

СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПРОПАНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Пропанты – высокопрочные гранулированные материалы (расклинивающие агенты), используемые в технологии гидроразрыва нефтегазоносного пласта (ГРП) для закачки в скважины совместно с жидкой фазой [1].

В 2023 г. общемировая потребность в пропантах составила 157 млн. т. В Республике Беларусь потребление пропантов ежегодно растет и в 2023 г. составило около 60 тыс. т. Рост потребления пропантов в Республике Беларусь связан с тем, что большинство месторождений является труднодоступными.

Определяющими возможность использования материала в качестве пропанта свойствами являются сферичность, округлость, плотность, механическая прочность и кислотостойкость [2]. Перспективным материалом для получения пропантов является стеклокерамика, синтезированная в области кристаллизации диопсида в системе CaO-MgO-SiO_2 . Диопсид относится к пироксенам – цепочечным силикатам. Особенностью пироксенов является образование ряда непрерывных твердых растворов.

В составах стекол варьировалось содержание SiO_2 , MgO , CaO и R_2O . Синтез стекол проводился в газовой пламенной печи при температуре 1480 ± 10 °C с выдержкой при максимальной температуре в течение часа. Все стекла хорошо проварены, без дефектов, окрашены в черный цвет из-за наличия в составах оксида железа.

Изучена кристаллизационная способность синтезированных стекол. Все стекла кристаллизуются в интервале температур 800–950 °C. С выделением пироксенового твердого раствора авгита. В стеклах с повышенным содержанием оксидов щелочных металлов выделяется побочная кристаллическая фаза нефелина, ухудшающего эксплуатационные характеристики материала. Введение оксидов щелочных металлов обусловлено необходимостью регулирования вязкостных характеристик расплава для возможности использования метода центробежного формования.

Существенное влияние на прочность материалов оказывает их структура. В пироксеновых твердых растворах при протекании изоморфных замещений происходит увеличение количества связей и из-

менение их длин за счет встраивания в кристаллическую решетку новых элементов.

Существенное влияние на механическую прочность и химическую устойчивость будет оказывать остаточная стеклофаза, характеризующаяся меньшими показателями прочности и химической устойчивостью по сравнению с кристаллической, в результате чего разрушение стеклокерамических пропантов будет происходить по остаточной стеклофазе. За счет того, что щелочные оксиды, снижающие механическую прочность и химическую устойчивость, встраиваются в кристаллическую решетку, остаточная стеклофаза обедняется данными оксидами, что будет способствовать повышению ее механической прочности и химической устойчивости.

Изучена механическая прочность синтезированной стеклокерамики. Кристаллизация проводилась при температурах 800–900 °С с шагом 50 °С в течение 10, 30 и 60 мин.

При увеличении температуры кристаллизации с 800 до 850 °С происходит резкий рост механической прочности стеклокерамики с 200–300 до 400–550 МПа, что обусловлено активным выделением пироксенового твердого раствора авгита при данной температуре. При дальнейшем повышении температуры кристаллизации механическая прочность возрастает незначительно, что обусловлено практически полным завершением процесса кристаллизации при 850 °С. Оптимальным временем кристаллизации является 30 мин.

Наибольшей механической прочностью характеризуются стеклокерамические материалы, содержащие повышенное количество оксида магния. Однако увеличение содержания оксида магния в составе может приводить к кристаллизации побочной фазы нефелина, который активно кристаллизуется в присутствии не связанного MgO.

Влияние химического состава, температуры и времени кристаллизации на химическую устойчивость аналогично механической прочности. Однако требованиям, предъявляемым к пропантам соответствуют только составы, с минимальным содержанием SiO₂ и максимальным содержанием MgO. Существенным преимуществом пироксенов является возможность использовать сырьевые материалы, залегающие на территории Республики Беларусь в значительных количествах: базальты, граниты, гранодиориты и др. Наиболее перспективным сырьевым материалом для получения стеклокерамических пропантов являются гранитоидные отсеvy, образуемые при дроблении гранитного щебня на Микашевическом месторождении, разрабатываемом РУПП «Гранит». Ежегодно на предприятии добывается более 21 млн. т гранитного щебня, при этом на каждую тонну товарного

щебня приходится 0,6–0,7 т отходов, в том числе отсеков дробления породы. Сегодня выход отходов на РУПП «Гранит» превышает 20 % от объема товарного продукта. Преобладающими породами Микашевского месторождения являются граниты, гранодиориты, диориты и их жильные разновидностями: диоритовые порфиристы, аплиты, пегматиты и др. Среди основных пород преобладают мелко- и тонкозернистые метадиабазы, среднезернистые метагаббро-диабазы, изредка встречаются метагабброиды. Гранитоидные отсеки получают в результате многочисленного дробления породы, благодаря чему они имеют незначительные колебания химического состава.

Синтезированные на основе гранитоидных отсеков стеклокерамические материалы характеризуются механической прочностью при сжатии 400–550 МПа, химической устойчивостью к воздействию 15 % HCl более 99 %, растворимостью в смеси кислот HF и HCl 7–10 %, плотностью 1600–1700 кг/м³.

Формование стеклокерамических пропантов осуществлялось методом диспергирования расплава на капли, заключающегося в подаче расплава через фильеру на вращающееся зубчатое колесо, которое разрезает струю расплава на капли, которые во время полета приобретают сферическую форму за счет сил поверхностного натяжения, охлаждаются и направляются на направленную объемную кристаллизацию при температуре 850 °С в течение 30 мин.

Синтезированные стеклокерамические пропанты характеризуются сферичностью и округлостью – 0,97 усл. ед., сопротивлением раздавливанию при нагрузке в 51,7 МПа – 0,3 % разрушенных гранул, насыпной плотностью – 1680 кг/м³, растворимостью в 15 % HCl – 0,8 %, растворимостью в смеси кислот HF и HCl – 7,8 %.

Разработанные пропанты по уровню свойств соответствуют дорогостоящим алюмосиликатным пропантам с высоким содержанием корунда, однако благодаря использованию дешевого недефицитного сырья характеризуются значительно меньшей себестоимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Силин, М. А. Промысловая химия: Учебное пособие / М. А. Силин [и др.]. – М., 2016. – 350 с.
2. Арбузов, В. Н. Эксплуатация нефтяных и газовых скважин. Ч. 1 / В. Н. Арбузов Томск: Из-во Томского политехнического института, 2011. – 200 с.