температур.

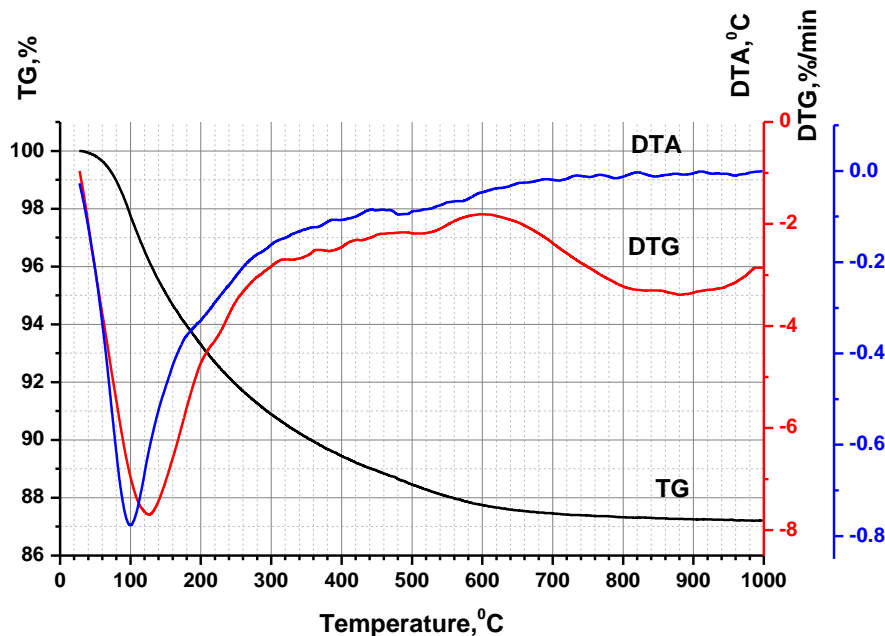


Рис. 3. Дериватограма природного цеоліту Сокирницького родовища

За проведеним аналізом можна зробити висновок про доцільність застосування цеолітових туфів у таких будівельних галузях:

- безцементні вапняно-цеолітові в'язучі;
- мінеральні пуцоланічні добавки для портландцементу;
- оргоцеолітові добавки для зниження проникності та підвищення довговічності споруд;
- багатокомпонентні цементі;
- будівельні розчини і бетони;
- компоненти для концентрування слідових кількостей важких металів і хлорвуглеводнів у будівельних розчинах і бетонах;
- екобудівельні матеріали з пониженою густиною, підвищеною корозійною стійкістю;
- використання цеолітових порід для виробництва пористих заповнювачів для бетону та стінових матеріалів;
- сухі будівельні суміші (штукатурні, клейові, кладкової, для підлог, теплоізоляційні, тампонажні).

Для підтвердження доцільності використання цеолітових туфів як компонента полегшених тампонажних цементів було розроблено декілька складів таких матеріалів. Одним із критеріїв у виборі тампонажного розчину для окремо взятої свердловини є будівельно-технічні властивості розчинової суміші. Враховуючи високе водо-цементне відношення суміші, тобто велику кількість води, яка необхідна для досягнення заданої густини, підвищену увагу у сучасних тампонажних матеріалах слід приділяти вибору мінеральних добавок. Необхідно звертати увагу на їх властивості, такі як розмір та форма частинок, водопоглинання, активність взаємодії з портландцементом та ін. Установлено, що при введенні їх у кількості 30 % досягається задана густина розчинової суміші (1,45 – 1,65 г/см³), згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.7-88-99.

Склади полегшених тампонажних цементів

| Компонент | Вміст, % | Склад | | | | | |
|----------------|----------|-------|----|----|----|----|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| ПЦ-І | | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| Метакаолін | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 20 |
| Цеоліт | | - | - | - | 20 | 10 | - |
| Мікросфера | | - | - | 20 | - | 10 | 10 |
| Шамотний пил | | - | 20 | - | - | - | - |
| Зола-винесення | | 20 | - | - | - | - | - |

На властивості розчину у свердловині впливає низка факторів – температура, пластовий тиск, агресивні пластові води. Тому для забезпечення довговічного терміну експлуатації свердловини, а також з урахуванням того факту, що простій обладнання та персоналу протягом однієї доби складає десятки тисяч гривень, тампонажний розчин повинен мати необхідну міцність, як у ранні, так і пізні терміни тверднення. Найбільша міцність за температури 75°C спостерігається у разі введення до складу суміші цеоліту в кількості 20 % і становить 4,4 МПа. Таку високу міцність розчину можна пояснити взаємодією SiO_2 та Al_2O_3 , що входять до складу цеоліту та метакаоліну, з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який виділяється під час гідратації аліту, з утворенням нових гідратних фаз. Даний процес пришвидшується завдяки підвищеним температурам тверднення портландцементу.

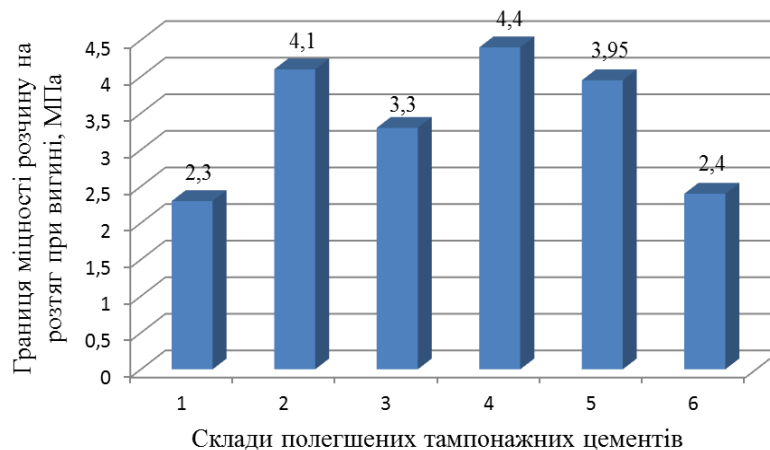


Рис. 4. Вплив полегшувальних добавок на міцність тампонажного розчину на розтяг при вигині через 2 доби тверднення за температури 75°C

Висновки. Проведені дослідження показали доцільність застосування цеолітових туфів Сокирницького родовища як компонента сучасних будівельних матеріалів. Фізико-хімічні дослідження довели присутність у хімічному складі сполук, що активно взаємодіють з портландцементними мінералами під час твердіння цементу. Лабораторні дослідження підтверджують ефективність використання цеоліту як компонента у полегшених тампонажних матеріалах.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. – М. : Мир, 1980. – Т. 2. – 515 с.
2. Староста В. І. Деякі фізико-механічні властивості природних цеолітів Закарпаття / В. І. Староста, Ю. В. Ворошилов, Б. М. Єршов, Д. І. Мельник // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту, серія «Хімія». – 1997. – Вип. 2. – С. 120.
3. Овчаренко Ф. Д. Фізико-хімічні дослідження природного цеоліта – клиноптилоліта / Ф. Д. Овчаренко, Н. В. Обретенов, Н. Е. Щербатюк и др. // Укр. хим. журн. – 1976. – № 5. – С. 483 – 487.
4. V. Terlyha. Tamping mortars with stabilizing and plasticizing admixtures / V. Terlyha,

Kh. Sobol // XIII International scientific conference «Current issues of civil and environmental engineering in Kosice, Lviv and Rzeszow». – 7 – 9 September, 2011 – Kosice – ISBN: 978-80-553-0721-3

5. **Терлига В. С.** Дослідження полікомпонентних модифікованих тампонажних розчинів з пониженою густиною / В. С. Терлига, Х. С. Соболев, Ю. Л. Новицький // Наук.-техн. зб. «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка». – 2012. – Вип. 4. – С. 170 – 174.

«Дослідження виконане за фінансової підтримки Європейського Союзу, в рамках Програми Транскордонного Співробітництва Польща – Білорусь – Україна 2007 – 2013. Відповідальність за зміст даної публікації несе виключно Національний університет «Львівська політехніка» і він не відображає позиції Європейського Союзу».

SUMMARY

Natural zeolites are effective materials with an unique crystalline structure and ionexchange properties. They are successfully used in many industries of industry, agriculture, and also defence of environment.

Specificity of properties of zeolite tuffs is predefined a structure three-dimensional alyumosilikatnogo framework them crystalline grate and by a presence in the crystals of the developed system of microcavities and ductings.

Over 1000 deposits of natural zeolites are presently developed volcanically osadovogo origin. One of most in Europe there is Sokirnicke deposit of zeolites in the Zakarpattya area.

Natural zeolites in the Zakarpattya area are characterized uniquesorption, ionexchange and by catalytic properties. By comparison to analogues, they differ an enhanceable heat-resistance and acidoresistance and enhanceable volume of sorption space.

The conducted researches rotined efficiency of the use of natural zeolites in quality of mineral additions in plugging materials. Them high porosity is used at cementation of oil and gas mining holes with anomalous plastovim LP. High activity of SiO_2 Al_2O_3 enables to characterize them as additional cementitious materials.

A research purpose is consideration of possibilities of application of zeolite tuffs at the production of modern build materials Physical and chemical researches conducted from the use of rentgenofazovogo and differentially thermal methods of analysis.

A basic zeolite mineral in the zeolite breeds of Zakarpattya is klinoptilolit, crystallization of which takes place on-the-spot volcanic glass. A clay breed is presented a hydromica and montmorilonitom, except for it they contain a quartz, feldspars, carbonates, et cetera.

The conducted researches rotined expedience of application of zeolite tuffs of Sokirnickogo of deposit as to the component of modern build materials. Physical and chemical researches led to being in chemical composition of connections which actively co-operate with portlandcementnimi minerals during hardening of cement. Laboratory researches confirm efficiency of the use of zeolite as a component in the facilitated tamponazhnikh materials.

REFERENCES

1. Rabo Dzh. Himija ceolitov i kataliz na ceolithah. – M. : Mir, 1980. – T. 2. – 515 s.
2. Starosta V. I. Dejaki fizyko-mehanichni vlastyivosti pryrodnyh ceolitiv Zakarpattja / V. I. Starosta, Ju. V. Voroshylov, B. M. Jershov, D. I. Mel'nyk // Nauk. visn. Uzhgorod. un-tu, serija «Himija». – 1997. – Vyp. 2. – S. 120.
3. Ovcharenko F. D. Fiziko-himicheskie issledovanija prirodnogo ceolita – klinoptilolita / F. D. Ovcharenko, N. V. Obretenov, N. E. Shherbatjuk i dr. // Ukr. him. zhurn. – 1976. – № 5. – S. 483 – 487.
4. V. Terlyha. Tamping mortars with stabilizing and plasticizing admixtures / V. Terlyha, Kh. Sobol // XIII International scientific conference «Current issues of civil and environmental engineering in Kosice, Lviv and Rzeszow». – 7 – 9 September, 2011 – Kosice – ISBN: 978-80-553-0721-3
5. Terlyga V. S. Doslidzhennja polikomponentnyh modyfikovanyh tamponazhnyh rozchyniv z ponyzhenomu gustynozu / V. S. Terlyga, H. S. Sobol', Ju. L. Novyc'kyj // Nauk.-tehn. zb. «Buvivel'ni materialy, vyrobny ta sanitarna tehnik». – 2012. – Vyp. 4. – S. 170 – 174.

Відомості про авторів:

Соболь Христина Степанівна, д. т. н., професор кафедри автомобільних шляхів Національного університету «Львівська політехніка», e-mail: sobol@ukr.net.

Петровська Надія Іванівна, к. т. н., доцент кафедри автомобільних шляхів Інституту будівництва та інженерії довкілля, Національного університету «Львівська політехніка», nadina.pet@gmail.com.

Терлига Володимир Сергійович, асистент кафедри автомобільних шляхів Національного університету «Львівська політехніка».

Ковальчук Мар'яна Богданівна, аспірантка кафедри буріння нафтогазових свердловин Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу.

УДК 69.003:658.5

**ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПРОЕКТИРОВАНИИ И СТРОИТЕЛЬСТВЕ
ВЫСОТНЫХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Е. И. Заяц, к. т. н., доц.

Ключевые слова: *высотный многофункциональный комплекс, высотное строительство, проектирование*

Постановка проблемы. Современные крупные города с развитой инженерной инфраструктурой представляют собой, с одной стороны, научные, образовательные и культурные центры, с другой стороны – источники социальной напряженности.

В настоящее время в мегаполисах значительными темпами осуществляется проектирование и строительство высотных зданий. Причем данные тенденции развития городской среды наблюдаются в разных странах и на разных континентах.

Анализ публикаций. Сегодня наблюдается тенденция увеличения количества городов и уменьшения количества сельских населенных пунктов в Украине [5; 6]. Соответственно большая часть населения Украины живет в городах, где расходуется значительная часть добываемых ресурсов. В связи с этим преобразование современных городов должно осуществляться в направлении применения энергосберегающих, экологически дружественных технологий для поддержания их жизнедеятельности [3; 4; 7 – 10].

Целью статьи является выявление основных тенденций в проектировании и строительстве высотных многофункциональных комплексов в крупных городах.

Изложение материала. Проектирование и строительство высотных многофункциональных комплексов осуществляется в странах Европы, Азии, Северной и Южной Америки, а также в Австралии.

Компания Office of Design & Architecture (ODA) разрабатывает проект крупнейшего за последние 30 лет доступного жилья в Нью-Йорке – строительство высотного многофункционального комплекса Hunters Point South, расположенного на набережной района Лонг-Айленд Сити (рис. 1).



Рис. 1. Высотный многофункциональный комплекс Hunters Point South в Нью-Йорке