

УДК 666.266.61

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ОЦЕНКА ОСНОВНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПРОПАНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА МЕТОДОМ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ПЛАСТА

Канд. техн. наук Ю. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ (e-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru), П. С. ЛАРИОНОВ

Белорусский государственный технологический университет (Беларусь, г. Минск)

*Приведены результаты исследований структуры, фазового состава, механических и химических свойств алюмосиликатных, магнезиально-кварцевых и стеклокерамических пропантов (RosProp, BorProp, ForeRCP, Wauli и др.). Показано, что стеклокерамические пропанты превосходят по эксплуатационным свойствам керамические аналоги за счет применения для сферизации частиц высокоэффективного метода диспергирования струи расплава на капли и структурных особенностей, проявляющихся в формировании однородного плотного материала, представленного микрокристаллами пироксенового состава*

**Ключевые слова:** пропанты, гидроразрыв пласта, керамика, стеклокерамика, химическая устойчивость, сферичность, округлость

## TECHNOLOGICAL FEATURES OF PRODUCTION AND ASSESSMENT OF THE MAIN OPERATIONAL PROPERTIES OF PROPPANTS USED IN OIL AND GAS PRODUCTION BY HYDRAULIC FRACTURING

Yu. G. Pauliukevich, P. S. Laryionau (Belarusian state technological University, Belarus, Minsk)

*The results of studies of the structure, phase composition, mechanical and chemical properties of aluminosilicate, magnesia-quartz and glass-ceramic proppants (RosProp, BorProp, ForeRCP, Wauli, etc.) are presented. It is shown that glass ceramic proppants excel ceramic analogues in performance due to the use of a highly efficient method for dispersing a jet of melt into droplets for spherical particles and structural features that are manifested in the formation of a homogeneous dense material represented by microcrystals of pyroxene composition*

**Keywords:** proppant, hydraulic fracturing, ceramics, glass ceramics, chemical resistance, sphericity, circularity

Пропанты (с англ. proppant – расклинивающий агент) представляют собой сферичные гранулы, применяемые при добыче нефти и газа методом гидравлического разрыва пласта (ГРП). Метод ГРП представляет собой механический метод интенсификации нефте- и газодобычи, заключающийся в закачке в скважину при больших скоростях жидкости, вызывающей разрыв пласта и образование

высокопроводимых трещин. Для предотвращения их смыкания в скважину подается пропант [1].

В соответствии с ГОСТ Р 51761 и ГОСТ Р 54571 к основным эксплуатационным характеристикам пропантов относятся: сферичность, округлость, механическая прочность при сжатии, гранулометрический состав, кислотостойкость и плотность.

Механическая прочность при сжатии является наиболее важным свойством пропантов, которое обуславливает возможность их применения на больших глубинах залегания нефти и газа. До 2500 м может использоваться окатанный кварцевый песок, прочность которого составляет не более 42 МПа. В ходе развития технологии гидроразрыва пласта появилась потребность в расклинивающих агентах, выдерживающих большие давления, что обеспечивается при использовании синтетических пропантов, которые по механической прочности при сжатии делятся на пропанты средней и высокой прочности. Среднепрочные пропанты выдерживают давление до 69 МПа, что соответствует глубине залегания до 3500 м. Высокопрочные пропанты, например оксид циркония, выдерживают давление до 100 МПа, что позволяет использовать их на глубине залегания нефти и газа свыше 3500 м [2, 3].

Гранулометрический состав, сферичность и округлость гранул влияют на плотность упаковки пропантов в трещине и, как следствие, на ее фильтрационное сопротивление и проводимость.

Плотность пропантов определяет перенос и расположение их вдоль трещины, при этом чем меньше плотность, тем эффективнее гидроразрыв пласта.

Поскольку при гидроразрыве пласта используются жидкости, содержащие кислоты, важным свойством пропантов является их кислотостойкость [4].

Жидкости, применяемые для гидроразрыва пласта, делятся на полимерсодержащие жидкости на водной или нефтяной основе, многофазные и вспененные жидкости, эмульсии, растворы вязкоупругих поверхностно-активных веществ и кислотные системы. На выбор жидкости для проведения гидроразрыва пласта значительное влияние оказывает плотность пропанта, при увеличении которой требуется использование более высоковязких жидкостей, что осложняет выполнение гидроразрыва пласта [4].

Наиболее распространенными среди синтетических пропантов являются алюмосиликатные и магнезиально-кварцевые пропанты.

Пропанты производят такие фирмы, как: Carbo Ceramics (США), Norton-Alcoa Proppants (США), Sintex (Бразилия), Wauli (КНР), ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров» (РФ), ООО «Карбо Керамикс (Евразия)» (РФ), ООО «ВеллПроп» (РФ), ООО «Форэс» (РФ).

Алюмосиликатные пропанты получают преимущественно из огнеупорных глин, каолинов

и бокситов с длительным обжигом при температурах 1400 – 1600 °С. Для улучшения физико-химических показателей алюмосиликатных пропантов исходное сырье предварительно обжигают при температурах 900 – 1550 °С. Для более полного протекания процесса спекания в массу вводят преимущественно железосодержащие спекающие добавки. Формование алюмосиликатных пропантов осуществляются преимущественно в башенно-распылительных сушилках, тарельчатых или барабанных грануляторах [5 – 7].

Магнезиально-кварцевые пропанты получают из талька, серпентинита, оливина и другого магнийсодержащего сырья двукратным обжигом. Во время первого обжига при температурах 950 – 1200 °С происходят все усадочные процессы в магнийсодержащем сырье. После термообработки в магнийсодержащее сырье вводят кварцполевошпатовый или кварцевый песок для синтеза на стадии второго обжига при температурах 1100 – 1350 °С клиноэнстатита и уменьшения содержания форстерита, снижающего эксплуатационные характеристики пропанта. Формование магнезиально-кварцевых пропантов осуществляется аналогично алюмосиликатным [8 – 14].

В качестве альтернативного материала для производства пропантов может служить стеклокерамика, обладающая превосходящими аналогами характеристиками. Технологическим преимуществом стеклокерамических пропантов является возможность использования в качестве сырьевых материалов петругического сырья (базальты, диабазы, гранитоиды и др.), а также отходов их добычи и переработки [15 – 18].

Для получения стеклокерамических пропантов применяют метод диспергирования струи расплава на капли, которые в процессе полета под действием сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму, после чего проводят их направленную объемную кристаллизацию [15 – 17].

В работе выполнен сравнительный анализ физико-химических свойств керамических и стеклокерамических пропантов. Для исследования использованы сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 (электронная микроскопия, химический анализ), рентгеновский дифрактометр Panalytical Empyrean DY1098 (рентгенофазовый анализ), универсальная электромеханическая испытательная машина Galdabini Quasar 100 (прочностные характе-

ристики), а также автоматический пресс на 1500 кН Matest C041N (прочностные характеристики).

На рис. 1 и 2 приведены электронно-микроскопические снимки пропантов при увеличении  $\times 40$  и  $\times 100$ , а также микроструктура керамических и стеклокерамических пропантов при увеличении  $\times 500$  и  $\times 1000$ .

Исследования сферичности и округлости выполнены по стандартной методике с применением диаграммы Крумбьена–Шлосса. Отклонение от сферической формы определено как отношение разницы диаметров гранул, находящихся перпендикулярно, к среднему диаметру гранулы.

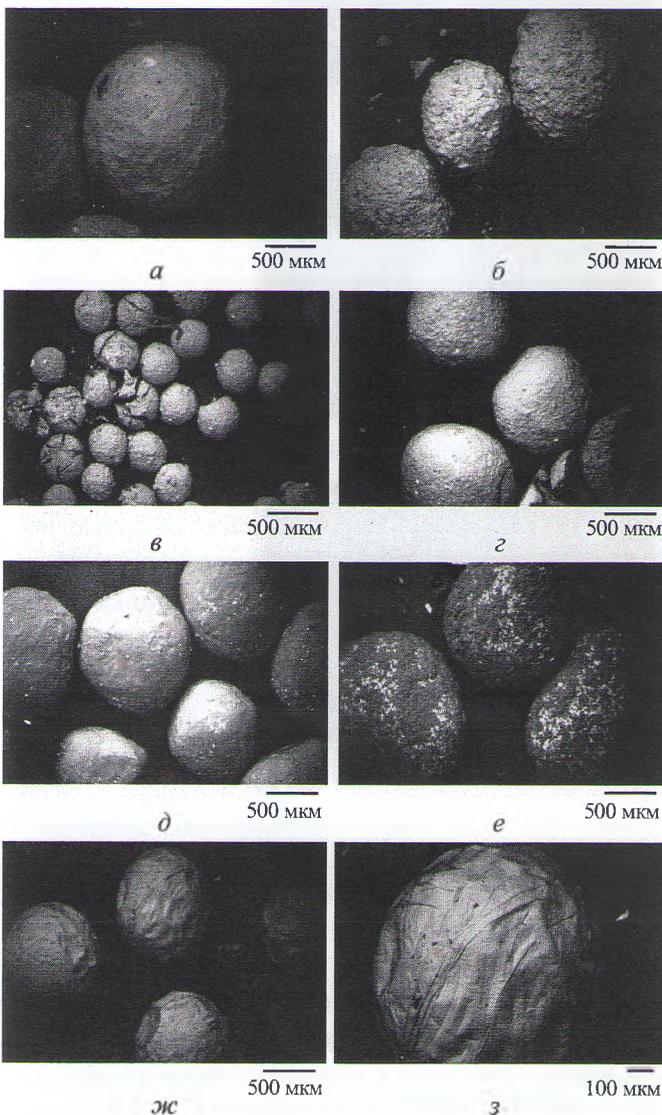


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки пропантов при увеличении  $\times 40$  и  $\times 100$

*a* – RosProp; *б* – BorProp; *в* – Wauli; *г* – ForeProp; *д* – ForeESP; *е* – ForeRCP; *ж*, *з* – стеклокерамические пропанты

Пропанты RosProp, BorProp и Wauli относятся к алюмосиликатным пропантам. Они характеризуются искаженной сфероидальной формой, причем отклонение от сфер составляет 4, 25 и 11 % для RosProp, BorProp и Wauli соответственно.

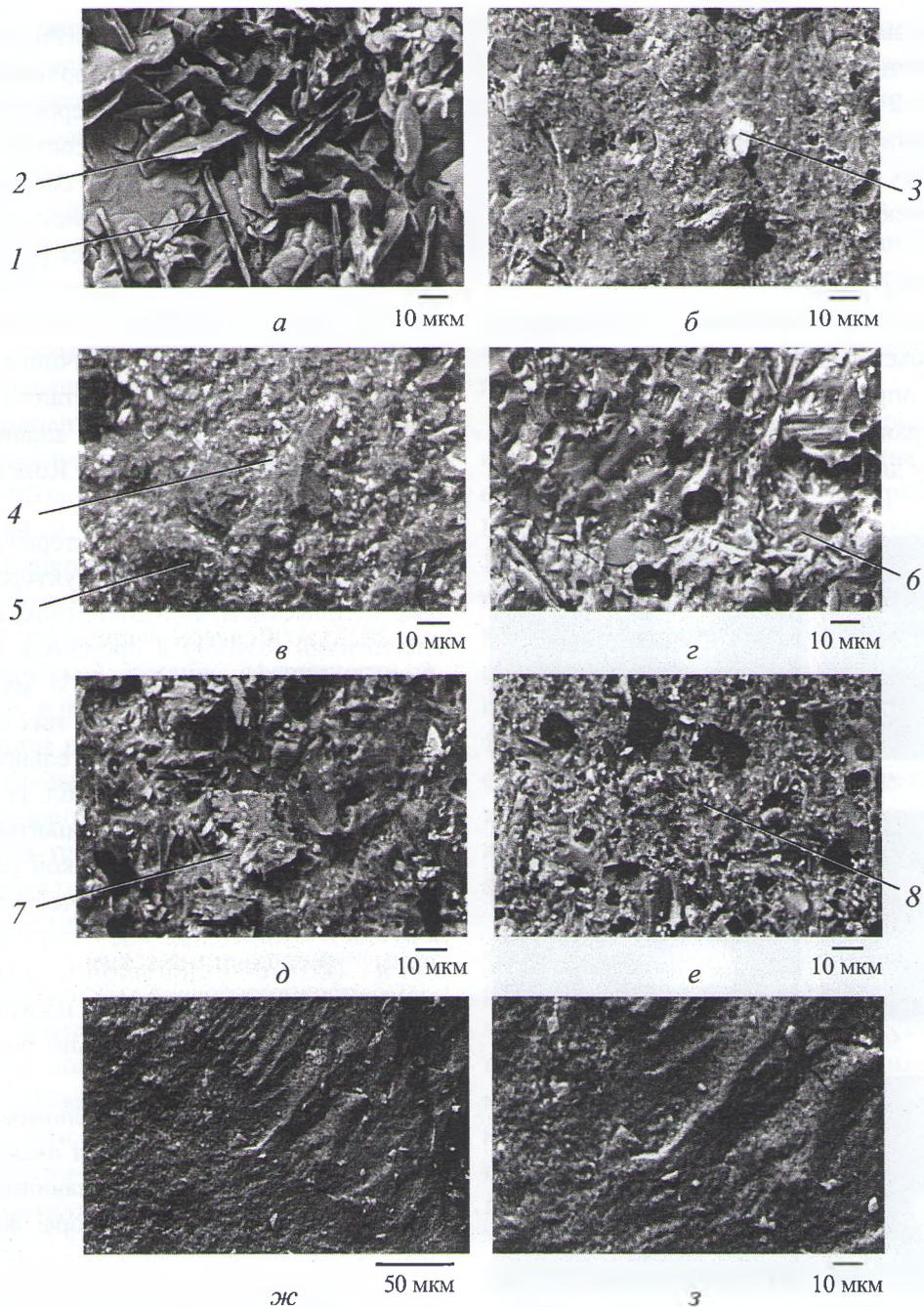
В пропантах RosProp присутствуют игольчатые кристаллы, характеризующиеся размером в поперечном сечении 1 – 4 мкм, в продольном – 25 – 60 мкм. Кроме того, в данных пропантах обнаружены чешуйчатые кристаллы различного размера. Игольчатые и чешуйчатые кристаллы располагаются хаотично. Рентгенофазовым анализом (рис. 3, *a*) установлено, что в пропантах RosProp присутствует 80 % муллита и 20 % корунда.

Пропанты BorProp характеризуются мелкокристаллической зернистой структурой с значительным количеством пор диаметром от 1 до 20 мкм. Аналогично RosProp в пропантах BorProp присутствуют две основные фазы – муллит и корунд, однако содержание корунда в них составляет около 40 %, что объясняет относительно более высокие характеристики материала (табл. 1).

Аналогично BorProp пропанты Wauli характеризуются мелкокристаллической зернистой структурой и присутствием в качестве основных фаз корунда и муллита, но при этом относительно лучшими физико-химическими показателями, что может объясняться более плотной структурой, отсутствием пор и значительно большим содержанием корунда (до 90 %).

В химическом составе алюмосиликатных пропантов (табл. 2) присутствуют оксиды железа, титана, хрома и марганца, выступающие в данной керамике в качестве минерализатора. Железо  $Fe^{3+}$  относится к добавкам, активирующим процесс спекания, но замедляющим процесс рекристаллизации за счет формирования твердых растворов с широким изоморфизмом катионов, препятствующих росту кристаллов корунда. Оксиды титана, хрома и марганца выступают в роли минерализаторов, ускоряющих рекристаллизацию и активирующих процесс спекания за счет образования твердых растворов со спекаемым материалом с различными типами точечных дефектов, ускоряющих процесс диффузии самого медленного иона [19].

Химический состав керамических пропантов, определенный с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201, в точках, указанных на рис. 2, приведен в табл. 2.



**Рис. 2.** Микроструктура пропантов при увеличении  $\times 500$  и  $\times 1000$

*a* – RosProp; *б* – BorProp; *в* – Wauli; *г* – ForeProp; *д* – ForeESP; *е* – ForeRCP; *ж*, *з* – стеклокерамические пропанты; *1* – *8* – области проведения зондового химического анализа

Пропанты ForeProp, ForeESP и ForeRCP относятся к магнезиально-кварцевым пропантам. Аналогично алюмосиликатным пропантам магнезиально-кварцевые характеризуются искаженной сферической формой, причем отклонение от идеальной сферической формы составляет от 5 до 25 %.

Все магнезиально-кварцевые пропанты характеризуются неплотной зернистой структурой с различным количеством пор размером от 1 до 20 мкм.

По результатам рентгенофазового анализа (рис. 3, *б*, *в*) установлено, что в магнезиально-кварцевых пропантах в качестве основных фаз присутствуют энстатит и протоэнстатит, а в качестве побочных – анортит и форстерит, причем в пропантах ForeProp отсутствует фаза форстерита, а в пропантах ForeRCP – протоэнстатита. Протоэнстатит представляет собой высокотемпературную модификацию энстатита, переходящую при охлаждении

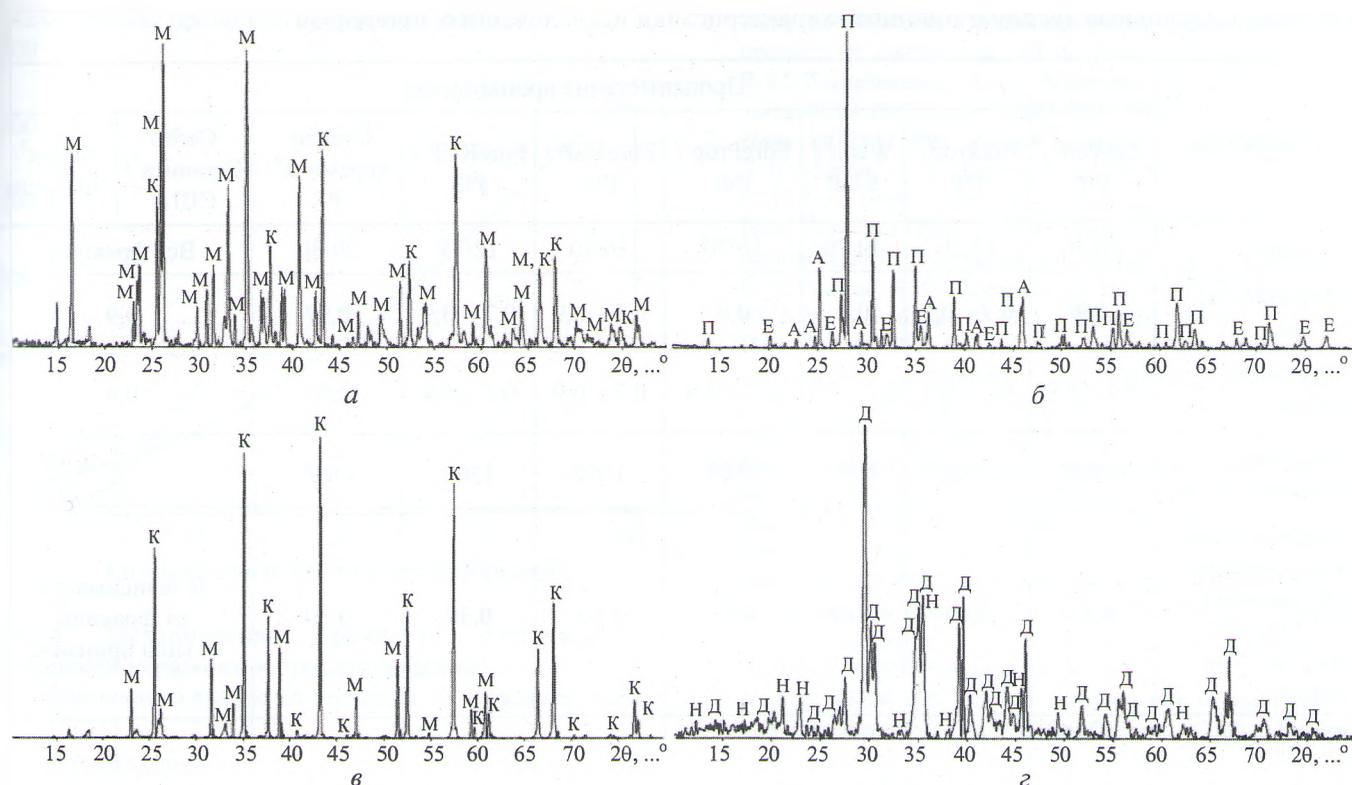


Рис. 3. Дифрактограммы керамических и стеклокерамических пропантов

*a* – RosProp; *б* – ForeProp; *в* – Wauli; *г* – стеклокерамика; М – муллит; К – корунд; Е – энстатит; П – протоэнстатит; А – анортит; Ф – форстерит; Н – нефелин; Д – авгит

в клиноэнстатит, что может вызывать растрескивание материала в результате объемных изменений. При быстром охлаждении материала данное полиморфное превращение не происходит, что обуславливает наличие протоэнстатита в исследуемых пропантах. Однако при эксплуатации пропантов ввиду воздействия больших давлений возможен переход протоэнстатита в клиноэнстатит, что может вызывать ухудшение эксплуатационных свойств материала. Форстерит является нежелательной фазой в магнезиально-кварцевых пропантах, так как он значительно снижает механическую прочность материала.

Стеклокерамические пропанты характеризуются плотной скрытокристаллической структурой и относительно невысоким отклонением от сферической формы – до 2 %.

В качестве основной кристаллической фазы (рис. 3, *г*) в стеклокерамических пропантах присутствует пироксеновый твердый раствор типа авгита  $(Ca, Mg, Fe^{2+})(Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+})[(Si, Al)_2O_6]$ , обеспечивающий высокие эксплуатационные характеристики данной стеклокерамики. В качестве побоч-

ной фазы выделяется нефелин, активно кристаллизующийся при значительном содержании  $Na_2O$  в присутствии  $MgO$ .

На рис. 4 приведены результаты определения механической прочности при сжатии магнезиально-кварцевой керамики и стеклокерамики. Исследования проводили при постоянной скорости нагружения 1 кН/мин на образцах, изготовленных в форме куба с размерами  $10 \times 10 \times 10$  мм.

Показатели механической прочности при сжатии для магнезиально-кварцевой керамики находятся на уровне 200 МПа, в то время как для некристаллизованных стекол данный показатель выше и составляет 360 МПа. После направленной объемной кристаллизации стекол при температуре  $850^\circ C$  в течение 30 мин прочность образцов составила 530 МПа, что обусловлено образованием мелкокристаллической бездефектной структуры и пироксенового твердого раствора типа авгита. Кроме того, полученная стеклокерамика по механической прочности находится на уровне корундовой керамики, механическая прочность которой составляет до 500 МПа [20].

Таблица 1. Основные эксплуатационные характеристики исследованных пропантов

Показатель	Пропант/страна производства								
	RosProp <sup>1</sup> / РФ	BorProp <sup>1</sup> / РФ	Wauli <sup>1</sup> / КНР	ForeProp <sup>2</sup> / РФ	ForeESP <sup>2</sup> / РФ	ForeRCP <sup>2</sup> / РФ	Стекло- керамика <sup>4</sup> / РБ	Carbo Ceramics <sup>3</sup> / США	Sintex <sup>3</sup> / Бразилия
Фракция	20/40	18/20	40/70	16/20	16/30	12/18	20/30	Все фракции	
Сферичность, усл. ед.	0,9	0,7 – 0,9	0,9	0,9	0,7 – 0,9	0,7 – 0,9	0,97	0,9	
Округлость, усл. ед.	0,7 – 0,9	0,7 – 0,9	0,7 – 0,9	0,7 – 0,9	0,7 – 0,9	0,7 – 0,9	0,97	0,9	
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1900	1560	1650	1590	1670	1500	1680	–	1500 – 2100
Сопротивление раздавливанию при давлении 51,7 МПа, % разрушенных гранул	4,47	2,56	1,17	3,72	1,63	0,39	0,30	В зависимости от фракции и типа пропанта	
Растворимость, %:									
HCl	0,12	0,05	0,47	0,97	0,05	0,61	0,8	–	–
HCl + HF	7,25	7,92	7,54	8,83	9,12	9,76	2,0		5–6
Потери при прокаливании, %	–	–	–	–	2,95	2,12	–	При наличии полимерного покрытия	

Примечания:

<sup>1</sup> Исследования выполнены в соответствии с ГОСТ Р 51761.<sup>2</sup> Исследования выполнены в соответствии с ГОСТ Р 54571.<sup>3</sup> Приведены заявленные данные производителя.<sup>4</sup> Разработана и получена в отраслевой лаборатории стекла и волокнистых материалов.

Таблица 2. Химический состав пропантов

Пропант	Область контроля (см. рис. 2)	Массовое содержание оксида, %								
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
RosProp	1	18,2	65,3	–	1,5	–	10,6	4,4	–	–
	2	5,5	71,2	–	7,0	–	13,4	1,8	0,8	0,3
BorProp	3	27,4	59,2	–	1,7	–	7,8	2,9	1,0	–
Wauli	4	11,6	88,4	–	–	–	–	–	–	–
	5	12,6	69,7	–	0,7	0,5	8,3	5,2	–	3,0
ForeProp	6	59,6	6,7	22,8	1,3	0,5	9,1	–	–	–
ForeESP	7	60,6	3,4	24,6	0,9	0,6	9,9	–	–	–
ForeRCP	8	57,6	3,7	23,3	1,4	0,5	13,2	–	–	–
Стеклокерамика	–	43,9	13,3	6,3	12,7	5,4	15,4	1,5	1,5	–



Рис. 4. Механическая прочность магнезиально-кварцевой керамики и стеклокерамики

1 – магнезиально-кварцевая керамика; 2 – стеклокерамика

Стеклокерамические пропанты превосходят по эксплуатационным свойствам керамические аналоги. Высокие показатели сферичности и округлости стеклокерамических пропантов обеспечиваются использованием для сферизации частиц высокоэффективного метода диспергирования струи расплава на капли, приобретающие сферическую форму за счет действия сил поверхностного натяжения.

Образование пироксенового твердого раствора типа авгита в процессе кристаллизации, обладающего плотной мелкокристаллической бездефектной структурой, обеспечивает высокие показатели сопротивления раздавливанию и кислотостойкости, которые относятся к свойствам, определяющим возможность использования материалов в качестве 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. **Можжерин А. В., Коржавин А. Ю.** Керамический пропант или песок? // Сфера. Нефть и газ. 2018. № 1. С. 22 – 25.
4. **Силин М. А., Магадова Л. А., Толстых Л. И. и др.** Промысловая химия: учеб. пособие. М.: Издат. центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, 2016. 350 с.
5. **Пат. 2392251 РФ.** Способ получения алюмосиликатного пропанта и его состав / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, А. А. Решетова. № 2009116527/03; заявл. 24.04.2009; опубл. 20.06.2010 // Бюл. 2010. № 17.
6. **Пат. 2389710 РФ.** Способ получения алюмосиликатного пропанта и состав для его получения / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков., А. А. Решетова. № 2009112899/03; заявл. 06.04.2009; опубл. 20.05.2010 // Бюл. 2010. № 14.
7. **Пат. 2472837 РФ.** Легкий пропант / В. А. Можжерин, В. П. Мигаль, А. Н. Новиков и др. № 2010149325/03; заявл. 02.12.2010; опубл. 10.06.2012 // Бюл. 2012. № 16.
8. **Пат. 2437913 РФ.** Способ изготовления легковесного магнийсиликатного пропанта и пропант / В. А. Плотников, Е. В. Рожков, В. Г. Пейчев и др. № 2010122755/03; заявл. 03.06.2010; опубл. 27.12.2011 // Бюл. 2011. № 36.
9. **Пат. 2476478 РФ.** Способ изготовления магнийсиликатного пропанта и пропант / В. Г. Пейчев, С. Ю. Плинер, С. Ф. Шмотьев и др. № 2011138571/03; заявл. 21.09.2011; опубл. 27.02.2013 // Бюл. 2013. № 6.
10. **Пат. 2515280 РФ.** Способ изготовления магнезиально-кварцевого пропанта / В. А. Плотников, Ю. А. Пупышев, В. В. Кобзев № 2012131774/03; заявл. 24.07.2012; опубл. 10.05.2014 // Бюл. 2014. № 3.
11. **Пат. 2463329 РФ.** Способ изготовления магнийсиликатного пропанта и пропант / В. А. Плотников, В. Г. Пейчев, Е. А. Прибытков и др. № 2011118406/03; заявл. 06.05.2011; опубл. 10.10.2012 // Бюл. 2012. № 28.
12. **Пат. 2342420 РФ.** Способ изготовления магнийсиликатных пропантов / Е. А. Прибытков, С. Ю. Плинер, С. Ф. Шмотьев и др. № 2007118308/03; заявл. 16.05.2007; опубл. 27.12.2008 // Бюл. 2008. № 36.
13. **Пат. 2395556 РФ.** Способ изготовления магнийсиликатного пропанта и пропант / В. Г. Пейчев, Е. А. Прибытков. № 2008148376/03; заявл. 08.12.2008; опубл. 27.07.2010 // Бюл. 2010. № 21.
14. **Пат. 2476477 РФ.** Способ изготовления композиционного магнийсиликатного пропанта и пропант / В. Г. Пейчев. № 2011137578/03; заявл. 12.09.2011; опубл. 27.02.2013 // Бюл. 2013. № 6.
15. **Пат. 2433966 РФ.** Состав стекла и способ изготовления пропантов из него / М. С. Полухин, С. Ю. Плинер, С. Ф. Шмотьев и др. № 2010116799/03; заявл. 27.04.2010; опубл. 20.11.2011 // Бюл. 2011. № 32.
16. **Пат. 2336293 РФ.** Способ изготовления пропанта из стеклянных сфер / С. Ф. Шмотьев, С. Ю. Плинер. № 2007135495/03; заявл. 24.09.2007; опубл. 20.10.2008 // Бюл. 2008. № 29.
17. **Пат. 2447126 РФ.** Пропант и способ его получения / А. Н. Новиков. № 2010109964/03; заявл. 17.03.2010; опубл. 10.04.2012 // Бюл. 2012. № 27.
18. **Павлюкевич Ю. Г., Кравчук А. П., Папко Л. Ф. и др.** Получение стеклокерамических пропантов на основе петруггического сырья // Стекло и керамика. 2019. № 8. С. 9 – 13.
19. **[Pavlyukevich Yu. G., Kravchuk A. P., Papko L. F. et al.]** Obtaining Glass Ceramic Proppants Based on Petrugic Raw Material // Glass Ceram. 2019. V. 76. No. 7–8. P. 286 – 289.]
20. **Подболотов К. Б., Волочко, А. Т., Гусаров С. В.** Исследование влияния различных добавок для спекания керамики на основе микропорошков корунда // Перспективные материалы и технологии: материалы междунар. симп. / Витебский государственный технологический университет. Витебск, 2017. С. 79 – 81.
21. **Андреевский А. Р., Спивак И. И.** Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1989. 367 с.