

# Разработка нанобентонита с использованием природных ресурсов Азербайджана

Э.К. Шахбазов, д.т.н.<sup>1</sup>,А.А. Гувалов, д.т.н.<sup>2</sup><sup>1</sup>Журнал "Азербайджанское нефтяное хозяйство",<sup>2</sup>Азербайджанский архитектурно-строительный университет

e-mail: abbas-guvalov@mail.ru

**Ключевые слова:** наночастица, нанобентонит, нефтегазодобыча, буровые растворы, монтмориллонит, реологические свойства.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-10-33-37

## Azərbaycanın təbii resurslarından istifadə etməklə nanobentonitin işlənməsi

E.K. Şahbazov, t.e.d.<sup>1</sup>, A.A. Quvalov, t.e.d.<sup>2</sup><sup>1</sup>"Azərbaycan neft təsərrüfatı" jurnalı,<sup>2</sup>Azərbaycan Memarlıq və İnşaat Universiteti

**Açar sözlər:** nanohissəcik, nanobentonit, neftqazçıxarma, qazma məhlulları, montmorillonit, reoloji xassələr.

Hal-hazırda əsas masalalardan biri məlum nanosistemlərin hazırlanması üçün istifadə olunan metal nanomaterialların bentonit əsasında olan nanomateriallarla əvəz edilmişdir. Reoloji parametrlərin və digər xüsusiyyətlərin tədqiqi, həmcinin nanobentonit sistemlərinin şəmə prosesi mexanizminin öyrənilməsi əsasında onları tətbiq sahalarının müəyyənləşdirilməsinin praktiki əhəmiyyət kəsb etdiyi göstərilmişdir.

Bentonit zənginlaşmasının elmi-metodoloji əsasları işlənilmiş və aparılmış tədqiqatlar nticəsində nanobentonit alınmışdır. Müyyən edilmişdir ki, xammalın kənar qarışqlardan tamızlanmasından sonra bentonitin miqdardını 97 %-a qədər artırmaq mümkündür. Həmcinin zənginləşmə nticəsində bentonit kristallarından nanohissəciklərin ölçüsü 8.16–10.04 nm-a qədər azalmışdır.

## Development of nanobentonite using natural resources of Azerbaijan

E.K. Shahbazov, Dr. in Tech. Sc.<sup>1</sup>, A.A. Guvalov, Dr. in Tech. Sc.<sup>2</sup><sup>1</sup>"Azerbaijan Oil Industry" Journal,<sup>2</sup>Azerbaijan University of Architecture and Construction

**Keywords:** nanoparticle, nanobentonite, oil-gas production, drilling mud, montmorillonite, rheological properties.

Currently, one of the key tasks in the manufacture of well-known nanosystems is the substitution of metallic nanomaterials for bentonite-containing ones. The paper reviews the rheological and other parameters, as well as shows the practical significance of specification of application fields based on the mechanism study of swelling process of nanobentonite systems.

Scientific-methodological framework of bentonite beneficiation has been developed and as a result of research conducted, nanobentonite obtained. It was defined that after raw cleaning from external impurities, it is possible to increase the bentonite amount up to 97 %. Moreover, due to the beneficiation, the size of nanoparticles in the bentonite crystals decreased to 8.16–10.04 nm.

Разработка посвящена комплексу исследований проблем при осложнениях в нефтегазодобыче на основе полученного эффекта малых концентраций при малых величинах наночастиц, вошедшая в Энциклопедию ЮНЕСКО - "Нанонаука и нанотехнологии" Энциклопедия систем жизнеобеспечения.

Учитывая наличие ряда азербайджанских глинистых месторождений Хызы, Шамахы, Лерика и "Алпоут" Газахского района, в составе которых имеются монтмориллонит и другие минералы, обладающие уникальными свойствами для использования в технологических процессах бурения, нефтедобычи и разрешения экологических проблем, разработаны научные основы получения нанобентонита.

Установлены реологические свойства суспензий бентонита с использованием современных аналитических приборов.

Анализ месторождений природных минералов Азербайджана показал, что у нас имеются богатые месторождения глин, относящихся к классу бентонитов, в составе которых имеются монтмориллонит и другие минералы.

Поэтому возникает весьма актуальная проблема, связанная с разработкой и исследованием наносистем на основе природных сырьевых ресурсов страны.

Особый интерес представляет глина, содержащая монтмориллонит используемая в нефтегазодобыче [1-6], бурении [4, 7] и в процессе решения экологических проблем [8-9].

Таким образом, в настоящее время основными задачами являются: замена металлических наноматериалов бентонитосодержащими наноматериалами, исследование реологических

параметров и представляющих практический интерес других характеристик этих систем, а также изучение механизма процесса набухания нанобентонитовых систем, разработка их математических моделей и определение сферы их применения.

С этой целью были взяты образцы глин из месторождений районов Хызы, Лерик, Шамахы, Дашигильского грязевого вулкана и Алпоутского месторождения Газахского района и сделаны их анализы на современных аналитических приборах. В результате было установлено, что среди указанных месторождений Алпоут является наиболее богатым бентонитом.

На данном месторождении было выявлено несколько видов бентонита, окрашенных в разные цвета (белый, зелёный, жёлтый) (рис. 1).

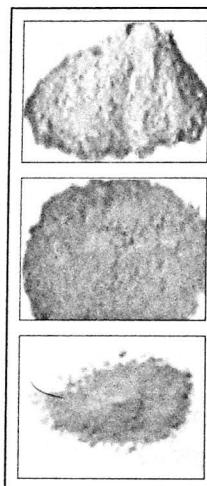


Рис. 1. Разновидности бентонита по окраскам

Более обширный анализ разновидности образцов был проведен в центре "NanoAnalytics" Мюнхенского университета (Германия) на приборах XPS/ESCA (рис. 2, a) и SEM/EDS (рис. 3, б).

Анализ, проведённый на рентгенфотоэлектронном спектроскопе марки XPS/ESCA, выявил на поверхности образца органический слой эфира жирных кислот толщиной 0.2 нм и наличие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 3).

Наличие органического слоя и ионов  $\text{Fe}^{3+}$  обеспечивает образование коллоидного раствора, очень важного свойства бентонита, предназначенного для буровых растворов. На основе анализа SEM/EDX образца бентонита было

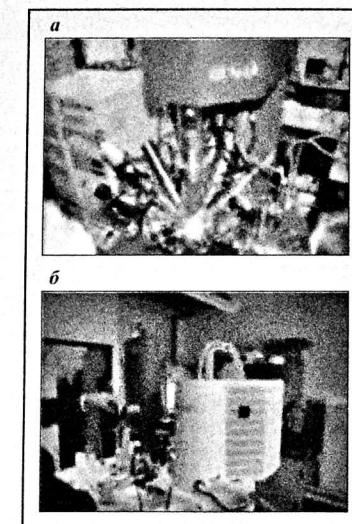


Рис. 2. Приборы: a – XPS/ESCA; б – SEM/EDS

установлено, что благодаря данному органическому слою образец состоит из агрегированных наночастиц и обладает крупной структурой размером в несколько микрон (рис. 4).

Анализ элементов и их окислов, содержащихся в бентоните, был сделан на рентгенфлуоресцентном микроскопе марки XGT 7000 XRF.

Результаты анализа представлены в табл. 1.

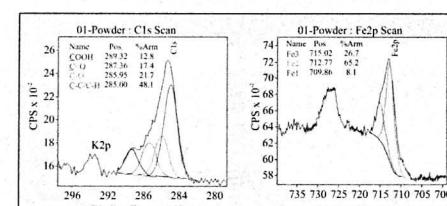


Рис. 3. Спектры XPS/ESCA бентонитового сырья

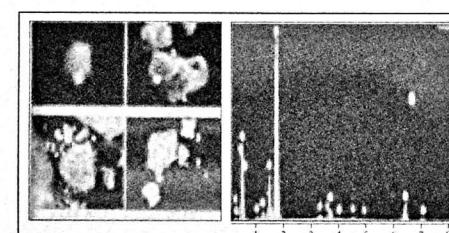


Рис. 4. Снимки бентонитового сырья, снятые микроскопом SEM/EDS

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Потери
2.2	2.03	13.1	64.3	0.05	0.13	0.33	1.28	2.68	0.31	0.04	2.75	10.8

Результаты анализа показали, что исследуемый образец бентонита относится к натриевому (Na) типу монтмориллонита с высокой степенью набухания (7–12 мл/г). Водная суспензия бентонита была исследована с помощью прибора Horiba LB-550. Установлено, что размеры частиц в ней находятся в интервале 85–105 нм. Этот результат доказывает актуальность получения новых наносистем на основе бентонита.

Затем был сделан минералогический анализ состава необработанных образцов бентонита, взятых из месторождения Алпоут на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE XRD производства Германии (рис. 5), результаты которого приведены в табл. 2 и на рис. 6.

Как видно из табл. 2 и рис. 6, массовое содержание бентонита (бентонит + монтмориллонит) в сырье составляет 67.5 %.

Затем был осуществлен процесс обогащения бентонита согласно методике, разработанной в Научно-производственном центре "Нанотехнологии" SOCAR. После процесса обогащения полученный продукт вновь был подвергнут минералогическому анализу.

Результаты анализа приведены в табл. 3 и на рис. 7. Таким образом, количество бентонита достигло 95.9 %.

Затем на основе предыдущего этапа обога-

щения был проведен по следующий этап и повторно-аналогичные исследования, результаты которых даны в табл. 4 и на рис. 8.

В результате последнего обогащения количество монтмориллонита было доведено до

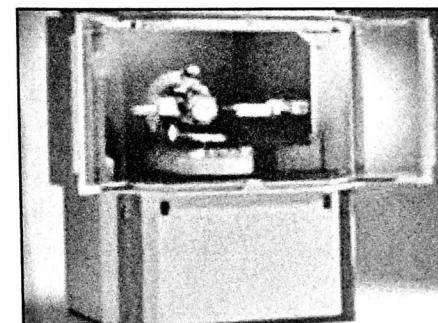


Рис. 5. Bruker D8 ADVANCE XRD

Таблица 2

Бентонит – сырье		
Состав	Массовая доля, %	Размеры кристаллов, нм
Кристобалит	9.4	21.00
Монтмориллонит	44.6	13.31
Бентонит	22.9	17.93
Кварц	0.1	18.86
Бейделлит	2.6	19.39
Анорхит	20.3	19.83

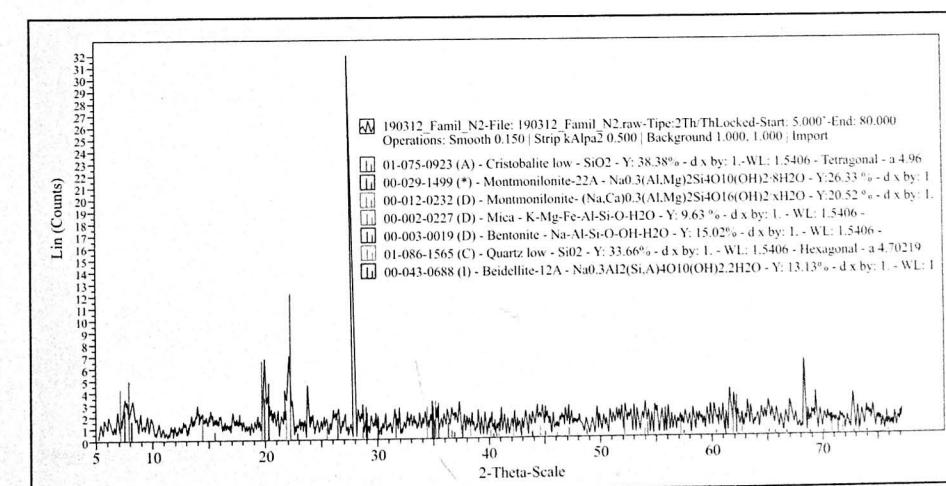


Рис. 6. XRD дифрактограмма сырья

Таблица 3

1-й этап очищения бентонита		
Состав	Массовая доля, %	Размеры кристаллов, нм
Кристобалит	3.1	9.01
Монтмориллонит	90.3	8.35
Опал	1.0	17.96
Бентонит	5.6	13.50

Таблица 4

2-й этап очищения бентонита		
Состав	Массовая доля, %	Размеры кристаллов, нм
Кристобалит	0.7	20.03
Монтмориллонит	94.9	8.16
Опал	2.3	17.07
Бентонит	2.1	10.04

Таблица 5

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Потери
2.87	3.48	14.8	56.8	0.82	0.09	0.08	0.4	0.96	0.65	0.08	5.62	12.7

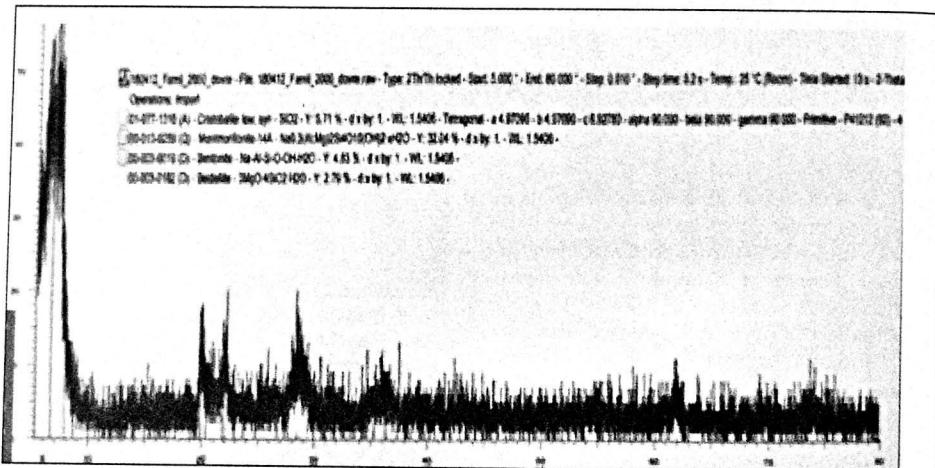


Рис. 7. XRD дифрактограмма образца, обогащенного до 95.9 %

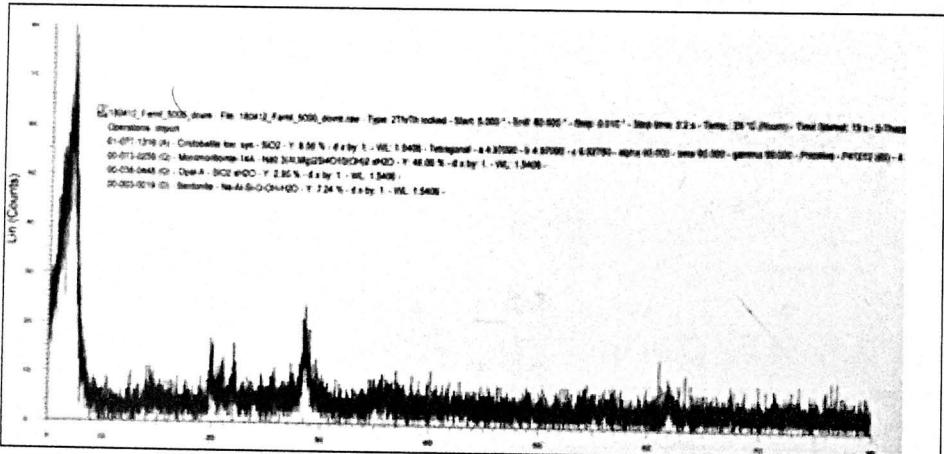


Рис. 8. XRD дифрактограмма образца, обогащенного до 97 %

97 %. Как видно из дифрактограммы, образец почти полностью очищен от посторонних примесей. Несмотря на то, что по анализу в образ-

це содержится 2.3 % опала, на дифрактограмме его почти не видно.

Поскольку минерал опала обладает аморф-

ной структурой, на спектре его пики должны быть в разбросанной форме. Если принять этот минерал как другую модификацию бентонита, то уровень обогащения образца можно принять равным 99.3 %. Результаты анализа обогащенного образца, его элементов и окисел металлов на приборе XGT7000 XRF даны в табл. 5.

Как видно из табл. 5, сырье полностью очищено от посторонних примесей.

Другой интересный результат заключается в том, что, если в первичном образце размеры кристаллов бентонита и монтмориллонита имели размер 13.3–17.93 нм, то после обогащения они составили 8.16–0.04 нм.

## Выводы

Проведены исследования по обогащению

бентонита, взятого из месторождения "Алпуть" Газахского района Азербайджанской Республики и изучены его нано свойства.

Установлено, что после очистки сырья от посторонних примесей массовую долю бентонита можно довести с 67.5 до 97 %. Вместе с тем, если в начальных образцах кристаллы бентонита и монтмориллонита имели размер порядка 13.3–17.93 нм, то после процесса обогащения они составили порядка 8.16–10.04 нм.

Исследована реология водных суспензий сырьевого и обогащенного бентонита. Определено, что при добавлении в воду бентонита она ведет себя как неньютоновская жидкость. Анализ реологических параметров обогащенного бентонита показал, что после его обогащения вязкопластичные свойства усиливаются.

## Список литературы

1. Kh. Yusifzade, E. Shahbazov. Razrabotka i vnedrenie nanotekhnologiy v neftegazodobycye. – Baku, 2011, 108 c.
2. E.K. Shahbazov, O.A. Dzhishin. Nauchnye osnovy sistemy "NANOPAV" dlya burenija i dobchi nefti i gaza. – Baku, 2011, 59 c.
3. E. Shahbazov. Nanotekhnologii v neftyanoy promyshlennosti. – Baku, 2012, 231 c.
4. A. Mirzadzhansad, A. Magerramov, R. Abdullayev, Kh. Yusifzade, E. Shahbazov i dr. Nauchnye osnovy razrabotki i vnedreniya nanotekhnologij v neftyanoy promyshlennosti. "Nanonauka i nanotekhnologii" Entsiklopediya sistem zhizneobespecheniya, Izd-vo EOT.5S, Izdatel'skiy dom "MAGISTR-PRESS", Moscow, 2011, 1000 c.
5. A.L. Shabanov, E.E. Ramazanova. Novye protsessy v bor'be s gidratoobrazovaniem uglevodordnykh gazov // Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozaiystvo, 2002, № 6, s. 51-54.
6. Pat. AZ I № 1 2008 0069. Sostav dlya povysheniya dobchi nefti v starykh eksploatatsionnykh neftyanых skvazinakh. / A.X. Mirzadzhanzade, A.B. Magerramov, X.B. Yusifzade, (51) E21B 43/22 (2006.01).
7. E.K. Shahbazov, E.A. Kazimov. Nanotekhnologii dlya upravleniya svoistvami tribotekhniki burenija skvazin na neft' i gaz // Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozaiystvo, 2010, № 8.
8. Tzong-Ming Wu, Cheng-Yang Wu. Biodegradable poly (lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization // Polymer Degradation and Stability 91, 2006, p. 2198-2204.
9. C.H. Hua, Y. Xia, M.S. Xiab, L. Xionga, Z.R. Xua. Effects of Cu<sup>2+</sup>-exchanged montmorillonite on growth performance, microbial ecology and intestinal morphology of Nile tilapia. Aquaculture, 2007, Volume 270, Issues 1-4, Pages 200-206.

## References

1. Kh. Yusifzade, E. Shahbazov. Razrabotka i vnedrenie nanotekhnologiy v neftegazodobycye. – Baku, 2011, 108 c.
2. E.K. Shahbazov, O.A. Dzhishin. Nauchnye osnovy sistemy "NANOPAV" dlya burenija i dobchi nefti i gaza. – Baku, 2011, 59 c.
3. E. Shahbazov. Nanotekhnologii v neftyanoy promyshlennosti. – Baku, 2012, 231 c.
4. A. Mirzadzhansad, A. Magerramov, R. Abdullayev, Kh. Yusifzade, E. Shahbazov i dr. Nauchnye osnovy razrabotki i vnedreniya nanotekhnologij v neftyanoy promyshlennosti. "Nanonauka i nanotekhnologii" Entsiklopediya sistem zhizneobespecheniya, Izd-vo EOT.5S, Izdatel'skiy dom "MAGISTR-PRESS", Moscow, 2011, 1000 c.
5. A.L. Shabanov, E.E. Ramazanova. Novye protsessy v bor'be s hidratoobrazovaniem uglevodordnykh gazov // Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozaiystvo, 2002, № 6, s. 51-54.
6. Pat. AZ I № 1 2008 0069. Sostav dlya povysheniya dobchi nefti v starykh eksploatatsionnykh neftyanых skvazinakh. / A.X. Mirzadzhanzade, A.B. Magerramov, Kh.B. Yusifzade, (51) E21B 43/22 (2006.01).
7. E.K. Shahbazov, E.A. Kazimov. Nanotekhnologii dlya upravleniya svoistvami tribotekhniki burenija skvazin na neft' i gaz // Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozaiystvo, 2010, № 8.
8. Tzong-Ming Wu, Cheng-Yang Wu. Biodegradable poly (lactic acid)/ chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization // Polymer Degradation and Stability 91, 2006, p. 2198-2204.
9. C.H. Hua, Y. Xia, M.S. Xiab, L. Xionga, Z.R. Xua. Effects of Cu<sup>2+</sup>-exchanged montmorillonite on growth performance, microbial ecology and intestinal morphology of Nile tilapia. Aquaculture, 2007, vol. 270, iss. 1-4, pp. 200-206.