

УДК 666.266.61

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРОПАНТОВ НА ОСНОВЕ ПЕТРУРГИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Канд. техн. наук Ю. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ (e-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru), П. С. ЛАРИОНОВ, канд. техн. наук Л. Ф. ПАПКО, канд. техн. наук С. Е. БАРАНЦЕВА, канд. техн. наук А. П. КРАВЧУК

Белорусский государственный технологический университет (Беларусь, г. Минск)

Представлены результаты исследования стекол и стеклокерамических материалов, синтезированных в системе $R_2O(Na_2O, K_2O)-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ с использованием гранитоидных отсеков Микашевичского месторождения. Получены стеклокерамические материалы, которые по эксплуатационным характеристикам могут быть использованы в качестве пропантов в нефте- и газодобывающей промышленности

Ключевые слова: пропанты, петругигическое сырье, стеклокерамика, химическая устойчивость, сферичность, округлость

PRODUCTION OF GLASS-CERAMIC PROPPANTS BASED ON PETRURGICAL RAW MATERIALS

Y. G. Pauliukevich, L. F. Papko, S. E. Baranceva, A. P. Kravchuk, P. S. Laryionau (Belarusian state technological university, Belarus, Minsk)

The results of the study of glasses and glass-ceramic materials synthesized in the $R_2O(Na_2O, K_2O)-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ system using the granitoid screenings of the Mikashevichi field are presented. Glass-ceramic materials have been obtained, which, by their operational properties, can be used as proppants in the oil and gas industry

Keywords: proppant, petrurgical raw materials, glass ceramic, chemical resistance, sphericity, circularity

Пропанты – гранулообразные материалы, применяемые для интенсификации нефте- и газодобычи методом гидроразрыва пласта, при котором жидкость (на водной или нефтяной основе, пены, эмульсии, кислотные системы) закачивается при высоких скоростях, вызывающих разрыв пласта и образование трещины. После проведения гидроразрыва пласта трещина должна оставаться открытой для обеспечения доступа углеводородов в скважину в течение длительного времени, что обеспечивается введением пропантов [1, 2].

Ежегодное потребление пропантов в мире оценивается на уровне 121 млн т. Мировыми лидерами по производству пропантов являются компании Carbo Ceramics и Norton Alcoa (США), Sintex (Бразилия). В Российской Федерации их выпускают ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» (Новгородская обл.), ОАО «Форэс» (Свердловская обл.), ООО «Карбо Керамикс (Евразия)» (Челябинская обл.).

В настоящее время наиболее распространенными являются алюмосиликатные и магнезиально-

кварцевые пропанты. Они производятся по керамической технологии из высокоглиноземистого, алюмосиликатного и магнезиального сырья (бокситов, каолинов, серпентинитов, оливинитов и т.д.) с длительным обжигом при температурах 1450 – 1550 °С, что обуславливает их высокую стоимость. Обжигу предшествует грануляция порошков в барабанных грануляторах или распылительных сушилках. Данные методы грануляции недостаточно эффективны при получении пропантов заданного гранулометрического состава с высокими показателями сферичности и округлости, которые определяют проницаемость слоя пропантов в скважине и соответственно эффективность нефте- и газодобычи.

Альтернативой керамическим расклинивающим наполнителям являются стеклокерамические пропанты, которые отличаются высокими показателями физико-химических свойств [3 – 5]. Стеклокерамические пропанты получают диспергированием струи расплава водой [3], воздухом или вращающимся зубчатым колесом [4] на капли, которые

за счет сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму, после чего проводится их кристаллизация при температурах 900 – 1200 °С.

С учетом объемов производства и требований, предъявляемых к пропантам, достаточно перспективным является использование стеклокерамических материалов на основе петруггического сырья: базальтов, диабазов, габбро-диабазов, отходов дробления горных пород и др.

Стеклокерамические материалы на основе петруггического сырья обладают высокими механическими свойствами и химической стойкостью. Так, стеклокерамика на основе базальта, относящаяся к системе $R_2O-RO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, отличается высокой прочностью и устойчивостью к истиранию, эффективна в качестве футеровочного материала для различных трубопроводов [6].

В качестве основного компонента для получения стеклокерамических пропантов использовались гранитоидные отсе́вы – отходы производства дорожного щебня РУПП «Гранит» (г. Микашевичи, Беларусь). Преобладающими породами Микашевичского месторождения являются граниты, гранодиориты, диориты и их жильные разновидности: диоритовые порфириты, аплиты, пегматиты и др. Среди основных пород преобладают мелко- и тонкозернистые метадиабазы, среднезернистые метагаббро-диабазы, изредка встречаются метагабброиды. Гранитоидные отсе́вы получают в результате многочисленного дробления породы, благодаря чему они имеют незначительные колебания химического состава. Усредненный химический состав гранитоидных отсе́вов включает, массовое содержание, %: 63,3 SiO_2 ; 14,2 Al_2O_3 ; 4,2 CaO ; 1,6 MgO ; 6,3 R_2O ; 5,4 (Fe_2O_3+FeO); 0,5 TiO_2 ; 4,5 п.п. [7, 8].

Синтез стекол для изготовления пропантов проведен на основе системы $R_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ($R_2O - Na_2O, K_2O$). Для регулирования реологических свойств расплава, скорости твердения и кристаллизационной способности стекол на основе гранитоидных отсе́вов в сырьевые композиции вводили дополнительно соду кальцинированную, мел, борную кислоту. В качестве инициатора кристаллизации использован оксид хрома. Составы стекол включают, массовое содержание, %: 56,0 – 57,0 SiO_2 ; 8,7 – 12,7 CaO ; 2,1 – 6,1 MgO ; 7,3 – 10,3 R_2O ; 12,1 – 13,1 Al_2O_3 ; 4,0 – 5,0 Fe_2O_3 ; 0,2 – 0,6 TiO_2 ; 0,7 – 1,1 Cr_2O_3 ; 0 – 3 B_2O_3 .

Синтез стекол проводили в газовой пламенной печи при температуре 1450 ± 10 °С с выдержкой в течение 2 ч, скорость подъема температуры составляла 250 °С/мин.

При изготовлении стеклокерамических пропантов использовали механический способ диспергирования струи расплава на капли. Расплав стекла через фильеру подается на вращающееся зубчатое колесо, в результате чего разделяется на капли, приобретающие в процессе полета под воздействием сил поверхностного натяжения сферическую форму. Сформованные сферические частицы поступают в камеру-уловитель, после чего направляются на кристаллизацию. В зависимости от температуры струи расплава размер гранул может изменяться от 500 до 1200 мкм.

Основное требование, предъявляемое к технологическим свойствам стекол, – быстрое твердение в процессе охлаждения. Температурный интервал формования, определяемый по температурной зависимости вязкости расплава в интервале значений $10^2 - 10^8$ Па·с, для опытных стекол составляет 500 – 535 °С.

Кристаллизационную способность опытных стекол определяли по результатам термической обработки в электропечи, в которой создаются зоны со стабильным градиентом температур в интервале 600 – 1100 °С с выдержкой 1 ч. Образцы стекол проявляют склонность к объемной кристаллизации с формированием тонкокристаллической структуры в интервале температур 750 – 1100 °С. Установлено, что кристаллизационная способность стекол возрастает с ростом в их составе соотношения $MgO:CaO$.

Термический анализ опытных стекол проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus в интервале температур 20 – 1200 °С при скорости нагрева 10 °С/мин (рис. 1).

На кривых ДСК имеются выраженные максимумы кристаллизации при температуре 830 – 840 °С, температурный интервал кристаллизации составляет 100 °С. Плавление выделившихся кристаллических фаз происходит при температурах 1094,6 и 1176,5 – 1185,5 °С.

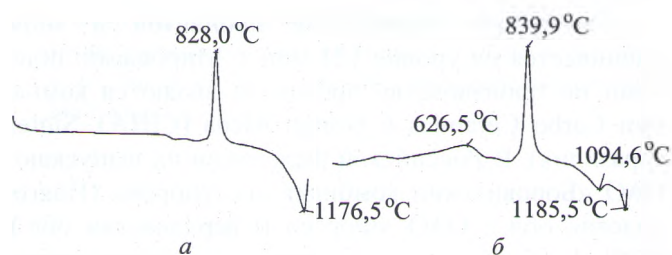


Рис. 1. Кривая ДСК стекол при соотношении $MgO:CaO$, равном 0,15 (а) и 0,75 (б)

По результатам термического анализа определен температурный интервал кристаллизации стекол на основе гранитоидных отсеков при соотношении $MgO:CaO$ в их составе 0,15 – 0,75. Температура термической обработки стеклообразных гранул варьировалась в интервале температур 800 – 860 °С, продолжительность выдержки при максимальной температуре составила 10 – 60 мин.

Фазовый состав продуктов термической обработки стекол при температуре 830 °С в течение 30 мин, согласно данным рентгенофазового анализа, проведенного с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker, представлен пироксеновым твердым раствором типа авгита (Ca, Mg, Fe^{2+}) (Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+}) [$(Si, Al)_2O_6$] (рис. 2). В качестве сопутствующей фазы выделяется нефелин $Na[AlSiO_4]$. Авгит характеризуется высокой химической устойчивостью и механической прочностью, что предопределяет высокие эксплуатационные характеристики пропантов. По мере увеличения соотношения $MgO:CaO$ в составе исходных стекол увеличивается количество выделившегося при термообработке авгита, о чем свидетельствует рост интенсивности дифракционных максимумов.

Режим кристаллизации сформованных стеклообразных гранул определен по результатам испытаний образцов, прошедших термическую обработку по одноступенчатому режиму при температурах 800, 830 и 860 °С с выдержкой 10, 30 и 60 мин. В связи с отсутствием нормативных документов на стеклокерамические пропанты их эксплуатационные характеристики определяли в соответствии с методиками ГОСТ Р 51761 и ГОСТ Р 54571, по которым проводятся испытания керамических алюмосиликатных и магнезиально-кварцевых пропантов.

Химическую устойчивость стеклокерамических гранул определяли по потерям их

массы при воздействии следующих реагентов: 15%-ного раствора соляной кислоты; смеси плавиковой и соляной кислот при соотношении $HF:HCl$, равном 1:4. Гранулы обрабатывали на водяной бане при температуре 65 ± 1 °С в течение 30 мин.

Для оценки механических свойств разработанных стеклокерамических материалов проведены измерения микротвердости по методу Виккерса с использованием микротвердомера Walpert Wilson.

На рис. 3 представлены зависимости микротвердости и химической устойчивости стеклокерамических материалов от времени термообработки при температуре 830 °С. Показатели микротвердости и химической устойчивости существенно возрастают с ростом соотношения $MgO:CaO$ в их составе. Это обусловлено, вероятно, увеличением доли авгита в структуре стеклокерамического материала с ростом содержания оксида магния.

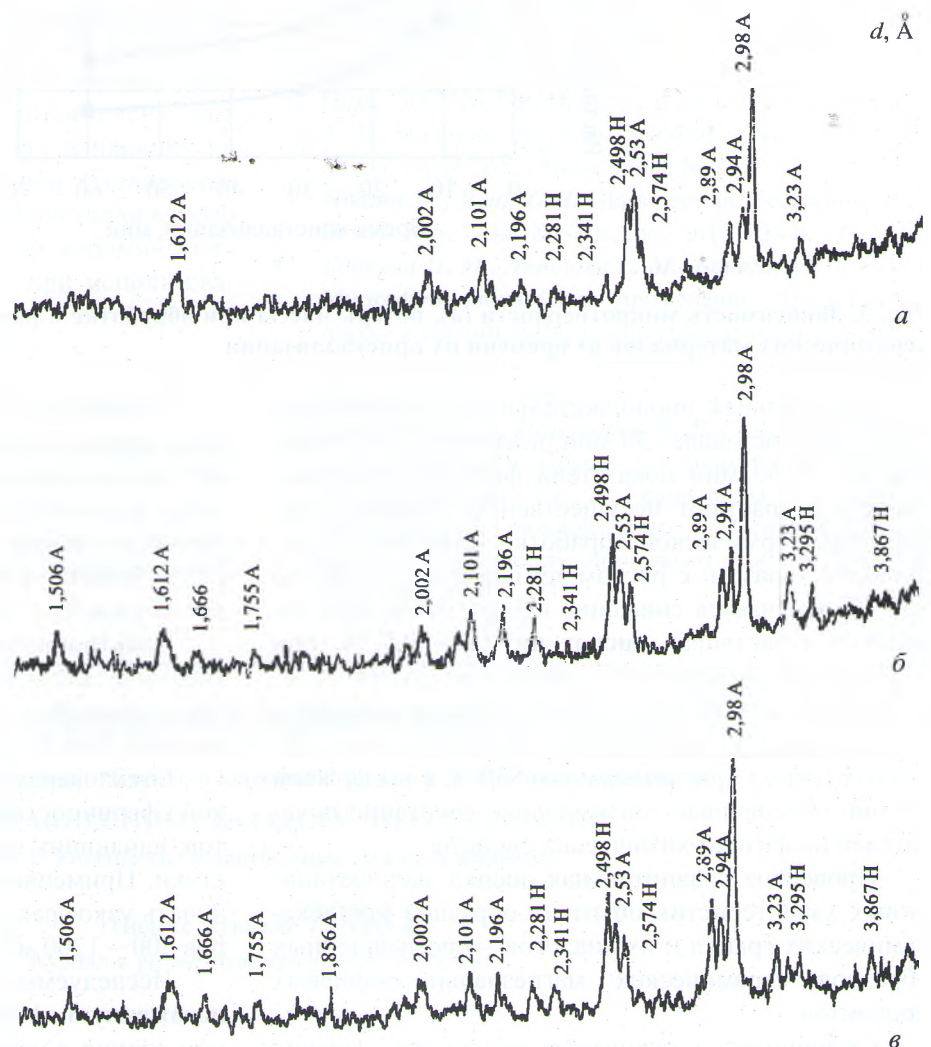


Рис. 2. Фазовый состав продуктов термической обработки стекол с соотношением $MgO:CaO$, равном 0,15 (а), 0,50 (б) и 0,75 (в): А – авгит; Н – нефелин

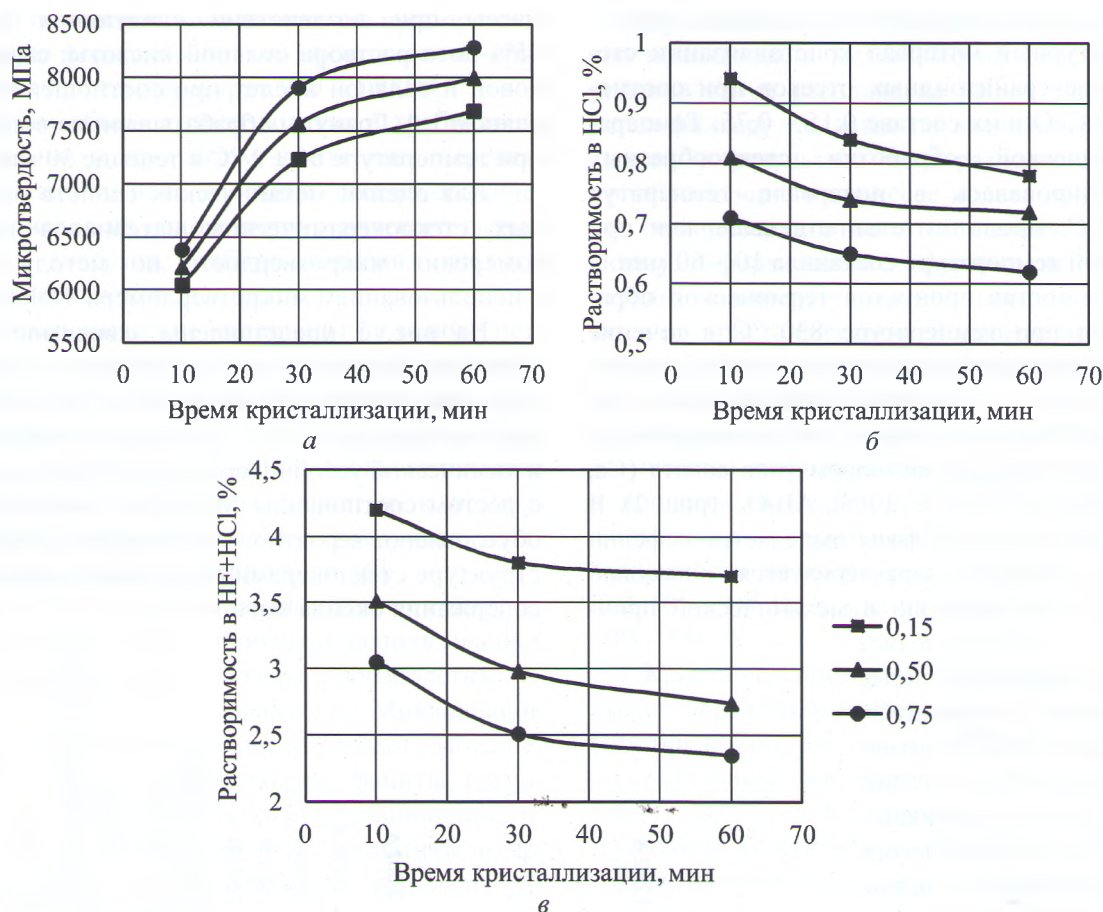


Рис. 3. Зависимость микротвердости (а), потерь массы при обработке в растворе HCl (б) и HF+HCl (в) стеклокерамических материалов от времени их кристаллизации

Оптимальная продолжительность термической обработки составляет 30 мин, поскольку с ее увеличением до 60 мин показатели физико-химических свойств возрастают незначительно. Влияние температуры термической обработки проявляется следующим образом: с ростом температуры от 800 до 830 °C отмечается снижение потерь массы при обработке в растворах кислот на 0,2 – 0,5 %, при дальнейшем повышении температуры до 860 °C ее влияние на химическую устойчивость не выявлено. Таким образом, термическая обработка стеклообразных гранул при температуре 830 °C с выдержкой 30 мин обеспечивает оптимальное сочетание показателей их физико-химических свойств.

Проведена сравнительная оценка эксплуатационных характеристик опытных образцов стеклокерамических гранул и их аналогов – промышленных образцов керамических магнезиально-кварцевых пропантов.

Сферичность и округлость стеклокерамических пропантов определяли с помощью электронного микроскопа с кратностью увеличения от 10 до 40 и диаграммы Крумбена–Шлосса по ГОСТ Р 54571.

Сферичность разработанных стеклокерамических пропантов составляет 0,9 усл. ед., округлость – 0,9 усл. ед., микротвердость – 7900 МПа, растворимость в растворе соляной кислоты – 0,6 %, растворимость в смеси плавиковой и соляной кислоты – 2,5 %, насыпная плотность – 1680 кг/м³, потери при прокаливании – 0,02 %.

Электронно-микроскопические снимки стеклокерамических и керамических пропантов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, приведены на рис. 4.

Стеклокерамические пропанты обладают высокой сферичностью и округлостью, не имеют дефектов, влияющих на их эксплуатационные характеристики. Применяемый в работе метод позволяет получать узкофракционный состав в интервале размеров 500 – 1200 мкм.

Исследуемые керамические пропанты имеют искаженную сфероидальную форму (рис. 4, б). Размер гранул составляет 700 – 1000 мкм. Материал имеет зернистую структуру и характеризуется наличием включений размером 15 – 30 мкм, а также открытых пор размером порядка 20 мкм.

Показатели сферичности керамических гранул составляют 0,9 усл.ед., округлости – 0,7 усл.ед., растворимость в смеси плавиковой и соляной кислот – 2,7 %, в соляной кислоте – 0,9 %. Насыпная плотность керамических пропантов составила 1610 кг/м³, потери при прокаливании – 0,81 %.

Сравнение разработанных стеклокерамических пропантов с исследованными керамическими аналогами показывает, что стеклокерамические расклинующие агенты по эксплуатационным характеристикам превосходят керамические аналоги. Высокие показатели округлости, достигаемые при формовании гранул способом диспергирования струи расплава на капли вращающимся зубчатым колесом, обеспечивают высокую проницаемость слоя пропантов для газовых и жидких сред. К достоинствам используемого способа получения пропантов относится отсутствие дефектов гранул (включений и пор), влияющих на их эксплуатационные характеристики. Стеклокерамические пропанты имеют мелкокристаллическую структуру, которую при получении керамических пропантов можно достичь только при использовании нанодисперсных порошков.

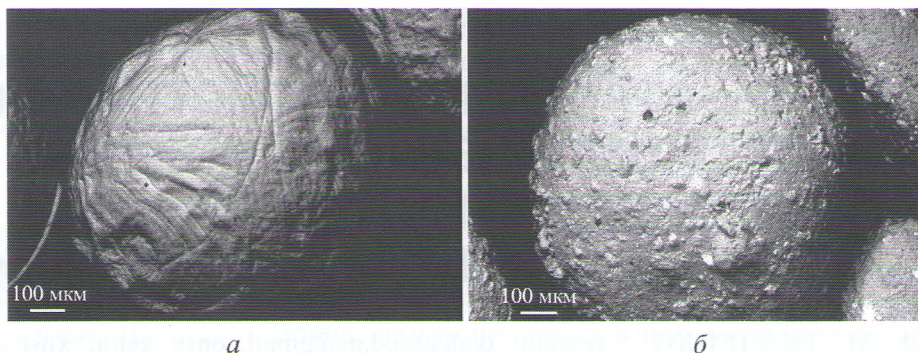


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки разработанных стеклокерамических (а) и керамических (б) пропантов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Иванов С. И.** Интенсификация притока нефти и газа к скважинам. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2006. 565 с.
2. **Арбузов В. Н.** Эксплуатация нефтяных и газовых скважин. Ч. 1. Томск: Изд-во Томск. политехн. ин-та, 2011. 200 с.
3. **Пат. 2433966 РФ.** Состав стекла и способ изготовления пропантов из него / С. Ю. Плинер, М. С. Полухин, Е. В. Рожков и др. № 2010116799/03; заявл. 27.04.2010; опубл. 20.11.2011 // Бюл. 2011. № 32.
4. **Пат. 2336293 РФ.** Способ изготовления пропанта из стеклянных сфер / С. Ю. Плинер, С. Ф. Шмотьев. № 2007135495/03; заявл. 24.09.2007; опубл. 20.10.2008 // Бюл. 2008. № 29.
5. **Пат. 2447126 РФ.** Пропант и способ его получения / А. Н. Новиков. № 2010109964/03; заявл. 17.03.2010; опубл. 10.04.2012 // Бюл. 2012. № 27.
6. **Höland W., Beall G.H.** Glass-ceramic Technology. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012. 414 p.
7. **Бобкова Н. М., Дятлова Е. М., Баранцева С. Е. и др.** Многофункциональное применение гранитоидных пород и каолинов Республики Беларусь в силикатной промышленности // Проблемы недропользования. 2018. № 1. С. 87 – 96.
8. **Архипова А. А., Найденов И. В.** Гранитоиды раннего докембрия Беларуси: геодинамическая позиция и металлогения. Ст. 2. Гранитоиды Смолевичско-Дрогичинской шовной зоны и Осницко-Микашевичского вулканоплутонического пояса // Літасфера. 2001. № 2. С. 65 – 73.



Вниманию подписчиков!

Подписаться на журнал «Стекло и керамика» можно в любом отделении связи по ОБЪЕДИНЕННОМУ КАТАЛОГУ «ПРЕССА РОССИИ»
Том 1: Российские и зарубежные газеты и журналы

Индекс журнала **70881**

Журнал в розничную продажу не поступает

Подписку можно оформить через издательство.

Тел./факс: (495) 514-26-34. E-mail: zakaz@idspektr.ru www.glass-ceramics.ru