

УДК 666.266.61

Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.

П. С. Ларионов, асп.

Е. Е. Трусова, канд. техн. наук, доц.

А. П. Кравчук, канд. техн. наук, доц.

И. А. Раевская, студ.

(БГТУ, г. Минск)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПРОПАНТОВ К РАСТВОРУ HCl И HF

Пропант – гранулообразный материал, предназначенный для интенсификации добычи нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта. Он подается в скважину вместе с жидкостью гидроразрыва и служит расклинивающим агентом, предотвращающим смыкание образовавшихся трещин.

Гидроразрыв пласта осуществляется в несколько стадий: подготовка скважины, подача жидкости гидроразрыва, подача пропанта, завершение подачи жидкости гидроразрыва.

Современные жидкости гидроразрыва являются сложными много-компонентными системами. Для регулирования свойств жидкостей гидроразрыва применяются различные химические добавки (буферные агенты, бактерициды, биоциды, деструкторы, стабилизаторы глин, антифильтрационные добавки, понизители потерь давления на трение, температурные стабилизаторы, деэмульгаторы и др.) [1–4].

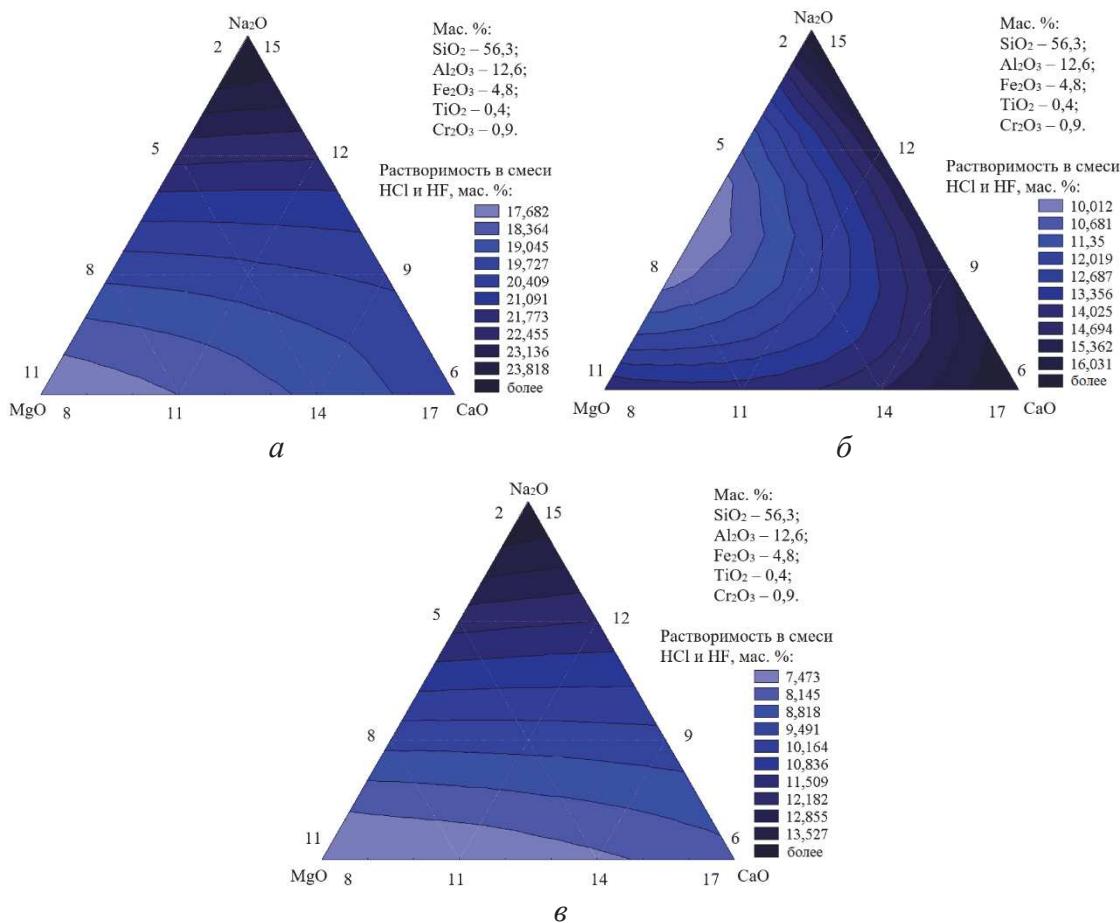
Жидкости для гидроразрыва и добавки к ним преимущественно характеризуются  $\text{pH} < 7$ . При подаче в скважину они химически воздействуют на гранулы пропанта, обусловливая разрушение их поверхности и ухудшение эксплуатационных характеристик. Поэтому к пропантам предъявляются требования по кислотостойкости согласно ГОСТ Р 51761 и ГОСТ Р 54571.

В работе проведены исследования устойчивости к воздействию кислот HF и HCl стеклокерамических пропантов. Стеклокристаллические пропанты получали на основе стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , содержащих, мас.%:  $\text{R}_2\text{O}$  – 6–15;  $\text{CaO}$  – 8–17;  $\text{MgO}$  – 2–11;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,61;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 4,8;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,9;  $\text{SiO}_2$  – 56,3;  $\text{TiO}_2$  – 0,41, путем их направленной объемной кристаллизации при температуре 800–900 °C в течение 10–60 мин.

Оценку химической устойчивости пропантов проводили по их растворимости в смеси кислот при температуре 66 °C в течение 30 мин

растворе кислот HCl и HF (концентрации 12 мол. % HCl и 3 мол. % HF) в соответствии с ГОСТ Р 51761 и ГОСТ Р 54571.

Влияние химического состава и температурно-временного режима кристаллизации на растворимость стеклокерамических пропантов в смеси HF и HCl приведено на рис. 1.



**Рисунок 1 – Влияние химического состава стеклокерамических пропантов, полученных при температуре 800 (а), 850 (б) и 900 (в) °С, на их растворимость в смеси HCl и HF**

Установлено, что химическая устойчивость стеклокерамических пропантов главным образом определяется их фазовым составом.

Согласно данным рентгенофазового анализа в качестве основной кристаллической фазы в исследованной системе выделяется пироксеновый твердый раствор типа авгита  $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ . Помимо авгита в кристаллизованных образцах присутствует побочная фаза – нефелин  $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ .

В пироксеновые твердые растворы могут изоморфно встраиваться и замещаться  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$  и др. элементы.

Данные изоморфные замещения способствуют снижению растворимости стеклокерамических пропантов в смеси кислот, благодаря насыщению пироксеновой кристаллической решетки элементами, повышающими химическую устойчивость. Кроме того, обеднение стеклофазы щелочными и щелочноземельными элементами оказывает положительное влияние на химическую устойчивость материала.

Наиболее интенсивно кристаллизация пироксенового твердого раствора типа авгита наблюдается в области составов стекол, мас. %:  $R_2O$  6–12;  $CaO$  – 8–14;  $MgO$  – 8–11;  $Al_2O_3$  – 12,61;  $Fe_2O_3$  – 4,8;  $Cr_2O_3$  – 0,9;  $SiO_2$  – 56,3;  $TiO_2$  – 0,41 при температуре направленной кристаллизации 850–900 °C. Для этих составов соотношение фаз авгита к нефелину находится в пределах (90–95):(5–10), растворимость закристаллизованных стекол в смеси кислот составляет 7–13 мас. %.

При увеличении в составах стеклокерамических пропантов, полученных при температурах 800–900 °C, содержания  $R_2O$  до 12–15 мас.% взамен  $CaO$  и  $MgO$ , их растворимость превышает 10 мас. % и находится в интервале значений 11–23 мас. %. Соотношение фаз авгита к нефелину составляет (85–90):(10–15).

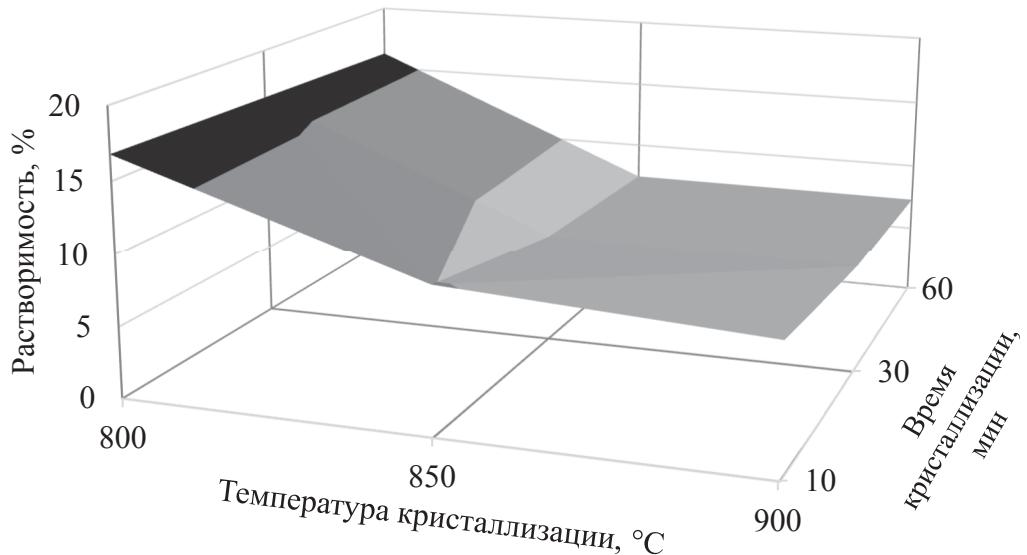
Таким образом, изменение соотношения кристаллических фаз в сторону увеличения содержания авгита при снижении количества нефелина существенно повышает химическую устойчивость материала, что позволяет использовать его производстве пропантов.

Результаты исследования влияния температурно-временного режима получения стеклокерамических пропантов на их растворимость в смеси кислот  $HCl$  и  $HF$ , приведенные на рис. 2, показывают, что наибольшие изменения химической устойчивости получаемого материала наблюдаются с ростом температуры кристаллизации.

Выявлены оптимальные температура и время кристаллизации стекол на основе системы  $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  при получении стеклокерамических пропантов: температура кристаллизации – 900 °C; время выдержки – 30 мин. Синтезированные пропанты характеризуются плотной тонкокристаллической структурой. С ростом температуры кристаллизации увеличивается количество мелких кристаллов, что помимо прочих факторов обеспечивает высокую химическую устойчивость стеклокерамики к воздействию раствора кислот  $HCl$  и  $HF$ .

Таким образом, наилучшими показателями химической устойчивости к смеси кислот обладают стеклокерамические пропанты, полученные в системе  $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  в области составов, мас. %:  $R_2O$  6–12;  $CaO$  – 8–14;  $MgO$  – 8–11;  $Al_2O_3$  – 12,61;  $Fe_2O_3$  – 4,8;

$\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0,9$ ;  $\text{SiO}_2 - 56,3$ ;  $\text{TiO}_2 - 0,41$ , закристаллизованные при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин и характеризующиеся растворимостью в смеси кислот  $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$  на уровне 7–10 мас. %, что удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51761 и ГОСТ Р 54571.



**Рисунок 2 – Влияние температурно-временного режима кристаллизации на химическую устойчивость стеклокерамических пропантов к смеси  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$**

Сравнение химической устойчивости к смеси  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$  разрабатываемых стеклокерамических пропантов с магнезиально-кварцевыми и алюмосиликатными пропантами известных производителей (Боровичский комбинат оgneупоров, Wauli, ООО «Форэс», ООО «Вел-Проп») показывает, что стеклокерамические материалы превосходят алюмосиликатные и магнезиально-кварцевые аналоги по исследованному показателю.

#### Литература

1. Иванов, С.И. Интенсификация притока нефти и газа к скважинам: Учебное пособие / С.И. Иванов. – М., 2006. – 566 с.
2. Каплан, Л.С. Введение в технологию и технику нефтедобычи / Л.С. Каплан, У.З. Ражетдинов. – Уфа, 1995. – 236 с.
3. Силин, М.А. Промысловая химия: Учебное пособие / М.А. Силин [и др.]. – М., 2016. – 350 с.
4. Методы извлечения остаточной нефти / М.Л. Сургучев [и др.]. – М., 1991. – 347 с.